

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

**Изучены особенности формирования пористого анодного оксида алюминия в щелочном электролите. Установлена зависимость морфологии анодной пленки от режимов анодирования. Ключевые слова:** анодный оксид алюминия, щелочной электролит, хроноамперограммы.

Интерес исследователей к созданию наноразмерных материалов является прямым следствием современной тенденции к миниатюризации микро- и нанoeлектронных устройств. Такие упорядоченные структуры, как наноточки, нанопоры, нанотрубки и массивы нанонитей представляют практический и научный интерес как для понимания фундаментальных электрических, магнитных, оптических, тепловых и механических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания на их основе приборов с принципиально новыми физическими свойствами.

Эффективным и технологически простым методом синтеза самоорганизованных наноструктурированных материалов с периодическим расположением нанопор на макроскопических поверхностях является процесс анодирования. Технология анодирования известна давно, но в последнее время она стала активно совершенствоваться в связи с возможностью применения процесса анодирования для получения пористых пленок с заданной морфологией и, как следствие, с определенными свойствами.

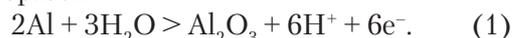
Пористые анодные оксидные пленки могут быть выращены на таких материалах, как кремний, фосфид индия, титан, ниобий, тантал, олово и др. [1], [3]. Наиболее перспективным материалом для создания нанопористых оксидных слоев является алюминий. Анодный оксид алюминия обладает уникальной наноразмерной ячеисто-пористой структурой, высокой механической прочностью, уникальными диэлектрическими и оптическими свойствами. За счет изменения условий анодирования возможно получение анодных оксидов алюминия с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик.

Пористый анодный оксид алюминия используется как матрица для создания наноразмерных

структур и композитных материалов. Путем встраивания в поры оксида алюминия металлических или полупроводниковых нанокристаллов возможно создание материалов с уникальными свойствами [1]. Заполнение пор оксида алюминия диэлектрическими материалами позволяет получить пленку с низкой диэлектрической проницаемостью [2]. Применение таких материалов в качестве подложек интегральных микросхем позволит значительно снизить емкостные связи между элементами и, тем самым, повысить быстродействие разрабатываемых приборов.

На поверхности алюминия при анодировании в растворах электролитов растет оксидная пленка двух типов: прилегающая к металлу тонкая сплошная пленка барьерного типа и внешняя пористая пленка. Пористые анодные пленки могут быть выращены до значительной толщины в десятки и даже сотни микрометров (рисунок 1).

Суммарная реакция анодного окисления Al в общем виде может быть записана следующим образом



Механизм образования обоих типов пленок одинаков, а пористые анодные пленки образуются в тех случаях, когда происходит локальное растворение оксида под влиянием электрического поля.

Морфологические параметры анодной пленки (размер оксидной ячейки, диаметр поры,

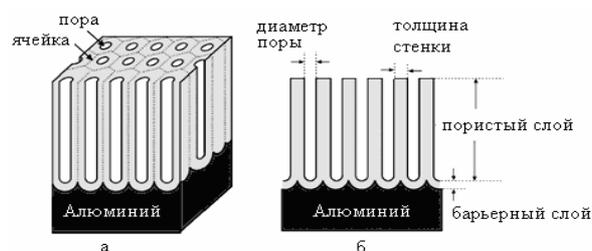


Рисунок 1. Идеальная структура (а) и сечение (б) анодного оксида алюминия [3]

толщина стенки поры, толщина барьерного слоя, толщина пористого слоя) зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока [3]–[5].

Традиционными электролитами, анодирование в которых приводит к формированию пленок с регулярно-пористой структурой, являются водные растворы кислот (серной, щавелевой и ортофосфорной), частично растворяющие анодный оксид. Было принято считать, что природа электролита, используемого для анодирования алюминия, является основным фактором, который влияет на морфологию анодной пленки. Но в последнее время появился ряд работ, в которых сообщалось о получении пористых пленок в щелочных электролитах [6]–[8].

