

## КИНЕТИКА РОСТА ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

В последнее время в качестве матрицы для получения наноструктурированных материалов широко применяется пористый анодный оксид алюминия. Пленки, полученные в щелочных электролитах, не изучались в широких масштабах. Однако щелочные электролиты представляют определенный научный и практический интерес.

Анодное окисление алюминия проводилось в двухэлектродной электрохимической ячейке в электролитах на основе гидроксида натрия в потенциостатическом режиме с одновременным хроноамперометрическим контролем. Экспериментально толщину анодного оксида алюминия определяли гравиметрическим методом. Теоретический расчет толщины оксида провели на основании закона Фарадея методом численного интегрирования хроноамперограмм. Величину константы анодирования рассчитали по известной толщине анодного оксида алюминия. Используя рассчитанную величину константы, установили теоретическую зависимость толщины анодного оксида от времени.

В результате исследований установлено: для концентрации электролита 0,1 М и напряжения 30 В константа анодирования составляет  $(3,67 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{мАЧмин}$  и не зависит от времени анодирования; величина константы анодирования для щелочных электролитов меньше чем для кислотных; значение константы анодирования позволит контролировать толщину анодной пленки и получать пленки заданной толщины.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия; гидроксид натрия; кинетическая кривая анодирования; константа анодирования.

Современные тенденции к миниатюризации микро- и наноэлектронных устройств стимулирует интерес к созданию наноразмерных материалов с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик. В последнее время в качестве матрицы для получения наноструктурированных материалов, например, нанопор, нанотрубок и массивов нанонитей и композитных материалов широко применяется пористый анодный оксид алюминия. Заполняя поры оксида алюминия диэлектрическими материалами, можно получить пленку с низкой диэлектрической проницаемостью [1], [2]. Применение таких подложек весьма перспективно в устройствах СВЧ, в технологии создания многоуровневых систем межсоединений, так как позволяет 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: прилежащая к металлу тонкая сплошная пленка барьерного типа и внешняя пористая пленка (рисунок 1).

Традиционными электролитами, анодирование в которых приводит к формированию пленок с регулярно-пористой структурой, яв-

ляются водные растворы кислот (серной, щавелевой и ортофосфорной), частично растворяющие анодный оксид [3], [4]. В последнее время появился ряд работ, в которых сообщалось о получении пористых пленок в нетрадиционных электролитах: органических кислотах, таких как малоновая, винная [5]; смешанных [6] и щелочных [7]–[9] электролитах. Эти результаты показывают, что нет четкой границы в выборе электролита, который используется для формирования барьерных или пористых пленок в процессе анодирования алюминия.

Сравнительно мало написано работ, посвященных использованию электролитов с высоким уровнем pH, предназначенных для образования пористого анодного покрытия. Объем исследований анодирования в щелочных электролитах не соответствует возможностям анодного окисления алюминия и его сплавов в щелочных средах, отсутствуют экспериментальные данные по систематизации свойств таких оксидов.

Целью данной работы является исследование закономерностей формирования пористого анодного оксида алюминия в электролите на основе гидроксида натрия; определение величины константы анодирования; установление теоретической зависимости толщины анодной пленки от времени анодирования.

На первом этапе исследований получены экспериментальные зависимости силы тока от времени (хроноамперограммы) и методом гравиметрии определена толщина анодного оксида. На втором этапе на основе экспериментальных данных определена константа анодирования и получена теоретическая зависимость толщины анодного оксида от времени анодирования.

Рабочие электроды готовили в виде пластин толщиной 1.5 мм и рабочей поверхностью 30 мм x 15 мм. Перед анодированием проводилось механическое шлифование, полирование, обезжиривание, химическое полирование и отмывка образцов. Анодное окисление алюминия проводилось в двухэлектродной электрохимической ячейке в электролитах на основе гидроксида натрия NaOH в потенциостатическом

режиме. Вспомогательным электродом служила пластина из свинца.

Чтобы определить оптимальные режимы анодирования провели серию процессов в растворе NaOH с концентрациями 0,05, 0,08 и 0,1 М при напряжениях 10, 15, 20, 25 и 30 В. Время анодирования составило от 60 до 150 минут. В течение всего процесса анодирования снимали хроноамперограммы.

