

А. И. Воробьева, канд. техн. наук,
Б. Г. Шулицкий, Е. Л. Прудникова,
 Белорусский государственный университет
 информатики и радиоэлектроники
 E-mail: nil-4-2@bsuir.unibel.by

ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Рассматривается процесс формирования матрицы из анодного оксида алюминия для использования в качестве шаблона при осаждении углеродных нанотрубок. Оксид с высокоупорядоченной структурой имеет размеры пор 10–50 нм, шаг 200–500 нм и аспектное отношение больше 1000.

Введение

Нанопористые матрицы из пленки пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) являются многообещающим кандидатом в качестве стартового материала при создании наноэлектронных приборов [1–4]. Сама заготовка (*template*) представляет собой регулярную матрицу гексагональных ячеек, размер которых можно контролировать, изменяя условия процесса анодирования. Метод дешев, прост в реализации и не наносит ущерба экологии. Кроме того, он не требует использования дорогостоящих оборудования и материалов. Особенно перспективным является использование таких матриц для осаждения массивов углеродных нанотрубок (УНТ) [5–7]. Для формирования названных структур необходимы матрицы с наноразмерными порами и высоким аспектным отношением $n = H_0/d$ (H_0 — толщина оксида, d — диаметр пор). При малом аспектном отношении могут возникнуть проблемы отделения нанотрубок от оксида из-за осаждения углерода на поверхность заготовки.

Кроме малого размера пор и больших значений n для успешного осаждения УНТ желательно получить большие (по сравнению с размерами пор) расстояния между ними, т. е. шаг сетки должен быть почти на порядок больше диаметра пор. В этом случае приемлемыми становятся современные технологические процессы осаждения и разделения углеродных нанотрубок для дальнейших манипуляций отдельными экземплярами. В обычных мезопористых матрицах образуется "губка" из неупорядоченных нанотрубок. Поэтому представляет научный и практический интерес разработка методов формирования пленок регулярного пористого анодного оксида алюминия для осаждения углеродных нанотрубок.

В данной статье рассматривается метод формирования нанопористой матрицы с размером пор 10–50 нм, шагом 200–500 нм и аспектным отношением больше 1000 из пленки самоупорядоченного анодного оксида алюминия для осаждения углеродных нанотрубок.

Методика эксперимента

В качестве подложки использовали алюминиевую фольгу (99,95) толщиной (100 ± 5) мкм размером 30×40 мм. Перед формированием пленки анодного оксида алюминия (ПАОА) заготовки из фольги химически полировали в смеси ортофосфорной и азотной кислот в пропорции 8 : 1. Рабочая температура раствора составляла (80 ± 2) °С, время обработки 1 мин при расположении образца под углом 45°. После обработки образец помещался в дистиллированную воду (40 °С) с последующей промывкой в проточной воде и сушкой при температуре 90–95 °С в термощкафу.

Двухстадийное пористое анодирование Al проводили в трех различных электролитах:

- (I) — 4 %-ный водный раствор ортофосфорной кислоты;
- (II) — 4 %-ный водный раствор щавелевой кислоты;
- (III) — 10 %-ный водный раствор серной кислоты.

Так как диаметр пор в ПАОА увеличивается в ряду H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 [8], при формировании нанопористой матрицы с размером пор порядка 10 нм пористое анодирование проводили в 10 %-ном водном растворе серной кислоты. Подробно двухстадийное анодирование описано в работах [9–11].

На первой стадии формировали пористый оксид толщиной порядка 30–40 мкм в высоковольтном режиме. Затем его химически удаляли в селективном травителе состава: 35 мл/л 85 %-ной H_3PO_4 + 20 г/л CrO_3 при температуре (80 ± 2) °С. После этого на поверхности фольги оставались отпечатки дна ячеек первичного пористого оксида. Ямки на поверхности пленки алюминия, оставшиеся после селективного химического травления пористого оксида, соответствуют положению дна ячеек пористого оксида и имеют полусферическую форму.

При втором пористом анодировании поры зарождались не хаотически, как на первой стадии, а в местах, соответствующих ячейкам первичного оксида, повторяя размер диаметра ячейки. На второй стадии анодирование можно проводить в обычном режиме.

