

## **Влияние технологических параметров анодного окисления на морфологию пористого анодного оксида алюминия, формируемого в электролите на основе селеновой кислоты**

К.Д. Камнев, Ю.В. Назаркина, А.А. Дронов

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) широко используется в качестве матрицы для синтеза одномерных наноструктур [1]: нитей, трубок, квантовых точек, лент, слоистых структур, а так же в качестве основы для различных функциональных устройств: магнитных гетероструктур [2], сенсоров влаги [3], газов [4], биосенсоров [5], одномерных фотонных кристаллов [6], плазмонно-резонансных эмиттеров [7] и т.д. Для большинства этих применений требуется получать высокоупорядоченный ПАОА с определенными геометрическими параметрами, поскольку оптические, сенсорные и электронные свойства этого материала сильно зависят от упорядоченности и морфологии. Самоупорядоченный ПАОА получают в кислотных электролитах при определенных электрохимических параметрах. Основными электролитами для получения самоупорядоченного ПАОА являются растворы серной, щавелевой и ортофосфорной кислот. Изучению влияния технологических параметров анодного окисления на упорядоченность и свойства формируемого в этих электролитах ПАОА посвящено множество работ. Однако, для каждого из электролитов возможность варьирования геометрических параметров формируемого оксида ограничена в определенных пределах, что снижает возможности его потенциальных применений. Следовательно, изучение технологических параметров для формирования самоупорядоченного ПАОА в новых электролитах является перспективным направлением исследований.

В настоящее время большой интерес вызывает возможность формирования самоупорядоченного ПАОА при анодном окислении алюминия в электролите на основе селеновой кислоты. Достоинством такого ПАОА является отсутствие шумов при исследовании методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, которые характерны для пленок ПАОА, получаемых в растворах ортофосфорной и щавелевой кислот [8]. Следовательно, матрица ПАОА, сформированная в водном растворе селеновой кислоты, является перспективным материалом для исследования оптоэлектронных материалов. Так же, к преимуществам подобной матрицы можно отнести ее прозрачность и возможность получать пористые структуры с диаметрами пор около 10 нм, что является наименьшим размером по сравнению с традиционными электролитами на основе щавелевой, серной и ортофосфорной кислот.

В данной работе, мы определяли сочетания технологических параметров анодного окисления, при которых в электролитах на основе селеновой кислоты может формироваться самоупорядоченный ПАОА.

Алюминиевую фольгу (99.99 %) предварительно очищали в ацетоне в ультразвуковой ванне. Затем, поверхность алюминия электрохимически полировали в электролите, состоящем из перхлорной кислоты и этанола в соотношении 1:4. Анодное окисление проводили в гальваностатическом режиме с различными концентрациями электролита (1-15 %) и заданными плотностями тока (2-20 мА/см<sup>2</sup>). Графитовый электрод размещали в электрохимической ячейке параллельно образцу и использовали в качестве катода. Во время процесса электролит перемешивали магнитной мешалкой и поддерживали температуру электролита равной 6 °С. Для того, чтобы минимизировать влияние поверхностных дефектов, проводили двухстадийное анодное окисление алюминия. Первое анодное окисление проводили в течение часа, затем сформированный слой ПАОА селективно удаляли в водном растворе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида в течение 15 минут. Второе анодное окисление проводили в течение 15 минут с теми же технологическими параметрами, которые использовались при первом. Также для определения диаметра ячеек были подготовлены образцы алюминия с текстурированной поверхностью, повторяющей пористую структуру оксида. Для этого образцы, полученные при втором анодном окислении, помещали в водный раствор ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида, чтобы селективно удалить полученный оксидный слой. Морфологию полученных образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Статистический анализ полученных РЭМ изображений проводили в программе Fiji.

В ходе эксперимента исследовали кинетику анодного окисления алюминия в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока (2-20 мА/см<sup>2</sup>) и концентрациях электролита (1-15 %). Для этого в течение процесса анодного окисления проводили хронопотенциометрические измерения. Пример хронопотенциометрических кривых для концентрации электролита селеновой кислоты 0,5 М представлен на рис. 1.

Вольт-временные кривые можно разделить на три области, каждая из которых характеризует одну из стадий формирования ПАОА. Первая область характеризуется линейным увеличением потенциала во времени, что является следствием формирования барьерного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Во второй области напряжение принимает свое максимальное значение и начинается его спад, причиной чему может служить инициация пор в оксидной пленке. В третьей области кривой происходит стабилизация анодного напряжения, что говорит о начале стадии стабильного роста ПАОА [9].