Как показывают литературные источники [10], на протяжении всего процесса анодирования наблюдается непрерывное изменение плотности тока и связанное с этим изменение морфологии пленки. В первые секунды анодирования происходит увеличение толщины барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к падению плотности тока. Когда барьерный слой становится достаточно толстым, ток достигает минимального значения. Переход от снижения к увеличению плотности тока характеризует начало образования пористого слоя анодной пленки. Плотность тока увеличивается и достигает максимума. На этом этапе завершается формирование морфологии пористой пленки. В зоне постоянства плотности тока сформировавшаяся структура сохраняется, а толщина пористой части пленки растет.

На рисунке 2 показаны экспериментально полученные зависимости плотности тока от времени при напряжении 30 В для трех концентраций раствора гидроксида натрия.

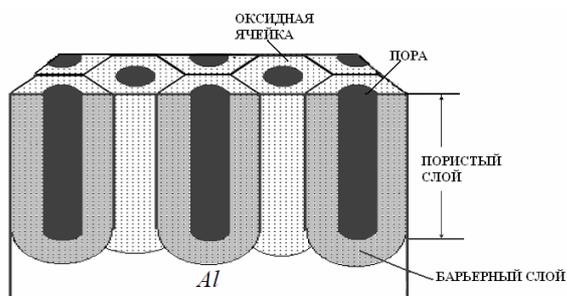


Рисунок 1. Схематическое изображение идеальной пористой структуры анодного оксида алюминия

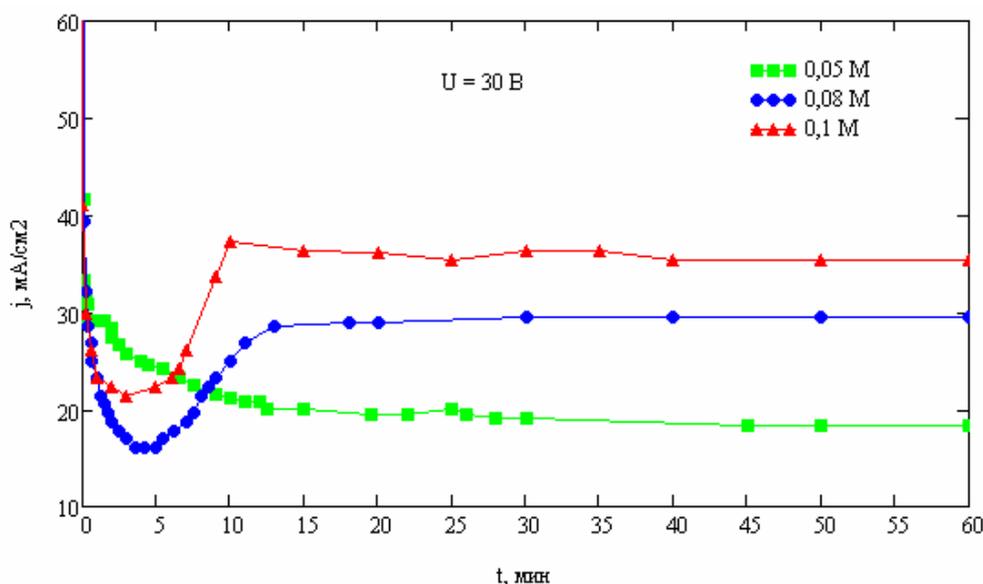


Рисунок 2. Хроноамперограммы образцов, анодированных в 0,05 М, 0,08 М и 0,1 М растворах NaOH при напряжении 30 В

На основании анализа хроноамперограмм, подтвержденных АСМ-исследованиями установлено [11], что оптимальными условиями анодирования для получения пленок пористого типа можно считать концентрации 0.08 и 0.1 М и напряжения анодирования 25 и 30 В. Фотографии пленок анодного оксида алюминия, полученных в указанных режимах, приведены на рисунке 3.

Толщину анодного оксида алюминия определяли гравиметрическим методом. Гравиметрический метод определения толщины покрытия основан на определении массы образца после анодирования и стравливания анодной пленки [12], [13]. Увеличение массы образца при анодном окислении можно считать результатом того, что при анодировании кислород ассимилируется в виде оксида алюминия на поверхности алюминиевого образца [14].

