

УДК 539.216:541.13

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СОСТАВ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ ФОРМОВКИ

Д.А. САСИНОВИЧ, В.Б. ВЫСОЦКИЙ, С.К. ЛАЗАРУК

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

Поступила в редакцию 20 мая 2014

Представлены результаты исследования электрохимического анодирования алюминиевой фольги и тонких алюминиевых пленок, осажденных на кремниевые пластины, в 2 % водном растворе серной кислоты при различных напряжениях формовки. Показано, что термообработка при температурах 450 °С и 950 °С увеличивает пористость пленки анодного оксида алюминия и приводит к снижению значения коэффициента увеличения объема. Также установлено, что встраивание компонентов электролита в анодный оксид при анодировании в растворах серной кислоты интенсифицируется с ростом напряжения формовки.

*Ключевые слова:* анодирование, пористый оксид алюминия, трубчатый оксид алюминия, наноструктуры.

### Введение

Анодное окисление алюминия и сплавов на его основе широко используется в различных отраслях промышленности. Самоупорядоченная пористая структура анодного оксида алюминия допускает варьирование геометрических параметров гексагональных ячеек в довольно широком диапазоне, от нескольких нанометров до микрона, что обуславливает широкий спектр применения получаемых наноструктур при изготовлении различных оптоэлектронных устройств, таких как фотонные кристаллы [1], волноводы [2], ориентирующие покрытия для жидкокристаллических дисплеев [3]. Управление геометрическими параметрами структуры пористого анодного оксида алюминия возможно путем изменения условий формирования анодной пленки, таких как состав электролита и его температура, напряжение формовки анодного процесса, а также путем использования дополнительных технологических обработок сформированной пленки.

В настоящей работе рассматривается влияние напряжения формовки (в особенности повышенных значений напряжения формовки), а также термообработки на структуру и состав пористых пленок анодного оксида алюминия.

### Методика эксперимента

В качестве исходного материала для проведения экспериментов использовалась алюминиевая фольга толщиной 50 мкм, а также пленки алюминия толщиной от 0,1 до 1 мкм, полученные магнетронным напылением на окисленные кремниевые пластины. Электрохимическое анодирование алюминия осуществлялось в 2 % водном растворе серной кислоты, охлажденном до температуры 5÷10 °С. Диапазон напряжения формовки составлял от 20 до 150 В. Анодное окисление алюминия при напряжениях формовки более 30 В проводилось в электрохимической ячейке, позволяющей проводить процесс анодирования в менисковой области раствора электролита при погружении пластин в электролит с заданной скоростью [4]. После анодирования пленки были подвергнуты термообработке на воздухе при

температуре 450 °С либо 950 °С в течение 60 мин. Анализ структурных параметров сформированных пленок проводился при помощи электронной микроскопии. Элементный состав пленок исследовали при помощи энергодисперсионного микроанализа (EDX).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены фотографии поперечного сечения пленки пористого анодного оксида алюминия, сформированной на алюминиевой фольге при напряжении формовки 30 В, после анодирования (рис. 1, а) и после отжига при температуре 950 °С (рис. 1, б).

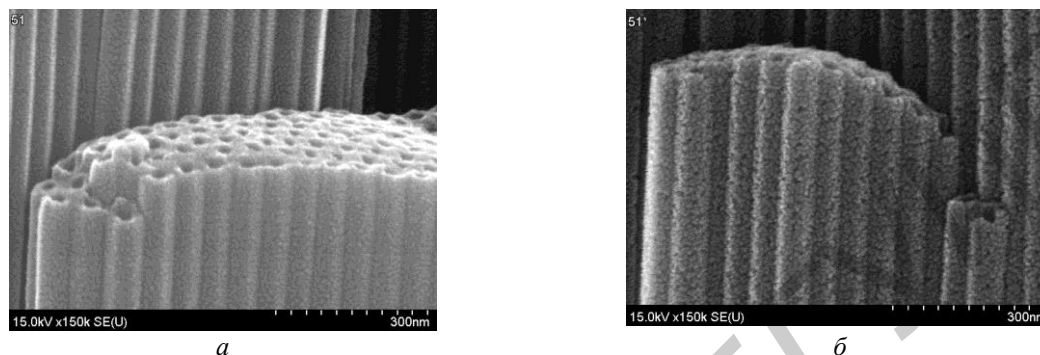


Рис. 1. Фотографии поперечного сечения пленки пористого анодного оксида алюминия, сформированной на алюминиевой фольге при напряжении формовки 30 В, после анодирования (а) и после термообработки при температуре 950 °С (б)