При анодировании фольги использовали стабилизированный аналоговый источник питания ТЕС 5818 с ограничением тока и напряжения. Напряжение анодирования V_a (SCE) устанавливали с постоянной скоростью развертки в диапазоне 0,05–1,0 В/с в зависимости от типа режима анодирования. Время анодирования на второй стадии определялось толщиной пленки анодного оксида алюминия, температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,5$ °С. При этом плотность тока самопроизвольно устанавливалась постоянной после 10–15 мин от начала процесса анодирования.

В ходе электрохимических процессов проводили синхронную запись изменения параметров анодирования во времени — хроновольтамперометрических (ХВА) диаграмм.

Микроструктуру пористых анодных оксидных пленок (ПАОА) изучали с помощью электронного микроскопа JEM-T6, сканирующих электронных микроскопов JSM-840 и JSM-35 и зондового микроскопа фирмы NT-MDT (Россия) SOLVER P47. Для

проведения комплексных исследований проводили анализ микрорельефа лицевой и обратной поверхности ПАОА и сколов образцов на различных стадиях технологического процесса.

Результаты и обсуждение

Для получения оксида с необходимыми параметрами был разработан специальный режим анодирования. В зарубежной литературе для обозначения этого режима используется аббревиатура *HA* (*high field anodization*) — анодирование при высокой напряженности электрического поля. Такое же обозначение используется для идентификации другого широко используемого в промышленности метода *HA* (*hard anodization*) — анодирование в жестком режиме. В первом случае прикладывается высокое напряжение (потенциостатический режим), поэтому этот режим можно назвать *высоковольтным* [12, 13]. Во втором случае используются большие плотности тока — гальваностатический режим. В обоих случаях создаются жесткие условия анодирования, которые значительно отличаются от обычного режима анодирования *MA* (*mild anodization*) — анодирование в умеренном режиме. Так как публикаций на эту тему в отечественных изданиях не обнаружено, будем использовать обозначение *HV* (*high voltage anodization*) — "HV-режим", чтобы отличить этот режим от *HA* (*hard anodization*) режима.

Отличительной особенностью "HA-режима" является высокая скорость анодирования. Начиная с 60-х годов, его широко использовали в промышленных целях для получения механически прочных, толстых (> 100 мкм) и низкопористых пленок оксида алюминия. Однако в микро- и нанoeлектронике этот режим не использовался, так как ПАОА, полученные в этом режиме, имеют неупорядоченную, нерегулярную структуру. И только в последнее время появились работы, в которых описываются возможности использования преимуществ этого режима в целях получения упорядоченных пористых матриц, которые можно использовать в новых техноло-



Рис. 1. Зависимость плотности тока от напряжения и температуры при анодировании Al фольги в сернокислом электролите: 1 — при температуре электролита 0 °С; 2 — при температуре электролита 6 °С в "HV-режиме". На вставке показаны те же зависимости для "МА-режима"

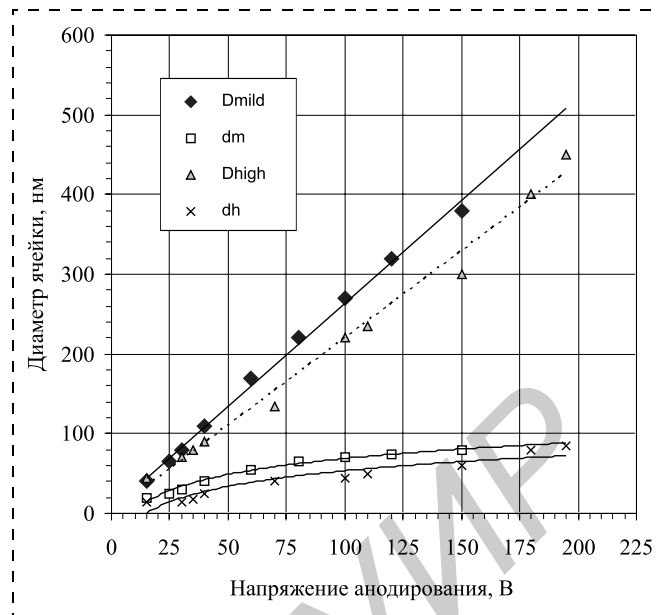


Рис. 2. Зависимость диаметра ячейки (D) и диаметра пор (d) от напряжения анодирования в "МА (D_{mild} , d_m)" и "HV (D_{high} , d_h)"-режимах

гических процессах. К таким процессам и относится "HV-режим" анодирования.