Для определения толщины оксида анодированные образцы промывали водой, высушивали и взвешивали. После этого анодную пленку селективно стравливали. Травитель подбирался таким образом, чтобы, стравливая оксид, он не затрагивал алюминиевое основание: раствор, содержал 1,5 мл ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$  и 3 мг хромового ангидрида  $Cr_2O_3$  на 50 мл воды. Удаление оксида проводили при температуре 90°C в течение 15 минут. После удаления оксидного слоя образцы промывали водой, высушивали и взвешивали повторно.

Среднюю толщину покрытия  $d_{ок.экс}$  (мкм) вычисляли по формуле [13]:

$$d_{ок.экс} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10^4}{S \cdot \rho} \quad (1)$$

где  $m_1, m_2$  – массы образца после анодирования и стравливания оксидного слоя соответственно,  $S$  – площадь анодного оксида,  $\rho$  – плотность анодного оксида.

Толщина анодных пленок, полученных при разных режимах анодирования, составила от 2,7 до 15,1 мкм [15].

Теоретически рассчитать толщину оксида, образовавшегося в процессе анодирования, можно на основании закона Фарадея. Масса оксида алюминия зависит от количества пропущенного электричества [10].

$$m_{ок.теор} = kq = kIt \quad (2)$$

где  $m_{ок.теор}$  – масса сформированного оксида;  $k$  – электрохимический эквивалент,  $q$  – количество прошедшего электричества,  $t$  – время процесса,  $I$  – сила тока.

Во время анодирования алюминия на аноде протекает несколько процессов [14]:

- электрохимическое окисление алюминия;
- растворение оксида под действием электрического поля;
- побочные процессы (газовыделение, гидратация, внедрение анионов в состав оксида) и др.

Чтобы учесть параллельные или побочные процессы, введено понятие выхода по току ( $\eta$ ), т. е. доли тока, приходящейся на данное вещество. С учетом выхода по току для теоретической оценки толщины выращенного оксида можно использовать следующую формулу [10]:

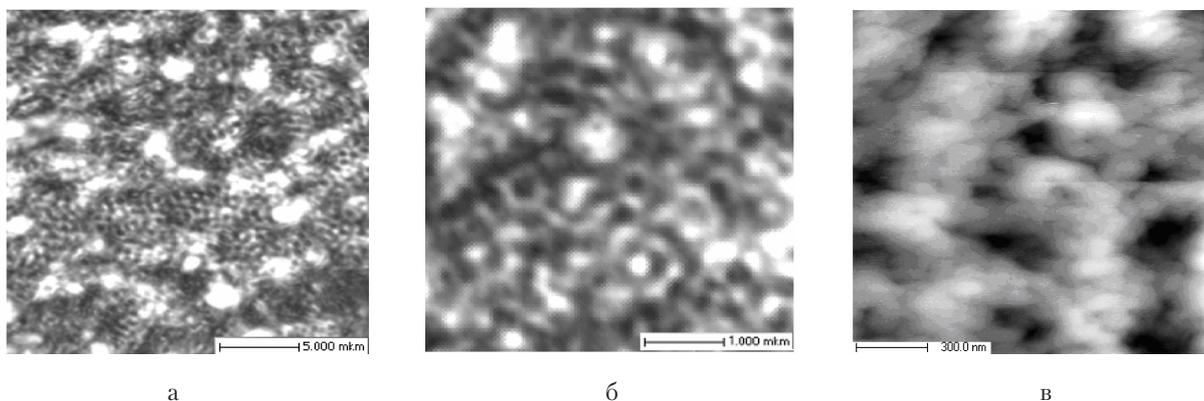


Рисунок 3. Микрофотографии пленок анодного оксида алюминия, образованных в растворе NaOH (при разных увеличениях микроскопа: а - 5.000 мкм, б - 1.000 мкм, в- 300,0 нм)

$$m_{ок.теор} = kIt\eta = \frac{M_{ок}}{zF} It\eta, \quad (3)$$

где  $m_{ок.теор}$  – масса сформированного оксида;  $t$  – время анодирования;  $\eta$  – выход по току;  $M_{ок}$  – молекулярный вес оксида алюминия;  $z$  – число электронов участвующих в реакции;  $I$  – сила тока;  $F$  – постоянная Фарадея.

