

УДК: 66.087.7; 66.087.3

Исследование *in situ* анодного окисления алюминия в водных растворах щавелевой кислоты методом эллипсометрии*

В.Н. КРУЧИНИН¹, Н.Ф. УВАРОВ², М.А. КОВАЛЕВ³, Б.Б. БОХОНОВ⁴,
А.И. АПАРНЕВ⁵, В.А. ШВЕЦ⁶, С.В. РЫХЛИЦКИЙ⁷

¹ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат химических наук. E-mail: kruch@isp.nsc.ru

² 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, доктор химических наук, профессор. E-mail: ivarov@solid.nsc.ru

³ 630090, РФ, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Новосибирский государственный университет, студент. E-mail: shnaps95@rambler.ru

⁴ 630128, РФ, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник. E-mail: bokhonov@solid.nsc.ru

⁵ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат химических наук, доцент. E-mail: aparnev@mail.ru

⁶ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук. E-mail: shvets@isp.nsc.ru

⁷ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат технических наук. E-mail: rhl@isp.nsc.ru

Методом эллипсометрии *in situ* изучен процесс анодного окисления алюминия в растворах щавелевой кислоты. Эксперименты проводились в специально разработанной электрохимической ячейке. Значения параметров растущего слоя проводилось с помощью решения обратной задачи эллипсометрии методом подгонки расчетных спектральных зависимостей эллипсометрических углов под экспериментальные данные в соответствии с основным уравнением эллипсометрии. Экспериментально определено время быстрой стадии образования барьерного слоя и медленной стадии образования толстого оксида. Определены кинетические закономерности стадий процесса образования анодного оксида. Показано, что барьерный слой формируется в течение 1–2 с, имеет толщину 30...40 нм, а его свойства слабо зависят от величины приложенного напряжения. На медленной стадии роста при напряжениях ниже 30 В об-

* Статья получена 29 января 2015 г.

Работа выполнена в рамках проекта № 10.1151.2014/К, выполняемого в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.

разуется плотный слой. При увеличении напряжения выше 30 В наблюдается существенное увеличение скорости роста анодного слоя. При этом слой становится мезопористым, содержит одномерно упорядоченные поры приблизительно одинакового размера. Средний размер пор увеличивается с ростом напряжения от 20 до 200 нм. Оценены значения пористости слоя, которые согласуются с результатами прямого исследования морфологии пленки методом электронной микроскопии. Обнаружено, что с ростом напряжения увеличивается шероховатость границы раздела фаз и в растущий слой захватываются частицы металлического алюминия, что подтверждается данными РФЭС. Совокупность экспериментального материала, полученного в данной работе, позволяет сделать вывод о том, что эллипсометрия является удобным и эффективным методом *in situ* контроля роста анодных слоев оксида алюминия и исследования их характеристик.

Ключевые слова: эллипсометрия, *in situ* эллипсометрические измерения, анодное окисление алюминия, спектральная эллипсометрия, анодные оксидные пленки, стадии анодирования, барьерный слой, морфология анодных пленок, мезопористые пленки, влияние напряжения, шероховатость анодных пленок, эллипсометрический контроль технологии анодирования

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-2-169-183

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений современных химических нанотехнологий является темплатный синтез нанообъектов в гетерогенных матрицах заданной морфологии и функциональности. Кроме того, такие матрицы могут применяться в качестве адсорбентов, фильтрующих сред, носителей для катализаторов и красителей, несущего каркаса функциональных нанокомпози- тов и гибридных наноматериалов [1–3].

К подобным материалам относятся мезопористые оксидные пленки, полученные методом анодного окисления. Известно, что при электрохимическом анодировании в контролируемых условиях на поверхности ряда металлов можно сформировать высокопористый диэлектрический слой, характеризующийся одномерным упорядочением пор одинакового размера. Изменяя условия электролиза, можно получать пленки с требуемыми значениями толщины и заданным размером пор в диапазоне 1...100 нм. Так как параметры процесса легко контролируемы, электрохимический метод находит широкое применение в современных нанотехнологиях [4]. Тем не менее возможности синтеза таких структур до конца не исчерпаны, так как кинетика, механизм начальных стадий окисления, а также факторы, влияющие на размер пор и скорость роста пленки, остаются до конца не выясненными.

Одним из эффективных методов, позволяющих исследовать *in situ* кинетику физико-химических процессов, происходящих на границах раздела фаз газ – твердое тело и жидкость – твердое тело, является эллипсометрия [5, 6]. К настоящему времени известно большое число примеров успешного использования эллипсометрии при изучении кинетических особенностей процессов адсорбции, десорбции и начальных стадий роста пленок на поверхности твердых тел [7, 8]. Эллипсометрия обладает высокими чувствительностью, точностью, быстроедействием и является неразрушающим методом. При этом современная спектральная эллипсометрия позволяет исследовать сложные композитные стратифицированные системы, а также слои, характеризующие-

ся анизотропией и шероховатостью [8]. Возможность использования эллипсометрии для контроля роста пленок анодного оксида алюминия была впервые показана в работе [9].

