

УДК 621.315

*Д. Л. ШИМАНОВИЧ, В. А. СОКОЛ, Д. И. ЧУШКОВА*

## **МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОСЛОЙНЫХ И ДВУХСЛОЙНЫХ МЕМБРАННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники*

*(Поступила в редакцию 27.12.2013)*

**Введение.** В настоящее время особое внимание уделяется формированию и исследованию свойств новых наноструктурированных материалов, которые отвечали бы высоким требованиям структурно-морфологического состава. Разработан ряд эффективных методов их создания, включающих в себя агрегацию наночастиц в структуры с заданными формой и размерами, в их числе способы, основанные на принципе самоформирования. Актуальным и перспективным исследовательским направлением является освоение методов формирования и технологий изготовления пористых мембранных наноструктур, которые найдут широкое применение в различных областях наноэлектроники, оптоэлектроники, в сенсорных устройствах и медицине. Одним из приемлемых материалов для их создания является пористый оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [1–4]. Его отличительная особенность – потенциальная возможность синтеза с высокой степенью упорядоченности структуры [5–7].

Высокоорганизованные матрицы наноструктурированного анодного пористого оксида алюминия (НАПОА) характеризуются регулярным расположением нанопор диаметром от 5 до 400 нм, высокой плотностью пор в диапазоне  $10^8$ – $10^{11}$   $\text{см}^{-2}$  и длиной каналов пор от сотен нанометров до сотен микрометров. Структурно-морфологические параметры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (диаметр, длина, плотность пор, пористость и толщина стенок) могут контролироваться оптимизированными режимами анодирования (напряжением и плотностью тока анодирования, температурой и концентрацией электролитов). Известно, что между дном пор и несущим Al существует барьерный слой (БС) толщиной от 2 нм до сотен нанометров. Толщина БС пропорциональна используемому потенциалу анодирования, а для его удаления применяются различные технологические процессы [8].

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** В результате исследования изучены особенности процессов зарождения и роста НАПОА и формирования высокоорганизованной матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  двухстадийным анодированием Al. Разработана методика изготовления свободных матриц однослойных мембран на основе НАПОА, базирующаяся на следующих технологических операциях: предварительная температурная ( $350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч) и химическая обработка (в растворе  $\text{CrO}_3$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); электрохимическая полировка (в электролите на основе хлорной и уксусной кислот при плотности тока  $250$ – $300$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) исходной Al-фольги толщиной 100 мкм; электрохимическое двухстороннее анодирование Al (**1-я стадия**) на глубину 10 мкм (в 0,5 М растворе щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) при потенциале анодирования 40; 45; 50; 55 В); химическое селективное травление сформированного анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в водном растворе триоксида хрома, ортофосфорной кислоты при  $85^\circ\text{C}$ ); электрохимическое одностороннее анодирование Al (**2-я стадия**) на заданную глубину 30–70 мкм (в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при потенциале анодирования 40; 45; 50; 55 В); химическое селективное травление остаточного Al (в водном растворе  $\text{HCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ). Изготовлены свободные матрицы однослойных мембран на основе НАПОА толщиной 30–70 мкм и диаметром немодифицированных пор 40–60 нм.

Кроме того, различными методами проведены процессы удаления БС НАПОА, сформированного двухстадийным анодированием в 0,5 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при потенциостатическом режиме ( $U = 55 \text{ В}$ ). Применялись метод химического травления мембран на основе НАПОА либо в 5%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 35–40 °С в течение 15–40 мин, либо в 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25–30 °С 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 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), либо в 0,5 М нейтральном растворе  $\text{KCl}$  в течение 5–50 мин. Показано, что самостоятельное применение этих методов имеет некоторые недостатки: селективное удаление БС химическим травлением маловероятно, так как процесс имеет изотропный характер и сопровождается травлением стенок пор и в некоторых случаях неконтролируемым увеличением их диаметра. Это приводит к нежелательной модификации пор, а иногда к механическому разрушению тонких мембранных структур на основе НАПОА. При катодной поляризации затруднительно осуществлять качественное удаление БС в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной более 35 мкм на большой площади по причине возможного механического отслаивания и разрушительного отделения частей мембранного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от  $\text{Al}$ -основы в некоторых локальных зонах под действием выделяемого  $\text{H}_2$  из-за электрохимического воздействия ионов  $\text{OH}^-$  на несущее  $\text{Al}$ -основание под БС и коррозионного травления.