Пленки, полученные в щелочных электролитах, не изучались в широких масштабах. В работе [6] сообщалось о получении анодных оксидов в растворах NaOH, проводились исследования их оптических и химических свойств. Авторы делают вывод, что анодные оксиды алюминия, полученные в щелочных электролитах, не уступают по изученным характеристикам пленкам из традиционных кислотных электролитов. В работе [7] сообщается о получении нанопористой пленки оксида алюминия в щелочном электролите при комнатной температуре. В то же время авторы работы [8], изучая процесс анодирования в щелочном электролите, делают вывод, что в широком диапазоне концентраций и напряжений на алюминии образуется только пленка барьерного типа. Таким образом, встречающиеся в литературе данные носят противоречивый характер и нуждаются в уточнении, дополнении и систематизации, так как щелочные

электролиты представляют определенный научный и практический интерес.

Целью данной работы является исследование возможности получения пористых анодных пленок в щелочном электролите и установление связи между морфологией пленки и режимами анодирования.

В качестве образцов были выбраны толстые алюминиевые подложки из листового алюминия с содержанием чистого алюминия 99,6% размером 30×20×2 мм. Для подготовки образцов к анодированию проводилось механическое шлифование, полирование, обезжиривание, травление и отмывка образцов. Анодирование проводили в электролитах на основе гидроксида натрия NaOH в потенциостатическом режиме при комнатной температуре. Образцы размещались на аноде, в качестве катода использовалась свинцовая пластина. В течение всего процесса анодирования снимались зависимости силы тока от времени (хроноамперограммы). Время анодирования составляло 60 мин.

Типичная зависимость плотности тока от времени для потенциостатического режима анодирования приведена на рисунке 2.

В начале процесса происходит быстрое уменьшение плотности тока, затем она возрастает и достигает локального максимума. После достижения максимальной величины плотность тока незначительно уменьшается и остается практически постоянной (стационарный режим). Такой характер изменения тока специфичен для образования пористой пленки.

Установлено [3], [9], что изменение морфологии пленки тесно связано с изменением плотности тока. Так, в области падения плотности тока (1) происходит образование пленки барьер-

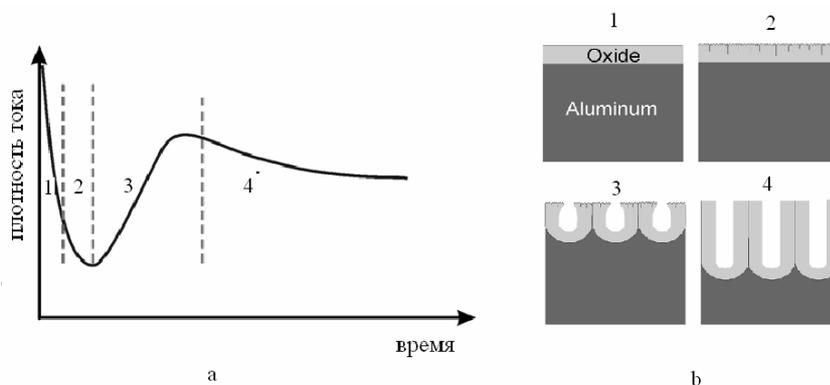


Рисунок 2. Схематичное изображение зависимости плотности тока при анодировании в потенциостатическом режиме от времени (а) и стадии образования анодной пленки (b) [3]

ерного типа, в области (2) в барьерной пленке появляются отдельные проколы и трещины – предшественники пор, в области (3), где плотность тока начинает возрастать, формируется пористая структура пленки. В зоне постоянства плотности тока (4) такая структура сохраняется, а толщина пористой части пленки растет.

