



УДК 539.2.21
ББК 30.6

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ

А.Ю. Степанова, И.В. Запорожкова, А.Н. Белов

В работе рассмотрены механизмы зарождения и роста упорядоченного массива нанопор на поверхности алюминия при анодировании. Модернизирована технология получения пористого оксида алюминия и определены оптимальные условия проведения электрохимического осаждения, приводящие к получению поверхности плотноупакованных хорошо организованных пор анодного оксида. Выполненные исследования топологии поверхности позволили визуализировать полученную структуру и определить характерные размеры пор.

Ключевые слова: нанопоры, анодирование, барьерная оксидная пленка, критическая плотность тока.

Введение

Одним из перспективных направлений современной технологии является создание упорядоченных массивов нанокристаллов различных материалов в нанопористых матрицах, поскольку подобные структуры наиболее эффективно могут быть использованы для целей интегральной микро- и наноэлектроники. Подходящей матрицей для их формирования является пористый анодный оксид алюминия. В настоящее время ведутся исследования как в области разработки технологий формирования и исследования свойств массивов нанокристаллов, встроенных в пористые матрицы, так и создания подходов к формированию на их основе электронных устройств.

Пористый оксид алюминия из-за присутствия в нем регулярно расположенных пор наноразмерного диаметра находит широкое применение в различных современных технологиях: создание микросистем и сенсоров окружающей среды, фильтрующих элементов для микро- и нанометровой фильтрации и разделения смесей, матриц для синтеза наночастиц, наноэлектрон-

ных приборов. Наноразмерные нити в порах оксида алюминия используют для создания на их основе новых магнитных материалов. Мембраны на основе пористого оксида алюминия могут использоваться для бактериального анализа методом флуоресцентной оптической микроскопии, для изготовления сенсоров и накопителей информации. Пористые анодные оксидные пленки могут быть сформированы на подложках различных материалов и выращены до значительной толщины в десятки, и даже сотни микрометров.

1. Механизм образования пористого оксида алюминия

Схематически пористый оксид можно представить в виде плотноупакованных ячеек, каждая из которых содержит в центре пору (рис. 1). Механизм образования пористой структуры оксида таков, что пора всегда отделена от алюминиевой подложки барьерной оксидной пленкой.

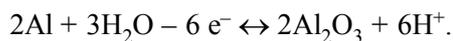
Образование пор связано с одновременным протеканием процесса образования и растворения оксида. Формирование пористого оксида происходит в водных растворах серной, щавелевой и ортофосфорной кислот электрохимическим методом. Механизм образования представлен на рисунке 2.

Линейное увеличение напряжения на начальной стадии процесса (участок 1 на кривой)

связано с формированием непористого (барьерного слоя) оксида. Затем в оксиде зарождаются поры, при этом толщина барьерного слоя незначительно снижается, что выражается появлением убывающего участка 2 на кривой. В дальнейшем толщина барьерного оксида стабилизируется (участок 3). Таким образом, рост пористого оксида можно представить как последовательное продвижение границы раздела «оксид – металл» вглубь подложки.

На данный момент существуют две концепции формирования анодной пористой структуры оксида алюминия: физико-геометрическая концепция и концепция критической плотности тока, являющаяся продолжением физико-геометрической.

Физико-геометрическая модель предполагает, что основой образования как пористого, так и беспористого оксида является реакция взаимодействия алюминия с чистой водой, протекающая в сильных полях, а образование пор связано с одновременным протеканием процесса образования и растворения оксида:



Основные положения физико-геометрической концепции состоят в следующем:

1. Пористая анодная оксидная пленка представляет собой плотноупакованные оксидные ячейки, имеющие форму гексагональных призм, соединенных между собой по боковым граням. Размер ячеек пропорционален напряжению анодирования.

2. Ячейки оксида направлены нормально к поверхности металла и параллельны друг другу. В центре каждой ячейки имеется одна цилиндрическая пора, диаметр которой определяется природой электролита и составом анодируемого сплава.

