

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО АНОДИРОВАНИЯ

Э. С. Маркарян

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 06.06.2014 г.

Аннотация: в работе проведено исследование процесса наноструктурирования анодных оксидов на алюминии методом двухступенчатого анодирования в щавелевом электролите и построены кинетические зависимости параметров роста оксида. Объяснено наличие характерного перегиба на экспериментальных зависимостях временного поведения напряжения. Сделаны попытки объяснения причины образования упорядоченной структуры в анодном оксиде алюминия. В результате исследования структур методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлено, что в зависимости от условий анодирования возможно образование наноструктурированного оксида алюминия с различными размерами пор.

Ключевые слова: наноструктурированный анодный оксид алюминия, кинетика роста, микроструктура, АСМ, РЭМ.

INVESTIGATION THE PROCESS OF NANOSTRUCTURING ANODIC OXIDES USING THE TWO-STEP ANODIZING

E. S. Markaryan

Abstract: in this paper we investigated nanostructuring process on the anodic aluminum oxide by a two-step anodization in oxalic electrolyte. We built kinetic parameters depending oxide growth. Explained by the presence of the characteristic inflection on the experimental curves of voltage change from time to time. Are given attempts to explain the reasons for the formation of ordered structures in anodic alumina. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) techniques found by the study of structures that depends on the anodizing conditions, the formation of nanostructured alumina with different pore sizes.

Keywords: nanostructured anodic aluminum oxide, growth kinetics, microstructure, SEM, AFM.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки пористого оксида алюминия с высокой регулярностью ячеисто-пористой структуры находят все более широкое применение для формирования наноразмерных структур в электронных, магнитных и фотонных приборах [1]–[3] и поэтому являются предметом интенсивного изучения [4]–[6].

Разрозненные результаты и различные методы формирования оксидных пленок требуют дополнительных исследований по установлению взаимосвязи роста и режимов анодирования алюминия.

Высокая степень упорядоченности и маломасштабная размерность ячеек оксида представляет интерес не только с точки зрения практического применения, но и в значительной степени с целью возможности управления и контроля получаемых пленок, однако механизм и кинетика процесса их образования остаются не выясненными.

В работе исследованы основные закономерности роста наноструктурированных анодных оксидов алюминия, полученных в двухступенчатом режиме, в зависимости от плотности тока. Исследование влияние резкого повышения плотности тока на структуру и морфологию анодных оксидов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались процессы анодного оксидирования алюминия чистоты 99,992 %. Оксиды алюминия, являющиеся объектом исследования, формировались в гальваностатическом режиме оксидирования. Процесс анодного оксидирования алюминия осуществляли в щавелевом электролите. Эксперимент был разделен на два этапа. При формировании пористых оксидов с различными параметрами структуры использовалась специфическая методика двухступенчатого анодирования. Этот процесс включает в себя две стадии формовки. Первый этап включает в себя анодирование всех исследуемых образцов при плотности тока 10 мА/см². По истечении 10 минут была реализована вторая стадия эксперимента. Был увеличен ток формовки до 15, 20 и 30 мА/см². В ходе процесса анодирования была снята кинетика роста оксида.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения динамики процесса образования анодных оксидов представляло интерес получить пористые пленки на алюминии в двухступенчатом режиме.

На рисунке 1 показано изменение напряжения во времени на электролитической ячейке при анодировании алюминия в щавелевом электролите. Как видно из рисунка, при включении тока напряжение за несколько секунд возрастает до 110 вольт, проходит через максимум, затем несколько снижается и через 2-10 минут практически стабилизируется или очень медленно растёт. После переключения тока наблюдается более медленный дальнейший рост напряжения. На экспериментальных зависимостях временного поведения напряжения в цепи $U(t)$ во всех случаях наблюдается второй характерный перегиб. Повышение плотности тока приводит к новому устойчивому состоянию, в котором стационарным является более высокое напряжение. Затем напряжение вновь снижается и в дальнейшем в процессе стабилизации видны характерные осцилляции.