Для отработки режимов анодирования был проведен ряд процессов в растворе NaOH с кон-

центрациями 0,05, 0,08 и 0,1 М при напряжениях 10, 15, 20, 25 и 30 В. На рисунках 3, 4, 5 показаны экспериментально полученные зависимости плотности тока от времени при разных режимах анодирования.

Таким образом, уже по виду хроноамперограмм можно судить о морфологических особенностях образующейся анодной пленки. Из рисунков 3–5 видно, что в зависимости плотности

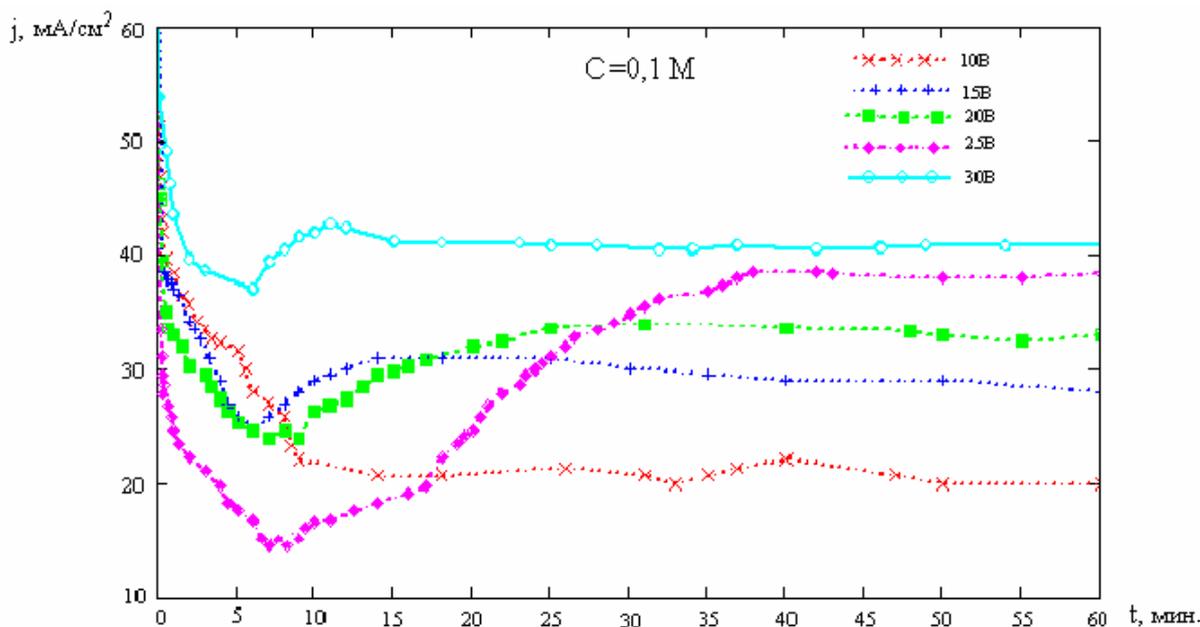


Рисунок 3. Хроноамперограмма образцов, анодированных в 0,1 М растворе NaOH при напряжениях 10, 15, 20, 25 и 30 В