Целью данной работы являлось эллипсометрическое *in situ* исследование начальных стадий роста анодных пленок на поверхности алюминия и выяснение влияния морфологии поверхности образующихся оксидных пленок на их спектральные характеристики.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования кинетики анодного окисления в работе использовалась алюминиевая фольга марки А5 с содержанием алюминия 99,5 % и толщиной 0,5 мм. Из фольги вырезались образцы в виде дисков диаметром 30 мм. Образцы подвергались механической шлифовке и полировке с использованием порошков и паст с последующей отмывкой в кипящем толуоле и спирте.

Для эллипсометрических *in situ* измерений в процессе роста анодной пленки была сконструирована ячейка, общий вид которой показан на рис. 1. Корпус ячейки, держатель образца, в котором располагался анод, и держатель катода были выполнены из фторопласта, катод и анод – из нержавеющей стали. К поверхности несущего анода прижимали алюминиевый образец, на котором исследовался рост анодной пленки. Конструкция держателя исключала прямой контакт анода с электролитом. Катод был изготовлен в виде сетки со сквозными отверстиями для отвода газа. Ячейка была снабжена кварцевыми окнами для проведения эллипсометрических измерений. Непосредственно перед проведением измерений ячейка заполнялась электролитом – водным раствором щавелевой кислоты с концентрацией 0,3 М. Процесс анодного окисления алюминия проводился в потенциостатическом режиме с помощью источника постоянного тока Matrix MPS-7162 при значениях напряжения 5...140 В.

Поверхность образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 в комплекте с системой для EDX микроанализа Quantax 50 и электронного просвечивающего микроскопа высокого разрешения JEOL JEM-2000FX. Для исследований из образцов с выращенным анодным оксидом вырезались пластины размерами 5 × 5 мм, которые помещались непосредственно в камеру микроскопа.

Химический состав поверхности пленок определялся с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия), снабженного полусферическим анализатором PNOIBOS 150. Запись фотоэлектронных спектров производилась с использованием монохроматизированного излучения $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253,7$ эВ). Содержание алюминия в слое анодного оксида алюминия опре-

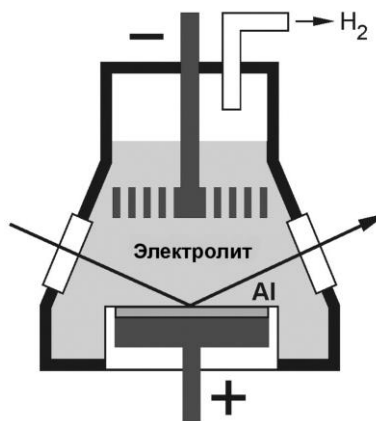


Рис. 1. Схема ячейки для *in situ* эллипсометрических исследований анодного окисления алюминия

деляли из анализа интенсивности линии Al 2p, принадлежащей металлу. Для обработки фотоэлектронных спектров использовалась программа XPS Peak 4.1.

Процесс роста анодного оксида на алюминии исследовался *in situ* с помощью быстродействующего одноволнового ($\lambda = 632,8$ нм) лазерного эллипсометра ЛЭФ-72 (ИФП СО РАН). Угол падения луча света на образец составлял $64,5^\circ$; измерения эллипсометрических углов Ψ и Δ проводились непрерывно с интервалом $0,1 \dots 0,5$ с по однозонной методике.

Оптические характеристики, т. е. зависимости комплексной величины показателя преломления от длины волны $N^*(\lambda) = n(\lambda) - i \cdot k(\lambda)$ исходных подложек, выращенных на них пленок оксида алюминия, а также толщину пленок определяли с помощью спектрального эллипсометра «Спектроскан». Спектральные зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ измерялись в диапазоне длин волн $250 \dots 1100$ нм с разрешением 2 нм, время записи одного спектра не превышало 20 с, угол падения луча света на образец составлял 70° . Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам.

Решение обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) и подгонка расчетных спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ к экспериментальным осуществлялась в соответствии с основным уравнением эллипсометрии

$$\operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (1)$$

где R_p , R_s – комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, зависят от оптических постоянных и толщин слоев.

Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов во всем спектральном диапазоне для m точек спектра осуществлялась при помощи минимизации функции ошибки:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left[(\Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{calc}})^2 + (\Psi_{\text{exp}} - \Psi_{\text{calc}})^2 \right], \quad (2)$$

где Ψ_{exp} , Δ_{exp} , Ψ_{calc} , Δ_{calc} – экспериментальные и расчетные значения эллипсометрических углов.

Из литературных данных известно, что анодное окисление алюминия – сложный физико-химический окислительно-восстановительный процесс, включающий наряду со стадией окисления алюминия также стадию частичного растворения растущего слоя с переходом алюминия в раствор электролита. В ходе экспериментов выяснилось, что точную подгонку спектральных зависимостей с использованием простой оптической модели однослойной отражающей системы «изотропная поглощающая подложка – изотропная однородная прозрачная пленка – среда» провести невозможно. Поэтому в работе для расчетов использовалась двухслойная модель, включающая переход-

ный слой между подложкой и оксидным слоем и учитывающая поглощение в растущем слое (см. далее).

