
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. К. В. Чернякова¹, Е. Н. Муратова², *; И. А. Врублевский³, Н. В. Лушпа³,
Ю. М. Спивак², С. С. Налимова², В. А. Мошников²

¹Государственный научный институт Центр физических наук и технологий,
пр. Саванорю, 231, Вильнюс, LT-02300 Литва

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Республика Беларусь

*e-mail: SokolovaEknik@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 01.06.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Представлены результаты исследований по анодированию тонких пленок алюминия толщиной 100 нм на SiO₂–Si пластинах при 30 В в 0.3 М водном растворе щавелевой кислоты. Изучено влияние температуры электролита на морфологию пленок пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Диаметр пор и межпористое расстояние определяли с помощью компьютерного анализа СЭМ изображений морфологии анодных пленок в программе ImageJ. Полученные данные показали, что диаметр пор не зависит от температуры электролита и времени процесса, а определяется только напряжением анодирования. В диапазоне температур электролита 5–40°C диаметр пор пленок ПАОА был равен 20 ± 0.5 нм, а межпористое расстояние 77.7 нм. Результаты исследований свидетельствуют, что изменение температуры электролита, в отличие от напряжения анодирования, оказывает влияние только на скорость роста анодной пленки, а не на ее пористую морфологию.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, морфология, температура электролита

DOI: 10.31857/S0132665121060068

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) находит все более широкое применение во многих областях науки и техники [1, 2], что сопровождается интенсивными исследованиями процессов формирования и его свойств. Уникальность ПАОА обусловлена процессами самоорганизованного роста упорядоченных наноразмерных пор и возможностью управления геометрическими размерами пор за счет выбора условий и режимов анодирования [3–6]. Для целого ряда применений, например, в газовой сепарации частиц, нанопотонике, сенсорике [7, 8] и в нанотехнологиях [1] важную роль играет наноразмерный диаметр пор анодного оксида алюминия. Температура электролита, так же как и напряжение анодирования и состав электролита является одним из основных параметров, которые позволяют управлять структурой формируемых пленок ПАОА. Влияние температуры электролита исследовалось во многих работах [4, 6, 10–12], однако, как правило, использовались толстые пленки алюминия или алюминиевая фольга, что при большой длительности процесса анодирования сопровождалось воздействием агрессивного электролита на стенки пор и их растравливанием и, как следствие, большим разбросом в экспериментальных данных.

При анодировании алюминия выделяется джоулевое тепло, которое может влиять на установившееся значение температуры электролита, циркулирующего в каналах пор анодной пленки. Как известно [13], джоулевое тепловыделение пропорционально квадрату плотности тока анодирования. Очевидно, что выделение тепла может содействовать химическому растворению барьерного оксида (эндотермический процесс) и приводить к расширению пор за счет растворения стенок. Выделение джоулевого тепла при анодировании алюминия и процессы его рассеивания в системе электролит/анодный оксид алюминия/алюминий в настоящее время являются недостаточно изученными. Недавние исследования по измерению температуры алюминиевого анода при пористом анодировании показали, что изменение температуры анода с ростом напряжения анодирования были около 1°C [15]. Это свидетельствует, что основным процессом для рассеивания тепла при анодировании алюминия является нагревание электролита в каналах пор с последующим выходом горячего электролита из устья пор и нагревом основной массы электролита в электрохимической ячейке.