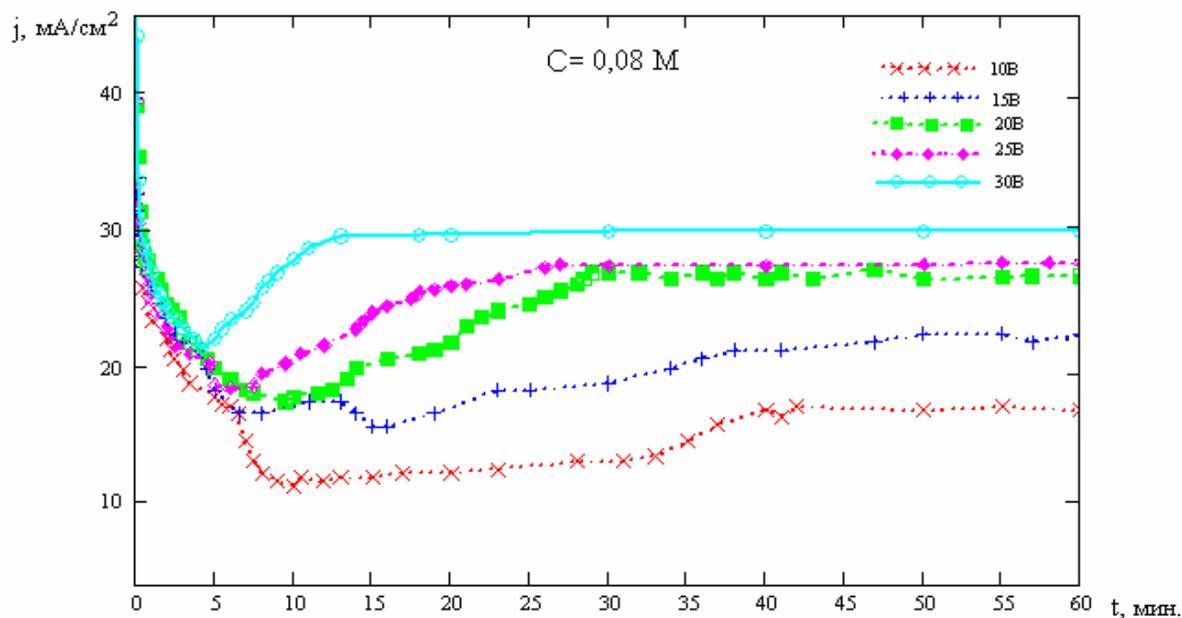


Рисунок 4. Хроноамперограмма образцов, анодированных в 0,08 М растворе NaOH при напряжениях 10, 15, 20, 25 и 30 В

тока от времени анодирования для щелочных электролитов есть как определенное сходство с литературными данными для кислотных электролитов, так и отличия.

При концентрации электролита 0,05 М, по-видимому, образуется пленка только барьерного типа, так как плотность тока практически монотонно убывает в течение всего времени анодирования. При концентрациях 0,1 М и 0,08 М растут как пленки барьерного типа, так и пористые пленки. Наличие точки минимума на зависимости плот-

ности тока от времени и последующий рост плотности тока при напряжениях 20, 25 и 30 В свидетельствует о том, что в щелочном электролите определенно формируется пленка пористого типа.

Справедливость этого подтверждается экспериментальными результатами. Фотографии пленок анодного оксида алюминия, полученные анодированием в щелочных электролитах, приведены на рисунке 6.