Объяснить наличие перегиба на зависимости напряжения формовки от времени наличием локального максимума не представляется возможным, так как экспериментальные данные показывают, что именно в этот момент происходит зарождение регулярной структуры и имеет место смена механизма формирования оксида. Т.о. характерный перегиб на экспериментальных зависимостях временного поведения напряжения может быть охарактеризовано как "точка бифуркации".

Идея о применении теории самоорганизации появилась как вариант объяснения возникновения упорядоченных структур в анодных оксидах на алюминии.

При образовании анодных оксидов обнаруживаются все особенности поверхностных состояний, так как в данном случае теряется понятие объема. Положения атомов вблизи поверхности отличаются от положений в объеме оксида и поэтому далеки от равновесия из-за наличия развитой поверхности. В связи с этим нанодисперсные и дисперсные состояния являются особыми формами неравновесного состояния. Эти свойства обуславливают бифуркационную природу размерного эффекта. При этом размер нанослоев становится параметром порядка

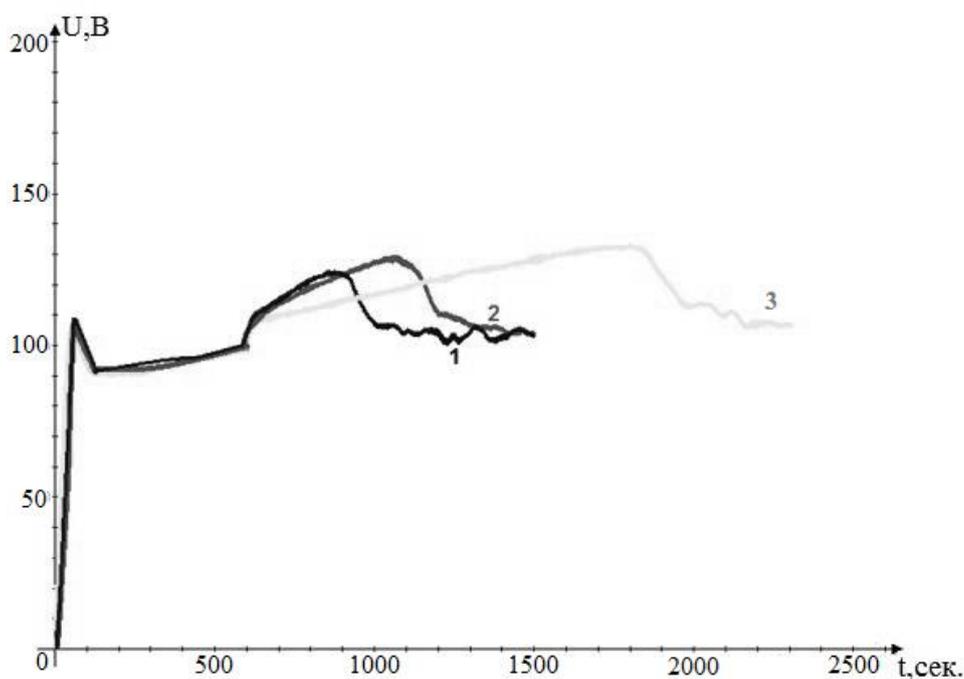


Рис. 1. Зависимость напряжения формовки оксида от времени при оксидировании алюминия в щавелевом электролите: 1-10+15 мА/см², 2-10+20 мА/см², 3-10+30 мА/см²

в дисперсионной системе при переходе через точку бифуркации. Процесс образования оксидной пленки носит самоорганизующийся характер, контролируемый условием минимума производства энтропии при переходе через критическую точку.

Пористый анодный оксид алюминия можно рассматривать как открытую систему, значительно удаленную от термодинамического равновесия. Благодаря, нелинейному характеру процессов и наличию приэлектродных слоев в анодной системе проявляется множество неустойчивых состояний и происходит самоорганизация разнообразных диссипативных структур. Эти процессы определяются некоторыми критическими значениями управляющих параметров, зависящими от свойств среды [7].

Представляло интерес исследование морфологии полученных анодных оксидов.