Цель данной работы – оценка влияния температуры электролита при анодировании алюминия в водном растворе щавелевой кислоты на морфологию поверхности тонких пленок ПАОА, полученных сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для экспериментов были использованы тонкие пленки алюминия толщиной 100 нм, напыленные электронно-лучевым испарением в вакууме на SiO₂–Si пластины. Анодирование проводили во фторопластовой двухэлектродной электрохимической ячейке вертикального типа с перемешиванием электролита (рис. 1а) в режиме постоянного напряжения. В качестве источника анодирования использовали источник питания АТН-1351. Комплекс анодирования представлял собой стенд, состоящий из фторопластовой электрохимической ячейки, микроконтроллера ArduinoUno, элемента Пельтье, термодатчика, встроенного блока питания, системы охлаждения и печатной платы для связи элемента Пельтье с микроконтроллером. Электрохимическая ячейка, в которой проводили формирование пленок ПАОА, расположена в верхней части корпуса данного лабораторного комплекса (рис. 1б). Стакан 2 и крышка 1 ячейки изготовлены из фторопласта. Данный материал был выбран исходя из химической стойкости и инертности. В центре крышки расположено отверстие, через которое пропускали катод в виде нихромовой спирали. Анод 3 находился на дне корпуса и контактировал с электролитом через цилиндрическое отверстие на дне корпуса 2. Рост пленки анодного оксида проводился на тонкой фольге 4, иногда, в случае изготовления сквозных мембран, использовали дополнительно более толстую фольгу 5 для защиты анода от возможного незапланированного анодирования при проникновении электролита сквозь поры. Внутри анода создано отверстие, в которое помещался датчик температуры 6. Элемент Пельтье 7 использовали для охлаждения электролита. Микроконтроллер 9 управлял работой системы охлаждения. Тепло отводили воздушным охладителем 8. Напряжение анодирования на электрохимическую ячейку подавали из источника питания 10.

Время сквозного анодирования пленки алюминия толщиной 100 нм на SiO₂–Si пластине в 0.3 М водном растворе щавелевой кислоты при 30 V для температур электролита 5, 15, 20, 25, 30 и 40°C составило 180, 180, 120, 120, 100 и 90 с соответственно. Как видно из представленных данных, с увеличением температуры электролита скорость роста пленок ПАОА заметно возрастала. Заданную температуру электролита поддерживали постоянной с помощью криостата Lauda WK 230. Таким образом, время анодирования не превышало 180 с, и за это время анодный оксид алюминия не успевал подвергнуться агрессивному воздействию электролита анодирования, предотвращая расширение пор вблизи поверхности.

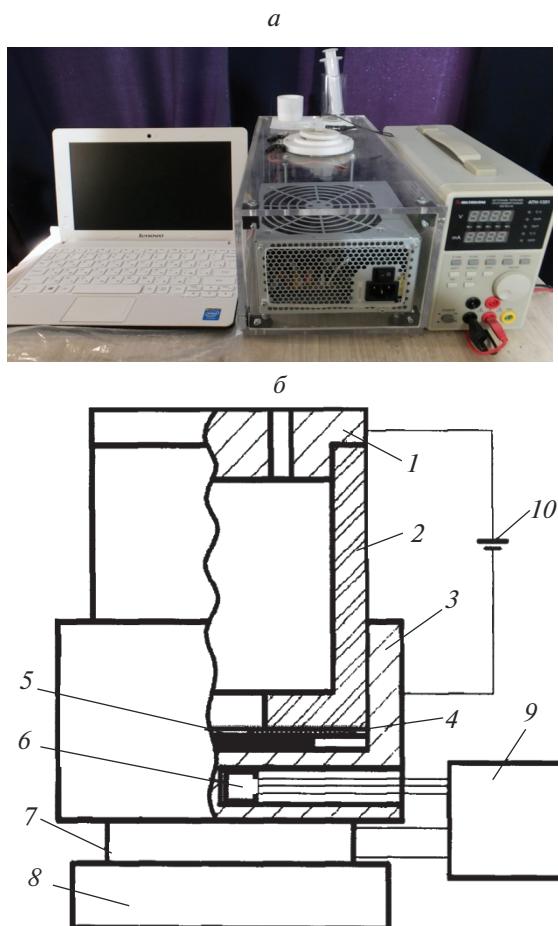


Рис. 1. Фотографии комплекса анодирования для получения пленок ПАОА (а) и схематичное представление электрохимической ячейки (б): 1 – катод; 2 – ванна для электролита; 3 – анод; 4 – уплотняющая прокладка; 5 – образец; 6 – датчик температуры; 7 – устройство регулирования температуры; 8 – блок диссипации тепла; 9 – блок управления; 10 – блок питания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияния температуры электролита на морфологию поверхности пленок ПАОА: на диаметр пор (d_{pore}) и межпористое расстояние (D_{inter}) исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа DSM 982 (Zeiss). Для обработки СЭМ изображений нанопористых поверхностей из анодного оксида алюминия использовали программное обеспечение ImageJ. Такая программа включает в себя все необходимые функции для цифровой обработки изображений: коррекцию яркости и контрастности, выбор пределов изображения, высокочастотную и низкочастотную фильтрацию и т.д. Из изображений поверхности ПАОА, полученных с помощью СЭМ, диаметр основной поры (d_{pore}) определяли с помощью аппроксимации кривых распределения пор по размерам с помощью функции Гаусса. Предполагалось, что начальное распределение пор по размерам содержало как исходные поры малого диаметра, так и основные поры большего диаметра.