На основании вышеизложенных проблемных недостатков для качественного и гарантированного удаления БС  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для метода химического травления разработана специальная ячейка, в которой контакт мембраны с химическим раствором травления осуществляется только со стороны БС. В этом случае исключается или минимизируется вероятность контакта раствора со стенками каналов пор и не происходит их модифицированного изменения, что важно для прикладного применения мембран на основе НАПОА.

Оптимизирована специальная методика утонения и удаления БС НАПОА. Она представляет собой комбинированное сочетание метода плавного медленного понижения напряжения до 5 В на заключительной фазе двухстадийного электрохимического анодирования для утонения БС  $\text{Al}_2\text{O}_3$  между оксидной пленкой и несущим алюминием с появлением сетки пор меньшего диаметра в виде веточной морфологии в донной части полученной пористой структуры, методов электрохимической катодной поляризации при –4 В для частичного удаления БС и химического травления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для окончательного удаления БС с одновременной модификацией (расширением) пор. При такой комбинированной методике сокращено время катодной поляризации для исключения коррозионных процессов (они приводят к разрушению мембранных пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и понижена температура химического травления для уменьшения эффекта неконтролируемого растреливания стенок пор. Данная методика позволяет гарантированно удалять БС  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и получать свободные мембраны на основе НАПОА со сквозными каналами модифицированных нанопор, обладающие высокой однородностью размеров пор.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30; 40; 50; 60; 70 мкм соответственно либо в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 11–12 °С, либо в 0,5 М нейтральном растворе  $\text{KCl}$  при 10 °С при напряжении –4 В, а последующий процесс химического травления – в 5%-ном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в течение 20–70 мин при 25 °С.

Разработан также способ модификации пор свободных матриц мембран на основе НАПОА дополнительной обработкой изотропным химическим травлением в 5%-ном водном растворе фосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) при 35–40 °С в течение 15–40 мин для формирования разных по диаметру конечных пористых структур. Модификация пор проводилась после операции химического селективного травления остаточного  $\text{Al}$  и после 2-й стадии анодирования до операции селективного удаления несущего  $\text{Al}$ . СЭМ-фотографии морфологии с изображением эффекта расширения нанопор полученных мембран НАПОА представлены на рис. 1.

Формирование оптимизированной структуры связано с увеличением диаметра пор и пористости, высокой однородностью размеров сквозных каналов пор, полученных за счет изотропного травления их стенок, и со снижением концентрации примесных анионов ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ),

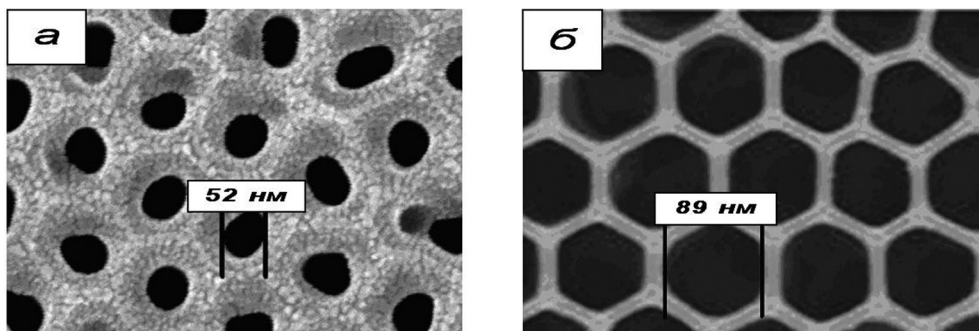


Рис. 1. СЭМ-фотографии матриц НАПОА при двухстадийном анодировании в 5%-ной  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 50 В: *a* – без модификации пор; *б* – с применением последующего химического травления в 5%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $T = 30\text{--}35$  °С в течение 40 мин

присутствующих на внешней стороне стенок пор и влияющих на механизм технологических процессов при дальнейшем применении мембранных структур.

Следует отметить, что однослойные мембраны на основе свободных пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные двухстадийным, но односторонним анодированием  $\text{Al}$ -фольги и химическим удалением остаточного  $\text{Al}$ , обладают некоторыми недостатками, связанными с необходимостью маскирования одной из сторон  $\text{Al}$ , получением неплоскостных с признаками коробления  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -мембранных структур из-за механических напряжений на границе роста  $\text{Al}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ , отсутствием формоустойчивости таких мембран при высокотемпературных испытаниях и эксплуатации, наличием у широкоформатных мембран разброса по толщине.