Исследование новых наноструктурированных материалов, обладающих уникальными свойствами, требует применения новейшего аналитико-технологического оборудования, позволяющего производить контроль структуры и состояния поверхности материала в процессе обработки. В настоящее время существует несколько групп методов, используемых для исследования структуры поверхности наноматериалов: методы, основанные на применении сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), такие как атомно-силовая микроскопия (АСМ), методы, основанные на использовании электронного микроскопа, к ним относится растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Исследование микроструктуры производилось с помощью растрового электронного микроскопа SEM JEOL-6510.

На рис. 2 продемонстрированы микрофотографии поверхности пористого анодного оксида, полученного в двухступенчатом режиме.

Анализируя полученные микрофотографии можно видеть, что оксид представляет сотовую структуру, элементом которой являются шестигранники, сформированные, в свою очередь, шестью трапецидальными элементами, обрамляющими шестигранную пору. На сним-

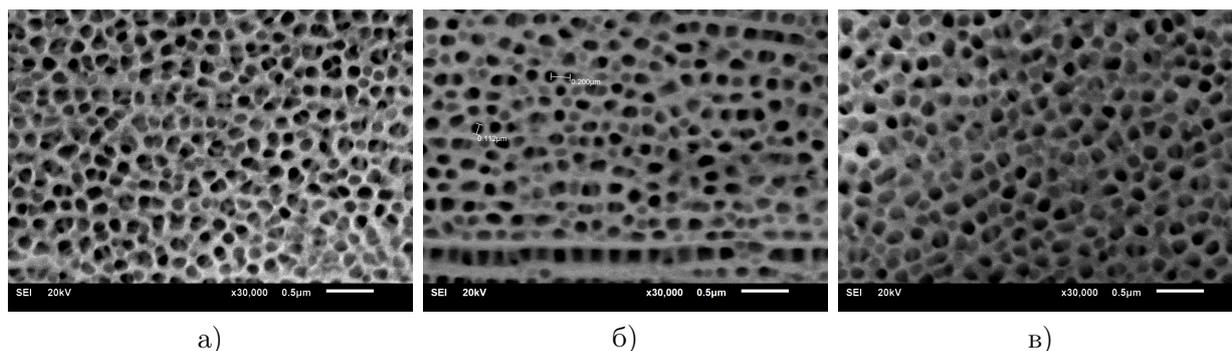


Рис. 2. Микрофотография структуры пористого оксида алюминия, полученного путем анодирования в щавелевом электролите при плотностях тока: а) $10+15 \text{ mA/cm}^2$; б) $10+20 \text{ mA/cm}^2$; в) $10+30 \text{ mA/cm}^2$

как видно, что некоторые поры закрыты сверху.

Данные растровой микроскопии подтверждают уже имеющиеся данные о строении анодных оксидов. Проблема образования пористых анодных оксидов чрезвычайно сложна. В процессе образования имеет место не только формирование определенных структур, но и четко выраженная упорядоченная морфология в виде характерных ячеек. Многозначность факторов, приводящих к столь сложным процессам в оксидах, обуславливает и разнообразие их физико-химических свойств [8].

Так как структурообразование нанопористого слоя обусловлено анодным окислением в кислотных растворах, то морфология сформированных нанопористых покрытий зависит от условий и режима анодирования. Из полученных данных было выявлено, что на протяжении всего процесса анодирования алюминия в гальваностатическом режиме наблюдается непрерывное изменение напряжения, что приводит к непрерывному изменению периода структуры и размеров пор оксида алюминия. Получающийся пористый слой представляет собой набор гексагональных оксидных ячеек, в центре которых проходит полый канал. Этот канал и обеспечивает транспорт электролита в пористом слое. Расстояние между порами линейно увеличивается с повышением потенциала формовки. Диаметр пор определяется скоростью химического растворения оксида алюминия [9,10].

На геометрические параметры оксида наибольшее влияние оказывают состав электролита и режимы анодирования. На основании многочисленных экспериментальных результатов установлено, что между геометрическими размерами оксида и напряжением его формирования существует линейная зависимость [11] (1):

$$D_c = -1,7 + 2,8U_{\text{ф}}, \quad (1)$$

где D_c — размер оксидной ячейки, нм, $U_{\text{ф}}$ — напряжение формовки оксида, В.