Как видно из фотографий, пористость пленки увеличилась после термообработки за счет образования неупорядоченных нанопор в стенках трубок, образующих пленку. Пленка подверглась кристаллизации с образованием кристаллических зерен размером около 10 нм. EDX-анализ пленок до и после термообработки (рис. 2) указывает на то, что термообработка существенно влияет на элементный состав анодной пленки. Содержание серы и кислорода в пленке после отжига заметно ниже, чем в исходной пленке.

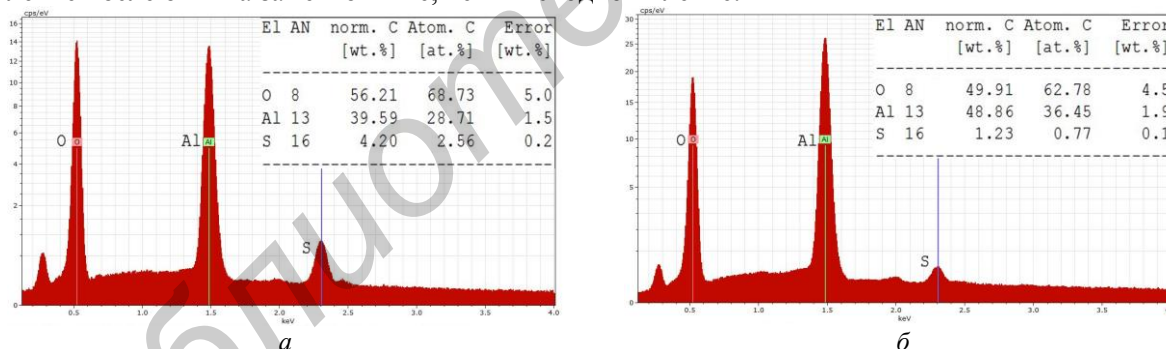


Рис. 2. EDX-спектры пленок пористого анодного оксида алюминия, сформированных при напряжении формовки 30 В, снятые после анодирования (а) и после термообработки при температуре 950 °С (б)

Отметим, что отношение количества атомов алюминия к числу атомов кислорода в отожженной пленке составляет 1 к 1,8, что сравнительно близко к атомному соотношению в оксиде алюминия  $Al_2O_3$  (с небольшим избытком кислорода), в то время как в исходной пленке это соотношение равно 1 к 2,5. Учитывая, что содержание серы в исходной пленке около 2,5 ат. %, а после отжига – менее 1 ат. %, можно сделать вывод, что увеличение пористости связано с выделением из пленки серы и кислорода, встроенных в структуру пленки при анодировании в виде анионов  $SO_4^{2-}$ .

На рис. 3 представлены фотографии поперечного сечения и EDX-спектры пленки пористого анодного оксида алюминия, сформированной на пленке алюминия толщиной 0,2 мкм при напряжении формовки 130 В непосредственно после получения (рис. 3, а), а также после термообработки при 450 °С (рис. 3, б) и при 950 °С (рис. 3, в). Пик максимальной интенсивности на EDX-спектрах соответствует кремнию, составляющему подложку, на которой формировалась исследуемая пленка оксида алюминия. При оценке элементного

состава оксидной пленки кремний не учитывался. К сожалению, наличие тонкого слоя диоксида кремния на кремниевой подложке не позволяет корректно оценивать содержание кислорода в пленке оксида алюминия.

