

Б. Е. АЛПЫСБАЕВА^{1,2}, Х. А. АБДУЛЛИН³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Лаборатория инженерного профиля (ЛИП) КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

³Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа (ННЛОТ), Алматы, Казахстан;
balau@list.ru)

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК АНОДНОГО ПОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Аннотация. Пористый оксид алюминия (ПОА), структура которого состоит из самоупорядоченных наноразмерных пор, имеет широкие перспективы применения в области материаловедения и нанотехнологий. Получение высокоупорядоченной структуры пленок пористого алюминия непосредственно связано с химической чистотой алюминия, температурой применяемого электролита, значением приложенного напряжения и временем процесса анодирования. В настоящей работе пленки пористого оксида алюминия были получены при различных значениях приложенного напряжения (от 10 до 80 В), что повлияло на размер пор и толщину пористой пленки. В работе исследованы структуры пористых пленок до и после отжига на воздухе и также получены нановолокна ПОА.

Ключевые слова: электролит, анодирование, нановолокна оксида алюминия, АСМ, СЭМ, мембрана.

Тірек сөздер: электролит, анодирлеу, алюминий тотығының наноталшықтары, АСМ, СЭМ, мембрана.

Введение. Формирование пористой структуры оксида алюминия в процессе электролитического анодирования происходит поэтапно: на начальном этапе формируется барьерный оксидный слой, и только затем просиходит зарождение пористого оксидного слоя [1-4]. Закономерности формирования пористого оксида алюминия до конца не изучены, имеется несколько основных моделей электролитического травления, объясняющие данный процесс. Некоторые из них [5-7] сводятся к тому, что формирование пористого оксидного слоя начинается с образования на начальной стадии барьерного слоя. Затем из активных центров на поверхности металла формируются ячейки, которые с ростом времени травления страстаются друг с другом. В результате локального

воздействия ионов электролита в барьерном слое зарождаются поры, и в итоге формируется пористая (ячеистая) структура. Размер пор зависит главным образом от величины приложенного напряжения. В модели формирования пористого оксида алюминия, предложенной Келлером и его соавторами [8, 9], диаметр пор оксидной пленки пропорционален приложенному напряжению, их глубина зависит от времени процесса анодирования и плотности тока. Пористая пленка имеет основание в виде барьерного оксидного слоя с ячеистой структурой. Формирование пористой структуры связано с тем, что на поверхность барьерного слоя попадают анионы применяемого электролита и своим отрицательным зарядом уменьшают потенциальный барьер. В результате катионы электролита достигают поверхности барьерного слоя и влияют на его травление, что в итоге приводит к зарождению пор. По модели Келлера количество зарождающихся пор связано со значением приложенного напряжения. Несмотря на многочисленность моделей формирования пленок пористого оксида алюминия, большинство из них базируются на процессе образования ПОА в результате следующей суммарной химической реакции:



Помимо нее, при формировании пленок ПОА происходят такие процессы, как: а) превращение алюминия в оксид; б) превращение алюминия в растворимые соли; в) выделение кислорода; г) растворение оксида; д) выделение водорода [10]. Как показывают результаты исследований [10-12], плотность тока в процессе формирования пористой структуры вначале быстро растет, а затем уменьшается до определенного значения и становится постоянным. Зависимость основных характеристик получаемых слоев ПОА от параметров процесса анодирования имеет сложный характер.

Структура слоя ПОА, полученного электролитическим травлением, представляет массив плотноупакованных ячеек, каждая из которых содержит в центре пору (Рисунок-1).