Можно сделать вывод о том, что резкое повышение тока формовки в процессе анодирования не несет существенного влияния на структуру пористого оксида.

Морфологию поверхности пленок пористого оксида алюминия, сформированных в щавелевом электролите, исследовали методом сканирующей зондовой микроскопии. Изображения поверхности получены в ЦКПНО ВГУ с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20. Эксперименты проводили на воздухе при температуре $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Результаты исследования морфологии поверхности анодных оксидных пленок на алюминии представлены на рис. При различных увеличениях. Получены сканы поверхности и гистограммы плотности распределения высот в пределах сканируемого участка. На АСМ-изображениях проведены сечения, вдоль которых строился профиль

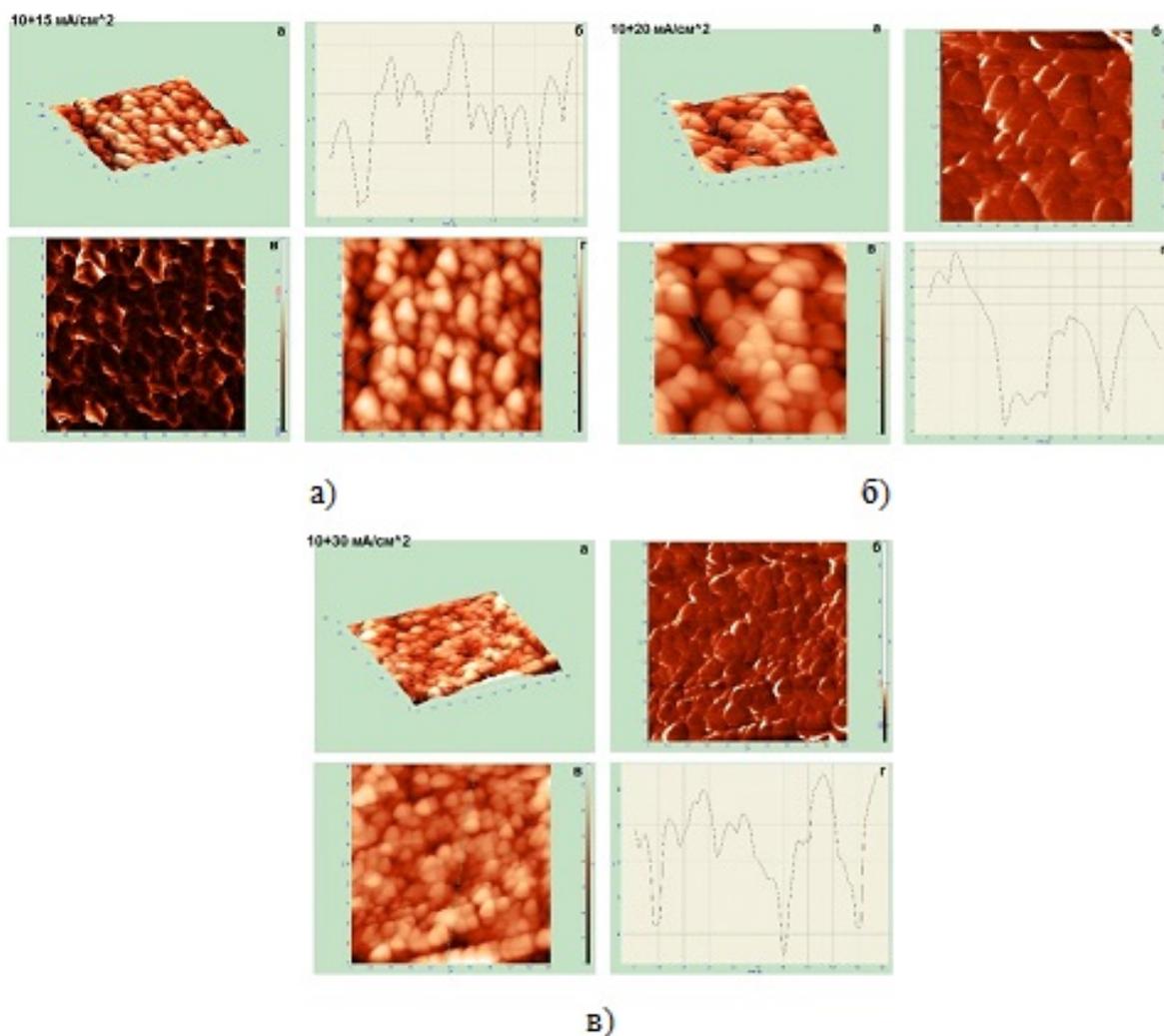


Рис. 3. Морфология поверхности оксидных пленок анодированных при токе формовки: а) $10+15 \text{ mA/cm}^2$; б) $10+20 \text{ mA/cm}^2$; в) $10+30 \text{ mA/cm}^2$, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

поверхности.

В процессе анодирования была получена поверхность плотноупакованных хорошо организованных пор анодного оксида алюминия. Как видно, на всех рисунках пористая пленка имеет достаточно регулярно-упакованную структуру. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии структура пленок анодного оксида алюминия состоит из доменов – областей с идеальной гексагональной упаковкой каналов. Средний размер доменов зависит от условий анодирования. Анализ результатов обнаружил наличие параллельных рядов пор. В зависимости от типа формовки можно получить слой с различной величиной и геометрией пор. При этом процесс самоупорядочения не имеет физических ограничений на период получаемой структуры, который удастся контролируемо варьировать с помощью тока формовки [12].

Проведение двухступенчатого анодирования, путем переключения тока формовки показало, что наноструктуры формируются в виде треугольников (рис.3) Получается достаточно упорядоченный нанорельеф из сростков с базовыми элементами в виде равностороннего треугольника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное исследование пористого анодного оксида алюминия с помощью методов РЭМ и АСМ показали, что полученные образцы обладают пористой структурой. Установлены основные зависимости структуры пористого слоя от состава электролита, тока формовки, температуры и времени процесса.

Повышение напряжения формовки анодного оксида от докритического значения до сверхкритического изменяет устойчивость системы и порождает направленно протекающий макроскопический процесс приближения к стационарному состоянию. При превышении порогового значения характер роста качественно меняется. Точка, в которой происходит изменение характера роста, называется критической или точкой бифуркации.