Принимая во внимание, что масса оксида может быть выражена через плотность  $\rho$ , площадь поверхности  $S$  и толщину оксида  $d_{ок}$ :

$$m_{ок} = d_{ок} \times S \times \rho. \quad (4)$$

Толщина оксидного слоя, сформированная при анодировании в гальваностатическом режиме, может быть определена по формуле [10]:

$$d_{ок.теор} = \frac{M_{ок}}{zF\rho_{ок}} \cdot \frac{I}{S} \cdot t\eta = \frac{M_{ок}}{zF\rho_{ок}} \cdot j \cdot t\eta, \quad (5)$$

где  $j$  – плотность тока.

Следовательно, для анодирования при постоянном потенциале толщина оксидной пленки в соответствии с законом Фарадея может быть рассчитана методом численного интегрирования хроноамперограмм по формуле [10]:

$$d_{ок.теор} = \frac{M_{ок}}{zF\rho_{ок}} \cdot \eta \int_0^t j(t) dt \quad (6)$$

или:

$$d_{ок.теор} = A \cdot \int_0^t j(t) dt, \quad (7)$$

где  $A$  – константа анодирования, определяемая выходом по току.

Величину константы анодирования рассчитали по известной толщине анодного оксида алюминия:

$$A = \frac{d_{ок.экс}}{\int_0^t j(t) dt}, \quad (8)$$

где  $d_{ок.экс}$  – толщина оксида определённая гравиметрическим методом.

Средняя величина константы анодирования для концентрации электролита 0,1М и напряжения 30 В при различных временах анодирования составила  $(3,67 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/мАЧмин. Для кислотных электролитов константа анодирования равна  $3,06 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/мАЧмин [10]. Это вероятно связано с более вы-

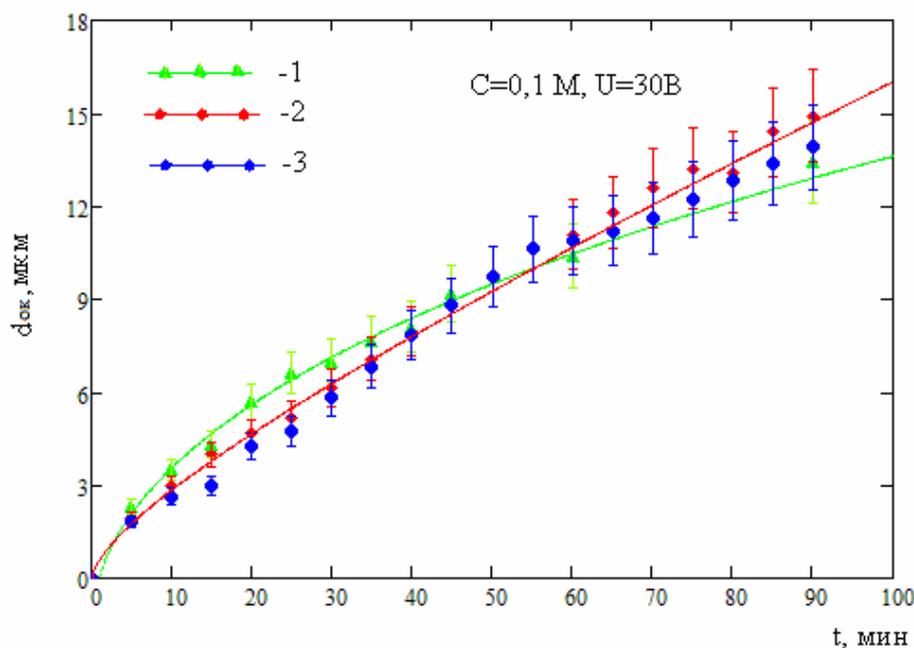


Рисунок 4. Зависимость толщины анодного оксида алюминия от времени: 1 – экспериментальные данные, 2, 3 – результаты расчета

сокой растворяющей способностью щелочных электролитов.