На рис. 1 представлены зависимости плотности тока от напряжения и температуры при анодировании Al фольги в сернокислом электролите (I): 1 — при температуре электролита 0 °С, 2 — при температуре электролита 6 °С в "HV-режиме". На вставке показаны те же зависимости для "МА-режима". Аналогичные зависимости, полученные для двух других электролитов, имеют идентичный характер. Из приведенных зависимостей видно, что диапазон напряжений можно расширить более, чем в 2 раза, а плотности тока увеличить на порядок. Причем, чем меньше температура электролита, тем большую плотность тока можно получить. Из этих зависимостей также следует, что до выхода на высоковольтный режим сначала на поверхности подложки необходимо сформировать оксид в обычном режиме в течение 5–10 мин, пока плотность тока не станет постоянной. Затем с очень низкой скоростью порядка 0,05 В/с напряжение разворачивается до нужного значения, при этом плотность тока принимает новое постоянное значение.

Установлено, что в "HV-режиме" размер ячейки является линейной функцией напряжения анодирования (V_a) и, кроме того, зависит от типа электролита или постоянного анодирования, как и в случае "МА-режима". Диаметр поры определяется в основном типом электролита и почти не зависит от напряжения анодирования. Сравнительные экспериментальные результаты приведены на рис. 2.

Основные параметры пористой матрицы (диаметр ячейки D и диаметр пор d) и их соотношения для различных условий анодирования приведены в табл. 1.

В табл. 1 жирным шрифтом выделены параметры "HV-режима" анодирования, позволяющего полу-

Основные параметры пористой матрицы и их соотношения для различных условий анодирования

Электролит	V_a , В	T , °С	D , нм	d , нм	p^* , %	D/d	D/V_a
4 % H_3PO_4	60	19	170—180	55—60	10	2,8	2,8
	80	19	220—240	60—70	10	2,8	2,8
	100	19	240—280	70—75	8,5	3,2	2,8
	150	18	350—380	80—90	4,5	4,3	2,3
	180	4,0	400—420	80—90	3,7	4,8	2,3
4 % $H_2C_2O_4$	30	19	80—100	30—40	12	2,8	2,8
	40	19	100—120	30—40	10	2,8	2,8
	100	4,0	220—230	40—50	3,4	4,6	2,3
10 % H_2SO_4	12	19	30—40	15—20	14	2,7	2,9
	14	10	40—50	10—15	12	2,7	2,9
	15	19	40—50	15—20	12	2,7	2,9
	25	18	65—70	20—25	7,0	2,9	2,8
	30	1,0	60—70	15—20	6,0	3,8	2,2
	34	0	75—80	15—20	4,3	4,6	2,3

* Пористость p определяли по методике, описанной в [12].

чить нанопористый оксид алюминия с большими значениями отношения D/d .

Из рис. 2 и табл. 1 видно, что наклон зависимости D от V_a (и значения отношения D/V_a) в "HV-режиме" уменьшаются, а значения D/d увеличиваются примерно в 1,5 раза. Этот результат позволяет определить возможные пути получения нанопористого оксида алюминия с большими значениями отношения D/d .

Как ранее было показано [14], основные структурно-морфологические параметры (геометрические размеры) пористого оксида пропорциональны только одному саморегулирующемуся параметру — толщине барьерного слоя на дне пор в устойчивом состоянии, т. е. толщине барьерного слоя полностью формованного оксида. Толщина барьерного слоя в пористой пленке является функцией приложенного напряжения и в процессе анодирования остается практически неизменной и пропорциональной постоянной анодирования в данном электролите. Размер ячейки D также является линейной функцией напряжения формовки и, кроме того, зависит от типа электролита и постоянной анодирования. Диаметр поры d определяется типом электролита и незначительно зависит от его температуры. Поэтому в "HV-режиме" диаметр пор несколько ниже, чем в "MA-режиме" при тех же напряжениях. Толщина оксида H_o определяется, как известно, временем анодирования и плотностью тока.

Таким образом, для того чтобы получить пористую матрицу с малым размером пор и большим диаметром ячейки (большим шагом пористой матрицы), анодирование необходимо проводить при низких температурах и при большом напряжении анодирования (см. табл. 1). А для получения самоупорядоченного оксида с большим аспектовым отношением (H_o/d) требуется либо большое время анодирования в "MA-режиме", либо большие напряжения в "HV-режиме".