Колебания потенциала в процессе образования пористого анодного оксида можно рассматривать как точки бифуркаций, соответствующие моментам перехода от неравновесных условий роста оксидной пленки к равновесным. Чисто временные структуры (колебания) по прошествии некоторого времени превращаются в пространственно-временные - так возникают слои и другие признаки пространственных структур. Тенденция неравновесных электрохимических систем к самоорганизации в виде спонтанных временных осцилляций тока, потенциала или пространственных периодичностей существенно зависит от режима электрохимической ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminium / A.P. Li, F. Muller, A. Birner et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1999. — V. 17. — P. 1428–1431.
- [2] Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition / K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li, U. Gösele // *Advanced Materials.* — 2000. — V. 12. — P. 582.
- [3] Fabrication and performance simulation of nanodimensional matrix field-emission cathodes / V.A. Sokol, A.A. Kuraev, A.K. Sinitzyn, L.M. Grinis // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures.* — 1999. — P. 280–286.
- [4] Thompson G.E. Anodic films on aluminum / G.E. Thompson, G.C. Wood // *Treatise on materials science and technology.* — 1983. — V. 23. — P. 203.
- [5] Takahashi H. The determination of the porosity of anodic oxide films on aluminium by the pore filling method / H. Takahashi, M. Nagayama // *J. Metal Finish. Soc. Jap.* — 1987. — V. 38, № 10. — P. 497.
- [6] Sokol V. SEM investigation of pillared microstructures formed by electrochemical anodization / V. Sokol, A. Vorobyova, E. Outkina // *Applied Physics A.* — 1998. — V. 67. — P. 487–492.
- [7] Хенли В.Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов / В.Ф. Хенли. — М.: *Металлургия.* — 1986. — 152 с.
- [8] Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. — Москва: *Международный университет природы, общества и человека “Дубна” Филиал “Угреша”*, 2007. — 125 с.
- [9] Кауль А.Р. *Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов*, ч. 2 / А.Р. Кауль. — Москва, 2008. — 212 с.
- [10] Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization / W. Lee, R. Ji, U. Osele, K. Nielsch // *Nature Materials.* — 2006. — V. 5. — P. 741–747.
- [11] Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina / A.-P. Li, F. Müller, A. Birner et al. // *Journal of Applied Physics.* — 1998. — V. 84, № 11. — P. 6023–6026.
- [12] Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида