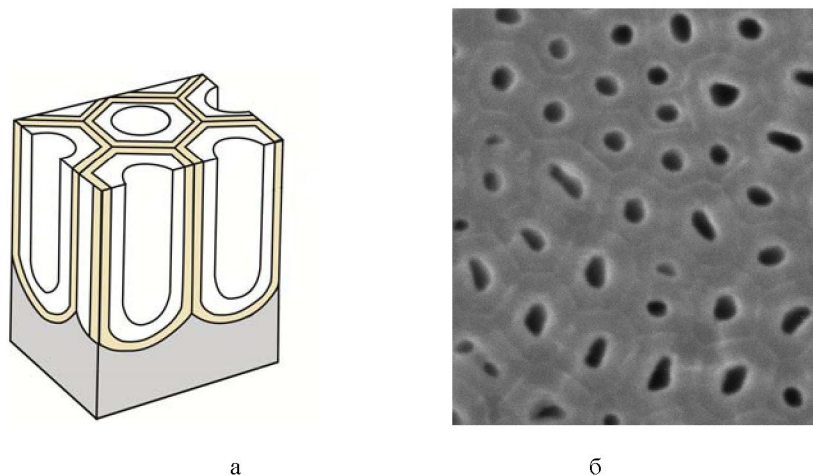


Рисунок 1 – Схематическое строение (а) и СЭМ изображение (б) ПОА

Целью данной работы является получение пленок пористого оксида алюминия в щавелевой кислоте при различных значениях приложенного напряжения и исследование их структуры в зависимости от технологических параметров процесса роста, от процессов послеростового отжига, исследование методом получения нановолокон пористого оксида алюминия. Информация по влиянию основных параметров процесса анодирования на свойства ПОА необходима для получения мембран на основе ПОА с заданными параметрами. Мембраны на основе ПОА могут применяться для получения наноструктурированных материалов.

Эксперимент и результаты. Первый этап процесса получения ПОА связан с обработкой исходной алюминиевой фольги. Алюминиевая фольга (99,99%) предварительно отжигалась в муфельной печи при $T=500^{\circ}C$ в течении 3 часов в воздушной атмосфере для увеличения размеров зерен алюминия. Процесс анодирования проводился в специально изготовленной фторопластовой ячейке при комнатной температуре в электролите на основе щавелевой кислоты. Анодирование проводилось в два этапа и при одинаковых условиях, за исключением времени анодирования.

Первый этап проводился в течение 3 часов, 2-й этап имел длительность от 15 минут до 1 часа в зависимости от величины приложенного напряжения, которое варьировалось от 10 до 100 В. После 1-го этапа проводилось удаление оксидного слоя в смеси растворов $H_3PO_4/CrO_3/H_2O$ при температуре 70-80°C в течении одного часа. Затем проводился 2-й этап процесса анодирования.

Нановолокна ПОА были получены в результате двухстадийного процесса анодирования в щавелевой кислоте (при температуре $T=8-9^\circ C$) при напряжении $U=100$ В.

Процесс формирования пленок ПОА контролировался с помощью оптического микроскопа Leica DM 6000 M (Leica), атомно-силового микроскопа Ntegra Therma (NT-MDT) и сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i (FEI Company).

На рисунке 2 представлены зависимости тока от времени процесса анодирования при различных значениях приложенного напряжения. Как видно из графика, начальная точка величины тока в каждом процессе различна, что связано с величиной приложенного напряжения. С ростом напряжения возрастала и начальная величина тока электролитического процесса. Со временем сила тока падает и стремится к одинаковой величине независимо от величины напряжения. На рисунке 3 представлен график зависимости толщины пористой пленки от приложенного напряжения ($U=10-80$ В) при фиксированном времени травления 1 час. С увеличением величины приложенного напряжения толщина пленок ПОА увеличивается примерно по линейной зависимости.

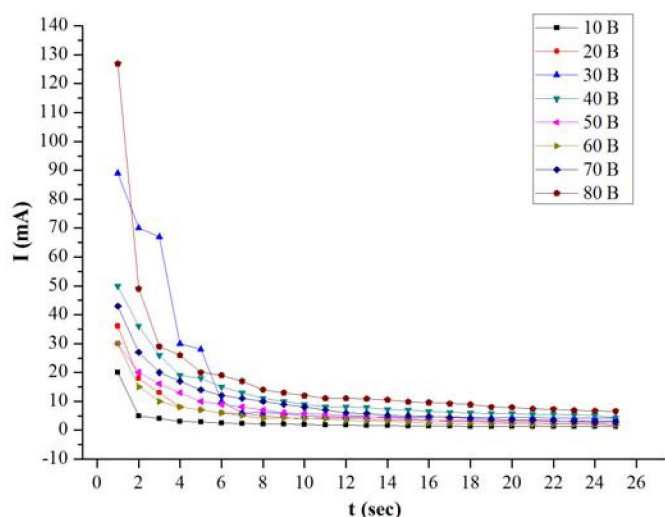


Рисунок 2 – График зависимостей тока от времени ($t=25$ сек) процесса анодирования при $U=10-80$ В, при температуре $T=21-22^\circ C$