Расчет дисперсионных зависимостей $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ для слоя производился в соответствии с полиномиальными зависимостями Коши:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \quad k(\lambda) = d + \frac{e}{\lambda^2} + \frac{f}{\lambda^4}, \quad (3)$$

где λ – длина волны; a, b, c, d, e, f – коэффициенты.

Для оценки содержания алюминия в растущем слое и общей пористости пленки использовалась модель эффективной отражающей среды Бруггемана:

$$\sum_i \left(f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_{\text{eff}}} \right) = 0, \quad (4)$$

где f_i и ε_i – доля и значение диэлектрической проницаемости i -го компонента слоя, ε_{eff} – эффективное значение диэлектрической проницаемости среды [8].

Эксперимент включал следующие последовательные стадии:

1) измерение спектральных зависимостей $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ исходного образца алюминия на воздухе и расчет $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ алюминиевой подложки;

2) укрепление и юстировка образца в ячейке, заполнение ячейки электролитом. Начало записи зависимостей $\Psi(t)$ и $\Delta(t)$, каждая пара значений Ψ и Δ записывалась через равные промежутки времени (1...10 с);

3) запуск процесса анодного окисления алюминия пропуском тока через ячейку в потенциостатическом режиме. В ходе проведения процесса анодного окисления производилась непрерывная запись зависимостей $\Psi(t)$, $\Delta(t)$;

4) окончание процесса окисления, извлечение образца, промывка дистиллированной водой и сушка на воздухе в течение трех часов. Измерение $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ после завершения процесса анодного окисления алюминия. Расчет толщины и оптических параметров слоя анодного оксида.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исходных алюминиевых подложек

На рис. 2 представлены спектральные зависимости $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$, полученные в ходе спектральных измерений исходных образцов алюминия. Результаты расчета оптических характеристик $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ исходных подложек в соответствии с уравнением (1) для оптической модели полубесконечной среды без учета микрошероховатостей и наличия естественного оксида приведены на рис. 3.

На зависимостях $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ присутствуют максимумы при $\lambda \sim 760$ и 816 нм соответственно, что согласуется с литературными данными [10] для поверхности алюминия (рис. 3). Характер изменения кривых $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ и спектральное расположение экстремумов на кривых, полученных в нашей

работе и взятых из литературы, совпадают, хотя абсолютные значения n и k при одних и тех же λ различны. Следует заметить, что кривые $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$, приведенные на рис. 2, в экспериментах от образца к образцу оставались практически неизменными. Различия в значениях эллипсометрических углов Ψ и Δ не превышали $\sim 0,2^\circ$. Таким образом, ошибки в расчетных величинах $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ не превышали $\sim 0,05$ во всем измеряемом диапазоне длин волн.

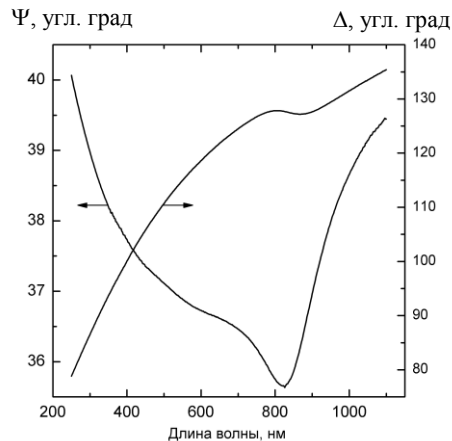


Рис. 2. Зависимости эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ от длины волны для исходной поверхности алюминия, $\varphi_0 = 70^\circ$

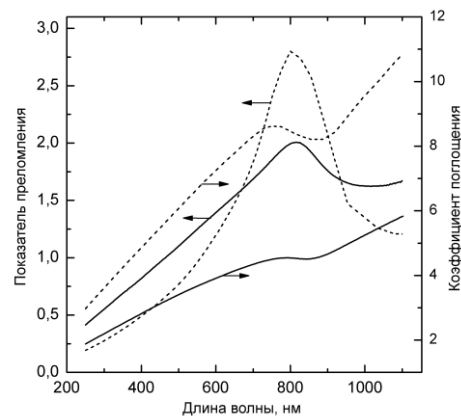


Рис. 3. Зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ от длины волны исходной поверхности алюминия (сплошные линии – наши данные, штрихпунктирные – данные, взятые из работы [10])

Стадия роста барьерного слоя

После начала процесса анодного окисления алюминия наблюдалось резкое скачкообразное необратимое изменение эллипсометрических углов Ψ и Δ (увеличение угла Ψ и уменьшение угла Δ), указывающее на рост оксидной пленки на поверхности алюминиевой подложки, причем быстрая стадия изменения углов, не превышающая во времени $\sim 1 \dots 2$ с, сменялась медленной стадией (см. рис. 4).

С ростом напряжения увеличивались абсолютные значения изменения углов $\delta\Psi$ и $\delta\Delta$ в первые секунды после включения тока. После завершения быстрой стадии в любой точке медленной стадии процесс роста пленки можно было прервать, разомкнув электрическую цепь, и возобновить далее вновь, при этом повторно быстрая стадия не наблюдалась. Время завершения быстрой стадии практически не зависело от величины напряжения.