3. Основанием ячеек служит плотный барьерный слой, примыкающий к металлу и имеющий аналогичную ячеистую структуру. Толщина барьерного слоя пропорциональна анодному напряжению.

4. Образование ячеек начинается с формирования барьерного слоя, который переходит со временем в пористый, а под его ячейками продолжается рост барьерного слоя.

5. С течением времени поры удлиняются из-за подтравливания электролитом дна пор. Рост анодной оксидной пленки происходит на границе «металл – пленка», на которой поверхность каждой ячейки представляет вогнутую полусферу.

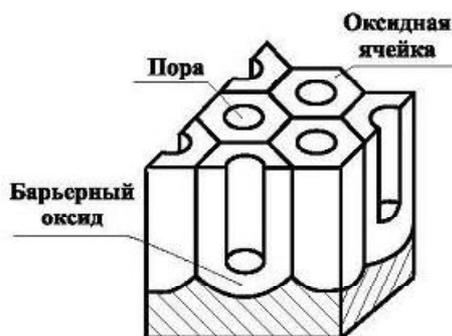


Рис. 1. Схематическое изображение пористого оксида алюминия

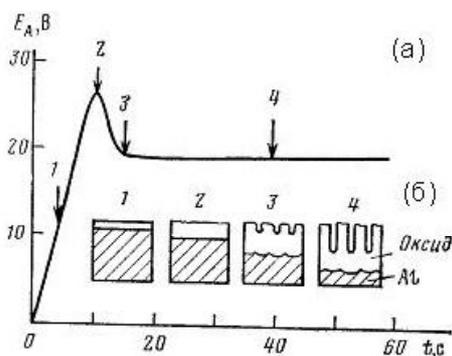


Рис. 2. Механизм образования пористого оксида алюминия: E_A – напряжение, t – время

Согласно концепции критической плотности тока, при формировании анодных оксидных пленок на алюминии роль катионов на границе «оксид – электролит» зависит от конкретных условий анодирования, главным образом от плотности тока. Критическая плотность тока определяет значение плотности j_a , при котором и выше которого формируются плотные пленки, а ниже – пористые. Критическая плотность тока зависит от природы электролита, его pH, температуры и концентрации. При $j_a < j_{кр}$ создаются условия для эжекции катионов алюминия в раствор электролита. Таким образом, при критической плотности тока материал анодной оксидной пленки образуется только на границе «металл – пленка» за счет переноса анионов. Следовательно, пленка, образованная на границе «металл – оксид», будет испытывать воздействие агрессивных частиц электролита, стимулированное электрическим полем и приводящее к ее растворению, которое начнется на активных центрах поверхности анодной оксидной пленки (рис. 3).

Таким образом, образование пор вызвано стимулированным электрическим полем растворением пленки у оснований пор, которому может способствовать также локальный нагрев пленки за счет эффекта Джоуля. Под действием сильного поля происходит ослабление связей Al-O, что приводит к растворению анодной оксидной пленки. На стадии стационарного роста пор устанавливается динамическое равновесие между ростом пленки на границе «металл – пленка» и электро-стимулированным растворением у оснований пор. Присутствие пространственного заряда катионов Al^{3+} в пленке вокруг поры из-за их большей подвижности по сравнению с ионами OH^- или O^{2-} препятствует чрезмерному

радиальному расширению поры и способствует тому, что ближайшая к ней пора образуется лишь на некотором расстоянии. Следующая пора в окрестности должна также возникнуть на подходящем расстоянии от предшественниц и так далее до достижения приблизительно плотноупакованного гексагонального распределения.

2. Технология получения нанопористого оксида алюминия электрохимическим способом

На установке «Нано-ЭХ-09» (электрохимический реактор производства Московского института электронной техники) был проведен ряд экспериментов по получению пористого анодного алюминиевого слоя и определены оптимальные параметры процесса, приводящего к возникновению регулярной нанопористой структуры.

