

УДК 543.422 + 621.357

И. А. ВРУБЛЕВСКИЙ¹, К. В. ЧЕРНЯКОВА¹,
А. ИСПАС², А. БУНД²

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РОСТ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

¹Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

²Technische Universitaet Ilmenau, Ilmenau, Germany

Изучено влияние постоянного магнитного поля на скорость роста и морфологию поверхности пленок анодного оксида алюминия, полученных в водном растворе серной кислоты. Тонкие пленки алюминия толщиной около 100 нм получали термическим испарением в вакууме на кремниевых подложках, покрытых пленкой диоксида кремния. Показано, что наличие постоянного магнитного поля с индукцией 0,7 Тл при анодировании пленки алюминия приводит к уменьшению скорости роста пленки пористого оксида на 33 %, диаметра пор на 1,5 нм, расстояния между центрами пор на 6,3 нм и диаметра ячейки на 7,3 нм. На основании данных, полученных в работе, а также предыдущих исследований о локализации отрицательного объемного заряда и термически активированных ловушках в анодном оксиде алюминия установлено, что по величине постоянного магнитного поля, требуемого для изменения диаметра ячейки и пор в пленках нанопористого оксида алюминия, можно судить о глубине залегания локализованных электронных состояний.

The effects induced by an external continuous magnetic field on the rate of growth and morphology of anodic alumina on aluminum film in sulfuric acid aqueous solution were studied. Aluminum films of 100 nm thickness were prepared by thermal evaporation on SiO₂/Si substrate. The application of magnetic field of 0.7 T diminishes the rate of alumina film growth by 33 %, the diameter of pores in alumina films by 1.5 nm, the interpore distance by 6.3 nm, and cell diameter by 7.3 nm. On the basis of data obtained in this study and of previous investigations on the negative space location and thermally activated defects in anodic alumina, we concluded that the intensity of magnetic field is associated with the energy of electron traps.

Ключевые слова: пленки анодного оксида алюминия; магнитное поле; морфология поверхности; размер пор.

Keywords: anodic alumina films; magnetic field; surface morphology; pore's size.

Упорядоченные пленки аморфного пористого оксида алюминия формируются на поверхности алюминия при анодировании в водных растворах

различных кислот, например серной, щавелевой и фосфорной [1]. Высокая воспроизводимость параметров пористой структуры оксида (диаметров ячейки и пор) в процессе синтеза определяет практическое применение пленок пористого оксида алюминия в электронных и электронно-оптических устройствах [2–4].

Недавно было показано, что однородное постоянное магнитное поле, приложенное в процессе анодирования алюминия в растворе щавелевой кислоты, влияет как на скорость миграции ионов, так и на электронную компоненту в потоке носителей заряда; кроме того, установлено, что скорость бокового роста оксида уменьшается в 1,3 раза [5]. Однако влияние постоянного магнитного поля на параметры пористой структуры пленок анодного оксида алюминия практически не изучали.

Цель работы — изучение влияния постоянного однородного магнитного поля на скорость роста и параметры пористой структуры пленок анодного оксида алюминия, полученных в растворе серной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки алюминия толщиной около 100 нм получали осаждением на кремниевые подложки с пленкой диоксида кремния (пластины SiO_2/Si) методом термического испарения в вакууме. Затем из них вырезали квадратные образцы площадью приблизительно 4 см^2 , которые погружали в 1,8 М водный раствор серной кислоты и анодировали в потенциостатическом режиме при 20 В в установке, изображенной на рис. 1.

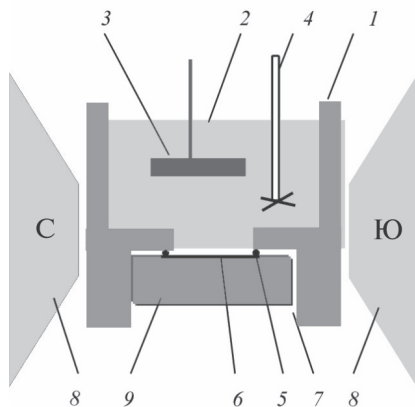


Рис. 1. Схематичное изображение электрохимической ячейки для проведения анодирования пленок алюминия на SiO_2/Si подложке в постоянном магнитном поле: 1 — корпус ячейки; 2 — электролит; 3 — катод; 4 — механическая мешалка; 5 — уплотнительное резиновое кольцо; 6 — образец с пленкой алюминия; 7 — электрический контакт к пленке алюминия; 8 — полюса электромагнита; 9 — держатель экспериментальных образцов

