

УДК 539.232; 542.06; 546-1

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК Al_2O_3 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ

М.В. Жуков, В.В. Левичев

Методом сканирующей зондовой микроскопии исследованы поверхности оксидных пленок алюминия. Изучены электрические параметры процесса анодирования различных образцов алюминия для получения структурированного оксида. Произведено исследование топографии поверхностной структуры оксидных пленок на сканирующем зондовом микроскопе NTegra Aura.

Ключевые слова: оксид алюминия, массив структурированных пор, тонкие пленки, наноразмерные поры, анодирование алюминия.

Введение

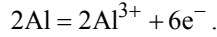
В последнее время в области нанотехнологий и прикладной химии особый интерес представляют работы, направленные на создание наноразмерных массивов пористых структур на поверхности образцов алюминия для дальнейшего применения полученных образований в практических целях [1]. Полученный структурированный оксид, как правило, исследуется методами электронной (СЭМ) [2] и сканирующей зондовой (СЗМ) [3] микроскопии.

Известно, что структура слоя оксида алюминия представляет собой набор гексагональных ячеек (рис. 1) с размерами 50–500 нм. Оксидная пленка обладает защитными свойствами, такими, как высокая коррозионная стойкость, прочность и твердость [4]. На геометрические параметры ячеек при этом наибольшее влияние оказывают состав электролита, электрические режимы формирования, температура, время и шероховатость поверхности образца.

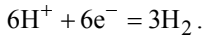
В процессе анодирования образуется два вида оксидных пленок. Первая пленка, находящаяся непосредственно на алюминии, носит название барьерной. Она возникает практически моментально на чистом алюминии при комнатной температуре и имеет аморфную структуру. Такая пленка растет в нейтральных растворах, в которых оксид алюминия трудно растворим (борная кислота, борат аммония и тетраборат аммония в этиленгликоле). Вторая пленка, образующаяся поверх барьерной, называется пористой и представляет как раз оксидный слой гексагональных ячеек (рис. 1). Она растет в кислых элек-

тролитах, в которых оксид может не только осаждаться, но и растворяться (разбавленная серная, фосфорная, хромовая, щавелевая кислоты и смеси неорганических и органических кислот) [5].

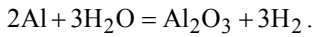
В электролитической ячейке алюминий служит анодом, а катодом может служить пластина из свинца, нержавеющей стали, никеля или алюминия. При замыкании цепи на электроде, подключенном к отрицательному полюсу источника (катоде), происходит реакция электрохимического восстановления, т.е. присоединение электронов к атомам и молекулам материала катода:



Взаимодействие электронов с ионами водорода приводит к образованию нейтральных молекул водорода. На аноде происходит реакция окисления за счет отдачи электронов в электролит [5]:



Суммарную реакцию при этом можно записать как [6]



Во многих работах для образования оксида алюминия применяют значительную длительность анодирования поверхности (до 4 часов) [7].

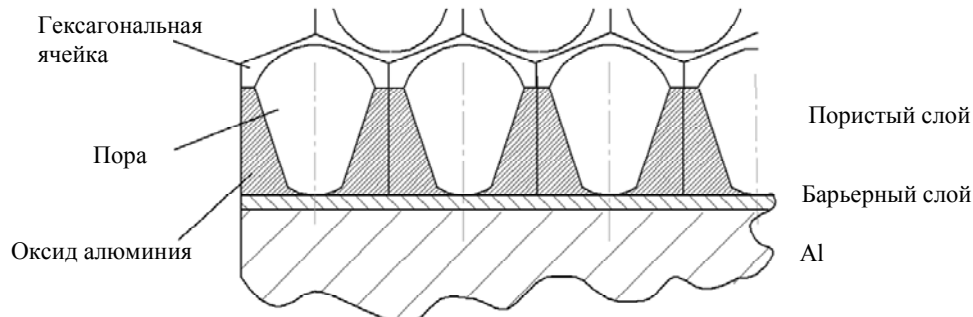


Рис. 1. Структура оксида алюминия

Цель настоящей работы – исследование возможности применения электрохимического анодирования для получения пористых пленок оксида алюминия в растворе серной кислоты и возможности использования получаемой структуры в качестве основы для создания наноструктурированных материалов.

Описание эксперимента

Процесс получения экспериментальных образцов состоял из нескольких этапов:

- пробоподготовка образца перед экспериментом;
- анодирование алюминия;
- очистка образца от остатков электролита и продуктов реакции;
- контроль получившегося оксида методом СЗМ.

