

УДК 53.086

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЭМ И СЗМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГ

© 2019 г. К. Н. Нищев<sup>1</sup>, В. П. Мишкин<sup>1</sup>, Д. С. Горбунов<sup>1</sup>, \* , Е. Н. Лютова<sup>1</sup>, А. В. Долганов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева”,  
Саранск, Россия

\*E-mail: ds.gorbunov@bk.ru

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2019 г.

Методами растровой электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии исследована морфология поверхности алюминиевых фольг, подвергнутых анодному окислению (анодированию) в кислотном растворе. Показано, что в результате анодирования в потенциостатическом режиме на поверхности исследуемых фольг формируется однородная сотовая наноструктура, в которой среднее расстояние между центрами соседних ячеек и высота ячеек прямо пропорциональны напряжению анодирования. Исследована удельная электрическая емкость наноструктурированных анодных алюминиевых фольг с оксидным слоем, нанесенным на их поверхность методом атомно-слоевого осаждения (АСО). Установлена линейная зависимость удельной электрической емкости наноструктурированных фольг от напряжения анодирования, а также обратно пропорциональная зависимость удельной электрической емкости от количества циклов АСО.

DOI: 10.1134/S0367676519110188

### ВВЕДЕНИЕ

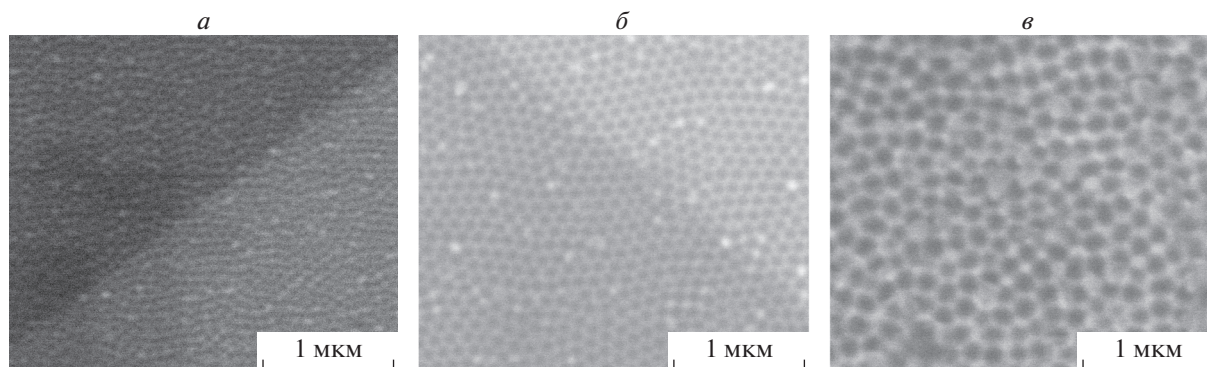
Анодное окисление (анодирование) как способ модификации металлических поверхностей, относится к электрохимическим процессам формирования на поверхности металлов стабильных оксидных покрытий (пленок). Процесс анодирования широко применяется для повышения коррозионной стойкости металлических изделий, формирования декоративных покрытий. Созданные в результате анодирования диэлектрические анодные оксидные пленки (АОП) также используются в оксидных (электролитических) конденсаторах [1–3]. Для данной области применений весьма актуальной является задача получения наноструктур с регулируемыми значениями удельной электрической емкости. В ряде работ (см., напр., [4–6]) показана возможность формирования периодических наноструктур на поверхности алюминия в результате его анодного окисления. Изменяя технологические параметры анодирования, можно получить анодные оксиды алюминия с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик.