Область анодирования алюминия, равную приблизительно $0,22 \text{ см}^2$, задавали Viton-o-ring. Процесс проводили в двухэлектродной фторопластовой ячейке, аналогичной описанной в [6, 7], при постоянной температуре $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ с использованием источника постоянного тока PS-2403D (Votcraft). В качестве катода применяли платиновую сетку. Электролит интенсивно перемешивали с помощью механической мешалки.

Для выяснения влияния постоянного однородного магнитного поля на процесс роста пленок оксида алюминия часть образцов анодировали в описанных выше режимах в магнитном поле с индукцией 0,5 и 0,7 Тл. Магнитное поле создавал водоохлаждаемый электромагнит с максимальной индукцией 1,0 Тл. Электрохимическую ячейку помещали между полюсами электромагнита таким образом, чтобы линии магнитного поля были параллельными поверхности рабочего электрода (см. рис. 1).

Оценку морфологии и размера пор в полученных пленках проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе DSM 982 (Zeiss) с последующим статистическим анализом изображений с помощью программы ImageJ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния магнитного поля на рост пленок пористого оксида алюминия сравнивали длительность сквозного анодирования алюминия в магнитном поле и в его отсутствие (рис. 2). Процесс сквозного анодирования пленки алюминия в отсутствие магнитного поля занимает приблизительно 9 с. Приложение постоянного магнитного поля (0,7 Тл) существенно уменьшает скорость роста пленки пористого оксида и увеличивает длительность анодирования пленки алюминия до 12 с.

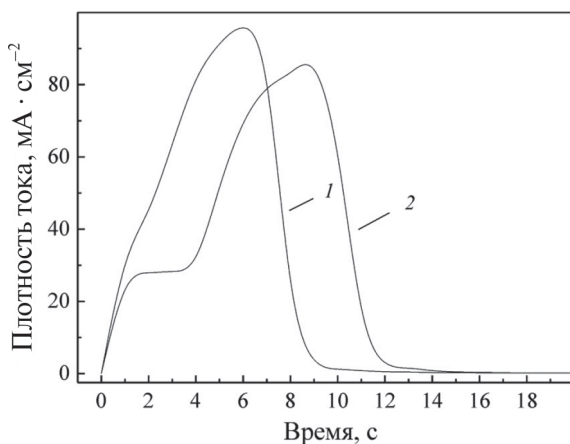


Рис. 2. Изменение тока анодирования алюминия во времени:

1 — в отсутствие магнитного поля; 2 — в постоянном магнитном поле при $B = 0,7 \text{ Тл}$

В приложенном магнитном поле длительность процесса сквозного анодирования пленки алюминия приблизительно на 33 % больше, чем в отсутствие поля.

Пористость пленок оксида алюминия изучали методом СЭМ (рис. 3). Главный диаметр пор ($d_{\text{п}}$) определяли аппроксимацией кривых распределения пор по размеру функцией Гаусса. В соответствии с рекомендациями работы [8] принимали, что исходная кривая распределения пор по размерам содержит информацию как о начальных порах малого диаметра, так и главных порах большего диаметра.

Поскольку практическое значение имеют только данные о главных порах, а присутствие начальных пор мешает анализу, то при аппроксимации часть пор с малым диаметром не учитывали. С этой целью до максимума на кривой распределения пор по размеру оставляли только одно меньшее значение. Максимум на кривой Гаусса соответствовал $d_{\text{п}}$. Для получения корректных результатов СЭМ-изображения обрабатывали не менее десяти раз и каждый раз для сравнения выбирали новую пору.

Расстояние между центрами пор ($D_{\text{ц}}$) для каждого образца определяли с использованием СЭМ-изображений согласно [9]. Затем на основе полученных данных рассчитывали диаметр ячейки ($D_{\text{я}}$) для случая идеальной гексагональной структуры:

$$D_{\text{я}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot D_{\text{ц}}, \quad (1)$$

где $D_{\text{ц}}$ — расстояние между центрами пор, нм.