Диаметр ячейки D пористого оксида оценивался по фотографиям поверхности и определялся расчетным путем по формуле:

$$D = (d + 2V_a k_a),$$

Таблица 2

Параметры процесса анодирования в "MA-режиме"

Электролит	Постоянная анодирования, нм/В	Оптимальное напряжение анодирования, В	Максимальное напряжение анодирования, В
4 % H_3PO_4	0,95—1,0	90 ± 5	160 ± 5
4 % $H_2C_2O_4$	0,95—1,0	40 ± 5	55 ± 5
10 % H_2SO_4	0,85—0,90	15 ± 2	20 ± 2

где d — диаметр поры; V_a — напряжение анодирования; k_a — постоянная анодирования.

Постоянную анодирования k_a (табл. 2) определяли по толщине стенки ячейки, которая в процессе анодирования электрохимически не растворяется, в отличие от дна ячейки. Для исследуемых электролитов она равна ($0,9 \pm 0,05$) нм/В при оптимальных напряжениях анодирования и температуре электролита 18 °С ("MA-режим") [15]. Диаметр пор d также определяли по микрофотографиям поверхности тестовых образцов. Экспериментальные и расчетные значения геометрических параметров пористой матрицы приведены в табл. 1 для образцов, полученных с трех циклов измерений.

Из приведенных данных видно, что для получения матрицы с большим шагом и малыми размерами пор необходимо не только выбрать подходящий электролит, но проводить процесс при высоких напряжениях. Однако известно, что для каждого электролита имеется максимально возможное значение напряжения анодирования (табл. 2), выше которого происходит пробой оксида или выгорание пленки под контактом [16]. Кроме того, с повышением напряжения при прочих равных условиях повышается и плотность тока анодирования, и температура электролита. Например, при повышении напряжения всего на несколько вольт относительно максимального значения для данного электролита плотность тока увеличивается в 5 и более раз, как показано на рис. 3. Логично предположить, что необходимо по-

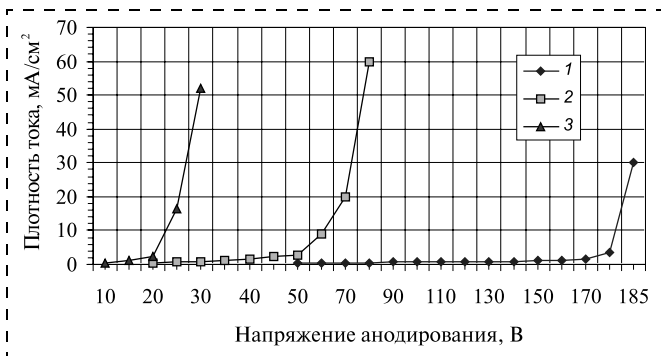


Рис. 3. Зависимость плотности тока от напряжения при анодировании Al фольги в фосфорнокислом (1), щавелевокислом (2) и сернокислом (3) электролитах (при прочих равных условиях и температуре электролита 6 °С)

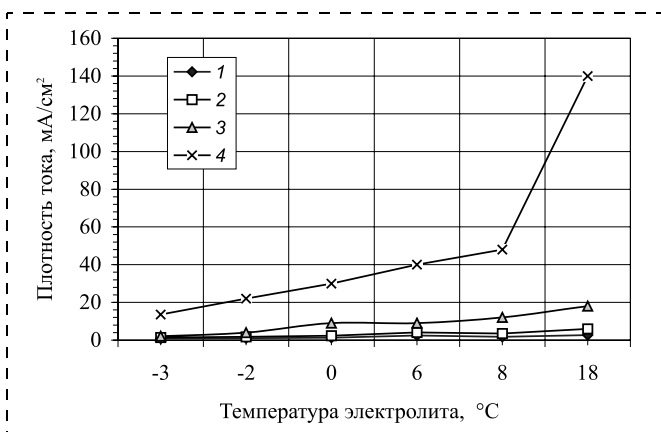


Рис. 4. Зависимость плотности тока анодирования от температуры электролита при анодировании Al фольги в сернокислом электролите: при напряжении анодирования: 1 — 20 В; 2 — 22 В; 3 — 24 В; 4 — 26 В

