

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
СВОБОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТРИЦ ИЗ Al_2O_3
СО СКВОЗНЫМИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОРАМИ**

Д. И. Чушкова, Д. Л. Шиманович, В. А. Сокол

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
E-mail: dashachushkova@gmail.com*

В результате работы проанализированы особенности получения наноструктурированного анодного пористого оксида алюминия (НАПОА), установлена и показана перспективность его использования в качестве материала нанопористых матриц из-за технологичности, воспроизводимости и регулярности параметров структуры.

Высокоорганизованные наноструктурированные матрицы Al_2O_3 характеризуются регулярным расположением нанопор диаметром от 5 до 400 нм, высокой плотностью пор в диапазоне 10^8 - 10^{11} см⁻² и длиной каналов пор от десятков нм до сотен мкм. Структурные параметры пор Al_2O_3 (диаметр, длина, межпорное расстояние) могут контролироваться оптимизированными режимами анодирования, такими, как выбор электролита, его концентрация и температура, напряжение анодирования [1-2]. Между дном пор и несущим Al существует барьерный слой (БС) толщиной от 2 нм до сотен нм. Толщина БС пропорциональна используемому потенциалу анодирования, а для его удаления используются различные технологические процессы.

В работе различными методами были проведены процессы удаления БС НАПОА толщиной 30-70 мкм, сформированного двухстадийным анодированием в 0,5М $H_2C_2O_4$ при потенциостатическом режиме ($U \sim 55$ В). Применялся метод химического травления мембран на основе НАПОА либо в 5% H_3PO_4 при $T \sim 35$ -40°C в течение 15-40 мин, либо в 10% H_2SO_4 при $T \sim 25$ -30 °C в течение 10-35 мин; метод плавного понижения напряжения до 5 В со скоростью 0,1 В/с на заключительной фазе ранее проведенного двухстадийного анодирования; метод на основе процесса катодной поляризации при -4 В либо в том же электролите, в котором осуществляли процесс анодирования (в 0,5М растворе $H_2C_2O_4$), либо в 0,5М нейтральном растворе KCl в течение различного времени от 5 до 50 мин. Показано, что самостоятельное применение этих методов имеет некоторые недостатки: селективное удаление только БС химическим травлением маловероятно, т.к. процесс носит изотропный характер и сопровождается травлением стенок пор, увеличением их диаметра и даже неконтролируемым их увеличением, что приводит к нежелательной в некоторых случаях модификации пор, а иногда к механическому разрушению тонких мембранных структур на основе НАПОА; при процессе катодной поляризации затруднительно осуществить качественное удаление БС в Al_2O_3 толщиной более 35 мкм на большой площади по причине возможного механического отслаивания и разрушительного отделения частей мембранного Al_2O_3 от Al основы в некоторых локальных зонах под действием выделяемого H_2 из-за электрохимического воздействия OH^- ионов на несущее Al основание под БС и его коррозионного травления.

На основании вышеизложенных проблемных недостатков для качественного и гарантированного удаления БС Al_2O_3 для метода химического травления была разработана специальная ячейка, в которой контакт мембраны с раствором для травления осуществляется только с одной стороны - со стороны БС. В этом случае исключается или минимизируется вероятность контакта раствора со стенками каналов пор и не происходит их модифицированного изменения, что может быть важно для прикладного применения мембран на основе НАПОА.

Кроме того, была разработана специальная методика утонения и удаления БС НАПОА, представляющая собой методику комбинированного сочетания метода

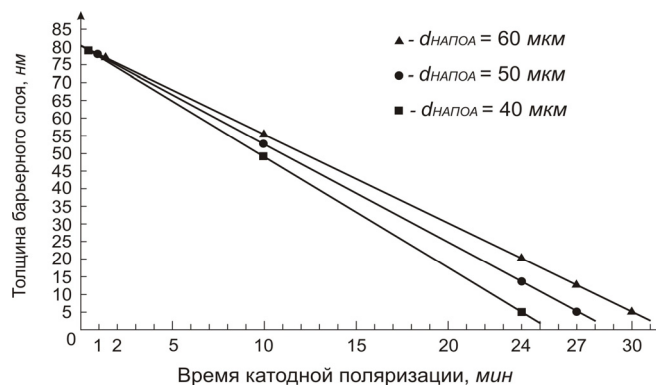


Рис.1. Влияние времени процесса катодной поляризации на толщину удаляемого БС для разной толщины мембран на основе НАПОА

плавного медленного понижения напряжения до 5 В на заключительной фазе двухстадийного электрохимического анодирования для утонения БС Al_2O_3 между оксидной пленкой и несущим алюминием с появлением сетки пор меньшего диаметра в виде веточной морфологии в донной части полученной пористой структуры, метода электрохимической катодной поляризации при -4 В для частичного удаления БС и метода химического травления Al_2O_3 для окончательного удаления БС с одновременной модификацией (расширением) пор. При такой комбинированной методике было сокращено время катодной поляризации для исключения коррозионных процессов, которые приводят к разрушению мембранных пленок Al_2O_3 и понижена температура химического травления для уменьшения эффекта неконтролируемого растравливания стенок пор. Методика позволяет гарантированно удалять БС Al_2O_3 и получать свободные мембраны на основе НАПОА со сквозными каналами модифицированных нанопор, обладающие высокой однородностью размеров пор. В таких мембранах происходит усиление адсорбционных процессов, увеличивается их чувствительность и быстродействие и снижается инерционность (времена восстановления) при использовании, например, в сенсорных структурах.