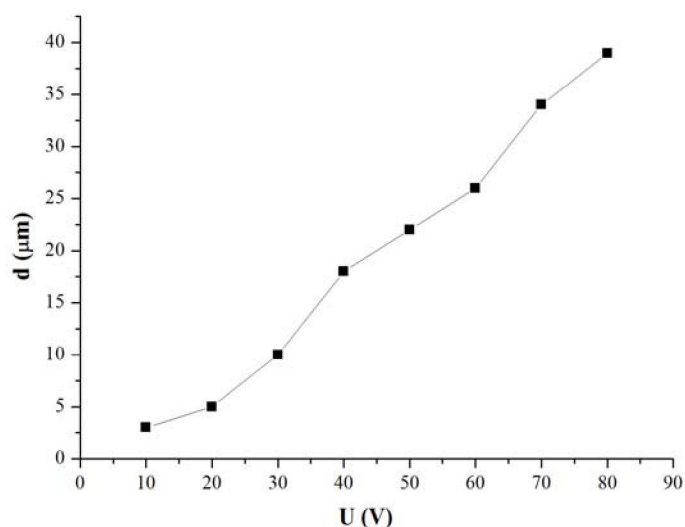


Рисунок 3 – График зависимости толщины пористой пленки от приложенного напряжения ($U=10-80$ В) при температуре $T=21-22^\circ C$

Обнаружено, что отжиг пленок ПОА после финального этапа формирования пористой мембраны влияет на структуру мембраны (рисунок 4). Отжиг на воздухе в муфельной печи при температуре 500°C в течение 3 часов приводит к очищению пористой пленки (рисунок 4(б)) и удалению остатков применяемых в процессе анодирования реактивов.

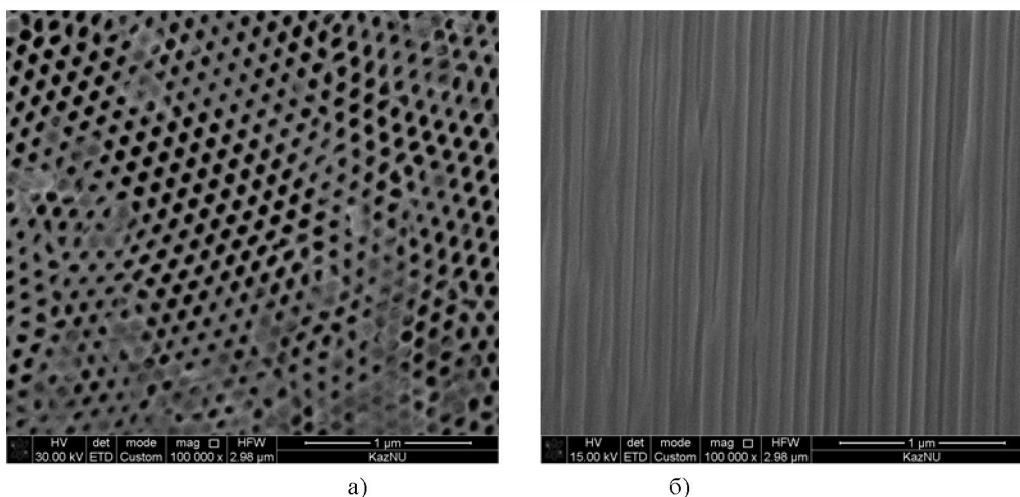


Рисунок 4 – СЭМ изображения ПОА после отжига при 500°C:
 а – поверхность; б – на сколе (рост ПОА при $U=40$ В, $T=19-20$ °С, $t=5$ ч)

На рисунке 5 представлены СЭМ изображения до и после отжига пленок ПОА, полученных в результате процесса анодирования в течении 3 часов при температуре электролита $T=21-22$ °С и приложенном напряжении $U=30$ В и $U=50$ В. Из СЭМ изображений можно наблюдать качественное изменение структуры пористых пленок до и после отжига.