Предварительно был проведен отжиг алюминиевой пластины в муфельной печи при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, что способствовало снятию остаточного напряжения в структуре алюминия. Далее было проведено двухступенчатое анодирование:

1. Первое анодирование – в гальваностатическом режиме: плотность тока 25 mA/cm^2 в $0,5\text{ н.}$ растворе $(\text{COOH})_2$ при комнатной температуре в течение 40 минут. После анодирования для снятия верхнего барьерного слоя пластину кипятили в течение 5 минут в водном растворе CrO_3 и H_3PO_4 .

2. Второе анодирование – в вольтстатическом режиме: напряжение 40 В , температура $2\text{ }^\circ\text{C}$, в течение 2 часов с последующей обработкой кипячением в течение 5 минут в водном растворе CrO_3 и H_3PO_4 для снятия верхнего слоя и открытия пор.

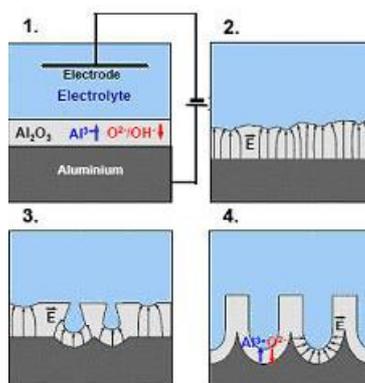


Рис. 3. Концепция формирования анодной пористой структуры оксида алюминия: концепция критической плотности тока

В итоге получили поверхность плотноупакованных хорошо организованных пор анодного оксида алюминия. Топология поверхности была исследована с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «SolverPro» производства фирмы «NT-MDT» (г. Зеленоград)

(рис. 4). Анализ результатов обнаружил наличие параллельных рядов пор, диаметр которых составляет 26 нм. В зависимости от концентрации растворов можно получить слой с различной величиной и геометрией пор (рис. 5).