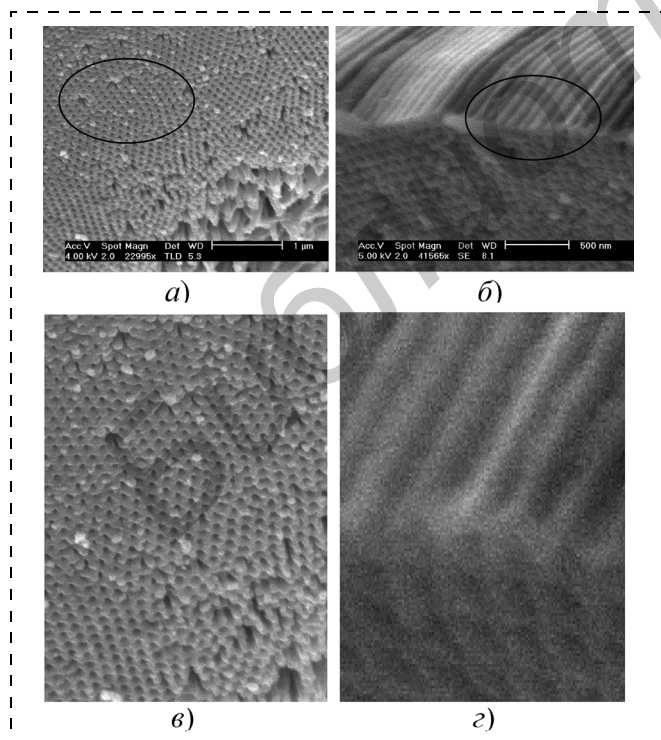
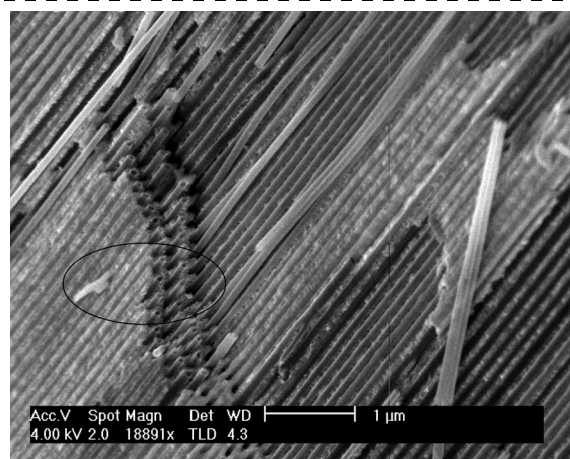
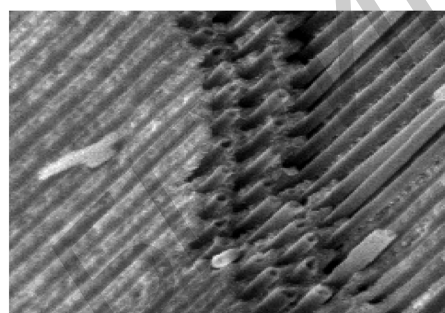


Рис. 5. Фотографии поверхности (а) и поперечного сечения (б) ПАОА, сформированной в "HV-режиме" во II электролите; в) и г) — увеличенное изображение участков, обозначенных овалом



а)



б)

Рис. 6. Фотографии скола (а) ПАОА со встроенными углеродными нанотрубками; б) — увеличенное изображение участка, обозначенного овалом

низить температуру проведения процесса. Поэтому были проведены исследования процессов анодирования при повышенных напряжениях и низких температурах. На рис. 4 показаны зависимости плотности тока анодирования от температуры электролита при анодировании Al фольги в сернокислом электролите. На рисунке видно, что при переходе к высоковольтному режиму ($V_a \geq 26$ В) температурная зависимость становится явно выраженной, поэтому даже незначительное изменение напряжения вызывает почти бесконтрольное увеличение плотности тока. В этом состоит особенность "HV-режима" анодирования. Выход на этот режим требует изменения скорости развертки напряжения при приближении к напряжению пробоя, характерного для "MA-режима", до минимальной.

На рис. 5 показаны фотографии поверхности и поперечного сечения ПАОА, сформированной в "HV-режиме" во II электролите, имеющей аспектовое отношение 1500 и диаметр пор ~30 нм ($H_o = 45$ мкм). На рис. 6 показаны фотографии скола ПАОА со встроенными в него углеродными нанотрубками. Следует отметить, что время формирования оксида в "HV-режиме" в три и более раз меньше, чем в обычном "MA-режиме". На фотографиях видно, что в матрице, полученной в разработанном режиме, образуется массив упорядоченных углеродных нанотрубок.