При анодировании наблюдалось выделение пузырьков кислорода на аноде, что может

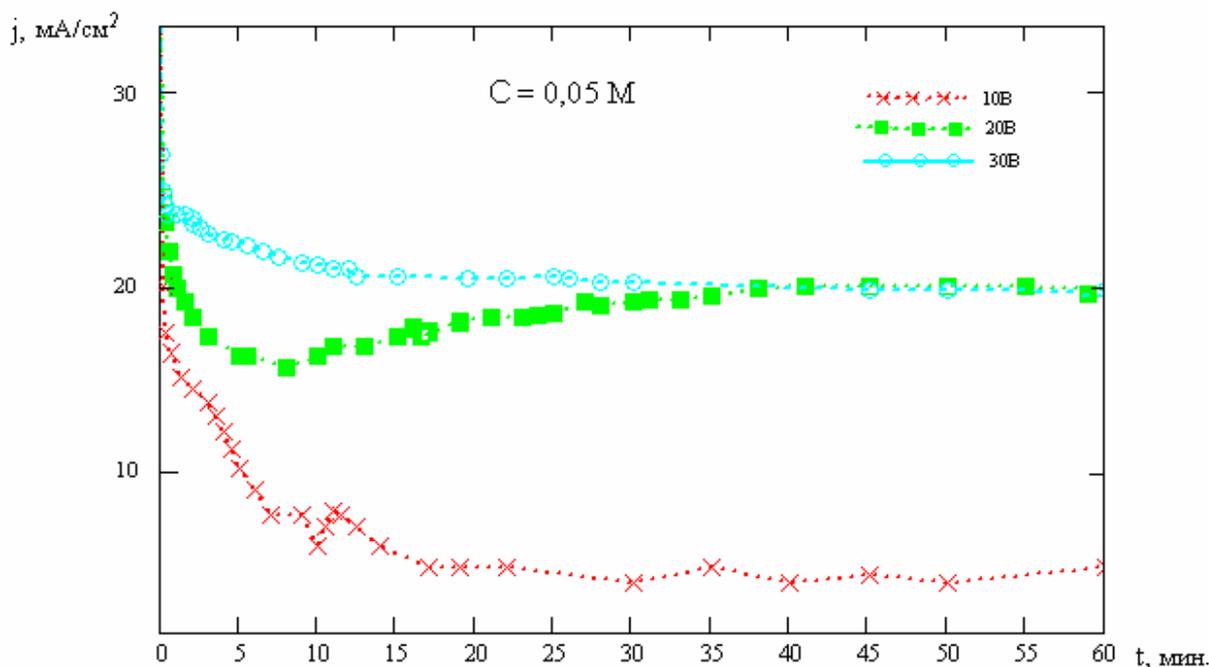


Рисунок 5. Хроноамперограмма образцов, анодированных в 0,05 М растворе NaOH при напряжениях 10, 20, и 30 В

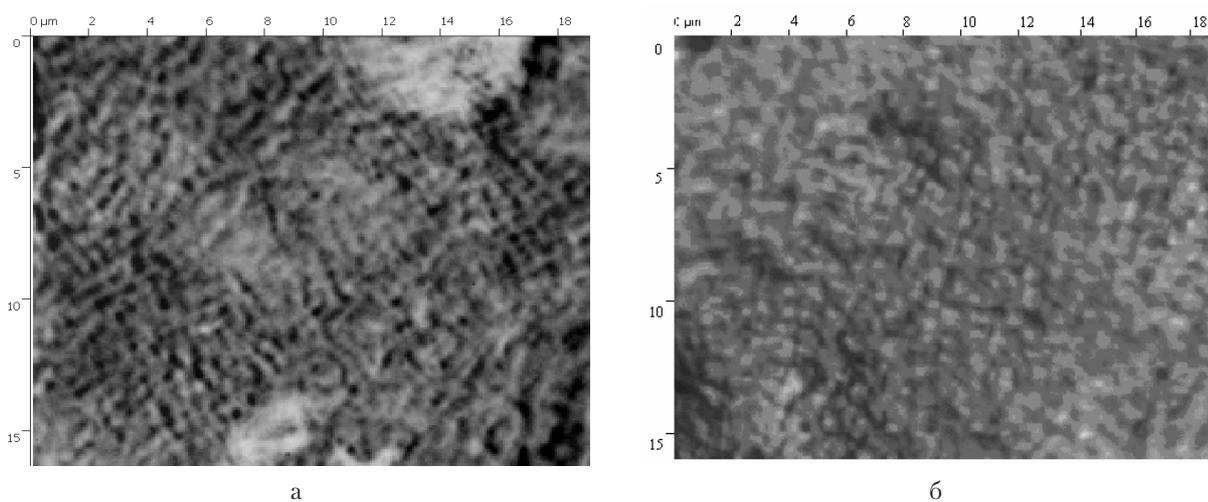


Рисунок 6. Фотография пленок анодного оксида алюминия: а – пористая, б – барьерного типа