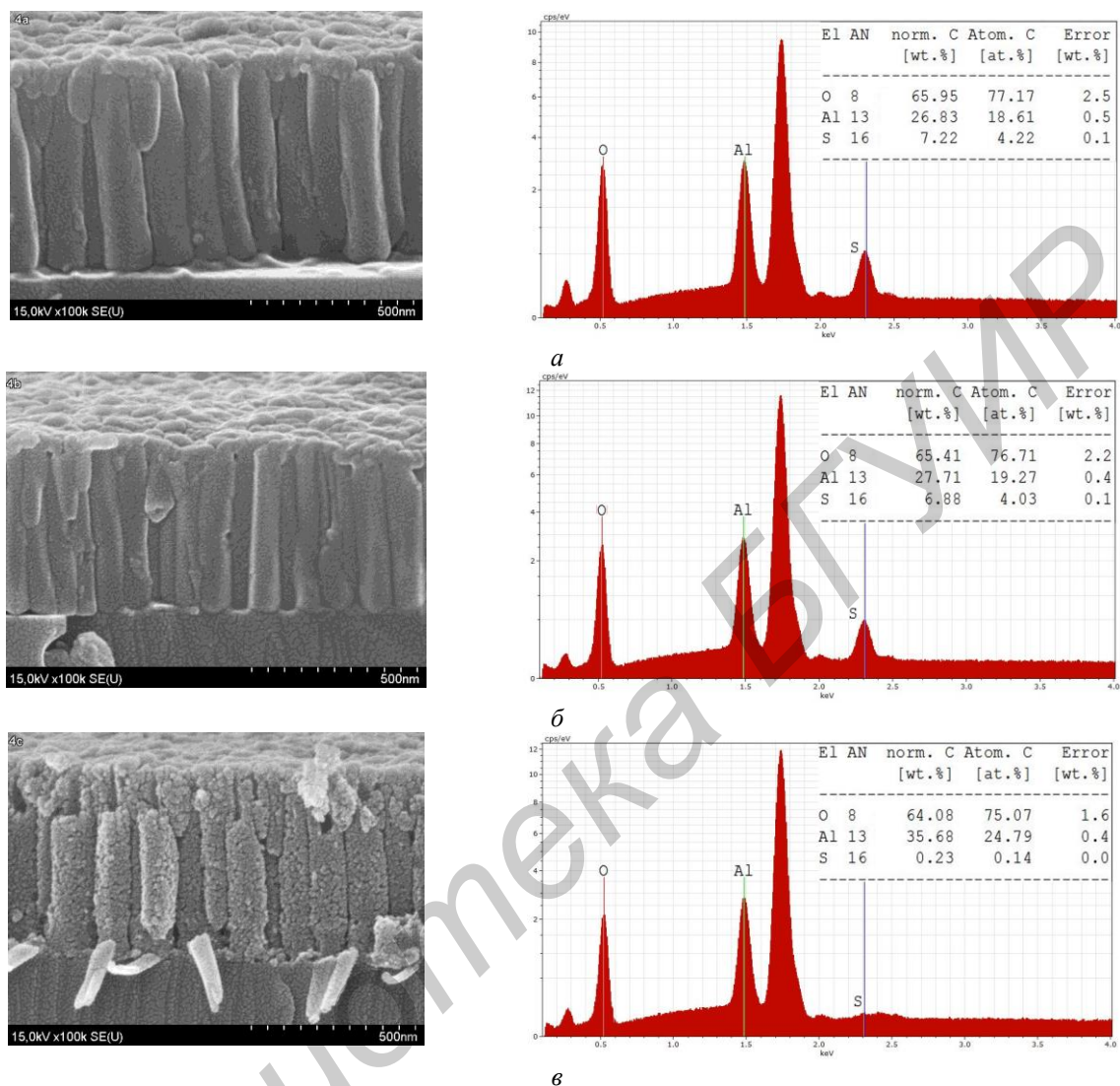


Рис. 3. Фотографии поперечного сечения и EDX-спектры пленки пористого анодного оксида алюминия, сформированной при напряжении формовки 130 В непосредственно после получения (а), после термообработки при температуре 450 °С (б) и 950 °С (в)