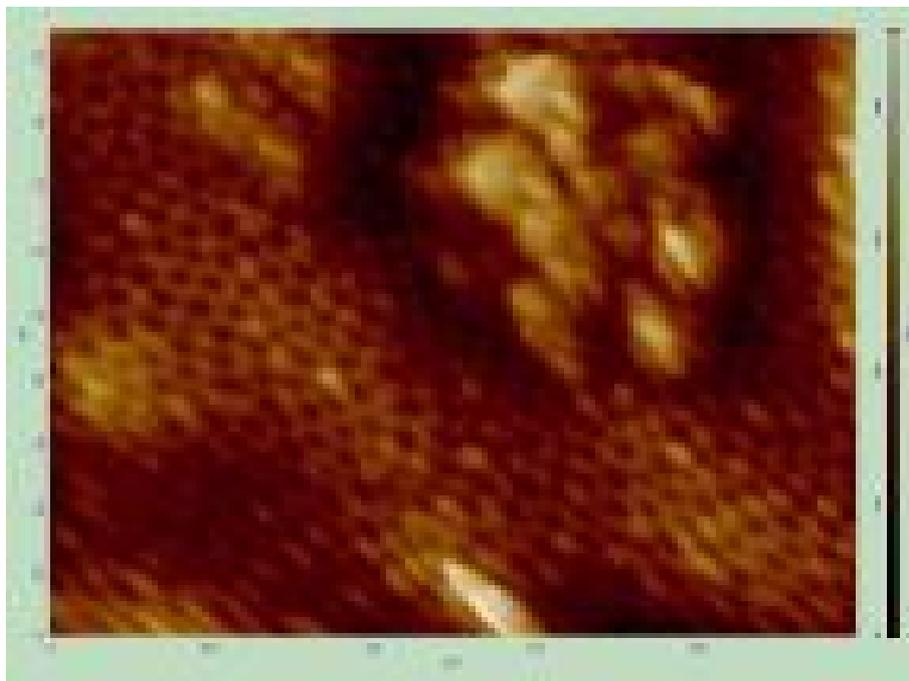


Рис. 4. АСМ-изображение пористой поверхности анодного оксида алюминия

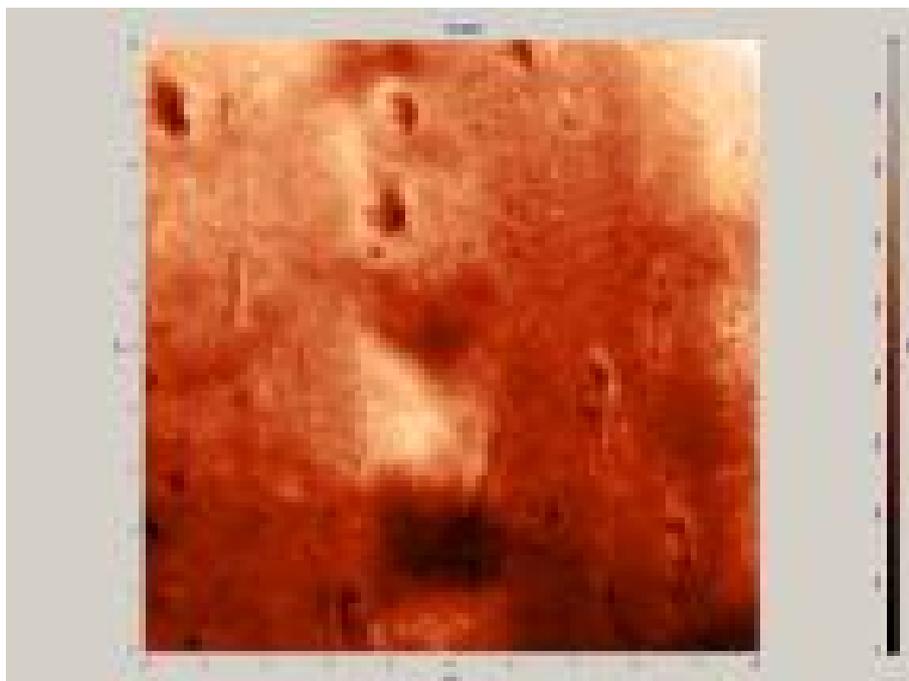


Рис. 5. АСМ-изображение пористой поверхности анодного окисления алюминия при анодировании в 0,3 н. растворе $(\text{COOH})_2$

Таким образом, выполненные исследования позволили определить оптимальные параметры проведения процесса анодирования алюминиевой пластины, приводящего к образованию регулярной пористой структуры, и определить размеры этих пор.

Заключение

Изучен механизм образования нанопор на упорядоченной поверхности оксида алюминия, связанного с одновременным протеканием процесса образования и растворения оксида и происходящего в водных растворах серной, щавелевой и ортофосфорной кислот электрохимическим методом. Модернизирована технология получения нанопористого оксида алюминия и определены оптимальные условия проведения электрохимического осаждения, приводящие к получению поверхности

плотнупакованных хорошо организованных пор анодного оксида. Выполненные исследования топологии поверхности позволили визуализировать полученную структуру и определить характерные размеры пор, диаметр которых составил 26 нм, что дает возможность идентифицировать их как нанообразования на поверхности оксида алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов, С. А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники / С. А. Гаврилов, А. Н. Белов. – М. : Высш. образование, 2008. – 257 с.
2. Jinsub, Choi. Fabrication of Monodomain Porous Alumina using Nanoimprint Lithography and its Applications : Doctoral dissertation / Jinsub Choi ; Martin Luther University. – Halle-Wittenberg, Germany, 2004.

NANOPOROUS MATERIALS BASED ON ALUMINUM OXIDE: THE MECHANISM OF FORMATION AND TECHNOLOGY OF RECEPTION

A.Yu. Stepanova, I.V. Zaporotskova, A.N. Belov

In this work we have investigated the mechanisms growth of an ordered array of nanoporous on the aluminum surface during anodization. Technology of nanoporous aluminum oxidation has been modernized and the optimal conditions of electrochemical deposition which leading to the production of close-packed surface of well-organized pores of anodic oxide has been found. The analysing structure has been visualized and the characteristic pore sizes has been determined.

Key words: *nanopours, anodization, barrier oxide film, critical current density.*