

Влияние условий синтеза на структурные параметры поверхности пористого оксида алюминия

И. А. Аверин, И. А. Губич

Исследовано влияние режимов формирования пористого оксида алюминия (ПОА) на морфологическую структуру при анодировании методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлена корреляция между временем выхода на рабочий режим и условиями синтеза. Показано, что температура в приконтактной области, обуславливает процессы, протекающие при анодировании, и степень упорядоченности структуры пористого оксида алюминия.

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, анодирование, режимы формирования, морфоструктура, атомно-силовая микроскопия.

The results of research on the effect of the formation of morphostructure porous oxide aluminum in the anodizing process, which was estimated by atomic force microscopy. The correlation was find between time-to-operation mode and the synthesis conditions. It is shown that the temperature in the contact area, determines processes occurring during anodization, and the degree of ordering of the porous structure of alumina.

Keywords: porous oxide aluminum, anodizing, modes of formation, morphostructure , atomic force microscopy.

Введение

Разработка методик и получение наноматериалов с заданными свойствами и геометрическими размерами — важное направление развития наноэлектроники. В настоящее время интенсивно исследуются наноматериалы, формирование которых основано на процессах самоорганизации. К таким материалам относится пористый оксид алюминия (ПОА). Из-за высокоразвитой поверхности пористые пленки находят все более широкое применение в качестве контейнеров для роста или хранения биоматериалов или матриц для формирования наноструктур.

Формирование оксидных пленок на алюминии активно изучается с начала 1950-х годов. Цель этих исследований сводилась к получению оксидной пленки пригодной для промышленного или бытового применения в качестве защитного или декоративного покрытия. В конце 90-х годов XX века при исследовании процесса анодного окисления было установлено образование оксидной пленки со строго упорядоченными и вертикально расположенными

порами, позднее разработаны различные модели формирования оксидной пленки такого типа [1, 2]. Следует отметить, что в настоящее время отсутствует общая теория, описывающая процессы образования упорядоченной оксидной структуры на алюминии. Ряд работ посвящен исследованию процессов формирования оксида алюминия пористого типа методом электрохимического травления [3 – 7]. Однако представленная в них информация не систематизирована, а процессы образования упорядоченной пористой структуры с заданным диаметром пор не достаточно исследованы.

Процесс анодирования алюминия обычно осуществляют в различных кислотах при фиксированных плотности тока (гальваностатический режим) или напряжении (потенциостатический режим). Режимы формирования ПОА определяют равновесие между скоростями образования и растворения оксида на границе с электролитом.

Плёнки ПОА разделяют на два класса: барьерные и пористые. В первом случае оксид алюминия покрывает плотным слоем поверхность анодируемого металла, а во втором — в структуре ПОА формиру-

ется большое количество каналов. Образование того или иного типа плёнок оксида алюминия в процессе электрохимического анодирования зависит, в основном, от способности электролита растворять образующийся на поверхности алюминия оксид, то есть от возможности анионов электролита встраиваться в анодную пленку. Так, синтез барьерных плёнок осуществляется в растворах слабых неорганических и органических кислот, практически не растворяющих ПОА, например, в борной, винной или лимонной. Получение пористых слоёв обычно осуществляется с использованием электролитов, частично растворяющих образующийся оксид алюминия на основе водных растворов фосфорной, серной и щавелевой кислот [8–10].

Свойства пористых пленок зависят от условий их получения, таких как плотность тока, напряжение, температура в приконтактной области и время проведения процесса анодирования. За счет изменения условий анодирования удается получать пористый алюминий с различной морфологической структурой пор, диаметр которых варьируется от единиц до сотен нанометров [11–14].

Цель данной работы — исследование влияния режимов формообразования (плотность тока, напряжение, температура в приконтактной области и время проведения анодирования) на морфологическую структуру пленок ПОА.