В процессе анодирования алюминия в водных электролитах могут быть получены два различных типа анодного оксида алюминия – оксид барьерного типа и пористый оксид алюминия. Оксид барьерного типа может быть получен в ней-

тральных электролитах (рН 5–7), в которых оксид алюминия практически не растворяется. В свою очередь, пористый оксид алюминия, применяемый в качестве шаблона для синтеза наноструктур, формируется в растворах кислот и щелочей [6–8]. В настоящей работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) исследована морфология поверхности алюминиевых фольг, подвергнутых анодному окислению в кислотном растворе.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы размером  $1 \times 3$  см вырезались из алюминиевой фольги марки SG-S/0.116. Используемая рабочая площадь, подвергаемая анодированию, составляла  $2 \text{ см}^2$ . Электрохимическую полировку фольг проводили в электролите, состоящем из смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 4 : 4 : 2 [9, 10]. Образцы, прошедшие электрохимическую полировку, далее подвергали анодированию в растворе 0.3 М  $(\text{COOH})_2$  в течение 5 мин при напряжениях 30, 45 и 60 В. Затем с целью удаления пористого оксида алюминия исследуемые образцы подвергали кипячению в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Морфологию наноструктурированной поверхности алюминиевых



**Рис. 1.** РЭМ-изображение поверхности анодной фольги после анодирования и удаления оксида при различных напряжениях анодирования: *a* – 30, *б* – 45, *в* – 60 В.

фольг исследовали на растровом электронном микроскопе РЭМ FEI Quanta 200 i 3D в режиме низкого вакуума (давление рабочей камеры ~60 Па) при ускоряющем напряжении 30 кВ и сканирующем зондовом микроскопе SPM 9600 Shimadzu в динамической моде.

На полученные анодированием наноструктурированные поверхности алюминия методом атомно-слоевого осаждения (АСО) с использованием установки Veeco TFS 200 наносили слои Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разной толщины. Толщину покрытий задавали количеством циклов АСО. Количество циклов АСО в различных экспериментах составляло 154, 385 и 770.

Для измерения удельной емкости исследуемых анодных фольг использовали измерительную ячейку с электролитом, содержащим 100 г адипата аммония на 1 литр деионизованной воды. В качестве катода использовали фольгу с удельной емкостью не менее 40000 мкФ · дм<sup>-2</sup>. Последовательно с измерительной ячейкой был включен пленочный блокировочный конденсатор емкостью C<sub>д</sub> = 4.795 ± 0.012 мкФ. Измерение емкости полученного макета электролитического конденсатора с блокировочным конденсатором производили с использованием прибора АМ-3125 (АКТАКОМ).

При измерении удельной емкости анодной фольги с тонким диэлектрическим слоем порядка нескольких нанометров необходимо учитывать возможные электрохимические процессы (образование или растворение оксида алюминия под действием электрического тока), которые могут происходить в процессе измерения емкости и исказить результат измерений. Согласно закону электролиза Фарадея, масса осажденного или растворенного на электроде вещества прямо пропорциональна заряду, прошедшему через систему:

$$m = (Q \cdot M) / (F \cdot z), \tag{1}$$

где  $F = 96\,485.33(83)$  Кл/моль – постоянная Фарадея,  $Q$  – заряд, прошедший через систему,  $M$  – молярная масса,  $z$  – количество электронов,

участвующих в окислительно-восстановительной реакции при образовании одной молекулы вещества. Если происходит непрерывное растворение или рост оксидной пленки, то должен наблюдаться перенос заряда преимущественно в одном направлении. Это в свою очередь соответствует появлению постоянной составляющей тока через измерительную ячейку. С целью исключения постоянной составляющей тока последовательно с измерительной ячейкой подключали дополнительный блокирующий конденсатор. В этом случае электрическая емкость анодной фольги определяется по формуле:

$$C = (C_d \cdot C_{изм}) / (C_d - C_{изм}), \tag{2}$$

где  $C_{изм}$  – измеренное значение емкости макета электролитического конденсатора вместе с блокировочным конденсатором,  $C_d$  – емкость блокировочного конденсатора.

