

МИШКИН В. П., СОЛОВЬЕВА Е. О., ТАРАСОВА О. В., ЧЕРНЯЕВА О. Ю.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ALD ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ Al_2O_3
НА ПОВЕРХНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ**

Аннотация. Разработаны методики направленного синтеза и подобраны оптимальные условия формирования структур, состоящих из алюминия с заданной морфологией и толщиной. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), на поверхности Al в зависимости от условий получения формируется упорядоченная структура цилиндрических каналов, расположенных под углом 45° к подложке, а также пористые наноструктурированные слои с гексагональным расположением пор.

Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия, электронная микроскопия, технология ALD, модифицирование поверхности.

MISHKIN V. P., SOLOVYEVA E. O., TARASOVA O. V., CHERNYAEVA O. YU.

**THE USE OF ALD METHOD FOR DEPOSITION OF Al_2O_3 ON THE SURFACE
OF ELECTROCHEMICALLY ACTIVATED ALUMINIUM**

Abstract. The methods of directed synthesis have been developed and the optimal conditions for the formation of structures consisting of aluminum with a given morphology and thickness have been selected. According to the data of scanning electron microscopy (SEM) and scanning probe microscopy (SPM), an ordered structure of cylindrical channels located at an angle of 45° to the substrate, as well as porous nanostructured layers with a hexagonal arrangement of pores, is formed on the Al surface, depending on the production conditions.

Keywords: porous anodic aluminum oxide, electron microscopy, ALD technology, surface modification.

В настоящее время активно развиваются методы создания наноструктурированных материалов, основанные на использовании процессов формирования и самоформирования. Одним из материалов, вызывающих практический интерес, является пористый анодный оксид алюминия (ПАОА). Мембраны на основе нанопористого оксида алюминия востребованы в нанотехнологии, микробиологии и ядерной физике, поскольку они обладают рядом уникальных свойств, а также механической прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью [1].

Идеальную структуру пористых пленок анодного оксида алюминия можно представить как систему упорядоченных каналов, которые располагаются перпендикулярно подложке, а в плоскости образца формируют двумерную гексагональную сетку. Широкое

применение пленки пористого оксида алюминия нашли в качестве матриц для синтеза упорядоченных массивов наноструктур различного состава. Интерес к таким структурам связан с изучением на их примере как фундаментальных задач (процессы самоорганизации и магнетизм в пространственно-упорядоченных наносистемах), так и решения широкого круга прикладных вопросов, касающихся создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов, а также получения магнитных нанокompозитов для устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи.

На рисунке 1 приведена общая схема получения пористых пленок из Al_2O_3 и Al.

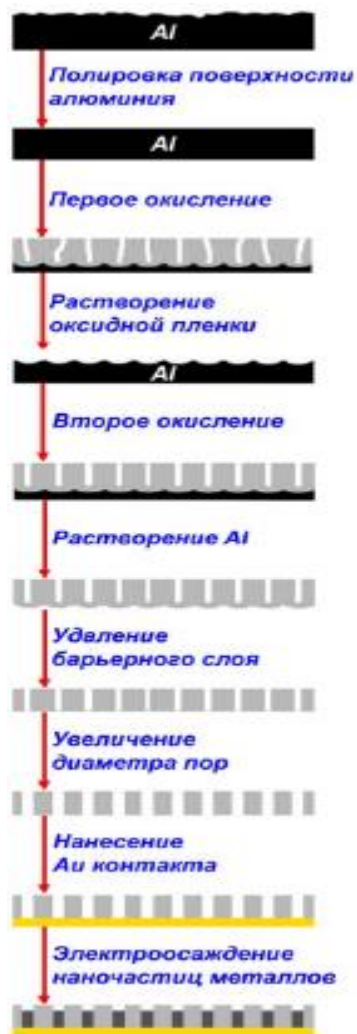


Рис. 1. Общая схема синтеза пористых пленок Al_2O_3 .

Образовавшуюся на поверхности алюминия оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 при 80 °С. В результате чего получались алюминиевые подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергались повторному анодированию в тех же условиях. При этом длительность второго цикла окисления определяла толщину оксидной пленки.

Синтез пленок из оксида алюминия и алюминия с высокоупорядоченной структурой пор проводится по методике двухстадийного анодного окисления. Полученные пленки используются в качестве матрицы для синтеза нитевидных наночастиц [2].