Методика эксперимента

Для исследования влияния температуры электролита на морфологическую структуру пористой пленки разработана и изготовлена электрохимическая ячейка, обеспечивающая поддержание значения температуры в зоне реакции в диапазоне от -5 до 25 °C. В качестве основы использовали алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм, а электролита — 4 -х % раствор щавелевой кислоты. Синтез оксидной пленки пористого типа проводили в потенциостатическом режиме формирования при значениях плотности тока $j = 10$ мА/см² и напряжении $U = 40$ В. Температура в приконтактной области составляла $1, 7, 10$ и 13 °C.

Оценку качества пленок ПОА проводили с помощью АСМ на микроскопе ИНТЕГРА Прима (НТ-МДТ).

Результаты

Измерено напряжение и плотность тока в процессе анодирования оксида алюминия в режиме реального времени. Зависимости этих параметров от времени и температуры анодирования приведены на рис. 1 и 2, соответственно.

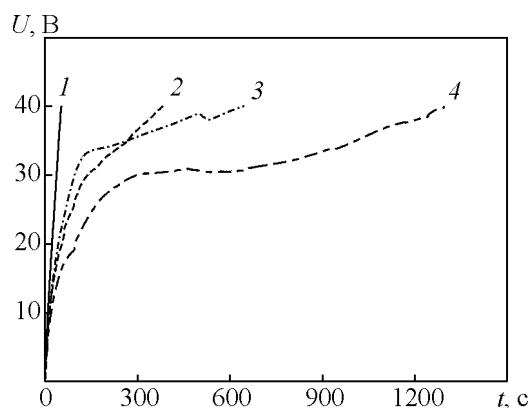


Рис. 1. Скорость роста напряжения при различных температурах в приконтактной области, °C: 1 — 1, 2 — 7, 3 — 10, 4 — 13.

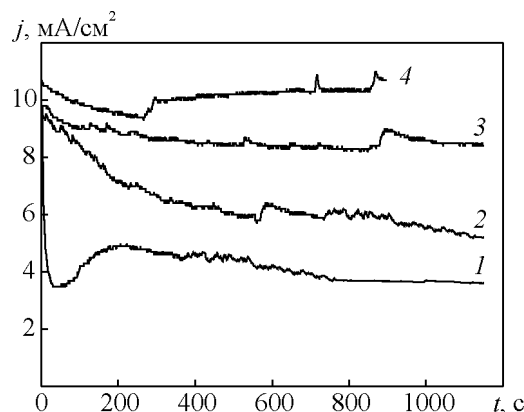


Рис. 2. Изменение плотности тока в процессе анодирования при различных температурах в приконтактной области, °C: 1 — 1, 2 — 7, 3 — 10, 4 — 13.

Как видно из рис. 1 изменение температуры в зоне реакции окисления алюминиевой поверхности в значительной степени влияет на протекание данного процесса. Чем ниже значение температуры, тем меньше время выхода на рабочий режим и выше скорость роста напряжения. На рис. 1 не приведены зависимости $U = F(t)$ для температур -1 и 20 °C, так как при отрицательных значениях температуры время, необходимое для достижения рабочего напряжения, составляет $t \approx 5 - 10$ с, однако в процессе электрохимического окисления происходит постепенное замерзание электролита, приводящее к прекращению процесса окисления. При температурах больше 20 °C на достижение рабочего напряжения необходимо затратить большее время, например, для $T = 20$ °C время составляет более 30 мин.

Из рис. 2 следует, что значение температуры в приконтактной области влияет на изменение плот-