Известно [11–15], что в первый момент времени после начала процесса происходит быстрое образование барьерного оксидного слоя. Дальнейшее развитие процесса определяется медленными процессами диффузии ионов и электронов через образовавшийся барьерный слой. Измерения показали, что барьерный слой характеризуется низкими значениями дисперсии $n(\lambda)$, что может быть обусловлено следующими факторами:

– высокой пористостью слоя. В этом случае оценки, проведенные с помощью модели эффективной среды (4), дают значение общей пористости

(удельный объем пор / удельный объем материала) барьерного слоя $\sim 53\%$. При оценке общей пористости использовались литературные значения $n(\lambda)$ для оксида алюминия [10]. При столь высоких значениях пористости через образовавшийся слой может легко проникать электролит, т. е. фактически слой не может быть барьерным;

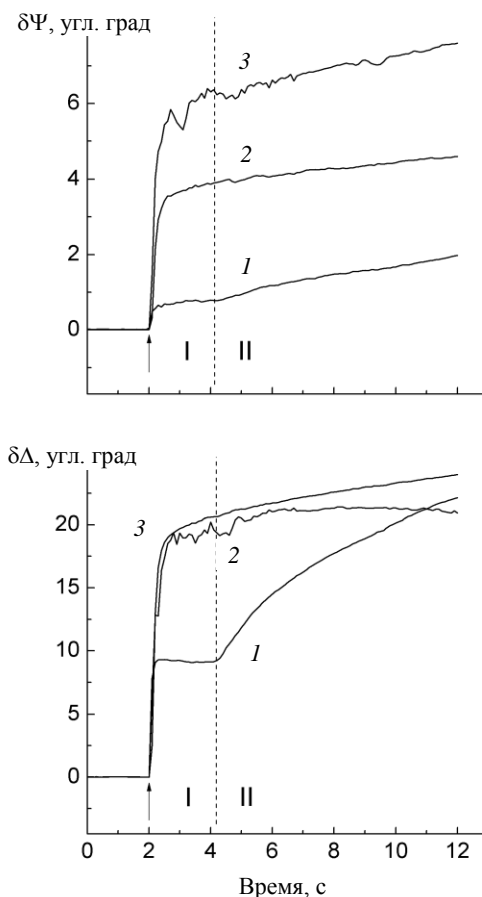


Рис. 4. Зависимость изменений эллипсометрических углов Ψ и Δ от времени на начальных стадиях анодного окисления алюминия. Напряжение на аноде:

1 – 10 В; 2 – 30 В; 3 – 40 В (штрихпунктирной линией показана условная граница между быстрой I и медленной II стадиями процесса)

– включением в состав слоя гидроксидов алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \dots 3$), понижающих дисперсию слоя $n(\lambda)$. Из диаграммы Пурбе для системы $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ [16] следует, что при $\text{pH} < 5$ и потенциалах выше $-1,2$ В (отн. ст. водородного электрода) термодинамически стабильной твердой фазой является оксид алюминия, находящийся в равновесии с раствором соли алюминия Al^{3+} . Следовательно, в условиях анодного роста пленки образование гидроксидов алюминия происходить не должно, что подтверждается результатами, опубликованными в ранних работах [11–15]. Тем не менее в некоторых рабо-

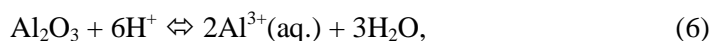
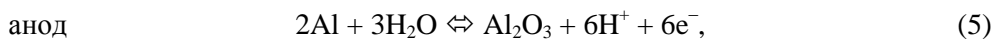
тах предполагается, что образующийся слой включает и различные гидратные формы оксида алюминия [15];

– сильным изменением рельефа слоя (шероховатостью) в процессе его роста, когда граница раздела «металл/оксид», смещаясь в объем металла, становится существенно негладкой. Такой эффект наиболее ярко выражен при дендритном характере роста пленки. В этом случае кажущаяся пористость пленки (т. е. уменьшение ее дисперсии) может объясняться ее шероховатостью.

Толщина образующегося барьерного слоя возрастала при увеличении напряжения и по эллипсометрическим оценкам в наших экспериментах изменялась в пределах 15...80 нм.

Медленная стадия: образование и рост мезопористого слоя

Из литературных данных известно, что в процессе анодного окисления алюминия на электродах протекают следующие реакции [12–14]:



Реакция (5), протекающая на аноде, описывает образование анодного оксида при электрохимическом взаимодействии металла подложки с электролитом. При высокой кислотности раствора образующийся оксид может растворяться в соответствии с реакцией (6). Образование протонов в электрохимическом процессе под действием приложенного напряжения (5) приводит к дополнительному увеличению скорости процесса (6) растворения оксида. В результате возникает сильное взаимное влияние рельефа растущей пленки и распределения электрического потенциала по поверхности. При определенных условиях проведения процесса окисления (напряжении, температуре и составе электролита) одновременное стационарное протекание на алюминиевой подложке процессов (5) и (6) приводит к образованию в процессе роста анодного оксида одномерно упорядоченной мезопористой системы [1–3, 9, 12–20].