На полученных СЗМ-изображениях светлые области скана соответствуют более высоким точкам (рис. 2, а), а темные – более низким относительно среднего уровня, равного половине максимального перепада высот исследуемой области. Разрешающая способность данного метода зависит от размеров кончика зонда (около 10 нм). В данной работе использовался СЗМ типа NTegra Aura производства компании NT-MDT.

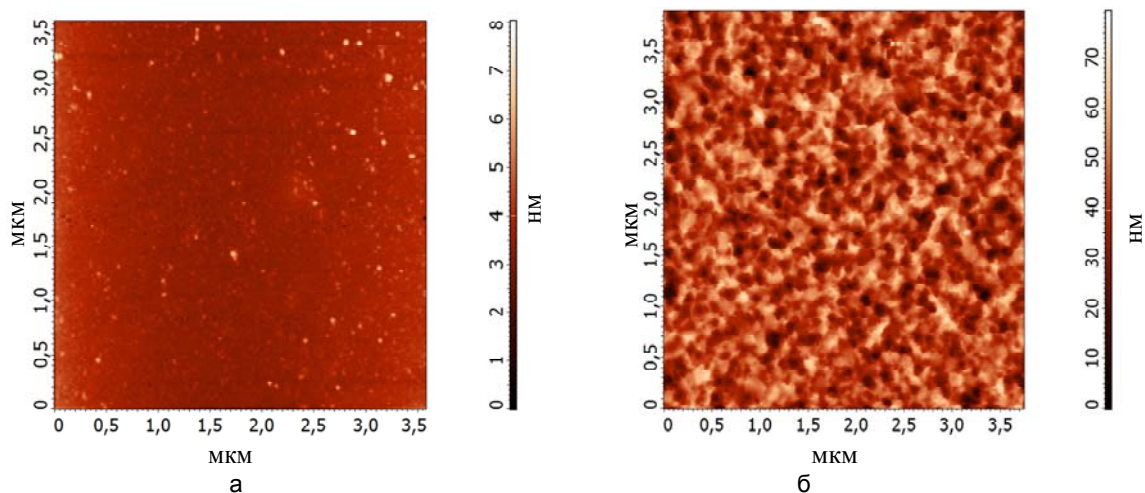


Рис. 2. СЗМ-изображение рельефа поверхности алюминия до анодирования (а) и после анодирования (б)

Характеристики исходных образцов для получения анодного окисла представлены в таблице.

Диски из дюралюминия	Образцы химически чистого алюминия	Листовой алюминий	Пленка алюминия, напыленная на слюдяную подложку
15,8	17,1	8,5	5,3

Таблица. Значения R_a исходных образцов, нм

Пробоподготовка дюралюминиевых дисков и образцов чистого алюминия состояла в механической шлифовке абразивной пастой ГОИ № 2 для обеспечения ровной поверхности. Листовой алюминий и тонкие пленки механической обработке не подвергались, так как обладали зеркально гладкой поверхностью.

Для контроля шероховатости проведено СЗМ-исследование поверхности алюминиевых образцов. С помощью специальной программы обработки СЗМ-изображений Image Analysis проведен расчет средней арифметической шероховатости R_a [8], основанный на вычислении средних перепадов высот по поверхности заданного размера. По результатам измерений (таблица) видно, что наименьшей средней арифметической шероховатостью обладают образцы, представляющие собой напыленную на слюде пленку алюминия. По этой причине дальнейшие исследования проводились именно с этими образцами. Образцы представляли собой подложку слюды круглой формы диаметром около 10 мм. В качестве подслоя использовалась тонкая (10 нм) пленка титана. На подложку с подслоем напылялась пленка алюминия толщиной 500 нм.

В качестве электролита использовался 20% раствор серной кислоты при температуре около 0°C. Перед окислением образцы очищались ацетоном или изопропиловым спиртом. Контроль процесса окисления осуществлялся по величине тока.

При выборе величины тока при анодировании учитывался тот факт, что при низком уровне тока пленка оксида не успевает расти, так как процесс стравливания оксида протекает значительно быстрее процесса его роста, а при достаточно большом значении уровня тока происходит полное зарастание пор.

В результате предварительных экспериментов для данного образца была выбрана величина тока $I \sim 0,1$ А. Время анодирования составило около 15–20 с. На изображении (рис. 3, а) представлена поверхность полученного оксида алюминия с порами диаметром около 150 нм и глубиной 30–40 нм. При этом хорошо видно, что поры равномерно расположены по всей поверхности пленки алюминия.