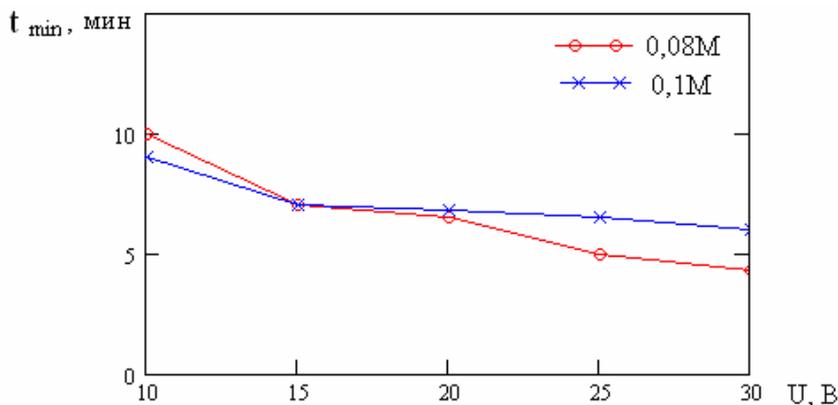
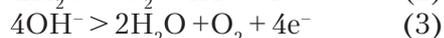
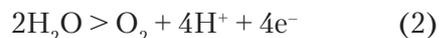


Рисунок 7. Зависимость  $t_{\min}$  от напряжения анодирования 0,08 и 0,1 М в растворах NaOH

служить косвенным признаком образования пор. Имеющие место реакции можно записать в виде [3].



Существует мнение [3], что выделение кислорода на аноде связано с ростом именно пористой пленки оксида алюминия, и этот процесс может быть использован для определения того момента перехода пленки от барьерного типа к пористой.

Время  $t_{\min}$ , при котором ток достигает минимального значения при постоянном напряжении и которое соответствует началу формирования пор для потенциостатического режима, зависит прежде всего от типа электролита. В кислотных электролитах это время составляет порядка нескольких секунд [6], в щелочных растворах – от нескольких минут до десятков минут [9]. В нашем случае время  $t_{\min}$  составило 4–10 минут. На рисунке 7 дана зависимость времени  $t_{\min}$  от напряжения анодирования для концентраций электролита 0,1 и 0,08 М.

Уменьшение времени  $t_{\min}$  свидетельствует, по видимому, о том, что с ростом напряжения анодирования увеличивается скорость растворения анодной пленки под действием поля.

Основным отличием процесса анодирования в щелочном электролите можно считать более медленный рост плотности тока после достижения минимума, соответствующего началу формирования пористой структуры. С этого времени скорость растворения анодного оксида алюминия под действием

поля (электрохимическое растворение), происходящего на дне пор, равна скорости образования оксида на границе раздела металл-оксид. Если для кислотных электролитов плотность тока достигает постоянной величины через 2–3 мин. после начала анодирования, то в нашем случае это время составляет от 7 до 35 мин. Объяснить это, по-видимому, можно низкой термодинамической устойчивостью ионов алюминия в щелочном растворе, что уменьшает скорость растворения анодного оксида алюминия под действием поля.

На основании анализа хроноамперограмм оптимальными условиями анодирования можно считать концентрации 0,08 и 0,1 М, напряжение анодирования 20 и 25 В.

Учитывая ранее изложенное, можно сделать следующие выводы.

В щелочном электролите возможно образование пленки анодного оксида алюминия пористого типа, о чем свидетельствует динамическое изменение плотности анодного тока с течением времени.

Морфология анодной пленки связана с режимами анодирования, а именно концентрацией электролита и напряжением анодирования.

Процесс формирования пористой структуры анодной пленки в щелочных электролитах происходит медленнее, чем в кислотных, что связано с меньшей скоростью растворения анодного оксида алюминия под действием поля. Увеличение временного интервала, в течение которого формируется структура анодной пленки, делает такой процесс управляемым.

