

УДК 621.794.61:543.422

НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВОБОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ В РАСТВОРАХ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ

Г.В. ЛИТВИНОВИЧ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 11 мая 2009

В выполненных исследованиях сформированы свободные нанопористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) в растворах хромовой кислоты с использованием источников постоянного и переменного тока. Максимальная толщина этих пленок во много раз выше значений, приведенных в литературе. Получены и обсуждены их спектральные характеристики в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн ($\lambda=0,2-25$ мкм). Благодаря электронно-микроскопическим снимкам поверхности и поперечного сечения этих пленок АОА выявлены новые особенности в морфологии и структуре пор, принципиально отличающиеся от ранее опубликованных данных.

Ключевые слова: анодирование, анодный оксид алюминия, свободные пористые пленки Al_2O_3 , спектры пропускания, электронно-микроскопические снимки.

Введение

Интенсивно ведущиеся разработки по созданию новых функциональных устройств в области микро- и нанoeлектроники и др., возможность использования при выполнении подобных задач анодного оксида алюминия с уникальной упорядоченной системой самоорганизующихся нанопор в процессе его формирования требуют иногда иного подхода и взгляда на происходящие при этом процессы. Это вполне объяснимо при рассмотрении, например, применения АОА в качестве диэлектрика в вакуумных интегральных микросхемах и модификации анодного оксида алюминия со сформированной строгой системой цилиндрических нанопор, пронизывающих пленку АОА от одной ее поверхности до другой, для оптических и ряда других аналогичных целей [1–4]. Уровень поставленных требований часто вынуждает вновь обращаться к таким еще нерешенным окончательно вопросам, как сам механизм формирования АОА, к поиску оптимальных условий, режимов его получения и объяснению уже, исходя из этого, имеющихся экспериментальных результатов.

Из анализа литературных данных по формированию АОА в растворах хромовой кислоты следует, что при этом получают тонкие, толщиной не более 10 мкм, достаточно эластичные, коррозиестойкие и обладающие высокой адгезионной способностью пленки с иррегулярной сильно разветвленной структурой пор, с низким содержанием встроенных анионов электролита [5–7]. В настоящей работе возникла необходимость в проведении подобного процесса, поставлена задача поварьировать условиями и режимами электрохимического окисления (анодирования) алюминия, исследовать и оценить дополнительные возможности формирования пленок АОА.

Экспериментальная часть

Для проведения процесса анодирования готовились образцы из алюминиевой фольги А99,99 с поверхностью ~12 го класса чистоты размером 60×60 мм. На одной из сторон образца

формировались, путем маскирования, окна 30×20 и 20×20 мм (4 шт.). Электрохимическое окисление алюминия в этих окнах осуществлялось в химической ванне с электролитом (раствором хромового ангидрида — 80 г/л CrO₃) с использованием двух видов источника тока: постоянного и переменного. Образец крепился в изготовленном специальном держателе и, находясь в электролите, имел надежный контакт подаваемого на него с источника напряжения анодирования (U_a). Одновременно здесь отметим отсутствие в этом месте самого электролита, т.е. возможного подтравы. Электролит в химической ванне непрерывно и равномерно перемешивался, постоянно велся контроль и поддержание заданной температуры. В качестве электродов были сам образец и никелевая или алюминиевая (на постоянном токе), а также графитовая (на переменном токе) пластины.

Сведения об исследуемых образцах: пористых анодных пленках Al₂O₃

№	Состав электролита	Ток анодирования	Режим анодирования	Материал катода	Напряжение анодирования U_a , В	Плотность тока j_a , А/дм ²	Температура электролита T , К	Толщина пленки Al ₂ O ₃ $D \cdot 10^3$, нм
1	80 г/л CrO ₃	Постоянный	Гальваностатический	Никель	$U_{\max} \sim 120$	1	304	7
2	80 г/л CrO ₃	Постоянный	гальваностатический	Никель	$U_{\max} \sim 130$	1	310–311	5
3	80 г/л CrO ₃	Постоянный	потенциостатический	Алюминий	50	0,5	310–311	16
4	80 г/л CrO ₃	Постоянный	гальваностатический	Графит	$U_{\max} = 32$	2	307–308	11
5	80 г/л CrO ₃	Постоянный	гальваностатический	Графит	$U_{\max} = 32$	2	307–308	19