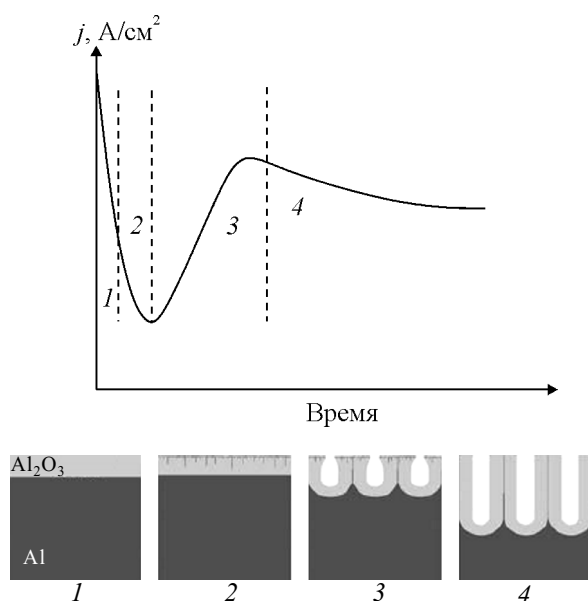


Рис. 3. Упрощенная зависимость изменения плотности тока от времени в потенциостатическом режиме формирования: 1 — образование пленки барьерного типа; 2 — зарождение пор на дефектах поверхности; 3 — рост пор по всей поверхности металла; 4 — упорядочение пористой структуры [2].

ности тока в процессе анодного окисления алюминиевой поверхности, что особенно важно при формировании оксида, которое происходит в потенциостатическом режиме, где основным параметром, характеризующим рост пленки пористого типа, является изменение плотности тока в течение процесса анодирования. Наличие максимумов и минимумов значений плотности тока отвечает определенным стадиям роста оксидной пленки

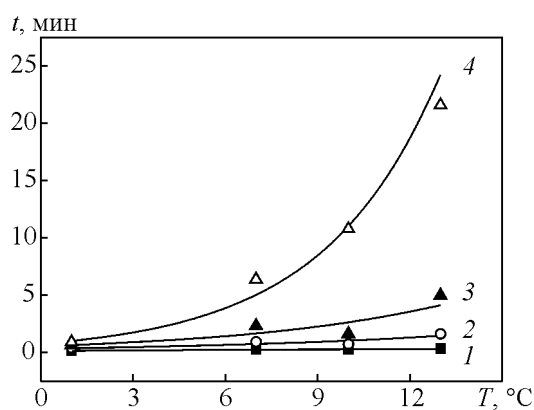


Рис. 4. Экспериментальная зависимость времени, необходимого на установление рабочего напряжения: 1 — $U=10\text{В}$, 2 — $U=20\text{В}$, 3 — $U=30\text{В}$, 4 — $U=40\text{В}$ в процессе анодного окисления алюминиевой поверхности, при различных температурах в приконтактной области.

пористого типа, что соответствует упрощенной модели формирования пористой структуры в потенциостатическом режиме, представленной на рис. 3 [2].

При температуре $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ не наблюдается характерной зависимости изменения плотности тока, соответствующей процессу формирования оксидной пленки в потенциостатическом режиме, при этом существуют скачки функции при $t = 700$ и 900 с, что указывает на наличие процесса электрополировки алюминия (рис. 2).

На основе методов статистической обработки экспериментальных данных определена зависимость времени выхода на рабочий режим от напряжения формирования:

$$t = A \exp(BU), \quad (1)$$

где t — время, мин, U — напряжение формирования, В; A и B — коэффициенты уравнения, приведены в таблице.

Таблица
Эмпирические коэффициенты уравнения (1)

Коэффициенты	Напряжение, В			
	10	20	30	40
A , мин	0,16	0,37	0,58	0,78
B , В^{-1}	0,058	0,103	0,151	0,26

Зависимость (1) позволяет оценить время, необходимое для установления рабочего напряжения, при различных значениях температуры в приконтактной области. Графическое представление данной зависимости приведено на рис. 4.

Исследования поверхности анодированной алюминиевой фольги методом АСМ позволили выявить закономерности между структурными параметрами поверхности оксида алюминия и значениями температуры в приконтактной области. АСМ-изображения поверхности пористого оксида алюминия представлены на рис. 5.