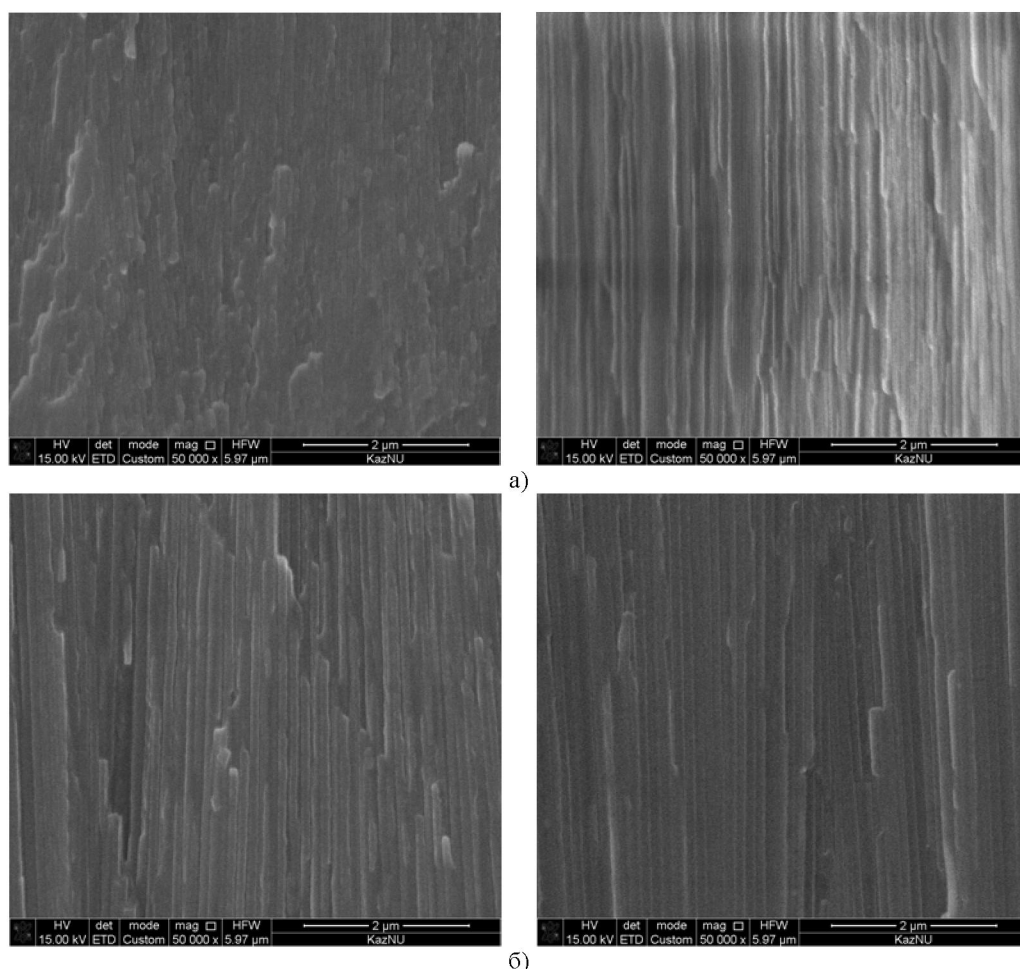


Рисунок 5 – а – СЭМ изображение ПОА до и после отжига при температуре 500°C
 (рост ПОА при $U=30$ В, $T=21-22$ °С, $t=3$ ч);
 б – СЭМ изображение ПОА до и после отжига при температуре 500°C
 (рост ПОА при $U=50$ В, $T=21-22$ °С, $t=3$ ч)