На рис. 5 показана типичная зависимость $\Delta - \Psi$, записанная в процессе анодного окисления (номограмма роста оксида). Быстрая стадия обозначена участком А–В номограммы, медленная – В–С (процесс прерван в точке С). Совместный анализ номограмм роста оксидных покрытий и спектральных зависимостей $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$, полученных после окончания роста оксида на алюминии (точка С номограммы), позволил сделать следующие выводы:

– медленная стадия роста пленки оксида происходит практически с постоянной скоростью в диапазоне изучаемых толщин 500...3000 нм;

– номограммы, полученные при малых значениях напряжения ($U = 10...30$ В), представляют собой замкнутые кривые, причем после прохождения очередного цикла новый цикл номограммы повторял старый, что свидетельствует о росте прозрачных однородных пленок анодного оксида, тогда как при значениях напряжения $U > 30$ В номограммы представляли собой

расширяющуюся спираль. Одной из причин такого вида номограмм может быть наличие слабого поглощения в пленке растущего оксида ($k > 0$);

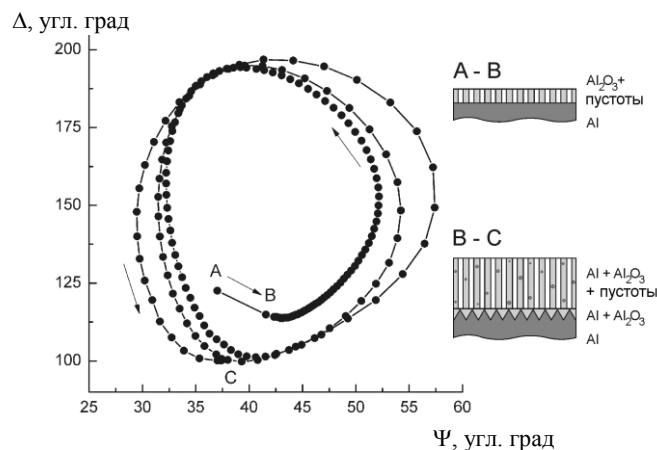


Рис. 5. Зависимость Δ – Ψ (номограмма роста), наблюдаемая в процессе анодного окисления алюминия, $U = 50$ В, $T = 5$ °С (точки записаны через 2,5 с, стрелками показано изменение номограммы при увеличении толщины слоя оксида)

– точная подгонка расчетных спектральных зависимостей $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ к экспериментальным (см. рис. 6) оказалась возможной только при введении в модель поглощающего свет ($k > 0$) интерфейсного промежуточного слоя между подложкой и слоем оксида. По-видимому, интенсивное окисление алюминиевой подложки приводит к тому, что между подложкой и слоем растущего оксида в процессе анодного окисления образуется интерфейсный слой, по нашим предположениям представляющий собой шероховатую границу раздела между металлическим алюминием и оксидом алюминия. Расчеты показали, что эффективная толщина этого слоя, заданная характерным масштабом шероховатости, в условиях проведения наших экспериментов не превышала $\sim 40 \dots 45$ нм.

Анализ эллипсометрических спектров слоев анодного оксида, образующихся на медленной стадии, показал, что при увеличении приложенного напряжения уменьшается дисперсия. Мы предполагаем, что уменьшение величины дисперсии анодного оксида связано с увеличением его пористости. Оценки с использованием модели эффективной среды (4) показывают, что доля пустот в пленке оксида при $U = 100 \dots 140$ В достигает $\sim 0,23$. Это предположение подтверждается данными электронной микроскопии (см. рис. 7). Как видно на электронно-микроскопическом снимке, на поверхности анодного оксида, полученного при значении напряжения 140 В, формируется развитая система пор приблизительно одинакового размера ~ 200 нм.

Кроме того, начиная со значения напряжения $U = 30$ В в слое анодного оксида наблюдалось наличие дополнительного слабого поглощения. Мы предполагаем, что при значениях напряжения $U > \sim 30$ В в процессе интенсивного окисления алюминиевой подложки (5) часть алюминия остается неокисленной и оказывается инкапсулированной в растущий слой оксида, что

и приводит к появлению слабого поглощения света в анодном оксиде. Оценки, выполненные с помощью модели эффективной среды Бруггемана (4), показали, что доля алюминия в слое анодного оксида невелика. Она увеличивается с ростом напряжения, достигая максимальной величины $\sim 0,035$ при $U = 80$ В. При дальнейшем увеличении напряжения доля алюминия в слое оксида падает, что, по-видимому, связано с резким увеличением пористости слоя.