В данной статье представлены технологические приемы формирования бимембран на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием двухстадийного двухстороннего анодирования до полного сквозного окисления исходных  $\text{Al}$ -пластин. Однако основная проблема при таком подходе связана с высокими требованиями к степени шероховатости и качеству обработки поверхности исходного  $\text{Al}$ -материала, так как на заключительной стадии глубокого сквозного двухстороннего анодирования возникает эффект отсечки подвода потенциала, приводящий к появлению локальных недоанодированных  $\text{Al}$ -включений внутри свободных двухслойных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -пластин в области стыка двух встречных барьерных слоев. Ликвидация  $\text{Al}$ -вкраплений осуществлялась применением биполярного анодирования после основной стадии глубокого сквозного анодирования.

В качестве исходного материала использовалась  $\text{Al}$ -фольга (99,99%) толщиной 60; 110; 160 мкм. После многократной прокатки для снятия механических напряжений и увеличения параметров пластичности через полированные валики проводилась ее терморихтовка под давлением  $10^7$  Па при 350 °С в течение 1 ч. Далее штамповкой формировались образцы размером 60×48 мм и осуществлялась предварительная химическая обработка в  $\text{CrO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$  (1:100) в течение 2–3 мин. Для сглаживания и устранения микронеровностей проводилась электрохимическая полировка  $\text{Al}$  в электролите на основе хлорной и уксусной кислот (22%:78%) при 7–9 °С, напряжении 25–27 В в течение 1 мин. После проведенных операций толщина  $\text{Al}$ -пластин составляла 50; 100; 150 мкм. Процесс двухстороннего анодирования проходил в две стадии в 7%-ном электролите  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 16–18 °С при постоянном напряжении 55 В. Предварительная стадия анодирования длилась 10 мин с последующим селективным химическим травлением сформированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе  $\text{CrO}_3\text{:H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}$  при 85 °С в течение 5 мин. В результате поверхность  $\text{Al}$  наследовала упорядоченную матрицу рельефных наноточек пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Последующая стадия анодирования  $\text{Al}$  с таким текстурированием приводила к формированию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с высокой степенью упорядоченности. Процесс глубокого двухстороннего сквозного пористого анодирования проводили до уменьшения силы тока в электрохимической ванне практически до нуля при смыкании двух встречнорастущих оксидных слоев.

В результате проведенных исследований сформированы свободные анодные наноструктурированные бипластины с толщиной двухслойного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  73; 145; 216 мкм, диаметром симметрично расположенных двухсторонних пор 55 нм, общей толщиной барьерных слоев 140 нм, с дефектными локальными  $\text{Al}$ -включениями произвольной формы и разной величины (рис. 2, а).

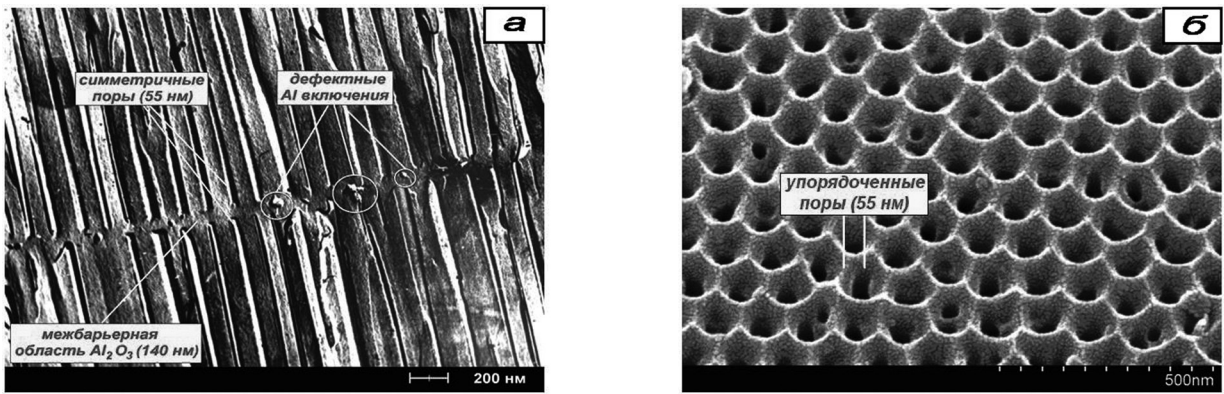


Рис. 2. СЭМ-фотографии свободной анодной наноструктурированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -бимембраны толщиной 145 мкм с упорядоченной матрицей пор диаметром 55 нм, полученной двухсторонним сквозным анодированием: а – поперечное сечение; б – вид сверху