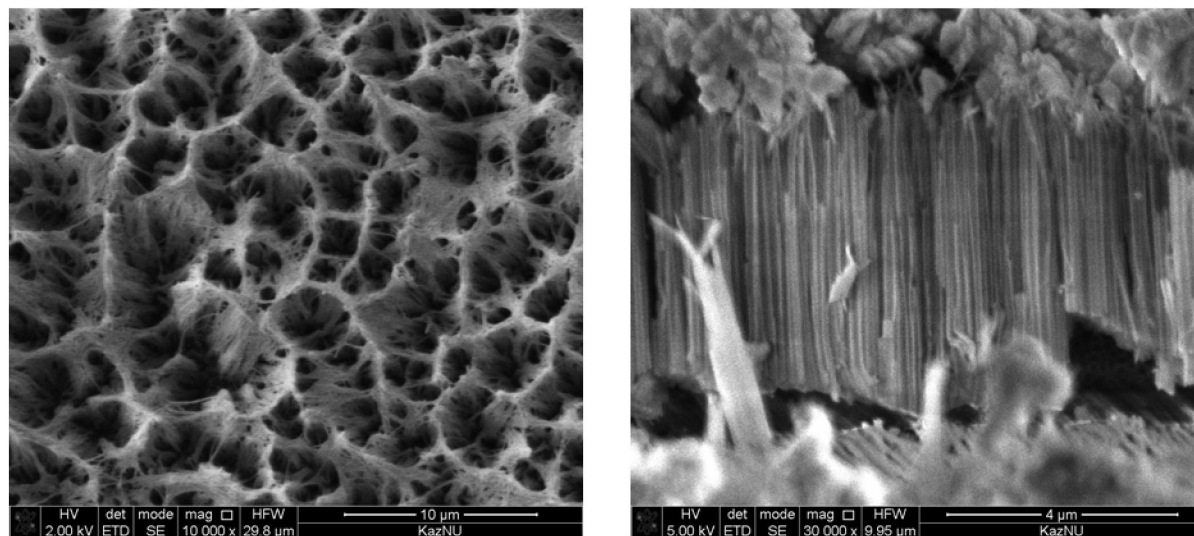


Рисунок 6 – СЭМ изображения нановолокон ПОА на поверхности (а) и на сколе (б)

На рисунке 6 представлены СЭМ изображения нановолокон ПОА, полученных при напряжении травления 100 В. На рисунке 6,а можно наблюдать, как на поверхности пленки нановолокна собираются в отдельные пучки. На сколе образца (рис. 6,б) можно видеть пористую структуру, на поверхности которой наблюдается расщипление стенок пор. Формирование нановолокон ПОА можно объяснить расщиплением стенок ячеек в условиях высокого напряжения, приложенного в процессе анодирования в щавелевой кислоте. Нановолокна ПОА представляют собой расщипленные под высоким напряжением стенки ячеек. На рисунке 7 представлены СЭМ изображения с отметками размеров диаметров пор и расстояний между центрами этих пор, также представлено СЭМ изображение с отметками толщины сформированных нанопор. Диаметр пор ПОА достигает 115 нм, расстояние между центрами пор составляет 206 нм. Толщины нановолокон ПОА составляет величины от 38 до 94 нм. На СЭМ изображениях можно наблюдать высокую упорядоченность пористой структуры, что редко наблюдается при высоких значениях приложенного напряжения при травлении в щавелевой кислоте.

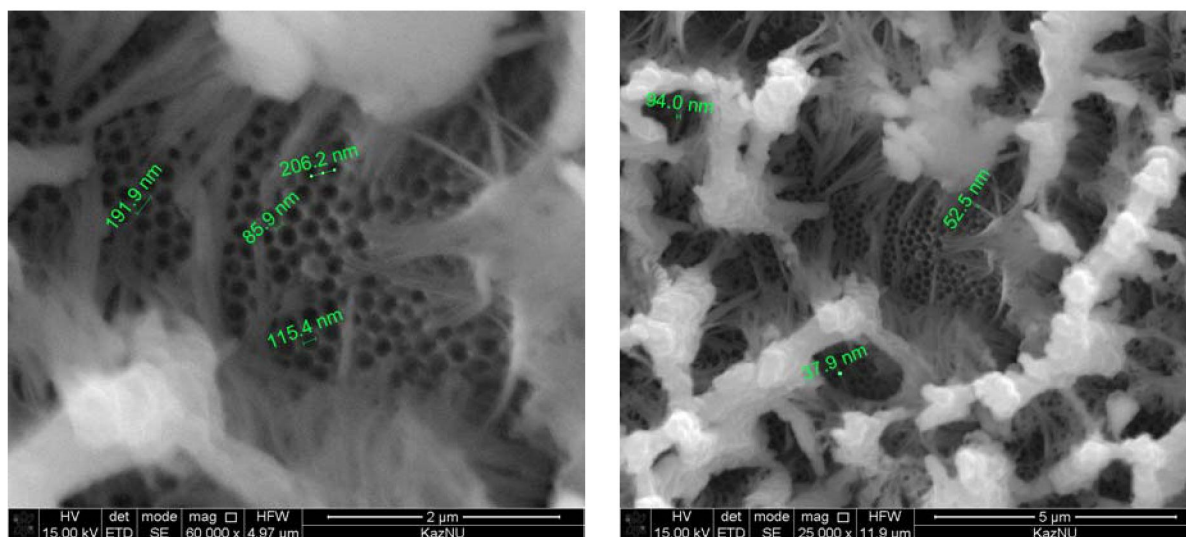


Рисунок 7 – СЭМ изображение нановолокон ПОА: а – с отметками размера пор и расстояний между порами; б – с отметкой толщин нановолокон

Заключение. В результате проведенных экспериментальных работ были получены пленки ПОА с различными структурными параметрами. Структурные особенности ПОА были исследованы с помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Были оценены