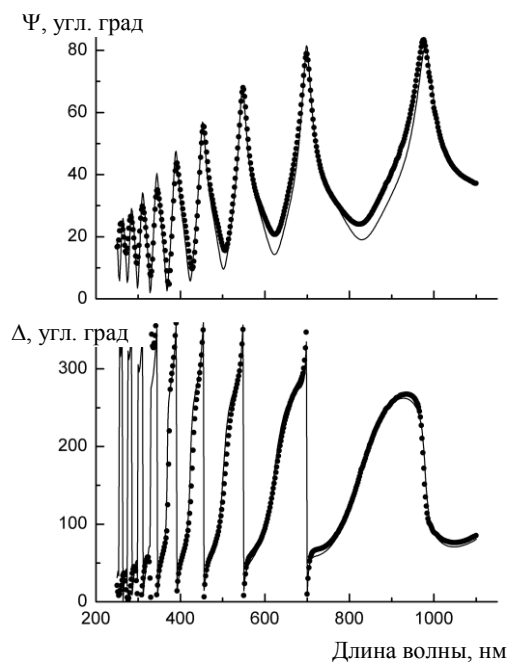


Рис. 6. Спектральные зависимости $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$, измеренные после завершения анодного окисления алюминия, $U = 50$ В, $T = 5$ °С (точки – эксперимент, линии – подгонка с использованием модели, описанной в тексте)

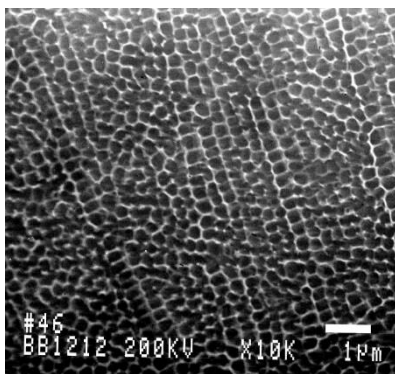


Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок поверхности анодного оксида, $U = 140$ В

Для проверки предположения о наличии алюминия в анодном оксиде мы провели химический анализ поверхности выращенной пленки методом РФЭС. Анализ линии Al 2р спектра РФЭС для пленок, выращенных при значениях напряжения 30 В и выше, показал наличие компоненты линии со значением энергии связи $E_{\text{св}} = 71,2$ эВ, относящейся к металлическому алюминию. Количественный анализ спектров РФЭС показывает, что содержание металлического алюминия в пленке анодного оксида при значении напряжения на аноде $U = 50$ В не превышает $\sim 1\%$, что находится в соответствии с данными эллипсометрии. При более высоких напряжениях анодирования наилучшая подгонка спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ получена при использовании оптических моделей, схематически представленных на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектральной и быстродействующей одноволновой эллипсометрии был изучен *in-situ* процесс анодного окисления алюминия. В результате проведенных исследований были экспериментально определены следующие параметры процесса анодирования и характеристики анодных слоев оксида алюминия:

- время формирования, толщина и пористость барьерного слоя;
- косвенная информация о наличии мезопор в растущей пленке;
- скорость роста, толщина и плотность мезопористого слоя;
- наличие частиц металла, инкапсулированных в объеме растущего слоя;
- характерный масштаб шероховатости границы раздела фаз «металл/оксидная пленка» и ее изменение в процессе роста пленки.

Совокупность экспериментального материала, полученного в данной работе, позволяет сделать вывод о том, что эллипсометрия является удобным и эффективным методом *in situ* контроля роста анодных слоев оксида алюминия и исследования их характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schuth F. Ordered mesoporous materials – state of the art and prospects // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – Vol. 135. – P. 1–12. – doi: 10.1016/S0167-2991(01)81182-4.
2. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol–gel process and applications in controlled release / B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H.-T. Chen, V.S.-Y. Lin // *Accounts of Chemical Research*. – 2001. – Vol. 40, iss. 9. – P. 846–853. – doi: 10.1021/ar600032u.
3. Mesoporous catalytic membranes: synthetic control of pore size and wall composition / M.J. Pellin, P.C. Stair, G. Xiong, J.W. Elam, J. Birrell, L. Curtiss, S.M. George, C.Y. Han, L. Iton, H. Kung, M. Kung, H.-H. Wang // *Catalysis Letters*. – 2005. – Vol. 102, iss. 3–4. – P. 127–130. – doi: 10.1007/s10562-005-5843-9.
4. Poinern G.E.J., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development // *Materials*. – 2011. – Vol. 4, N 3. – P. 487–526. – doi: 10.3390/ma4030487.
5. Аззам Р., Башира Н. Эллипсометрия и поляризованный свет: пер. с англ. / под ред. А.В. Ржанова. – М.: Мир, 1981. – 426 с.
6. Vedam K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 313–314. – P. 1–9. – doi: 10.1016/S0040-6090(97)00762-1.