Предполагая, что в случае электрохимического процесса изменение толщины оксидной пленки происходит равномерно по всей площади образца, можно оценить изменение толщины оксидного слоя, связанной с начальной зарядкой блокировочного конденсатора:

$$\Delta d = (C_d U M) / (\rho S F z), \tag{3}$$

где  $\rho$  – плотность оксидной пленки,  $S$  – площадь образца,  $U$  – постоянная составляющая напряжения на блокировочном конденсаторе. Для напряжения на конденсаторе 1 В, площади образца 2 см<sup>2</sup> и блокировочного конденсатора емкостью 4.7 мкФ рассчитанное по формуле (3) изменение толщины не превышает межатомные расстояния. Следовательно, изменением толщины оксидного слоя при наличии добавочного конденсатора можно пренебречь.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа РЭМ- и СЗМ-изображений (рис. 1, 2) следует, что в результате электрохимического

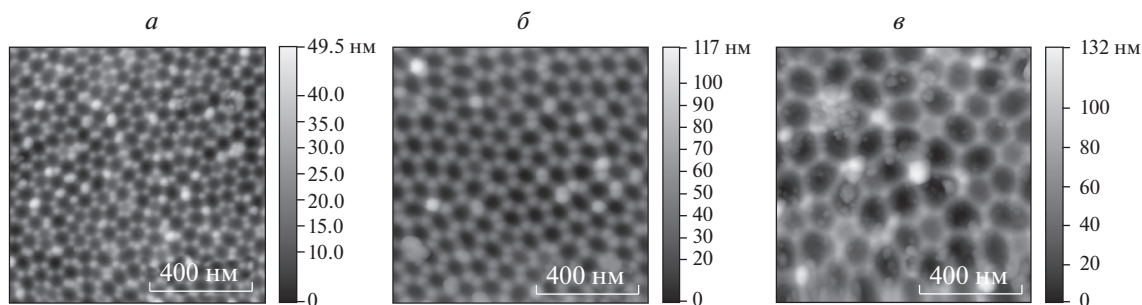


Рис. 2. СЗМ-изображение поверхности анодной фольги после анодирования и удаления оксида при различных напряжениях анодирования: *a* – 30, *б* – 45, *в* – 60 В.

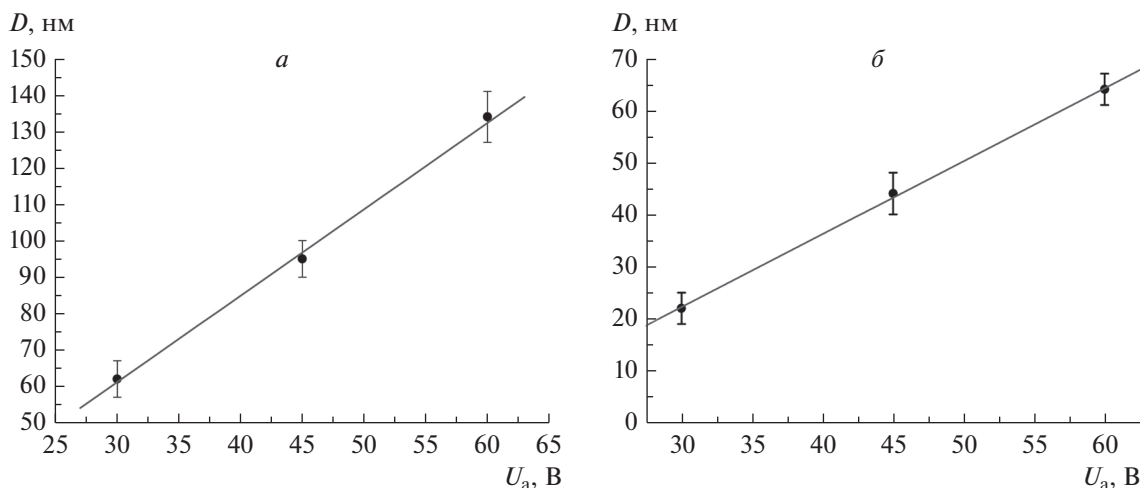


Рис. 3. Зависимость среднего расстояния между центрами пор наноструктуры (*a*) и средней высоты ячеек (*б*) от напряжения анодирования.