17.10.2012

## Список литературы:

1. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2003. – № 48. – P. 3155–3170.
2. Горох, Г. Г. Диэлектрические пленки анодного оксида алюминия с пониженной диэлектрической проницаемостью / Г. Г. Горох, Р. Э. Файзуллаев, Ю. А. Кошин // *Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники*, тез. докл. 7 международной научно-технической конференции. – 2000. – С. 72–75.
3. Sulka, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing / G. D. Sulka // *Nanostructured Materials in Electrochemistry* / Edited by Ali Eftekhari. – Weinheim. : WILEY -VCH, 2008. – P. 1–116.
4. Белов, А. Н. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия / А. Н. Белов, С. А. Гаврилов, В. И. Шевяков // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – № 1, 2. – С. 223–227.
5. O'Sullivan, J. P. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium / J. P. O'Sullivan, G. C. Wood // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1970. – Vol. 317, № 1531. – P. 511–543.
6. Вихарев, А. В. Характеристика некоторых функциональных свойств анодных оксидов алюминия / А. В. Вихарев, А. А. Вихарев // *Ползуновский Вестник*. – 2008. – № 3. – С. 248–250.
7. Novel Process to Produce Nano Porous Aluminum Oxide Using Alkaline Sodium Phosphate Electrolyte / A. O. Araoyinbo [et al.] // *Azian Journal of Materials Science*. – 2010. – № 2. – P. 63–68.
8. Moon, Sung-Mo The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminum in alkaline solution / Sung-Mo Moon, Su-II Pyun // *Electrochimica Acta*. – 1999. – № 44. – P. 2445–2454.

Сведения об авторах:

**Филяк Марина Михайловна**, старший преподаватель кафедры проектирования и технологии радиоэлектронных средств Оренбургского государственного университета

**Каныгина Ольга Николаевна**, декан физического факультета

Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор  
460000, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, тел. (3532) 372556, e-mail: filyak@mail.ru

**UDC 539.2;538.9-405;548**

**Filyak M.M., Kanygina O.N.**

Orenburg state university, e-mail: filyak@mail.ru

**THE FEATURES OF FORMATION OF POROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE IN ALKALINE ELECTROLYTE.**

The features of formation of anodic porous aluminum oxide in alkaline solution have been investigated. The dependence of the morphology of the anodic film on the modes of anodizing has been established.

Key words: anodic aluminum oxide, alkaline electrolyte; hronoamperogramms.

## Bibliography:

1. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2003. – № 48. – P. 3155–3170.
2. Gorokh, G. G. Dielectric films of anodic alumina with low dielectric constant / G. G. Gorokh, R. E. Fayzullayev, Yu. A. Koshin // *Actual problems of solid state electronics and microelectronics*, 7 international scientific conference. – 2000. – P. 72–75.
3. Sulka, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing / G. D. Sulka // *Nanostructured Materials in Electrochemistry* / Edited by Ali Eftekhari. – Weinheim. : WILEY -VCH, 2008. – P. 1–116.
4. Belov, A. N. The features of obtained nostructured anodic aluminum oxide / A. N. Belov, S. A. Gavrilov, V. I. Shevyakov // *Russian nanotechnology*. – 2006. – № 1, 2. – P. 223–227.
5. O'Sullivan, J. P. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium / J. P. O'Sullivan, G. C. Wood // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1970. – Vol. 317, № 1531. – P. 511–543.
6. Vikharev, A. V. Characteristics of some of the functional properties of anodic aluminum oxide / A. V. Vikharev, A. A. Vikharev // *Polzunovskii Vestnic*. – 2008. – № 3. – P. 248–250.
7. Novel Process to Produce Nano Porous Aluminum Oxide Using Alkaline Sodium Phosphate Electrolyte / A. O. Araoyinbo [et al.] // *Azian Journal of Materials Science*. – 2010. – № 2. – P. 63–68.
8. Moon, Sung-Mo The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminum in alkaline solution / Sung-Mo Moon, Su-II Pyun // *Electrochimica Acta*. – 1999. – № 44. – P. 2445–2454.