7. *Лифшиц В.Г., Репинский С.М.* Процессы на поверхности твердых тел. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 704 с.
8. Handbook of ellipsometry / ed. by H.G. Tompkins, E.A. Irene. – Norwich: William Andrew Publishing; Heidelberg: Springer, 2005. – 891 p.
9. *Diggle J.W., Downie T.C., Goulding C.W.* Anodic oxide films on aluminum // Chemical Reviews. – 1969. – Vol. 69, iss. 3. – P. 365–405. – doi: 10.1021/cr60259a005.
10. *Palik E.D.* Handbook of optical constants of solids. – New York: Academic Press, 1985. – 678 p.
11. *Юнг Л.* Анодные оксидные пленки: пер. с англ. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.
12. *Furneaux R.C., Rigby W.R., Davidson A.P.* The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium // Nature. – 1989. – Vol. 337, N 6203. – P. 147–149. – doi: 10.1038/337147a0.
13. Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films / K.R. Hebert, S.P. Albu, I. Paramasivam, P. Schmuki // Nature Materials. – 2012. – Vol. 11, iss. 2. – P. 162–166. – doi: 10.1038/nmat3185.
14. *Jessensky O., Müller F., Gösele U.* Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina // Journal of the Electrochemical Society. – 1998. – Vol. 145, iss. 11. – P. 3735–3740. – doi: 10.1149/1.1838867.
15. *Thompson G., Wood G.C.* Anodic films on aluminum // Treatise on Materials Science and Technology / ed. by J.C. Scully. – New York: Elsevier, 1983. – Vol. 23, [pt.] 5. – P. 205–329. – doi: 10.1016/B978-0-12-633670-2.50010-3.
16. Справочник химика: т. 3: Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / редкол.: гл. ред. Б.П. Никольский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Л.: Химия, 1965. – С. 755–825.
17. *Sulka G.S.* Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing // Nanostructured Materials in Electrochemistry / Ed. by A. Eftekhari. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – Chapter 1. – P. 1–116. – doi: 10.1002/9783527621507.ch1.
18. *Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K.* Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // Nature Materials. – 2006. – Vol. 5, iss. 9. – P. 741–747. – doi: 10.1038/nmat1717.
19. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotube arrays by high-field anodization / S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori // Advanced Materials. – 2005. – Vol. 17, iss. 17. – P. 2115–2119. – doi: 10.1002/adma.200500401.
20. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization / Y. Li, M.J. Zheng, L. Ma, W. Shen // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17, iss. 20. – P. 5101–5105. – doi: 10.1088/0957-4484/17/20/010.

Кручинин Владимир Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук. Основное направление научных исследований – эллипсометрические исследования пленок и покрытий. Имеет 80 публикаций. E-mail: kruch@isp.nsc.ru

Уваров Николай Фавстович, доктор химических наук, профессор Новосибирского государственного технического университета. Основные направления научных исследований: твердые электролиты, твердотельные электрохимические устройства. Имеет 220 публикаций. E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Ковалев Михаил Александрович, студент Новосибирского государственного университета. E-mail: shnaps95@rambler.ru

Бохонов Борис Борисович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук. Основные направления научных исследований: химия твердого тела, электронная микроскопия. Имеет 120 публикаций. E-mail: bokhonov@solid.nsc.ru

Апарнев Александр Иванович, кандидат химических наук, доцент Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – химический синтез функциональных. Имеет 15 публикаций. E-mail: aparnv@mail.ru

Швец Василий Александрович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук. Основное направление научных исследований – эллипсометрические исследования пленок и покрытий. Имеет 100 публикаций. E-mail: shvets@isp.nsc.ru

Рыхлицкий Сергей Владимирович, кандидат технических наук, заведующий лабораторией Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук. Основное направление научных исследований – разработка методов эллипсометрии. Имеет 75 публикаций. E-mail: rhl@isp.nsc.ru

In situ investigation of aluminum anodic oxidation in water solutions of oxalic acid with the method of ellipsometry *

V.N. KRUCHININ¹, N.F. UVAROV², M.A. KOVALEV³, B.B. BOKHONOV⁴,
A.I. APARNEV⁵, V.A. SHVETS⁶, S.V. RYKHLITSKY⁷

¹ A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13, Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 63009, Russian Federation, senior research worker, PhD (Eng.). E-mail: kruch@isp.nsc.ru

² Novosibirsk State Technical University, 20, K Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, head of department, D.Sc.(Eng.), professor. E-mail: uvarov@so-lid.nsc.ru

³ Novosibirsk State University, 2, Pirogova St., Novosibirsk, 630073, Russian Federation, student. E-mail: shnaps95@rambler.ru

⁴ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 Kutateladze St., Novosibirsk, 630128 Russian Federation, leading scientist, D.Sc.(Eng.). E-mail: bokhonov@solid.nsc.ru

⁵ Novosibirsk State Technical University, 20, Karla Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, associate professor, PhD (Eng.). E-mail: aparnv@mail.ru

⁶ A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13, Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation, leading scientist, D.Sc. (Eng.). E-mail: shvets@isp.nsc.ru

⁷ A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13, Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation, head of laboratory, PhD(Eng.). E-mail: rhl@isp.nsc.ru

The process of aluminum anodic oxidation is studied with the in-situ ellipsometry method. It is shown that the process consists of two subsequent stages: a fast stage of barrier layer formation and a slow stage of thick oxide formation. It is shown that the barrier layer is formed during 1-2 s and is 30-40 nm thick. Its properties weakly depend on the applied voltage. A dense layer forms at the stage of slow growth at voltages below 30 V. At higher voltages an anodic layer grows essentially faster; it has a mesoporous structure and contains one-dimensionally ordered pores nearly identical in size. An average pore size increases with an increase in the voltage from 20 to 200 nm. The estimated parameters of the porous layer are in good agreement with the results of direct investigation of the film morphology by electron mi-

* Received 29 January 2015.