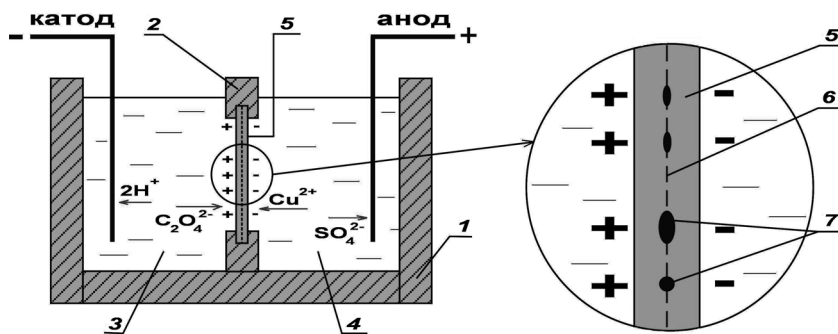


Рис. 3. Схематическое обоснование биполярного анодирования: 1 – двухкамерная электролитическая ванна; 2 – изолирующая перегородка; 3 – электролит анодирования в катодной камере; 4 – буферный электролит в анодной камере; 5 – свободная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -бипластина (образец); 6 – область двух встречных барьерных слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7 – недоокисленные Al-включения

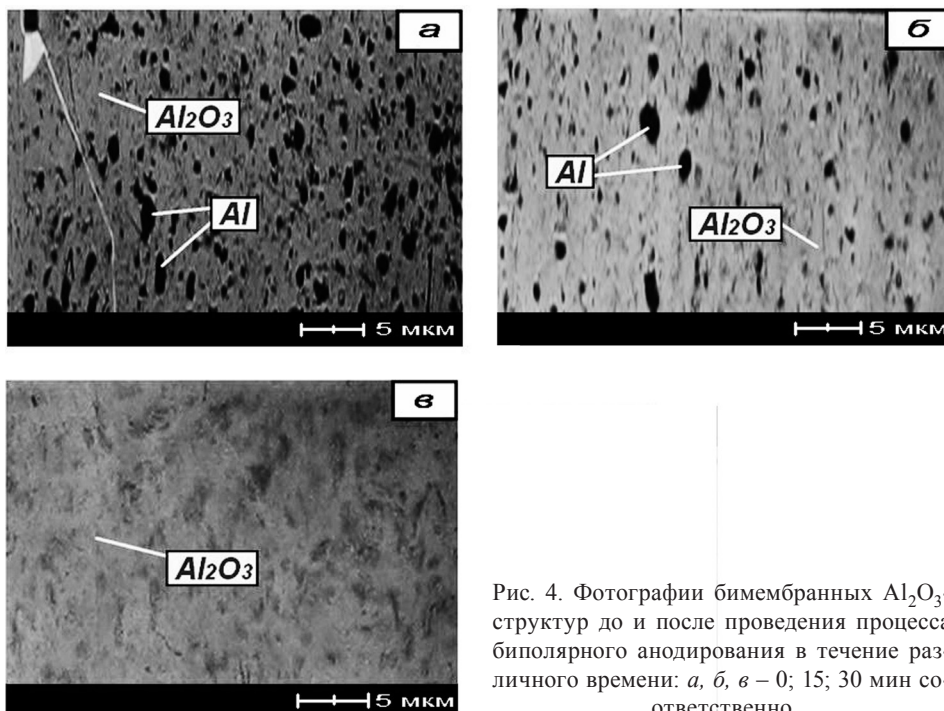


Рис. 4. Фотографии бимембранных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -структур до и после проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени: а, б, в – 0; 15; 30 мин соответственно

На рис. 2, б продемонстрирована СЭМ-фотография, характеризующая упорядоченную матрицу входных отверстий нанопор одной из поверхностей свободной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -бипластины. Коэффициент объемного роста при абсолютном превращении Al в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составил 1,44–1,46.