В качестве исходного материала используют алюминиевую фольгу толщиной 0,5 мм. Для осуществления электрохимического полирования фольгу, которая является анодом (т.е. электродом, соединенным с положительным полюсом источника тока), помещали в ванну с электролитом. Вторым электродом служила графитовая пластинка.

Анодное окисление алюминия проводили с использованием источника постоянного тока в двухэлектродной электрохимической ячейке. Вспомогательным электродом служила графитовая пластина. Раствор электролита в процессе анодирования тщательно перемешивали, а его температуру поддерживали в интервале от 0 до 7 °С.

Удаление барьерного слоя производили с помощью травления пленки в 5% (по объему) растворе H_3PO_4 в течение 5 минут при 60 °С. После этого пленки промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Отметим, что наряду с растворением барьерного слоя в кислоте происходило небольшое увеличение диаметра пор по всей их глубине.

Процесс нанесения Al_2O_3 в установке атомно-слоевого осаждения TFS200, происходил при следующих постоянных параметрах: температура процесса 195 – 205 °С, рабочее давление процесса >10 мбар;

В качестве начальных образцов для нанесения тонкой пленки оксида алюминия ALD-методом была выбрана исходная гладкая фольга для изготовления высоковольтных анодов SG-S/0,116. Каждый цикл осаждения включал в себя следующие этапы и соответствующее время:

1. Напуск первого прекурсора (триметилалюминий) – 200 мсек;
2. Продувка азотом – 1 сек;
3. Напуск второго прекурсора (вода) – 200 мсек;
4. Продувка азотом – 1 сек.

В данном режиме были нанесены четыре образца исходной гладкой фольги с теоретическими толщинами 36, 50, 100 и 150 нм. Следующими образцами для нанесения Al_2O_3 были подложки из травленной низковольтной фольги. При использовании тех же времен напуска и продувки, что и для исходной гладкой фольги, образующиеся слои из Al_2O_3 росли неравномерно. Был опробован режим нанесения с увеличенным временем напуска реагентов – 300 мсек. При данном времени нанесения дефекты по-прежнему наблюдались, но неравномерность нанесения слоя существенно сглаживалась. Столь нетривиальное распределение Al_2O_3 по поверхности пластины, возможно, связано со сложной невоспроизводимой морфологией поверхности образцов, что приводит к кинетическим затруднениям при диффузии прекурсоров вглубь пор образца и обратную диффузию продуктов реакции.

Анодирование алюминия в «мягких» условиях проводили при постоянном напряжении по методике двухстадийного окисления с целью получения пористых структур с максимальной степенью порядка. Типичные зависимости плотности тока (j) от времени (t), регистрируемые на начальной стадии процесса синтеза анодного оксида алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 30 В, представлены на рисунке 2а.

На приведенных графиках отчетливо видны четыре характерных участка, соответствующие различным стадиям зарождения и роста пористой структуры: резкое

падение $j(t)$ в первый момент времени, последующее увеличение с прохождением через максимум и выходом на постоянное значение.

Необходимо отметить существенные различия на начальном участке представленных кривых $j(t)$ для первой и второй стадии синтеза. В случае анодирования гладкой поверхности алюминия после электрохимической полировки (первая стадия) можно наблюдать широкий минимум, соответствующий зарождению каналов и их первоначальному росту. Напротив, в случае анодного окисления текстурированной алюминиевой подложки (вторая стадия) данный минимум оказывается значительно уже и смещается в сторону меньшего времени анодирования. Это связано с концентрацией линий напряженности электрического поля в центре полусферических углублений на поверхности металла, что облегчает зарождение каналов анодного оксида алюминия в данных точках. Преимущественное формирование каналов по гексагональной сетке углублений на поверхности предокисленного алюминия также подтверждается уменьшением интенсивности (см. рис. 2б) или полным отсутствием (см. рис. 2а) максимума перед выходом графика $j(t)$ на плато. Это связано с тем, что количество зародившихся на второй стадии каналов и их диаметр не изменяются в процессе анодного окисления.