аноирования при напряжениях 30 и 45 В и последующего удаления оксида (путем кипячения образцов в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) на поверхности алюминиевых фольг образуется однородная сотовая наноструктура. При этом однородность полученной наноструктуры не нарушается при переходе через границу раздела зерен алюминия, выходящих на поверхность.

Из измерения геометрических параметров СЗМ-изображений поверхности фольг, подвергнутых анодированию (рис. 2), следует, что сред-

нее расстояние между центрами соседних ячеек полученной наноструктуры прямо пропорционально (с коэффициентом пропорциональности  $2.4 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$ ) зависит от напряжения анодирования (рис. 3*a*). Аналогичная зависимость была получена и для средней высоты ячеек (рис. 3*б*).

На рис. 4 и 5 приведены СЗМ-изображения наноструктурированной поверхности исследуемой алюминиевой фольги с оксидом алюминия, нанесенным методом АСО. Из представленных рисунков следует, что морфология поверхности

Таблица 1. Удельная емкость  $C$  ( $\text{мкФ} \cdot \text{дм}^{-2}$ ) анодных фольг после АСО

№	Напряжение анодирования, В	30	45	60
	Количество циклов АСО	$C$	$C$	$C$
1	154	$45 \pm 3$	$47 \pm 3$	$51 \pm 3$
2	385	$19.1 \pm 1.1$	$20.2 \pm 1.2$	$23.8 \pm 1.4$
3	770	$13 \pm 0.8$	$10.8 \pm 0.6$	$12.4 \pm 0.7$

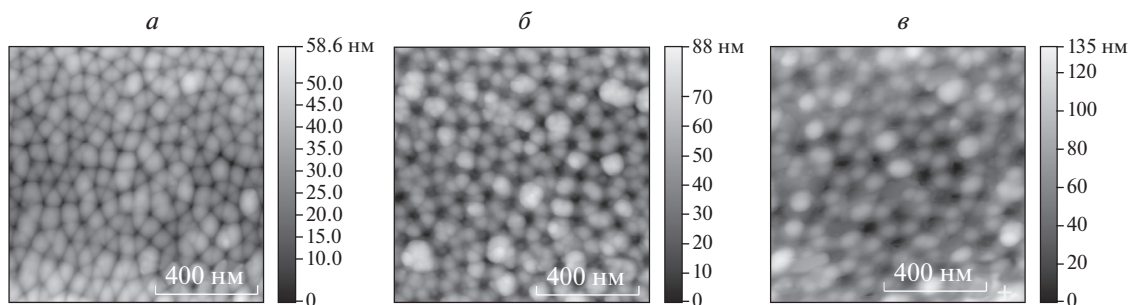


Рис. 4. СЗМ-изображения поверхности анодных фольг с нанесенным методом АСО слоем оксида алюминия. Количество циклов АСО: 154. Напряжение анодирования: а – 30, б – 45, в – 60 В.

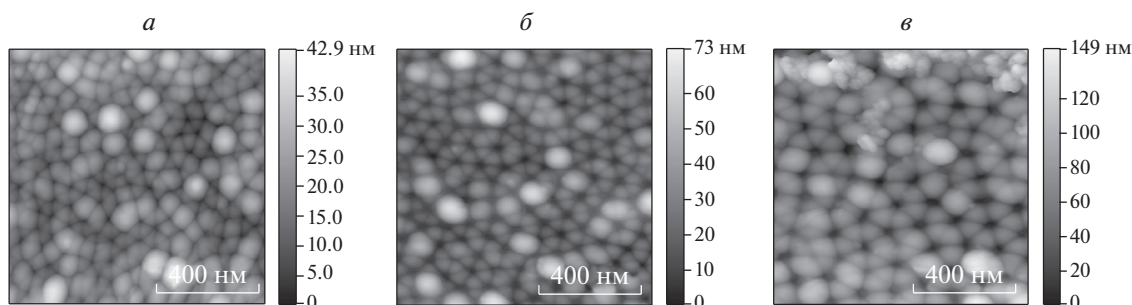


Рис. 5. СЗМ-изображения поверхности анодных фольг с нанесенным методом АСО слоем оксида алюминия. Количество циклов АСО: 385. Напряжение анодирования: а – 30, б – 45, в – 60 В.