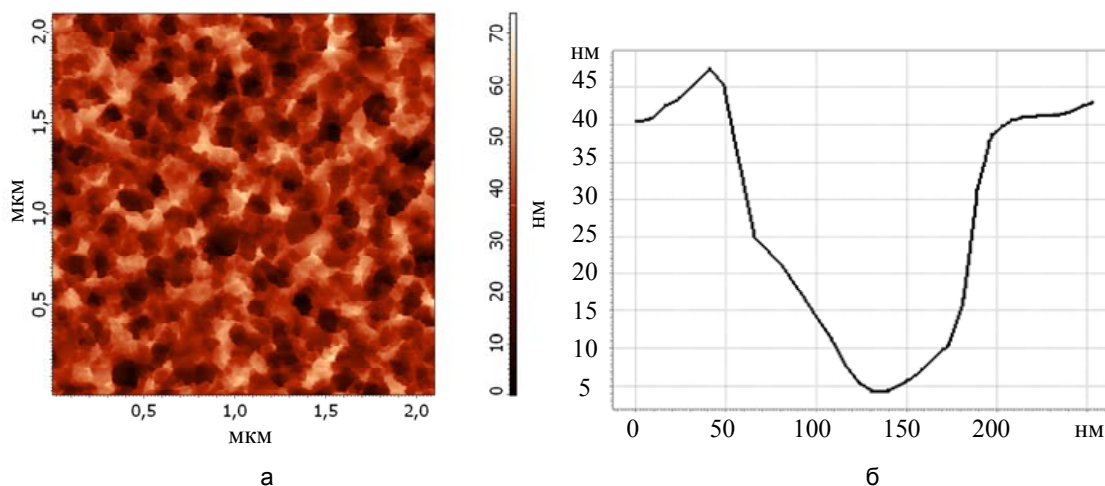


Рис. 3. Увеличенное СЗМ-изображение рельефа поверхности анодированного алюминия (а) и U-образный профиль сечения одной поры (б)

Обсуждение результатов

Следует отметить, что особое влияние на получаемую структуру имеет исходная степень шероховатости вещества, так как на крупных дефектах поверхности происходит разнонаправленный рост оксида алюминия. В связи с этим наиболее приемлемыми для создания структурированных оксидных пленок оказались образцы с тонкой пленкой алюминия, напыленной на слюду. Диаметр полученных пор составил около 150 нм при глубине 30–40 нм.

Выбор оптимальных значений силы тока существенно зависел от интенсивности газообразования на поверхности электродов. При интенсивном газообразовании на поверхности электрода происходила неравномерная реакция окисления, что отрицательно сказывалось на качестве образующегося оксида. Для дальнейшего исследования формирования оксида на поверхности тонких пленок можно использо-

вать микроскоп токов ионной проводимости, использующих зонд в виде стеклянного микрокапилляра с проводящим сердечником [9].

Заключение

Изучение различных исходных образцов алюминия показало, что для задач наноструктурирования поверхности алюминия наиболее подходят свеженанпыленные пленки алюминия (500 нм) на слюдяную подложку с тонким (10 нм) адгезионным подслоем титана (шероховатость поверхности образцов $R_a \sim 5$ нм). Показана принципиальная возможность получения методом электрохимического анодирования поверхности алюминия упорядоченной пористой структуры оксида алюминия, обладающей равномерно распределенными по поверхности наноразмерными порами размером около 150 нм и U-образным профилем глубиной 30–40 нм.

Литература

1. Напольский К.С. Синтез пространственно упорядоченных металл-оксидных нанокомпозитов на основе пористого Al_2O_3 / Под ред. А.Р. Кауля. – М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2008. – 211 с.
2. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В. Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 3–4. – С. 69–72.
3. 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.
4. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
5. Андруцкая О.М. Процесс анодирования алюминия // Промышленная окраска. – 2007. – Т. 3. – С. 2.
6. Jinsub Choi. Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its application. Dissertation. – 2004. – 103 p.
7. Лукашук Т.С., Ларин В.И., Пшеничная С.В. Формирование наноструктурированных анодных оксидов алюминия в щавелевой кислоте // Вестник Харьковского национального университета. – 2010. – № 932. – Вып. 19 (42). – С. 112–118.
8. ISO 4287. Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters. – 01.04.1997. – Geneva, International Organization for Standardization. – 35 p.
9. Стовпяга А.В., Французов Г.С. Изготовление и аттестация зондов из стеклянных микрокапилляров для сканирующего зондового микроскопа // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. – 2011. – № 1 (71). – С. 93–96.

- Жуков Михаил Валерьевич* – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, cloudjyk@yandex.ru, zegocomb@bk.ru
- Левичев Вадим Вячеславович* – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, levicev_vadim@mail.ru