Используя величину  $A$  и меняя пределы интегрирования в уравнении 7, установили зависимость толщины анодного оксида от времени (кинетическая кривая анодирования). Результаты расчёта в сравнении с экспериментальными данными представлены на рисунке 4.

Как видно из рисунка, для времени анодирования от 30 до 70 минут теоретическая зависимость хорошо аппроксимирует экспериментальные данные. Небольшое расхождение теоретических и экспериментальных результатов для времени анодирования менее тридцати минут объясняется заметной погрешностью гравиметрического метода при малых толщинах пленок (от 2 до 5 мкм). Для времени анодирования более 70 минут экспериментальные результаты заметно отличаются от теоретической

кривой. При таком времени теоретическая модель не учитывает то, что скорость роста оксидной пленки уменьшается из-за возрастающей роли процессов диффузии окислителя внутри пор оксида алюминия.

Учитывая выше изложенное, можно сделать следующие выводы.

Для концентрации электролита 0,1М и напряжения 30 В константа анодирования составляет  $(3,67 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{мАЧмин}$  и не зависит от времени анодирования.

Величина константы анодирования для щелочных электролитов меньше чем для кислотных, что связано с большей растворяющей способностью щелочных электролитов.

Значение константы, полученное полуэмпирическим методом, позволит контролировать толщину анодной пленки по времени анодирования и получать пленки заданной толщины.

12.05.2015

#### Список литературы:

1. Poinern, G. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development / G. Poinern, N. Ali, D. Fawcett // *Materials*. – 2011. – V. 4. – P. 487 – 526.
2. Сокол, В.А. Электрохимическая технология микро- и нанoeлектронных устройств / В.А. Сокол // Доклады БГУ-ИР. – 2004. – № 3. – С. 18 – 26.
3. Jessensky O., Muller F., Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 72, № 10. – P. 1173 – 1175.
4. Li A. P., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gosele U. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – № 84. – P. 6023 – 6026.
5. Горох, Г.Г. Диэлектрические пленки анодного оксида алюминия с пониженной диэлектрической проницаемостью / Г.Г. Горох, Р.Э. Фейзуллаев, Ю.А. Кошин // «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники»: 7 международная научно-техническая конференция; Таганрог 2000. – С. 252 – 255.
6. Liu, Y. Cellular Porous Anodic Alumina Grown in Neutral Organic Electrolyte. / Y. Liu, R. S. Alwitt, K. Shimizu // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147, № 4. – С. 1382 – 1387.
7. Araoyinbo, A.O. Novel Process to Produce Nano Porous Aluminum Oxide Using Alkaline Sodium Phosphate Electrolyte / A.O. Araoyinbo, M.N. Ahmad Fauzi, S. Sreekantan, A. Aziz // *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-Il Pyun // *Electrochimica Acta* / – 1999. – № 44. – P. 2445 – 2454.
9. Вихарев, А.А. Исследование анодного оксида алюминия полученного, в щелочном электролите. / А.А., Вихарев, А.В. Вихарев, Э.А. Вагина, Л.Ю.Макаренко // Известия высших учебных заведений. Химия и химические технологии. – 2004. – Т.47, №. 7. – С.75 – 78
10. 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.
11. Филяк М.М., Каныгина О.Н. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах / Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – № 1. – С.154 – 159.
12. ГОСТ 9.031-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия анодно – оксидные полуфабрикатов из алюминия и его сплавов. Общие требования и методы контроля. – Введ. 1975 – 07 – 01. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 14 с.
13. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – Введ. 1990 – 01 – 01. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 41 с.
14. Томашов, Н. Д. Толстослойное анодирование алюминия / Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливалов. – М. : Машиностроение, 1966. – 216 с.
15. Филяк, М.М. Закономерности роста анодного оксида алюминия в щелочных электролитах / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Том 10, № 2. – С. 209 – 213. –

Сведения об авторах

**Филяк Марина Михайловна**, старший преподаватель кафедры ПТРС Оренбургского госуниверситета, кандидат технических наук

E-mail: filyak@mail.ru

**Каныгина Ольга Николаевна**, декан физического факультета Оренбургского госуниверситета,

доктор физико-математических наук, профессор

460000, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, тел.: (3532) 372556