The work was supported by the project part of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. 10.1151.2014/K/

croscopy. It is found that with a voltage increase the interface becomes rough and aluminum metallic particles are captured into the growing layer as is proved by XPS data. The approach used for the interpretation of the experimental data provides valuable information on the evolution of oxide films during the anodizing process. It makes it possible to conclude that ellipsometry is a convenient and efficient method of in-situ control of the anodizing process in further industrial applications.

Keywords: ellipsometry, in-situ ellipsometric measurements, anodic oxidation of aluminum, spectral ellipsometry, anodic oxide layers, stages of anodizing, barrier layer, morphology of anodic layers, mesoporous films, influence of voltage, roughness of anodic films, ellipsometric control of the anodizing technology

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-2-169-183

REFERENCES

1. Schuth F. Ordered mesoporous materials – state of the art and prospects. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, vol. 135, pp. 1–12. doi: 10.1016/S0167-2991(01)81182-4
2. Trewyn B.G., Slowing I.I., Giri S., Chen H.-T., Lin V.S.-Y. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol–gel process and applications in controlled release. *Accounts of Chemical Research*, 2001, vol. 40, iss. 9, pp. 846–853. doi: 10.1021/ar600032u
3. Pellin M.J., Stair P.C., Xiong G., Elam J.W., Birrell J., Curtiss L., George S.M., Han C.Y., Iton L., Kung H., Kung M., Wang H.-H. Mesoporous catalytic membranes: synthetic control of pore size and wall composition. *Catalysis Letters*, 2005, vol. 102, iss. 3–4, pp. 127–130. doi: 10.1007/s10562-005-5843-9
4. Poinern G.E.J., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. *Materials*, 2011, vol. 4, no. 3, pp. 487–526. doi: 10.3390/ma4030487
5. Azzam R.M.A., Bashara N.M. *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam, North Holland, 1977. – 529 p. (Russ. ed.: Azzam R., Bashara N. *Ellipsometriya i polarizovannyi svet*. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1981. 426 p.).
6. Vedam K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. *Thin Solid Films*, 1998, vol. 313–314, pp. 1–9. doi: 10.1016/S0040-6090(97)00762-1
7. Lifshits V.G., Repinskii S.M. *Protsessy na poverkhnosti tverdykh tel* [Processes on the solid surfaces]. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 2003. 704 p.
8. Tompkins H.G., Irene E.A., eds. *Handbook of ellipsometry*. Norwich, William Andrew Publishing, Heidelberg, Springer, 2005. 891 p.
9. Diggle J.W., Downie T.C., Goulding C.W. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 1969, vol. 69, iss. 3, pp. 365–405. doi: 10.1021/cr60259a005
10. Palik E.D. *Handbook of optical constants of solids*. New York, Academic Press, 1985. 678 p.
11. Young L. *Anodic oxide films*. New York, Academic Press, 1961. 377 p. (Russ. ed.: Yung L. *Anodnye oksidnye plenki*. Translated from English. Leningrad, Energiya Publ., 1967. 232 p.).
12. Furneaux R.C., Rigby W.R., Davidson A.P. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium. *Nature*, 1989, vol. 337, no. 6203, pp. 147–149. doi: 10.1038/337147a0
13. Hebert K.R., Albu S.P., Paramasivam I., Schmuki P. Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films. *Nature Materials*, 2012, vol. 11, iss. 2, pp. 162–166. doi: 10.1038/nmat3185
14. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, vol. 145, iss. 11, pp. 3735–3740. doi: 10.1149/1.1838867
15. Thompson G., Wood G.C. Anodic films on aluminum. *Treatise on Materials Science and Technology*. Ed. by J.C. Scully. New York, Elsevier, 1983, vol. 23, pt. 5, pp. 205–329. doi: 10.1016/B978-0-12-633670-2.50010-3

16. Nikolskiy B.P., head ed. *Spravochnik khimika*. T 3. *Khimicheskoe ravnovesie i kinetika, svoistva rastvorov, elektrodnye protsessy* [Handbook of chemist. Vol. 3. Chemical equilibrium and kinetics, properties of solutions, electrode processes]. 2nd ed., rev. and enl. Moscow, Leningrad, Khimiya Publ., 1965, pp. 755–825.
17. Sulka G.S. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Ed. by A. Eftekhari. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, chapter 1, pp. 1–116. doi: 10.1002/9783527621507.ch1
18. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard Anodization. *Nature Materials*, 2006, vol. 5, iss. 9, pp. 741–747. doi: 10.1038/nmat1717
19. Chu S.-Z., Wada K., Inoue S., Isogai M., Yasumori A. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotube arrays by high-field anodization. *Advanced Materials*, 2005, vol. 17, iss. 17, pp. 2115–2119. doi: 10.1002/adma.200500401
20. Li Y., Zheng M. J., Ma L., Shen W. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, iss. 20, pp. 5101–5105. doi: 10.1088/0957-4484/17/20/010