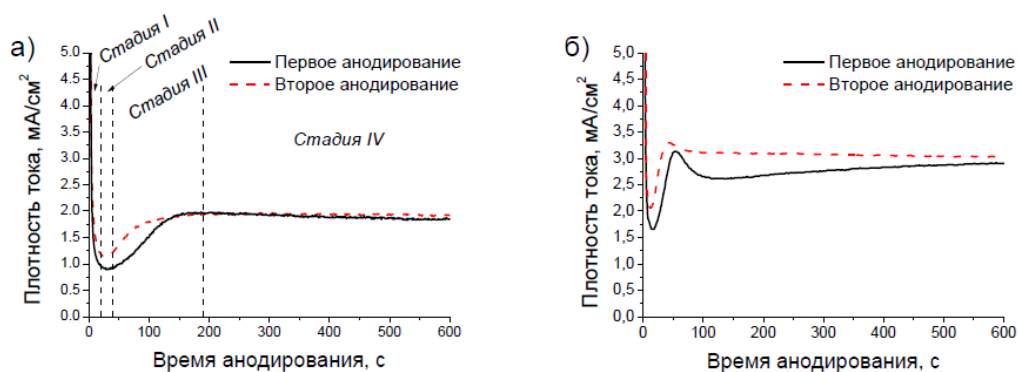


Рис. 2. Типичные зависимости плотности тока от времени, регистрируемые в ходе двухстадийного анодирования алюминия в «мягких» условиях с использованием в качестве электролита 0,3 М щавелевой кислоты при $U = 30$ В (а) и 0,3 М серной кислоты при $U = 20$ В (б).

При использовании в качестве электролита водного раствора более сильной серной кислоты аналогичной концентрации общий ход зависимостей $j(t)$ не претерпевает существенных изменений (см. рис. 2б). Однако, наблюдается некоторое смещение характерных минимумов и максимумов в сторону меньших времен анодирования (см. табл. 1). Это обусловлено меньшим значением рН водного раствора H_2SO_4 (0,9 против 1,1 для 0,3 М щавелевой кислоты) и, как следствие, большей растворяющей способности H_2SO_4 по отношению к анодному оксиду алюминия. Отчетливо выраженный максимум в районе 50–100 секунд перед выходом на плато в случае первой стадии, связан с большим количеством тупиковых пор в верхнем слое оксидной пленки по сравнению с анодированием

в 0,3 М щавелевой кислоте при 30 В. Наличие же данного максимума на зависимости $j(t)$ для второй стадии свидетельствует о том, что не все каналы начинают свой рост в углублениях текстурированной поверхности алюминия.

Таблица 1

Характерные особенности анодного окисления алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при 30 В и в 0,3 М серной кислоте при 20 В с использованием двухстадийной методики

Условия анодирования		j на плато, mA/cm^2	Скорость роста, $\text{мкм}/\text{час}$
0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (рН 1,1 $U = 30\text{В}$)	1-я стадия	33	~0,0175
	2-я стадия	50	
0,3М H_2SO_4 (рН 0,9 $U = 20\text{В}$)	1-я стадия	58	~0,0287
	2-я стадия	66	

Следует отметить также большие значения плотностей тока в случае анодного окисления алюминия в 0,3 М серной кислоте по сравнению со щавелевой кислотой (см. табл. 1). Данная закономерность наблюдается несмотря на большее напряжение анодирования в щавелевой кислоте (30 В против 20 В в серной кислоте). Это является следствием более высокой активности H_2SO_4 в водном растворе.

Морфология нижней поверхности пористых пленок после удаления барьерного слоя представлена на рисунке 3, где отчетливо видна доменная структура образцов со средним размером упорядоченных областей порядка нескольких микрон. Внутри доменов поры образуют малодефектную гексагональную упаковку, соседние домены разориентированы друг относительно друга и разделены границами. Поры, находящиеся на границе между упорядоченными областями, характеризуются не симметричным окружением, число ближайших соседей для них часто отлично от шести. Следует отметить, что и внутри доменов пористая структура не идеальна и может содержать вакансии и дислокации.

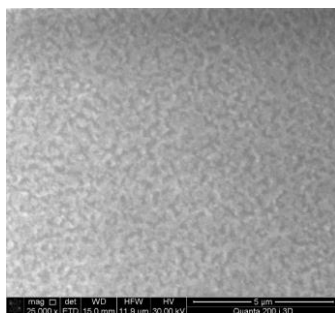


Рис. 3. Изображения растровой электронной микроскопии, полученные с нижней поверхности пористых пленок анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя. Образцы синтезированы по методике двухстадийного анодного окисления в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 30 В (а) и в 0,3 М серной кислоте при напряжении 20 В (б).