Пористая структура, близкая к упорядоченной, приведена на рис. 5а. Видно, что ячейки пор сформированы не полностью, причиной такого строения является малое время проведения процесса окисления. При температуре $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ формируются пористые пленки с хаотичным расположением пор и большим разбросом значений их диаметра (рис. 5б). Анодное окисление алюминиевой поверхности при температуре $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к формированию пористой пленки с малой степенью упорядоченности, при этом наблюдаются места протравливания алюминиевой фольги (рис. 5в). При температуре $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5г)

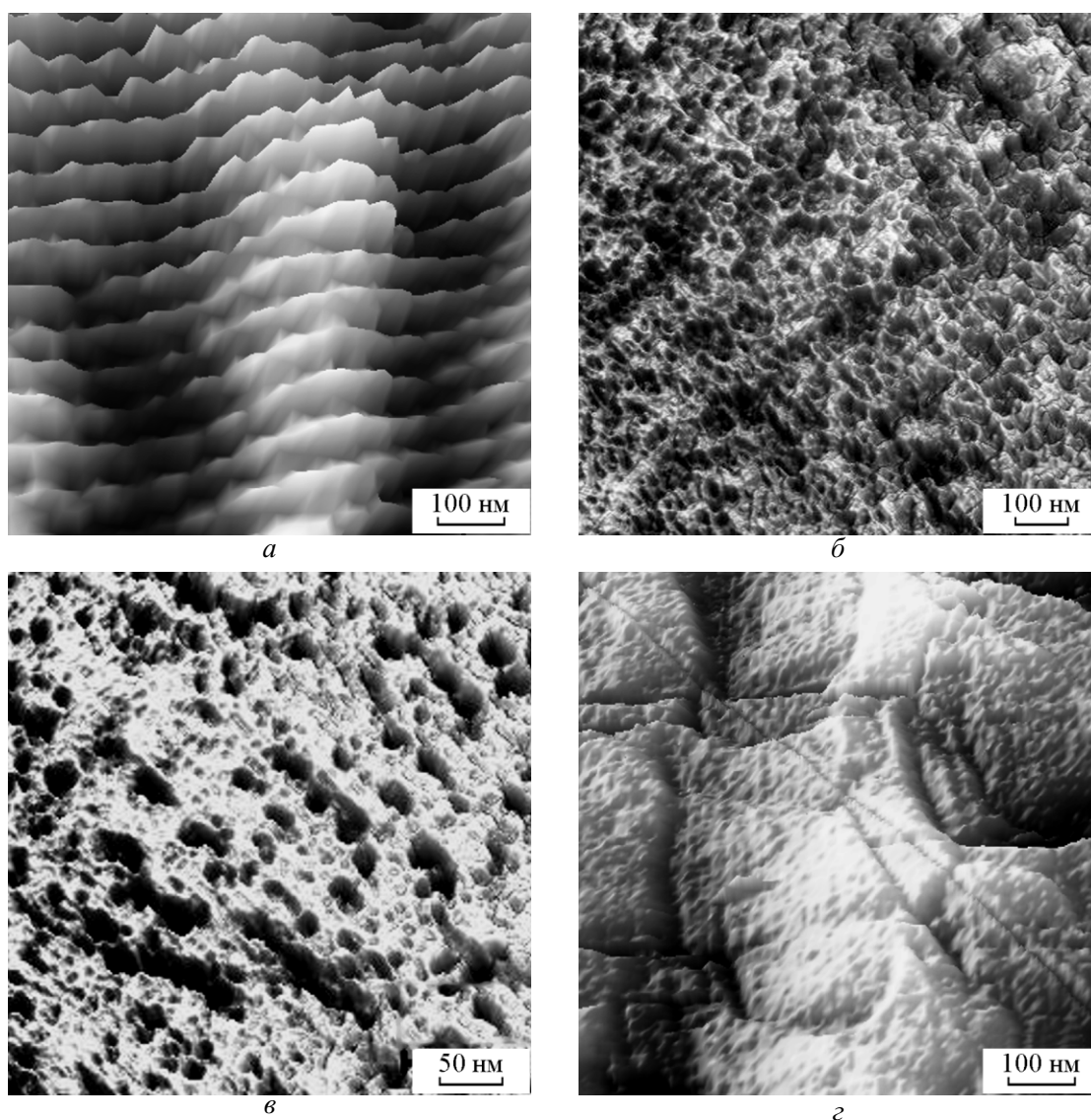


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности ПОА, сформированного при различных температурах в приконтактной области, °С: а – 1, б – 7, в – 10, г – 13.