Согласно результатам компьютерного анализа СЭМ изображений пленок ПАОА (рис. 2), как при температуре электролита равной 15°C d_{pore} составлял 20.3 нм, так и при 30°C d_{pore} равнялся 20.2 нм.

Результаты исследований показали, что увеличение температуры электролита с 5 до 40°C не приводило к изменению диаметра пор и межпористого расстояния пленок ПАОА (рис. 3), во всем диапазоне температур d_{pore} был равен 20 ± 0.5 нм, а D_{inter} равнялось 77.7 ± 1.0 нм.

Данные экспериментов свидетельствуют о том, что диаметр пор и межпористое расстояние пленки ПАОА зависят только от напряжения анодирования, задающим

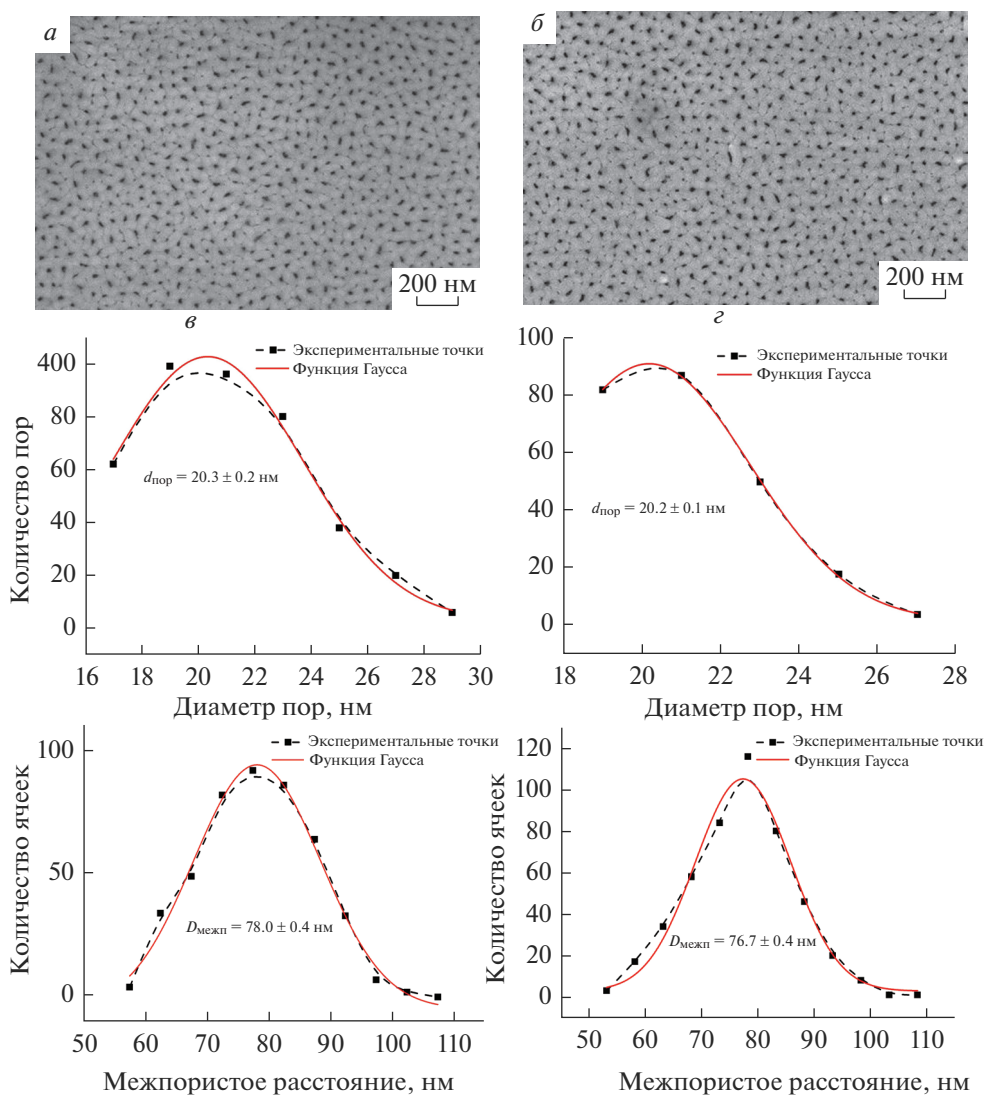


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности пленок ПАОА, сформированных на $\text{SiO}_2\text{-Si}$ подложке в щавелевой кислоте при температуре 15°C (а), 30°C (z) и полученные распределения диаметра пор (б, д) и межпористого расстояния (в, е) после обработки изображения с использованием программы ImageJ соответственно.

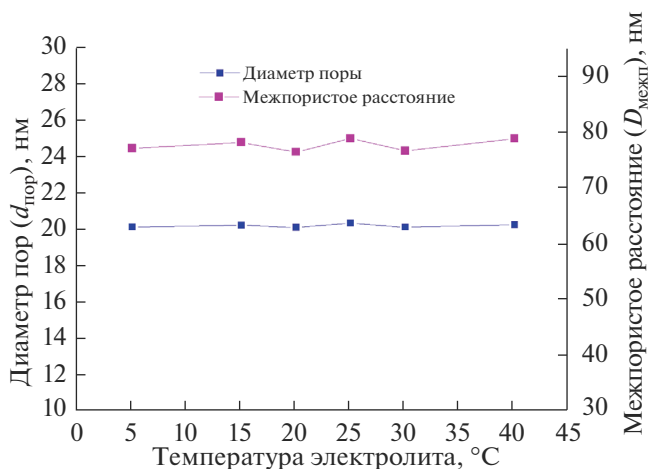


Рис. 3. Значения диаметра пор ($d_{\text{пор}}$) и межпористого расстояния ($D_{\text{межп}}$) для пленок ПАОА.

напряженность электрического поля в барьерном слое анодной пленки. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по изучению микроструктуры ПАОА, представленными в работах [3, 5, 9]. В [5] постоянство диаметра пор (49 ± 1 нм) и межпористого расстояния (90 ± 1 нм) наблюдалось при анодировании алюминия в щавелевой кислоте в температурном диапазоне ($5\text{--}25^\circ\text{C}$). В работе [10] представлены данные по анодированию алюминия в серной кислоте: при температуре электролита в диапазоне от 5 до 55°C значение диаметра пор составляло 10 ± 1 нм.