Для анализа распределения пор по размерам были использованы методы растровой электронной микроскопии и капиллярной конденсации азота при 77 К. Отметим, что исходя из данных микроскопии диаметр пор можно оценить только с верхней стороны мембраны: с нижней стороны поры заканчиваются сплошным барьерным слоем, а после его удаления диаметр каналов определяется продолжительностью химического травления. На рисунке 4 представлены результаты статистической обработки микрофотографий и распределение, рассчитанное исходя из кривых адсорбции/десорбции по методу ВЈН [3]. Согласно данным РЭМ (см. рис. 4) диаметр пор на верхней стороне оксидной пленки, полученной анодированием в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре 0–4 °С и напряжении 30 В, оказывается равен $32,7 \pm 2,9$ нм, что больше среднего диаметра пор, найденного по методу ВЈН – $30,8 \pm 7,8$ нм. Наблюдаемое различие подтверждает небольшое отклонение формы пор от цилиндрической. Поскольку дифракционные картины были получены в геометрии на пропускание, для вычисления величины $F(q)$ использовали результаты адсорбционных измерений, представляющих данные, усредненные по всей толщине оксидной пленки.

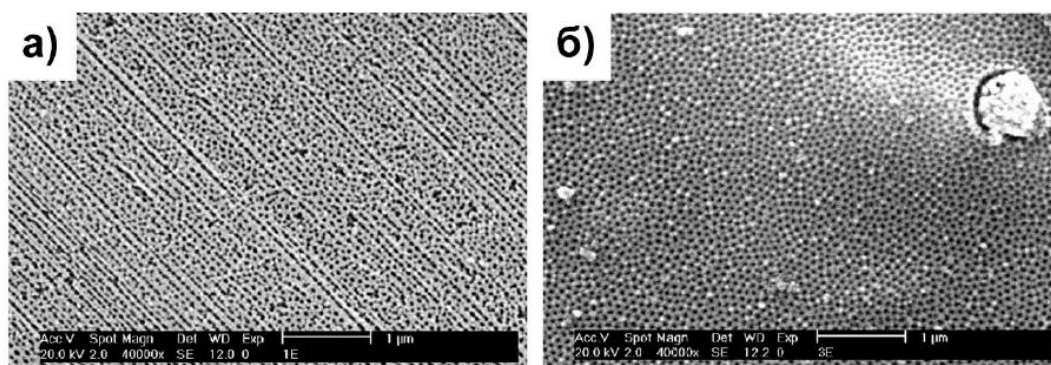


Рис. 4. Изображение растровой электронной микроскопии верхней стороны пористой пленки, полученной в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре 0–4 °С и напряжении 30 В.

Важную роль в технологии формирования ПАОА является возможность управления его геометрическими параметрами, в частности диаметром пор. Одним из способов управления является состав электролита [4]. С целью детального изучения влияния данного параметра были проведены серии экспериментов с использованием электролитов на основе щавелевой и серной кислот различных концентраций. Для травления в щавелевой кислоте использовалось напряжение анодирования $U = 30$ В, концентрация электролита менялась в диапазоне от 0,1 до 0,6 моль/л. Для травления в серной кислоте напряжение анодирования было равным 20 В, а концентрация соответствовала 0,3 моль/л.

Увеличение толщины пористого слоя и уменьшение диаметра пор происходит за счет увеличения концентрации кислоты в электролите. Это связано с разными значениями рН электролитов, а, следовательно, и с их активностью [5]. Чем выше кислотность (концентрация) электролита, тем меньше его рН. Потому как $\text{pH}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} > \text{pH}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, то диаметр

пор, полученных в электролите на основе щавелевой кислоты больше, чем диаметр пор, полученных в электролите на основе серной кислоты, а толщина пористого слоя будет меньше, для образцов, полученных на основе щавелевой кислоты. Для оценки влияния концентрации и состава электролита на процесс порообразования были построены экспериментальные зависимости тока от времени (см. рис. 5 и 6). Площади анодирования для всех образцов были одинаковые.