толщины пленок, размеры пор и расстояние между центрами пор, дефекты структуры. Данные методики исследования позволяют получать информацию о структурных особенностях исследуемого материала и определять зависимости структуры от основных параметров процесса анодирования, что позволяет получать материал с заданными свойствами. Также исследовано улучшение качества полученных пленок при после ростовом термическом отжиге. При высоких напряжениях электролитического травления (100 В) получены нановолокна ПОА, типичные диаметры которых были от 38 до 94 нм, длина составляла до ~5 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, and C. Muller. Influence of the Aluminum Surface on the Final Results of a Two-Step Anodizing. *Surface and Coatings Technology*, 201(14): 6352-6357, 2007.
- 2 M. Tang, J. He, J. Zhou, and P. He. Pore-Widening With the Assistance of Ultrasonic: A Novel Process for Preparing Porous Anodic Aluminum Oxide Membrane. *Materials Letters*, 60(17-18): 2098-2100, 2006.
- 3 Пархутик В.П., Бондаренко В.П., Лабунов В.А., Сокол В.А. Исследование состава пористых пленок анодного оксида алюминия в процессе их зарождения и роста // *Электрохимия*. - 1984, Т. 20, № 4, С. 530-534.
- 4 Сурганов В.Ф. Исследование роста анодного оксида на алюминии в щавелево-кислом электролите методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния // *Электрохимия*. - 1994, Т. 30, № 3, С. 374-377.
- 5 Голубев А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. – М.: Изд.АН СССР, 1961, 192 с.
- 6 Петрова В.В., Сыромятина Н.В., Колесникова Г.А. – *Электрохимия*, 1990, Т.26, В.5.
- 7 Takahashi H. *Electrochem. Act.*, 1978, 23, №3.
- 8 Юнг Л. Анодное окисление пленки. – Л.: Энергия, 1967, 232 с.
- 9 Анодное окисление покрытия на легких сплавах. Под ред. Францевича И.Н. – Киев: Наука, думка, 1977, 96 с.
- 10 G. Patermarakis, J. Chandrinou, and K. Masavetas. Formulation of A Holistic Model for the Kinetics of Steady State Growth of Porous Anodic Alumina Films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(9): 1191-1204, 2007.
- 11 F. Li, L. Zhang, and R.M. Metzger. On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. *Chemistry of Materials*, 10: 2470-2480, 1998.
- 12 K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, and G.C. Wood. Development of Porous Anodic Films on Aluminium. *Philosophical Magazine A*, 66(4): 643-652, 1992.

Резюме

Б. Е. Алтысбаева, Х. А. Абдуллин

АНОДТЫ КЕУЕКТІ АЛЮМИНИЙ ТОТЫҒЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУ ПРОЦЕСІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Өздігінен қалыптасу қасиетіне ие болатын кеуекті алюминий тотығы (КАТ) материалтану және нанотехнология аймақтарында кеңінен қолданылады. Алынған кеуекті алюминий тотығының жоғары ретті құрылымын алу процесі қолданылатын электролиттің химиялық тазалығы мен температурасына, берілген кернеумен және анодтау процесінің уақытымен тікелей байланысты болады. Кеуекті алюминий тотығы пленкалары кернеуі әртүрлі мәндерінде алынған болатын, бұл пленка кеуектерінің өлшемдері мен оның қалыңдығына әсер етті. Берілген жұмыста кеуекті пленканың күйдіруге дейінге және кейінгі кездегі құрылымдары зерттеліп, КАТ наноталшықтары алынған болатын.

Тірек сөздер: электролит, анодирлеу, алюминий тотығының наноталшықтары, АСМ, СЭМ, мембрана.

Summary

B. E. Altybayeva, Kh. A. Abdullin

STUDY OF FEATURES OF THE FORMATION OF POROUS ANODIC ALUMINA FILMS

Having properties of self-organization porous alumina (PA) has wide range of application in the field of materials science and nanotechnologies. Production of highly ordered porous alumina structures is directly depend on chemical purity and temperature of the used electrolyte, it also depends on the value of applied voltage and time of anodizing process. The films of porous alumina were formed under the different values of applied voltage (from 10 to 80 V), which influenced on the size of pores and the thickness of the films. In this work the structures of porous alumina films were studied before and after annealing in air and also nanofibers of PA were produced.

Keywords: electrolyte, anodization, nanowares of alumina, AFM, SEM, membrane.