Как видно из фотографий, отжиг при температуре 450 °С приводит к незначительному уменьшению толщины пленки, в то время как результатом отжига при 950 °С является также образование нанопор в стенках трубок, образующих пленку. Следует отметить, что значение коэффициента увеличения объема пленки снижается с ростом температуры термообработки довольно равномерно и незначительно, в то время как пористость после термообработки при температуре 950 °С увеличивается гораздо существеннее, чем после отжига при температуре 450 °С (рис. 4). EDX-анализ исходной пористой пленки анодного оксида алюминия и пленок, подвергавшихся термообработке, также указывает на то, что изменение состава пленки после отжига при температуре 450 °С незначительно, в то время как после отжига при температуре 950 °С из пленки практически полностью удаляется сера и заметно снижается доля атомов кислорода. Содержание серы в исходной пленке значительно выше, чем в пленке, сформированной при напряжении 30 В, и равно 4,2 ат.%. Это говорит о том, что анодирование при повышенных напряжениях формовки ведет к более интенсивному встраиванию анионов электролита в оксидную пленку за счет большей напряженности поля в зоне электрохимической реакции. После отжига при температуре 450 °С содержание серы в пленке меняется незначительно, тогда как после термообработки при 950 °С в пленке сохраняется лишь незначительное содержание серы (0,14 ат %).

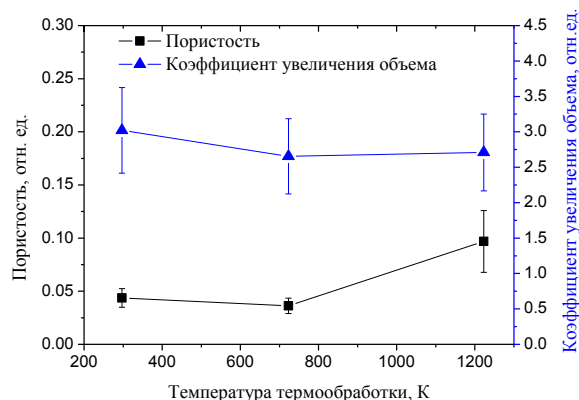


Рис. 4. Графики зависимости коэффициента увеличения объема и пористости анодной оксидной пленки алюминия от температуры отжига

Учитывая разницу содержания серы в анодных пленках непосредственно после анодирования и после термообработки, а также соотношение алюминия и кислорода в данных пленках, можно сделать вывод, что увеличение пористости связано с выделением из пленки серы и кислорода, встроенных в ее структуру при анодировании, вероятно, в виде анионов  $SO_4^{2-}$ , а также, что анодирование при высоких напряжениях формовки ведет к формированию анодных пленок другого состава, и, как следствие, обладающих свойствами, отличными от свойств пленок, сформированных при низких напряжениях формовки.

### Заключение

Проведенные исследования позволили подтвердить факт встраивания компонентов электролита (анионов  $SO_4^{2-}$ ) в анодный оксид алюминия при анодировании в растворах серной кислоты, а также интенсификацию этого процесса с ростом напряжения формовки, что в свою очередь можно связать с ростом коэффициента увеличения толщины формируемых пленок. Также установлено, что отжиг при температуре  $950\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет увеличить пористость пленки анодного оксида алюминия за счет образования нанопор в стенках гексагональных ячеек-трубок, образующих пленку. При этом и после термообработки сохраняется некоторое отклонение соотношения количества атомов алюминия и кислорода от стехиометрического состава оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) с избыточным содержанием кислорода, что может являться одной из причин высокого значения коэффициента увеличения объема исследуемых пленок.

## TERMAL TREATMENT IMPACT ON STRUCTURE AND COMPOSITION OF POROUS ALUMINA FILMS FORMED AT DIFFERENT VALUES OF FORMING VOLTAGE

D.A. SASINOVICH, V.B. VISOTSKIY, S.K. LAZAROUK

### Abstract

A fabrication of porous alumina films by electrochemical anodization of aluminium foils and aluminium films deposited on silicon wafers is presented. Anodization process was held in the 2 % sulphuric acid aqueous solution at different forming voltages. It was shown that thermal treatment at  $450\text{ }^\circ\text{C}$  and  $950\text{ }^\circ\text{C}$  leads to increase of anodic alumina film porosity and decrease of volume expansion factor. It was also defined that embedding of electrolyte components in anodic alumina during anodization in sulphuric acid solutions intensifies with the increase of forming voltage value.

### Список литературы

1. Masuda H., Ohya M., Asoh H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38. No 12A. P. L1403–L1405.
2. Лазарук С.К., Лешок А.А., Лабунев В.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. Вып. 1. С. 149–152.
3. Lazarouk S., Muravski A., Sasinovich D. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. Vol. 46. № 10A. P. 6889–6892.
4. Lazarouk S.K., Sasinovich D.A., Borisenko V.E. et al. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 033527–1–4.