В работе сформированы три типа пленок пористого анодного оксида алюминия в растворе хромовой кислоты. В первом из них (таблица, обр. 1, 2) процесс проведен из общепринятых и рекомендуемых условий и режимов их изготовления [8, 9], а именно: концентрация электролита 70–100 г/л CrO₃; его нагрев и поддержание температуры в интервале 34–38°C; плавное разворачивание напряжения анодирования в течение 5–10 мин до 40 В, затем стабилизация процесса и установка выбранного значения плотности тока в пределах 0,3–2,5 А/дм² с последующей выдержкой до одного часа, обеспечивающей рост пленки АОА максимальной толщины. Второй тип образцов формировался на переменном токе с целью полного подтверждения в получении пленок АОА с разупорядоченной (произвольной) структурой пор (обр. 4, 5). Из анализа процесса анодирования при изготовлении первого типа образцов можно было ожидать, что в подобном случае полученные пленки АОА не могут иметь столь упорядоченной структуры пор, которую можно наблюдать в пленках сформированных в растворах серной, щавелевой или ортофосфорной кислот [10]. Поэтому в третьем типе образцов (обр. 3) пленки АОА формировались в потенциостатическом режиме, строго сохраняя постоянным напряжение анодирования в течение всего процесса, а необходимая величина плотности тока задавалась начальным плавным подъемом температуры и дальнейшей ее регулировкой "подъем-охлаждение". После завершения процесса анодирования у всех образцов с обратной стороны окон удаляли оставшийся слой алюминия путем химического селективного травления. Укажем при этом, что по периметру окон, благодаря маскированию, создана алюминиевая рамка, которая позволяла пользоваться сформированными свободными пленками АОА в последующих исследованиях. Все образцы после соответствующих операций проходили мойку и сушку.

В сформированных таким образом пленках АОА измерялась их толщина, осуществлялся внешний визуальный контроль с использованием оптического микроскопа и без. Полученные пленки АОА подвергались спектральному анализу в видимом и инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн; с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) исследовалась морфология поверхности этих пленок, а на сколах (поперечном сечении образца) изучалась структура пор.

Результаты и их обсуждение

Из данных контроля толщины сформированных пленок АОА (таблица) важен тот факт, что она во много раз превышает величины представленные в литературе. Стоит вспомнить, в связи с этим, максимальном значении толщин пленок АОА, полученных в других электролитах, к примеру, растворах щавелевой кислоты, которое, как полагали, равно приблизительно 200 мкм [8]. Несколько позже толщина таких пленок, сформированных только на одной из сторон алюминиевых пластин, достигла 500 мкм [11].

На рис. 1 приведены характерные спектры исследуемых образцов. В видимом диапазоне спектра ($\lambda=0,4-0,8$ мкм) у сформированных пленок АОА на переменном токе (обр. № 4) наблюдается более пологий край полосы поглощения и некоторое его смещение в длинноволновую область λ , а также чуть меньшее значение коэффициента пропускания T . В ИК-области длин волн ($\lambda=2,5-25$ мкм) им присуща более сильно выраженная широкая полосы поглощения с максимумом ($\lambda\sim 2,9$ мкм) и две другие с $\lambda\sim 6,3$ и $7,0$ мкм, обусловленные колебаниями ОН-групп и молекул воды. При $\lambda>10$ мкм мы имеем полное поглощение на колебаниях Al-O связи. Видимое в спектрах обр. 4 и 2 небольшое смещение полос объясняется, можно сказать, более "рыхлой" пленкой, полученной на переменном токе. Спектры пленок АОА, сформированных на постоянном токе (обр. 2) подтверждают отсутствие или незначительное количество встроенных в них анионов электролита в сравнении, с пленками, выращенными в растворах серной или щавелевой кислот.