Заключение

Разработан метод формирования нанопористых матриц из упорядоченного оксида алюминия, пригодных для получения массивов углеродных нанотрубок и других композиционных наноматериалов [14, 17]. Отличительной особенностью "HV-режима" является то, что несмотря на высокую скорость анодирования оксид получается упорядоченным. Сущность данного метода заключается в том, что первая стадия двухслойного анодирования проводится в высоковольтном режиме, причем сначала формируется обычный оксид небольшой толщины, который служит буферным слоем при дальнейшем выходе на "HV-режим". Вторую стадию анодирования можно проводить в любом режиме, позволяющем получить упорядоченный оксид. С технологической точки зрения "HV-режим" является предпочтительным, так как позволяет получить высококачественный упорядоченный оксид значительно быстрее.

Комбинируя "HV- и МА-режимы", можно изготовить образцы матриц из пористого оксида алюминия со следующим диапазоном основных регулируемых параметров:

- диаметр пор (d) — от 10 до 50 нм (регулируется типом электролита и температурой режима анодирования);
- аспектное отношение (n) — от 1 до 1500 ("HV-режим"), регулируется толщиной оксида алюминия и отношением высоты пор к диаметру пор;
- диаметр ячейки (D — шаг пористой матрицы) — от 200 до 500 нм ("HV-режим"), регулируется напряжением анодирования;
- пористость, p — 10–40 % ("МА-режим") и 3,0–4,5 ("HV-режим").

На основе пористого оксида алюминия, сформированного в разработанном режиме, получены массивы упорядоченных углеродных нанотрубок методом осаждения из газовой фазы.

Список литературы

1. **Davydov D. N., Sattari P. A., Almawlawi D.** et. al. Field emitters based on porous aluminum oxide templates // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. P. 3983–3987.
2. **Martin C. R.** Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach // *Science*. 1994. V. 266. P. 1961–1966.

3. **Simonds J. L.** Magneto-electronics today and tomorrow // *Phys. Today*. 1995. V. 48. P. 26.

4. **Pas B., McGinnis S. P.** Novel template-based semiconductor nanostructures and their applications // *Appl. Phys. A*. 2000. V. 71. P. 681–688.

5. **Yin. A., Li. J.** et al. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79 (7). P. 1039.

6. **Kashi M. A., Ramazani A.** The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. P. 2396–2399.

7. **Slaughter J. M., Chen E. Y.** et. al. Magnetic Tunnel Junction Materials for Electronic Applications // <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0006/Slaughter/0006.html>. P. 1–12.

8. **Одынец Л. Л., Орлов В. М.** Анодные оксидные пленки. Л.: Наука. 1990. 200 с.

9. **Masuda H., Fukuda K.** Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina // *Science*. 1995. № 268 (9). P. 1466–1468.

10. **Vorobyova A., Outkina E.** Study of pillar microstructure formation with anodic oxides // *Thin Solid Films*. 1998. V. 324. P. 1–10.

11. **Sokol V., Vorobyova A., Outkina E.** SEM investigation of pillared microstructures formed by electrochemical anodization // *Applied Physics A*. 1998. V. 67. P. 487–492.

12. **Woo Lee, Ran L. I., Ulrich Gösele** et. al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // <http://www.nature.com/naturematerials> / *Advance Online Publication*. P. 1–7.

13. **Сокол В. А., Воробьева А. И., Уткина Е. А.** Формирование нанопористой матрицы анодного оксида алюминия // *Доклады БГУИР*. 2006. № 5. С. 62.

14. **Воробьева А. И., Уткина Е. А.** Получение тонких пористых оксидов алюминия с регулярной упорядоченной структурой // *Микроэлектроника*. 2005. Т. 34. № 2. С. 125–134.

15. **Анодные окисные покрытия на легких сплавах** / Под общ. ред. И. Н. Францевича. Киев: Наукова думка. 1977. 258 с.

16. **Воробьева А. И.** Кинетические особенности формирования столбиковых микроструктур методом анодного оксидирования // *Микроэлектроника*. 2001. Т. 30. № 6. С. 445–548.

17. **Воробьева А. И., Драпеза А. И., Судник Ю. М.** и др. Композитные материалы на основе нанопористого оксида алюминия для чувствительных элементов биочипов // *Тез. докл. республ. научной конф. "Медэлектроника 2006"*. Минск, 12–13 декабря 2006.