В диапазоне температур электролита от 5 до 40°C морфология пористого слоя не зависела от изменения температуры электролита. Для тонких пленок ПАОА, формируемых в щавелевой кислоте в широком диапазоне температур электролита, такие параметры микроструктуры пленок, как межпористое расстояние и диаметр пор, зависели только от напряжения анодирования. Результаты, показывающие, что увеличение температуры электролита в электрохимической ячейке и, следовательно, агрессивности электролита к анодному оксиду алюминия, не приводило к заметному расширению пор, является достаточно неожиданным. В [4, 15] было предположено, что это может быть следствием того факта, что температура электролита на дне поры анодного оксида алюминия значительно выше, чем температура электролита в электрохимической ячейке. Можно предположить, что температура электролита на дне поры определяется только количеством джоулевого тепла, генерируемого в барьерном слое оксида при протекании анодного тока. В этом случае увеличение напряжения анодирования сопровождалось увеличением выделяемого джоулевого тепла и температуры электролита на дне пор анодной пленки. В результате, это приводило к расширению диаметра пор из-за увеличения агрессивности электролита и изменению межпористого расстояния с напряжением анодирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по анодированию тонких пленок алюминия в водном растворе щавелевой кислоты показали, что с увеличением температуры электролита скорость роста пленок пористого анодного оксида алюминия увеличивается. Такое поведение скорости роста анодной пленки в зависимости от температуры электролита полностью соответствует классическим закономерностям, описывающим процесс анодирования алюминия.