алюминия / К.С. Напольский, И.В. Росляков, А.А. Елисеев и др. // Альтернативная энергетика и экология. — 2009. — Т. 79, № 11. — С. 86–89.

REFERENCES

- [1] Li A.P., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gosele U. Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminium. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1999, Vol. 17, pp. 1428–1431.
- [2] Nielsch K., Müller F., Li A.P., Gösele U. Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition. *Advanced Materials*, 2000, Vol. 12, p. 582.
- [3] Sokol V.A., Kuraev A.A., Sinitsyn A.K., Grinis L.M. Fabrication and performance simulation of nanodimensional matrix field-emission cathodes. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*, 1999, pp. 280–286.
- [4] Thompson G.E., Wood G.C. Anodic films on aluminum. *Treatise on materials science and technology*, 1983, Vol. 23, p. 203.
- [5] Takahashi H., Nagayama M. The determination of the porosity of anodic oxide films on aluminium by the pore filling method. *J. Metal Finish. Soc. Jap.*, 1987, Vol. 38, no. 10, p. 497.
- [6] Sokol V., Vorobyova A., Outkina E. SEM investigation of pillared microstructures formed by electrochemical anodization. *Applied Physics A*, 1998, V. 67, pp. 487–492.
- [7] Henley V.F. Anodic oxidation of aluminum and its alloys. [Xenli V.F. Anodnoe oksidirovanie alyuminiya i ego splavov]. Moscow: Metallurgy, 1986, 152 p.
- [8] Baloyan, B.M. Nanomaterials. Classification, property characteristics, application and production technology. [Baloyan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M. Nanomaterialy. Klassifikatsiya, osobennosti svojstv, primenenie i texnologii polucheniya. Uchebnoe posobie]. Moscow: International University of Nature, Society and Man "Dubna" branch "Ugresha", 2007 125 p.
- [9] Kaul A.R. Chemical methods for the synthesis of inorganic substances and materials, Part 2. [Kaul' A.R. Ximicheskie metody sinteza neorganicheskix veshhestv i materialov, ch. 2]. Moscow, 2008, 212 p.
- [10] Lee W., Ji R., Osele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Materials*, 2006, Vol. 5, pp. 741–747.
- [11] Li A.-P., Müller F., Birner A., Nielsch K., Gösele U. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics*, 1998, Vol. 84, no. 11, pp. 6023–6026.
- [12] Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Lebedev V.A., Itkis D.M., Tretyakov Yu.D. Calibration Lattice based on self-organizing structures of porous alumina. [Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Lebedev V.A., Itkis D.M., Tretyakov Yu.D. Kalibrovочnye reshetki na osnove samoorganizuyushhixsya struktur poristogo oksida alyuminiya]. *Альтернативная энергетика и экология — Alternative Energy and Ecology*, 2009, Vol. 79, no. 11, pp. 86–89.

Маркарян Эльвира Сергеевна, аспирант
физического факультета Воронежского го-
сударственного университета, г. Воро-
неж, Российская Федерация
E-mail: seledkva@mail.ru
Тел.: (473)–220–82–81

Markaryan Elvira S., graduate student,
Department of General Physics, physical
faculty of Voronezh State University,
Voronezh, Russian Federation
E-mail: seledkva@mail.ru
Tel.: (473)–220–82–81