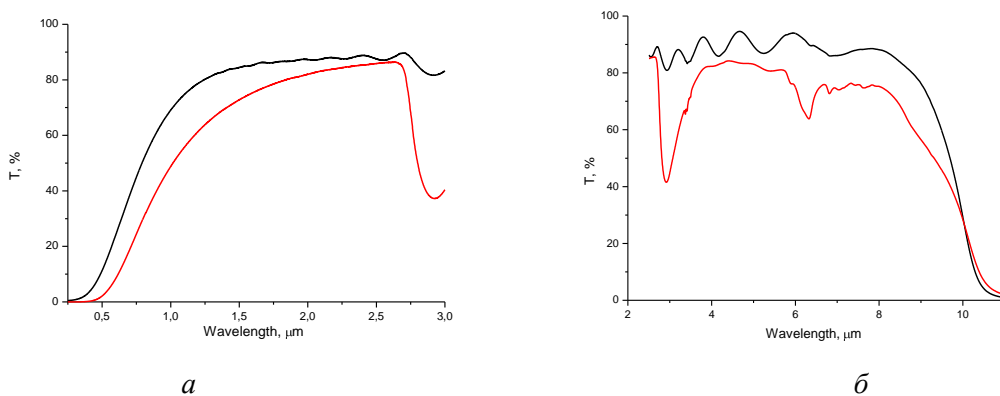


Рис. 1. Спектры пропускания нанопористых анодных пленок Al_2O_3 :
верхние спектры — обр. 2, нижние — обр. 4

На основании анализа электронно-микроскопических снимков исследуемых образцов получены новые сведения по формированию таких пленок АОА. Так, на приведенных снимках обр. 3 и 5 (рис. 2) рассмотрим эти выявленные особенности. На снимках сформированной в потенциостатическом режиме пленки АОА (обр. 3, рис. 2,а) со стороны барьерного слоя хорошо просматриваются ячейки Al_2O_3 , сильно различающиеся по своей величине, а с лицевой стороны четко видны поры разного диаметра. Снимок же поперечного сечения этой пленки демонстрирует пронизывающую ее ветвистую структуру пор. Из снимков обр. 5 (рис. 2,б) сформированной пленки АОА на переменном токе видно, что изображение ячеек со стороны барьерного слоя имеет размытый, сглаженный характер с подобным поведением пор на лицевой ее стороне. На снимке поперечного сечения этой пленки хорошо просматривается ее особенность, заключающаяся в том, что пленка АОА имеет как бы слоистый характер с продолговатыми вдоль всего образца длинными порами. Воспроизводимые электронно-микроскопические снимки получены в нескольких листах и выполнены высококвалифицированными специалистами. Изложенное выше позволяет с полной уверенностью констатировать, что представленный здесь результат воспроизводим и надежен.