отчетливо видны границы зерен, что указывает на наличие процесса электрохимической полировки металла, обусловленного смещением равновесия между процессами образования и растворения оксида в сторону последнего в приконтактной области металл – электролит.

Выводы

Установлено влияние температуры на скорость изменения напряжения (пленки барьерного типа) в начале процесса анодирования ПОА.

При температуре -1°C происходит замерзание электролита и как следствие прекращение процесса

анодного окисления, а при температурах более 13°C электрополировка поверхности металла замещает процесс роста оксида. Следовательно, температура анодирования, в основном, влияет на степень упорядоченности структуры пористого оксида алюминия.

Литература

1. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение, 1988, 224 с.
2. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. Applied Physics Letters, 1998, v. 72, p. 1173 – 117.

3. Белов В.Т. О морфологии анодного оксида алюминия. Электрохимия, 1982, т. 18, № 8, с. 1144 – 1145.
4. Лукашук Т.С., Ларин В.И., Пшеничная С.В. Формирование наноструктурированных анодных оксидов алюминия в щавелевой кислоте. Вестник Харьковского национального университета, 2010, № 932, с. 112 – 118.
5. Напольский К.С., Росляков И.В. Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида алюминия. Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2004, с. 30 – 35.
6. Паркун В.М., Врублевский И.А., Игнашев Е.П., Паркун М.В. Исследование объемного роста пленок пористого оксида алюминия. Доклады БГУИР, 2003, т. 1, № 2, с. 66 – 72.
7. Белов А.Н., Гаврилов С.А., Шевяков В.И. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия. Российские нанотехнологии, 2006, т. 1, № 1 – 2, с. 223 – 227.
8. Wang H., Hongzhan Y., Wang H. Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution. Applied surface science, 2005, v. 252, no. 5, p. 1662 – 1667.
9. Coz F.L., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. Materials characterization, 2010, v. 61, p. 283 – 288.
10. Аверин И.А., Губич И.А., Печерская Р.М. Формирование и исследование пористых оксидных пленок на алюминии. Нано и микросистемная техника, 2012, № 6, с. 11 – 14.
11. Аверин И.А., Губич И.А. Исследование процессов рекристаллизации алюминиевой фольги — стадии получения пористого оксида алюминия. Нано- и микросистемная техника, 2013, № 6, с. 26 – 28.
12. Аверин И.А., Губич И.А. Использование матрицы пористого оксида алюминия в качестве газового сенсора. Труды Международного симпозиума: Надежность и качество, Пенза, 21 – 31 мая 2012, т. 2, с. 183 – 184.
13. Аверин И.А., Губич И.А., Дарвин Ю.В., Печерская Р.М. Мультисенсор на основе самоорганизующихся гетероструктур с использованием пористого оксида алюминия. Труды Международного симпозиума: Надежность и качество, Пенза, 23 – 31 мая 2011, т. 2, с. 80 – 81.
14. Мошников В.А., Соколова Е.Н., Спивак Ю.М. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия. Изв. СпБГЭТУ “ЛЭТИ”, 2011, № 2, с. 13 – 19.

Статья поступила в редакцию 17.10.2013 г.

Аверин Игорь Александрович — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Пензенский государственный университет” (г. Пенза), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области нано-и микро-электроники. E-mail: micro@pnzgu.ru

Губич Иван Алексеевич — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Пензенский государственный университет” (г. Пенза), аспирант, специализируется в области наноматериалов. E-mail: vanyk_88@mail.ru