В пленках пористого оксида алюминия, полученных в серной кислоте на пластине SiO_2/Si в отсутствие внешнего магнитного поля, $d_{\text{п}} = 10,2$ нм (рис. 3, а, б), значения $D_{\text{ц}}$ и $D_{\text{я}}$ равны соответственно 48,5 и 56,1 нм (см. таблицу). Данные о параметрах структуры пленок пористого оксида алюминия, полученных в серной кислоте в нашей работе, совпадают с данными [10].

При получении образцов во внешнем магнитном поле с индукцией 0,5 Тл $d_{\text{п}}$ практически не изменяется и остается равным 10,2 нм. Существенное уменьшение $d_{\text{п}}$ до 8,7 нм, $D_{\text{ц}}$ до 42,2 нм и $D_{\text{я}}$ до 48,8 нм наблюдается только при $B = 0,7$ Тл (см. рис. 3, в – е).

Параметры пористой структуры анодного оксида алюминия, полученного в серной кислоте при 20 В на SiO_2/Si подложке в зависимости от индукции постоянного магнитного поля

D , нм \ B , Тл	В отсутствие магнитного поля	0,5	0,7
$d_{\text{п}}$	10,2	10,2	8,7
$D_{\text{ц}}$	48,5	47,4	42,2
$D_{\text{я}}$	56,1	54,8	48,8