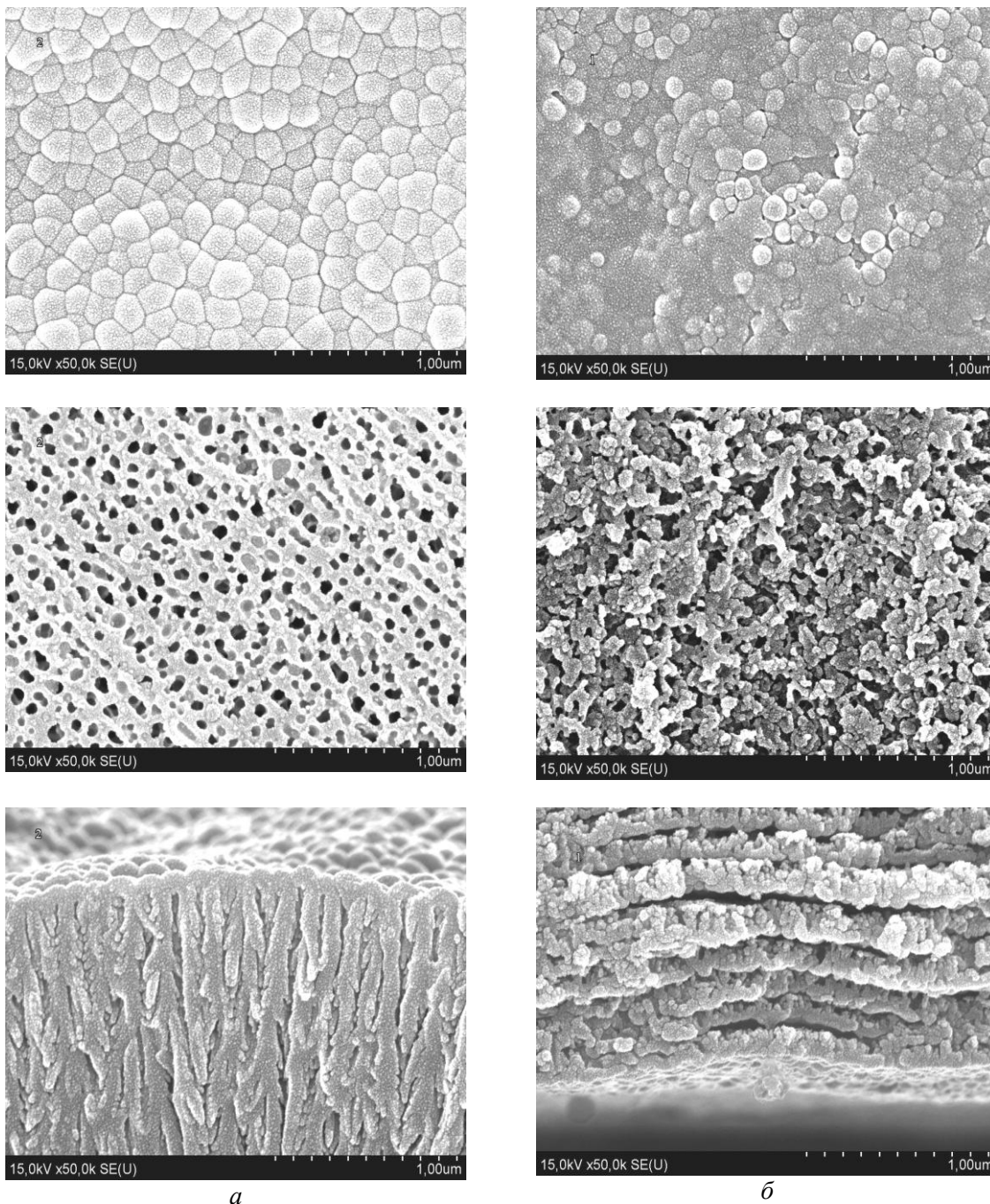


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки нанопористых анодных пленок Al_2O_3 : *a* — обр. 3, *б* — обр. 5; верхние снимки — СЭМ-изображения поверхности пленок АОО со стороны барьерного слоя Al_2O_3 ; средние — СЭМ-изображения поверхности пленок АОО с лицевой стороны Al_2O_3 ; нижние — СЭМ-изображения поперечного сечения пленок АОО

Заключение

Таким образом, в работе получены и исследованы свободные нанопористые пленки АОО, сформированные в растворе хромовой кислоты, с использованием постоянного и переменного тока. В сформированных пленках АОО их максимальная толщина во много раз превышает значения, приведенные в литературе. Изучены оптические характеристики этих пленок в видимой и инфракрасной областях спектра. Получены СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения данных пленок АОО, а их анализ выявил отличающиеся особенности в морфологии и структуре пор.

NEW PARTICULAR FEATURES OF FREE NANOPOROUS ANODIC ALUMINA FILMS FORMED IN THE CHROME ACID SOLUTION

G.V. LITVINOVICH

Abstract

Free nanoporous anodic alumina (AA) films were formed in the chrome acid solution with use of direct and alternating current sources. The maximum thickness of these films is more in comparison with the references data. Their spectral features in the visible and infrared wave ranges ($\lambda=0,2-25 \mu\text{m}$) were received and discussed. New particular features of these AA films in morphology and structure of pores were revealed by means of electronic and microscopic investigations of surface and cross-section images. These results in principal differed from earlier published data.

Литература

1. Лабунюв В.А., Горох Г.Г., Мозалев А.М. и др. // Тез. докл. Международного форума по нанотехнологиям "Rusnanotech '08" Москва, Россия. 3–5 дек. 2008 г. Т. 2. С. 45–47.
2. Углов В.В., Занг Дж., Черенда Н.Н. и др. // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 76–87.
3. Литвинович Г.В. // Докл. БГУИР. 2008. № 2. С. 87–91
4. А.с. СССР. № 1762334, МКИ⁵ Н 01 J 9/02 / Мухуров Н.И. и др. Оpubл. 15.05.1992. 6 с.
5. Хосино С., Мацумото С., Хираи С. // Хемэн гидзюцу. 1989. Т. 40, № 12. С. 121–122.
6. Окубо К., Суяма С., Сакура Я. // Хемэн гидзюцу. 1989. Т. 40, № 4. С. 73–77.
7. Arrowsmith D.J., Moth D.A. // Trans IMF. 1986. Vol. 64. P. 91–93.
8. Вольфсон А.И., Францевич И.Н. Анодные окисные покрытия на легких сплавах / Под общ. ред. Францевича И.Н. Киев, 1977.
9. Голубев А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. М. 1961. С. 109–120.
10. Chi S.Z., Wada K., Inoue S. et.al. // Adv. Materials. 2005. Vol. 17. P. 2115–2119.
11. Игнашев Е.П., Сидоренко Г.А. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1978. Вып. 1, № 116. С. 91–96.