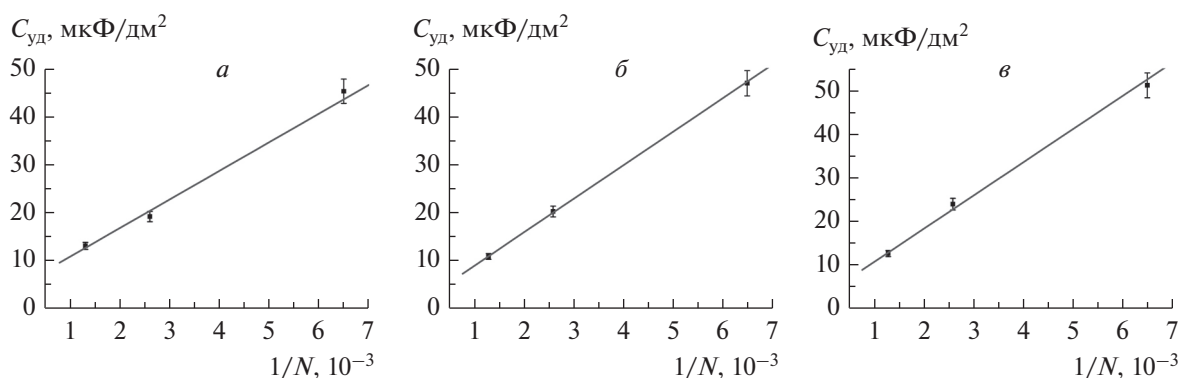


Рис. 6. Зависимость удельной емкости анодных фольг от количества циклов нанесения АСО. Напряжение анодирования: а – 30, б – 45, в – 60 В.

нанесенного оксида практически полностью повторяет рельеф исходной наноструктурированной поверхности алюминия.

В табл. 1 приведены результаты измерения удельной электрической емкости наноструктурированной анодной фольги с нанесенными методом АСО слоями оксида алюминия различной толщины. Из таблицы следует, что удельная электрическая емкость исследуемых фольг обратно пропорциональна количеству циклов АСО (рис. 6), что свидетельствует об однородности наносимых слоев диэлектрика.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами растровой электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии показано, что в результате анодирования в кислотном растворе на поверхности алюминиевых фольг может быть сформирована однородная сотовая наноструктура, среднее расстояние между центрами соседних ячеек и высота ячеек которой прямо пропорциональны напряжению анодирования.

Проведены измерения удельной электрической емкости анодных фольг с оксидным слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесенным на наноструктурированные по-

верхности алюминиевых фольг методом атомно-слоевого осаждения (АСО). Установлена линейная зависимость удельной электрической емкости исследуемых фольг от напряжения анодирования и обратно пропорциональная зависимость удельной электрической емкости от количества циклов АСО.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин Д. // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2007. № 7. С. 67.
2. Левашов Ю. // Компоненты и технологии. 2003. № 35. С. 24.
3. Левданский А. // Компоненты и технологии. 2003. № 34. С. 14. Р. 3155.
4. Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H. // *Electrochimica Acta*. 2003. V. 48. № 20–22. P. 3155.
5. Sulka G.D. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Weinheim: WILEY VCH, 2008. 463 p.
6. Филяк М.М., Каныгина О.Н. // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2013. № 1. С. 150.
7. Woo L., Sang-Joon P. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114(15). P. 7487.
8. Hulteen J.C., Charles R., Martin J. // *Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1075.
9. Nourmohammadi A., Asadabad S.J., Yousefi M.H. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. № 1. P. 689.
10. Jessensky O., Müller F., Gösele U. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. № 10. P. 1173.