Было установлено, что для гарантированного удаления БС и получения сквозных каналов пор необходимо проводить процесс катодной поляризации в течение ~22; 24; 27; 30; 35 мин для толщин Al_2O_3 ~30; 40; 50; 60; 70 мкм соответственно либо в

0,5M растворе $H_2C_2O_4$ при температуре $\sim 11-12^\circ C$, либо в 0,5M нейтральном растворе KCl при температуре $\sim 10^\circ C$ при напряжении -4 В (рис. 1), а последующий процесс химического травления в 5% H_3PO_4 в течение $\sim 20-70$ мин при температуре $\sim 25^\circ C$.

СЭМ фото морфологии с изображением отсутствия БС и эффекта расширения nanopores полученных мембран НАПОА представлены на рис. 2 (а-г) и рис. 3 (а-г).

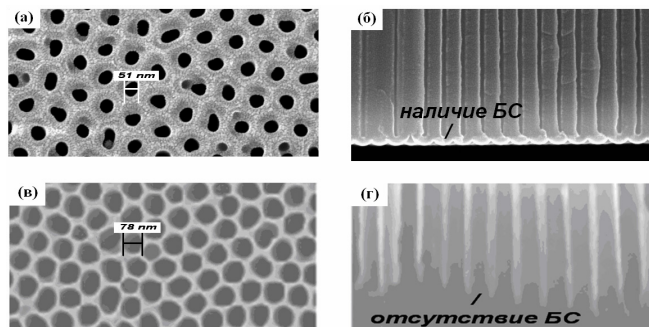


Рис.2. СЭМ фото НАПОА (60 мкм) до (а, б) и после (в, г) использования методики удаления БС комбинированным сочетанием процесса катодной поляризации (30 мин) в 0,5M $H_2C_2O_4$ при -4 В и последующего процесса химического травления (25 мин) в 5% H_3PO_4 при $T \sim 25^\circ C$

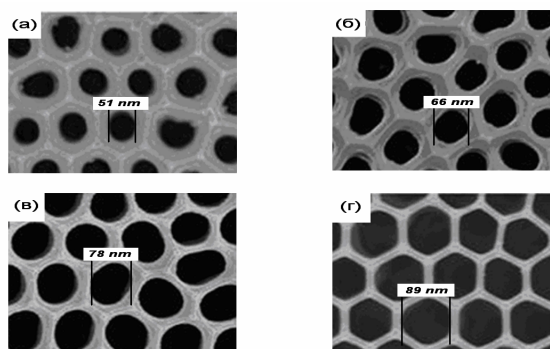


Рис.3. СЭМ фото наноструктурированного Al_2O_3 (двухступенчатое анодирование 50 мкм в 5% $H_2C_2O_4$ при 55 В и процесс катодной поляризации в течение 27 мин в 0,5M $H_2C_2O_4$ при -4 В с различным временем последующего химического травления в 5% H_3PO_4 при $T \sim 25^\circ C$): (а)-0 мин, (б)-15 мин, (в)-30 мин, (г)-40 мин

Показана возможность контролирования диаметра пор от 50 до 90 нм без опасности механического разрушения мембран на основе НАПОА. Коэффициент пористости был увеличен от 0,17 до 0,67 при увеличении времени процесса модификации (расширения) пор химическим травлением от 20 мин до 70 мин.

Таким образом, были сформированы мембраны НАПОА толщиной от 30 до 70 мкм с открытыми каналами модифицированных нанопор диаметром от 50 до 90 нм и разработан технологический процесс их изготовления. Была проведена оценка влияния условий и режимов формирования пор на структурно-геометрические параметры свободных мембран на основе Al_2O_3 и выполнен сравнительный анализ такого влияния.

Основные преимущества разработанной методики заключаются в достаточной адгезии выращенной при анодировании пленки Al_2O_3 к несущему Al основанию после проведения процесса катодной поляризации, в отсутствии коррозионных локальных зон на Al под наноструктурированным Al_2O_3 при определенных оптимизированных условиях, в равномерном удалении БС в донной части пористой структуры, в контролируемости размера пор и в получении однородной структуры. Методика является технологически воспроизводимой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокол, В. А. Анодные оксиды алюминия. Мн.: Бестпринт. 2011. 431 с.
2. Сокол, В. А. Особенности применения пористых оксидов алюминия / В. А. Сокол, В. А. Яковцева, Д. Л. Шиманович // Доклады БГУИР. 2012. №2 (64). С. 21.