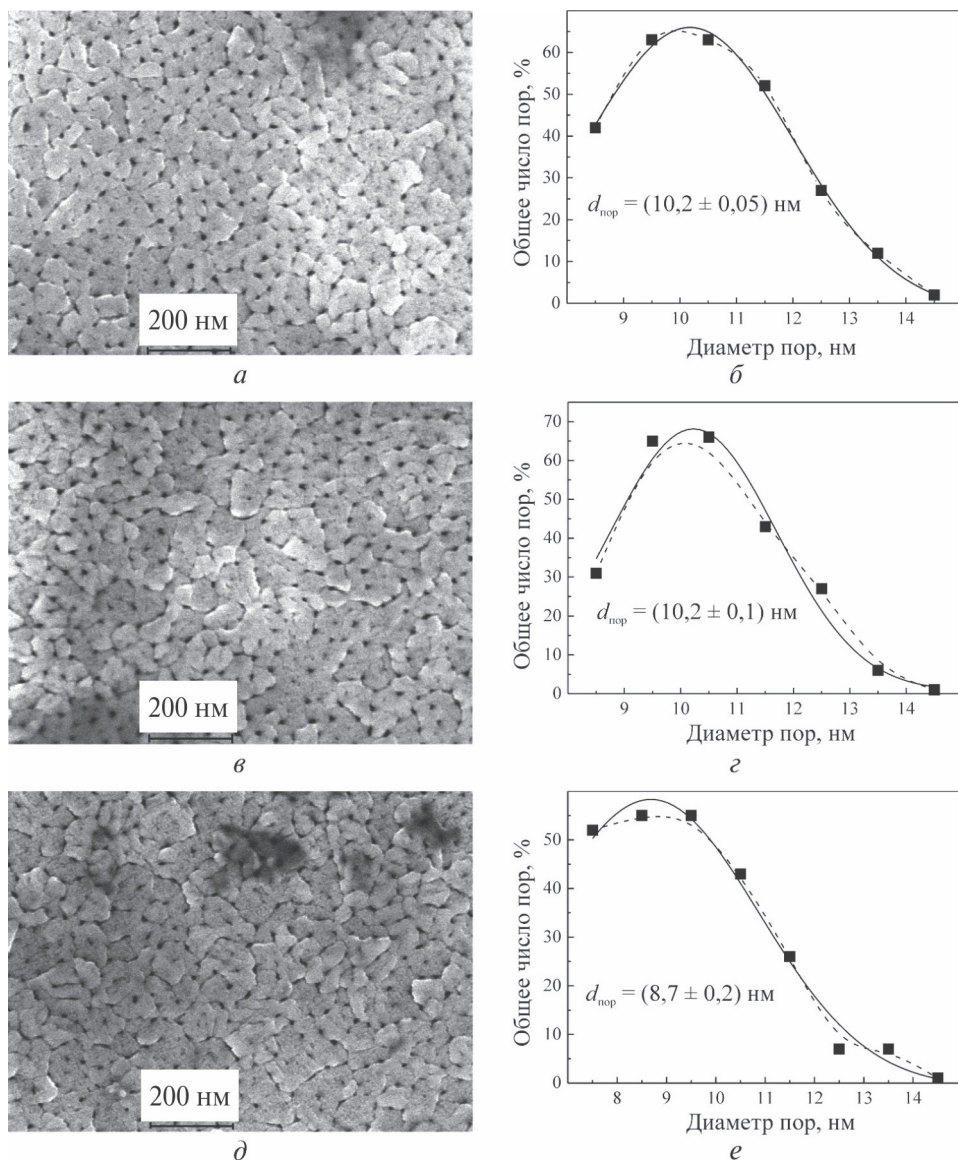


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности и результаты обработки изображений в программе ImageJ пленок пористого оксида алюминия, полученных в растворе серной кислоты:

a, *б* – в отсутствие внешнего магнитного поля; *в*, *г* – в постоянном магнитном поле при $B = 0,5$ Тл; *д*, *е* – в постоянном магнитном поле при $B = 0,7$ Тл; пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – кривые Гаусса

Известно, что в нанопористом оксиде алюминия диаметр ячейки и пор пропорционален напряженности внешнего электрического поля [1]. Однако

согласно данным [11–13] в процессе роста оксида алюминия у границы электролит/анодный оксид накапливается отрицательный объемный заряд, локализованный на мелких ловушках. Объемный заряд создает неоднородное внутреннее поле и влияет на кинетику роста пористого оксида алюминия. Следовательно, изменение объемного заряда приводит к изменению напряженности электрического поля на границе анодный оксид/алюминий, а также диаметров ячейки и пор в анодном оксиде алюминия.

Для объяснения влияния постоянного магнитного поля на морфологию поверхности нанопористого оксида алюминия необходимо установить, как может изменяться объемный отрицательный заряд в анодном оксиде алюминия под действием постоянного магнитного поля.

В процессе анодирования алюминия в постоянном магнитном поле электроны, захваченные на мелких ловушках, получают дополнительную энергию, достаточную, чтобы покинуть их и перейти в зону проводимости, а затем под действием электрического поля они уходят к аноду. Это приводит к уменьшению отрицательного объемного заряда и, следовательно, напряженности электрического поля, и, как результат, диаметры ячейки и пор также уменьшаются. Описанная модель подтверждается экспериментальными данными. Как видно из рис. 4, при возрастании значения индукции постоянного магнитного поля в анодном оксиде алюминия, полученном в серной кислоте, $D_{\text{я}}$ и $d_{\text{п}}$ уменьшаются.

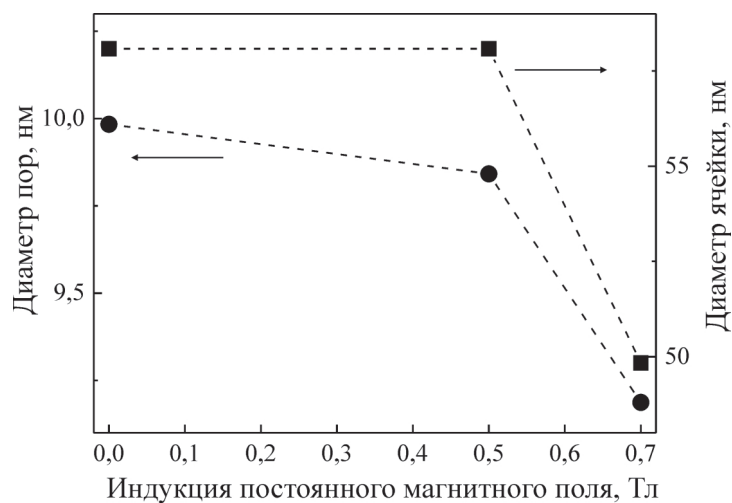


Рис. 4. Зависимость $D_{\text{я}}$ и $d_{\text{п}}$ в пленках пористого оксида алюминия от величины постоянного магнитного поля

