

Исследование структурных параметров пористого анодного оксида в зависимости от температуры электролита

Е.Н. Муратова¹, И.А. Врублевский², К.В. Чернякова³, Н.В. Лушпа², С.С. Налимова¹,
В.А. Мошников¹

¹Санкт-Петербургский электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Проф. Попова 5, Санкт-Петербург, Россия, 197376

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Бровки 6, Республика Беларусь, Минск, 220013

³Государственный научный институт Центр физических наук и технологий, Саванорю 231, Литва, Вильнюс, LT-02300

Аннотация

Представлены результаты исследований по влиянию температуры электролита при анодировании тонких пленок алюминия на $\text{SiO}_2\text{-Si}$ пластинах на морфологию пленок пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Диаметр пор и межпористое расстояние определялись с помощью компьютерного анализа СЭМ изображений морфологии анодных пленок. Полученные данные показали, что диаметр пор не зависит от температуры электролита и времени процесса, а определяется только напряжением анодирования. Для режима анодирования при 30 В с температурой электролита в диапазоне 5–40 °С диаметр пор пленок ПАОА был равен $20 \pm 0,5$ нм, а межпористое расстояние равнялось около $62,5 \pm 1,0$ нм.

Ключевые слова

анодный оксид алюминия, морфология, диаметр пор, температура электролита

1. Введение

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) с наноразмерными порами находит все более широкое применение во многих областях науки и техники в качестве защитных и декоративных покрытий, что сопровождается интенсивными исследованиями его свойств и процессов формирования. Уникальность ПАОА обусловлена процессами самоорганизованного роста массивов упорядоченных наноразмерных пор и возможностью управления геометрическими размерами пор за счет выбора условий и режимов анодирования алюминия [1,2]. Благодаря однородной наноструктуре, пленки ПАОА используются в области нанотехнологий в качестве универсального шаблона для нелитографического создания на их основе периодических массивов функциональных наноструктур: столбиковых, нитевидных, точечных, конусообразных и других элементов с нанометровыми размерами. Для целого ряда применений, например, в газовой сепарации частиц и нанофотонике для создания фотонных кристаллов с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости [1, 3] важную роль играет точность размеров нанометровых пор анодного оксида алюминия. Как известно, температура электролита, так же как и напряжение анодирования и состав электролита является одним из основных параметров, которые позволяют управлять структурой формируемых пленок ПАОА. Влияние температуры электролита исследовалось во многих работах [2,4,5], однако, как правило, использовались толстые пленки алюминия или алюминиевая фольга, что при большой длительности процесса анодирования сопровождалось воздействием агрессивного электролита на стенки пор и их растравливанием.

Целью данной работы было исследование влияния температуры электролита при анодировании алюминия в водном растворе щавелевой кислоты на морфологию поверхности тонких пленок ПАОА с помощью компьютерного анализа изображений, полученных сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

Для экспериментов были использованы тонкие пленки алюминия толщиной 100 нм. Анодирование проводилось во фторопластовой двухэлектродной электрохимической ячейке вертикального типа с системой водяного охлаждения в режиме постоянного напряжения, который обеспечивался источником питания АТН-1351. Время сквозного анодирования пленки алюминия толщиной 100 нм на SiO₂-Si пластине в электролите на основе водного раствора щавелевой кислоты при 30 В для температур электролита 5, 15, 20, 25, 30 и 40 °С составило 180, 180, 120, 120, 100 и 90 с, соответственно. Было отмечено, что с увеличением температуры электролита скорость роста пленок пористого анодного оксида алюминия заметно возрастала. Заданную температуру электролита поддерживали постоянной с помощью криостата Lauda WK 230. Таким образом, время анодирования не превышало 180 с и за это время, анодный оксид алюминия не успевал подвергнуться агрессивному воздействию электролита анодирования, предотвращая расширение пор вблизи поверхности.

Исследование влияния температуры электролита на морфологию поверхности пленок ПАОА (на диаметр пор (d_{pore}) и межпористое расстояние (D_{inter})) проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа DSM 982 (Zeiss). Согласно результатам компьютерного анализа СЭМ изображений пленок ПАОА, как при температуре электролита равной 15 °С d_{pore} составлял 20,3 нм, так и при 30 °С – d_{pore} равнялся 20,2 нм.

2. Заключение

С использованием результатов анализа СЭМ изображений морфологии поверхности пленок ПАОА, сформированных в растворе щавелевой кислоты при 30 В в диапазоне температур 5–40 °С, установлено, что диаметр пор и межпористое расстояние не зависели от температуры электролита и были равны ($20 \pm 0,5$) нм и ($62,5 \pm 1,0$) нм, соответственно. Полученные данные позволяют предположить, что температура электролита на дне поры анодного оксида алюминия в результате Джоулевого нагрева, выделяемого при протекании анодированного тока, значительно выше, чем температура электролита в электрохимической ячейке.

Сделан вывод, что d_{pore} пленки ПАОА определяется только напряжением анодирования, задающим напряженность электрического поля в барьерном слое анодной пленки.

3. Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации: МК-2268.2020.8: соглашение № 075-15-2020-520 от 13.04.2020 и проекта БРФФИ № Ф19ВТНГ-001.

4. Литература

- [1] Eftekhari, A. Nanostructured Materials in Electrochemistry / A. Eftekhari. – Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008. – 463 p.
- [2] Муратова, Е.Н. Дис. ... канд. техн. наук / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб, 2014.
- [3] Мошников, В.А. Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике / В.А. Мошников, О. А. Александрова. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. – 266 с.
- [4] Cantelli, L. The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) films / L. Cantelli, J.S. Santos, F. Trivinho-Strixino // J. of Electroanal. Chem. – 2016. – Vol. 780. – P. 386-390.
- [5] Aerts, T. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film / T. Aerts, Th. Dimogerontakis, I.J. De Graeve Fransaer, H. Terryn // Surf. Coat. Tech. – 2007. – Vol. 201(16-17). – P. 7310-7317.