Основная идея метода биполярного анодирования заключалась в использовании двухкамерной электролитической ванны (рис. 3), где образец свободной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -биструктуры, но с дефектными зонами токопроводящих Al-вкраплений внутри нее помещался как изолирующая перегородка, с одной стороны которой использовался электролит анодирования (7%-ный раствор  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), а с другой стороны – буферный электролит (15%-ный раствор  $\text{CuSO}_4$ ). В первую из камер помещался катод (–), во вторую – анод (+). При включении тока ( $U = 55$  В) на одной стороне бипластины напротив Al-включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом и проходил процесс анодного доокисления (аноодирования) этих включений. Другая сторона бипластины заряжалась отрицательно, становилась катодом и наблюдалось восстановление катионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ) буферного электролита на катодной стороне напротив Al-включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах.

На рис. 4 для сравнения представлены фотографии изготовленных бимембран, характеризующие процесс исчезновения дефектных Al-включений при протекании биполярного анодирования в течение 0; 15; 30 мин. Травление медных налетов для окончательной химической очистки бимембран осуществляли в 60%-ном растворе  $\text{HNO}_3$  в течение 2–3 мин.

**Заключение.** В результате использования разработанных технологических методик сформированы свободные матрицы однослойных мембран на основе НАПОА толщиной от 30 до 70 мкм с открытыми каналами модифицированных нанопор, разработана технология получения свободных двухслойных мембран толщиной 73–216 мкм методом двухстороннего сквозного электрохимического окисления с применением биполярного анодирования. Проведены оценка влияния условий и режимов их формирования на структурно-геометрические параметры свободных мембран на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сравнительный анализ. Выявлена возможность контроля диаметра пор однослойных мембран на основе НАПОА от 50 до 90 нм без опасности их механического разрушения. Коэффициент пористости был увеличен от 0,17 до 0,67 при варьировании времени процесса модификации (расширения) пор химическим травлением от 15 мин до 40 мин. При формировании бимембран для исключения внутренних Al-включений, возникающих при сквозном двухстороннем анодировании, необходимо применять биполярное анодирование в течение 30 мин.

## Литература

1. Сокол В. А., Яковцева В. А., Шиманович Д. Л. // Докл. БГУИР. 2012. № 2. С. 21–27.
2. Сокол В. А., Шиманович Д. Л., Сякерский В. С. // Докл. БГУИР. 2009. № 6. С. 36–41.
3. Литвинович Г. В., Шиманович Д. Л. // Докл. БГУИР. 2013. № 3. С. 39–44.
4. Сокол В. А., Шиманович Д. Л., Литвинович Г. В. // Докл. БГУИР. 2012. № 8. С. 44–49.
5. Шиманович Д. Л., Чушкова Д. И., Сокол В. А. // Сб. матер. VII Всерос. конф. молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», 24–26 сент. 2012 г., Саратов. Саратов, 2012. С. 188–189.
6. Чушкова Д. И., Шиманович Д. Л., Сокол В. А. // Сб. науч. трудов V междунар. науч. конф. «Материалы и структуры современной электроники», 10–11 окт. 2012 г., Минск. Мн., 2012. С. 195–199.
7. Shimanovich D. L., Sokol V. A., Yakovceva V. A., Chushkova D. I. // Сб. матер. XVII междунар. науч.-техн. конф. «Современные средства связи», 16–18 окт. 2012 г., Минск. Мн., 2012. С. 140–141.
8. Шиманович Д. Л., Чушкова Д. И., Сокол В. А. // Сб. трудов XIV междунар. конф. «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», 4–7 сент. 2012 г., Ульяновск. Ульяновск, 2012. С. 19–20.

*D. L. SHIMANOVICH, V. A. SOKOL, D. I. CHUSHKOVA*

## ELECTROCHEMICAL METHODS FOR THE FORMATION OF ONE-LAYER AND TWO-LAYER MEMBRANE STRUCTURES, BASED ON NANOSTRUCTURED ANODIC ALUMINA

### Summary

Technological methods for the formation of 30–70  $\mu\text{m}$  thick free porous one-layer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes with open-ended modified pores from 50 to 90 nm in diameters by a two-stage one-sided anodization in oxalic acid electrolyte and combined method for the barrier layer removal were developed. Technological features for the fabrication of 73–216  $\mu\text{m}$  thick porous two-layer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes with 55 nm pores diameters by a two-sided through anodization and subsequent bipolar anodization for local internal Al inclusions removal were studied.