Следует отметить, что согласно квантовой теории энергия электрона в постоянном однородном магнитном поле дискретна [14], поэтому только при достижении определенного значения B электроны получают достаточную

энергию для перехода в зону проводимости. Полученные нами данные подтверждают это (см. рис. 4): в процессе анодирования алюминия в серной кислоте $D_{\text{я}}$ и $d_{\text{п}}$ уменьшаются скачком при $B = 0,7$ Тл, хотя $B = 0,5$ Тл практически не влияет на значения $D_{\text{я}}$ и $d_{\text{п}}$. Таким образом, по величине B постоянного магнитного поля, требуемого для изменения $D_{\text{я}}$ и $d_{\text{п}}$ в пленках нанопористого оксида алюминия, можно судить о глубине залегания локализованных электронных состояний. Чем меньше значение B , необходимое для изменения $D_{\text{я}}$ и $d_{\text{п}}$, тем меньше энергия залегания электронных ловушек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что приложение постоянного магнитного поля с индукцией 0,7 Тл при анодировании пленки алюминия приводит к уменьшению скорости роста пленки пористого оксида на 33 %, диаметра пор на 1,5 нм, расстояния между центрами пор на 6,3 нм и диаметра ячейки на 7,3 нм. На основании данных, полученных в работе, а также предыдущих исследований о локализации отрицательного объемного заряда и термически активированных ловушках в анодном оксиде алюминия установлено, что по величине постоянного магнитного поля, требуемого для изменения диаметра ячейки и пор в пленках нанопористого оксида алюминия, можно судить о глубине залегания локализованных электронных состояний. Чем меньше индукция постоянного магнитного поля необходима для изменения $D_{\text{я}}$ и $d_{\text{п}}$, тем меньше энергия залегания электронных ловушек.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф15-М100).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Sulka G. D.* Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organised anodizing and template-assisted fabrication of nanostructured materials // Nanostructured materials in electrochemistry. 2008. P. 1–116.
2. *Lee W., Park S.-J.* Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 7487–7556.
3. *Kikuchi T., Nishinaga O., Natsui S., Suzuki R. O.* Polymer nanoimprinting using an anodized aluminum mold for structural coloration // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 341. P. 19–27.
4. *Brzózka A., Brudzisz A., Hnida K., Sulka G. D.* Chemical and structural modifications of nanoporous alumina and its optical properties // Springer Series in Materials Science. 2015. Vol. 220. P. 219–288.
5. *Takezawa M., Imagawa T., Yamasaki J., Yagi M.* Effect of applied magnetic field on anodic oxidization of aluminum for high-aspect-ratio microfabrication // Sens. Lett. 2007. Vol. 5. P. 293–295.
6. *Lohrengel M. M.* Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: High-field regime // Mater. Sci. Eng. R. 1993. Vol. 11. P. 243–294.

7. *Mozalev A., Mozaleva I., Sakairi M., Takahashi H.* Anodic film growth on Al layers and Ta–Al metal bilayers in citric acid electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 5065–5075.
8. *Baron-Wiecheć A., Burke M. G., Hashimoto T.* [et al.]. Tracer study of pore initiation in anodic alumina formed in phosphoric acid // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 113. P. 302–312.
9. *Ispas A., Bund A., Vrublevsky I.* Effects of a magnetic field on growth of porous alumina films on aluminum // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 4180–4187.
10. *Aerts T., Dimogerontakis Th., De Graeve I.* [et al.]. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 7310–7317.
11. *Vrublevsky I., Jagminas A., Schreckenbach J., Goedel W. A.* Embedded space charge in porous alumina films formed in phosphoric acid // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 53. P. 300–304.
12. *Lambert J., Guthmann C., Ortega C., Saint-Jean M.* Permanent polarization and charge injection in thin anodic alumina layers studied by electrostatic force microscopy // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91. P. 9161–9169.
13. *Hassel A. W., Lohrengel M. M.* Initial stages of cathodic breakdown of thin anodic aluminium oxide films // *Electrochim. Acta*. 1995. Vol. 40. P. 443–437.
14. *Akhiezer A. I., Berestetskii V. B.* Quantum Electrodynamics. N. Y. : John Wiley&Sons, 1965.

Поступила в редакцию 05.01.2016