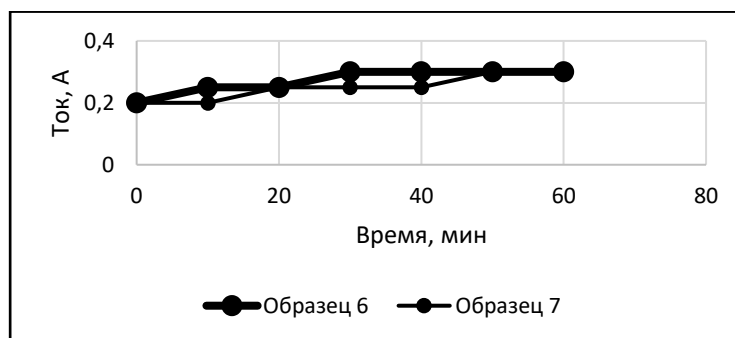


Рис. 5. График зависимости концентрации электролита на основе щавелевой кислоты.

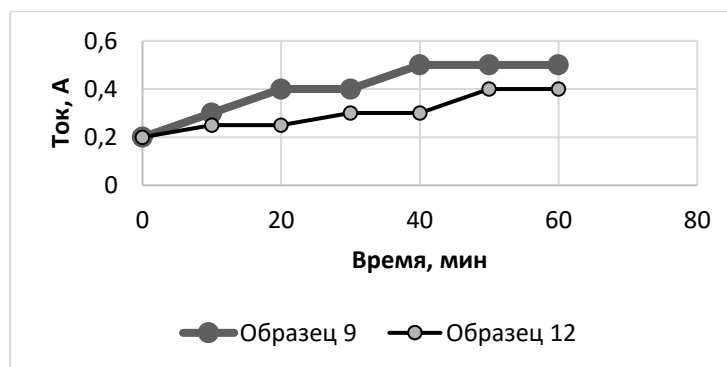


Рис. 6. График зависимости концентрации электролита на основе серной кислоты.

Из рисунков 5 и 6 видно, что ток, при котором идет процесс порообразования растет при повышении концентрации электролита, а кроме того его величина для электролита на основе серной кислоты больше, чем для электролита на основе щавелевой кислоты. Это связано с различной проводимостью и рН кислот. У серной кислоты проводимость выше, чем у щавелевой, следовательно, способность встраиваться в оксид у анионов серной кислоты выше, поэтому для осуществления процесса порообразования требуется меньшее напряжение анодирования (для H_2SO_4 $U \approx 20$ В, а для $H_2C_2O_4$ $U \approx 30$ В), что и объясняет соответствующие значения диаметров пор. Кроме того, управление активностью электролита может осуществляться за счет введения в него загустителей. Кислотная составляющая обеспечивает необходимую электропроводность раствора и выбирается в соответствии с условиями анодирования, а введение в электролит таких загустителей, как глицерин или этиленгликоль, выступающих в качестве вещества-донора, обеспечивает диффузию атомов в

образец, что приводит к доминации кинетического фактора во время процесса анодирования. В результате формируются более упорядоченные структуры с большим диаметром пор [6].

На основании всех полученных результатов было установлено, что основным технологическим параметром, определяющим размер нанопороксида алюминия, является состав электролита. Причем для формирования пор с минимальным диаметром пор предпочтителен электролит с более высокой кислотностью, в частности, на основе щавелевой кислоты.

По проделанной работе можно сформулировать следующие выводы.

1. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), на поверхности алюминия формируется упорядоченная структура цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно подложке и образующих гексагональную сетку.

2. Выявлены корреляции между условиями электрохимического окисления алюминия и размерами доменов, долей пор в гексагональном окружении и параметрами локального порядка.

3. Разработана методика синтеза и подобраны оптимальные условия формирования пористых наноструктур на поверхности алюминия с максимальной степенью упорядоченности.

4. Показано, что методом ALD на данной структуре могут быть получены наноструктурированные слои оксида алюминия заданной толщины и морфологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петухов Д. И. Влияние микроструктуры на процессы массопереноса в мембранах анодного оксида алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – 176 с.
2. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 152 с.
3. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. H. Study of pore size distribution by capillary absorption method // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73. – pp. 373–380.
4. Beck G., Funk S. Correlation between optical appearance and orientation of aluminium // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206. – № 8-9. – pp. 2371–2379.
5. Brace A.W., Sheasby P. G. *Technology of anodizing aluminum*. – Gloucestershire: Technicopy, 1968. – 334 p.
6. Chen W., Wu J.-S., Xia X.-H. Porous anodic alumina with continuously manipulated pore/cell size // *ACS Nano*. – 2008. – Vol. 2. – № 5. – pp. 959–965.