С использованием результатов анализа СЭМ изображений морфологии поверхности пленок пористого анодного оксида алюминия, сформированных в растворе щавелевой кислоты при 30 В в диапазоне температур 5–40°C, установлено, что диаметр пор и межпористое расстояние не зависели от температуры электролита и были равны 20 ± 0.5 и 77.7 ± 1.0 нм соответственно. Таким образом, в исследуемом диапазоне температур электролита морфология пористого слоя не зависела от температуры электролита. Полученные данные позволяют предположить, что температура электролита на дне поры анодного оксида алюминия в результате Джоулевого нагревания, выделяемого при протекании анодного тока, значительно выше, чем температура электролита в электрохимической ячейке.

Сделан вывод, что диаметр пор пленки пористого анодного оксида алюминия определяется только напряжением анодирования, задающим напряженность электрического поля в барьерном слое анодной пленки.

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации: МК-2268.2020.8: соглашение № 075-15-2020-520 от 13.04.2020 и проекта БРФФИ № Ф19ВТНГ-001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sulka G.D., Oliveira C.P., Freitas R.G., Mattoso L.H.C., Pereira E.C., Lanyon Y.H., Arrigan D.W.M., Valizaden S., Stromberg M., Stromme M., Pereira A.C., Kisner A., Duran N., Kubota L.T., Nakanishi Sh., Elkedim O., Aifantis K.E., Hackney S.A., Jurczyk M., Nowak M., Pasquier A.D., Ferancova A., Labuda L., Lawrence N.S., Liang H.-P. Nanostructured Materials in Electrochemistry / Ed. by Ali Eftekhari // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008. 463 p.
2. Муратова Е.Н., Лучинин В.В., Мошников В.А., Лифшиц В.А., Матюшкин Л.Б., Панов М.Ф., Потрахов Н.Н., Галушин С.А., Ишин В.В., Шемухин А.А. Особенности формирования свободных наноразмерных пористых мембран оксида алюминия из фольги и новые области применения // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 2. С. 207–215.
3. Муратова Е.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А., Петров Д.В., Шемухин А.А., Шиманова В.В. Влияние технологических параметров получения слоев нанопористого Al_2O_3 на их структурные характеристики // Физика и химия стекла, 2013. Т. 39. С. 473–480.
4. Муратова Е.Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук / СПбГЭТУ. СПб. 2014. 118 с.
5. Cheng C., Ngan A.H.W. Fast fabrication of self-ordered anodic porous alumina on oriented aluminum grains by high acid concentration and high temperature anodization // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 215602.
6. Cantelli L., Santos J.S., Trivinho-Strixino F. The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) films // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 780. P. 386–390.
7. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // J. Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. P. 2020–2025.
8. Nalimova S.S., Myakin S.V., Moshnikov V.A. Controlling surface functional composition and improving the gas-sensing properties of metal oxide sensors by electron beam processing // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. Is. 6. P. 597–601.
9. Muratova E.N., Maraeva E.V., Nalimova S.S., Permyakov N.V., Moshnikov V.A. Overview of the State-of-the-Art on Using Alumina-Based Nanoporous Membranes for Adsorptive Enrichment and Phase Separation // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. № 8. P. 822–830.
10. Aerts T., Dimogerontakis Th., Graeve I.De, Fransaeer J., Terryn H. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film // Surf. Coat Tech. V. 201. Is. 16–17. 2007. P. 7310–7317.
11. Stepniowski W.J., Nowak-Stepniowska A., Presz A., Czujko T., Varind R.A. The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores // Mater. Char. V. 91. 2014. P. 1–9.
12. Voon C.H., Derman M.N., Hashim U., Ahmad K.R., Foo K.L. Effect of Temperature of Oxalic Acid on the Fabrication of Porous Anodic Alumina from Al–Mn Alloys // J. Nanomat. 2013, P. 167047 (8).
13. Кацуба П.С., Лешок А.А., Высоцкий В.Б., Лазарук С.К. Расчет джоулева тепла внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия при электрохимическом анодировании // Доклады БГУИР. 2012. № 7. С. 55–58.
14. Chowdhury P., Thomas A.N., Sharma M., Barshilia H.C. An approach for in situ measurement of anode temperature during the growth of self-ordered nanoporous anodic alumina thin films: Influence of Joule heating on pore microstructure // Electrochim. Acta. 2014. V. 115. P. 657–664.
15. Vrublevsky I.A., Chernyakova E.V., Ispas A., Bund A., Zavadski S. Optical properties of thin anodic alumina membranes formed in a solution of tartaric acid // Thin Solid Films. 2014. V. 556. P. 230–235.