В зависимости от величины плотности тока, были выявлены следующие особенности формы хронопотенциометрических кривых. При низких плотностях тока 1 и 2 мА/см<sup>2</sup> максимум напряжения почти не заметен, а на стадии стабильного роста пористого оксида при низких плотностях тока наблюдается монотонное снижение напряжения со временем. При плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup> у хронопотенциометрической кривой наблюдается четкий пик, а напряжение на третьей стадии остается практически неизменным во времени. При высоких плотностях тока 20, 15 и 10 мА/см<sup>2</sup> напряжение после своего максимума начинает резко снижаться. На стадии стабильного роста пористого оксида при этих плотностях тока на вольт-временных кривых наблюдаются осцилляции напряжения. Это может являться следствием нежелательного локального процесса, называемого "горение" оксида [10].

Морфология и геометрические параметры пористого анодного оксида алюминия являются основополагающим фактором большинства его функциональных применений. Изображения поверхности оксидной пленки и текстурированной поверхности алюминия, повторяющей структуру оксида, сформированного при концентрации электролита селеновой кислоты 0,5М, представлены на рис. 2 и рис 3. Геометрические параметры ячеек и пор на поверхности оксида и текстурированного образца представлены в таблице 1. Нужно отметить, что поверхность оксида, полученного при плотности анодного тока 1 и 2 мА/см<sup>2</sup>, не является однородной по форме, что сказывается на точности результатов анализа.

На поверхности пористого оксида, сформированного при низких плотностях тока (рис. 2а, 2б), наблюдается неупорядоченное расположение ячеистой структуры и присутствие дополнительных пор в ячейках. При плотности 5 мА/см<sup>2</sup> (рис. 2в) наблюдается упорядоченная пористая структура с гексагональным расположением ячеек. При высоких плотностях тока (рис. 2г, 2д) формируются гексагональные ячейки, но из-за нежелательного процесса «горения» оксида (рис. 7), оксидная пленка получается неомогенной по высоте. Ячейки не формируют шестиугольник, а окружены пятью или семью подобными.

Диаметр пор и ячеек определяется анодным напряжением на стадии стабильного роста пористого оксида. На рис. 4 и 5 представлены зависимости диаметра ячеек от среднего напряжения на стадии стабильного роста, диаметр ячеек возрастает с увеличением заданной плотности тока. На рисунке 6 представлена зависимость диаметра пор от среднего напряжения на стадии стабильного роста, диаметр пор так же возрастает с увеличением заданной плотности тока. Большой диаметр ячеек на поверхности оксида обусловлен тем, что поверхность подвергается более длительному воздействию электролита.

В результате эксперимента установили, что расположение и геометрические параметры пор и ячеек при заданной концентрации электролита определяются плотностью анодного тока. Увеличение плотности анодного тока ведет к формированию более упорядоченных пористых структур оксида алюминия, но при достижении определенной величины постоянной плотности тока, начинают проявляться нежелательные локальные эффекты "горения" оксида, которые приводят неомогенности пленки по высоте и образованию поверхностных дефектов, связанных с осцилляциями напряжения на стабильной стадии роста. Наиболее упорядоченные пористые структуры оксида алюминия в 0,5 М растворе селеновой кислоты были сформированы при плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup>. Диаметры пор и ячеек проявляют одинаковую зависимость от заданной плотности анодного тока, и возрастают с ее увеличением.

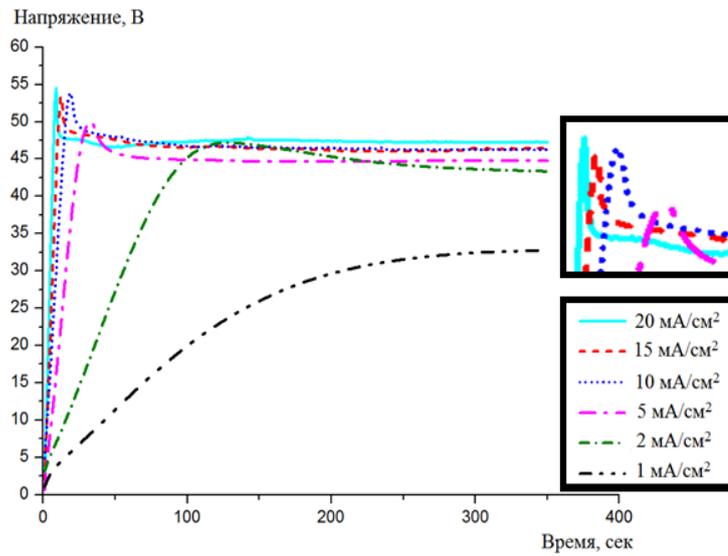


Рис. 1. Вольт-временные кривые анодного окисления алюминия в 0,5 М водном растворе селеновой кислоты при различных плотностях тока.

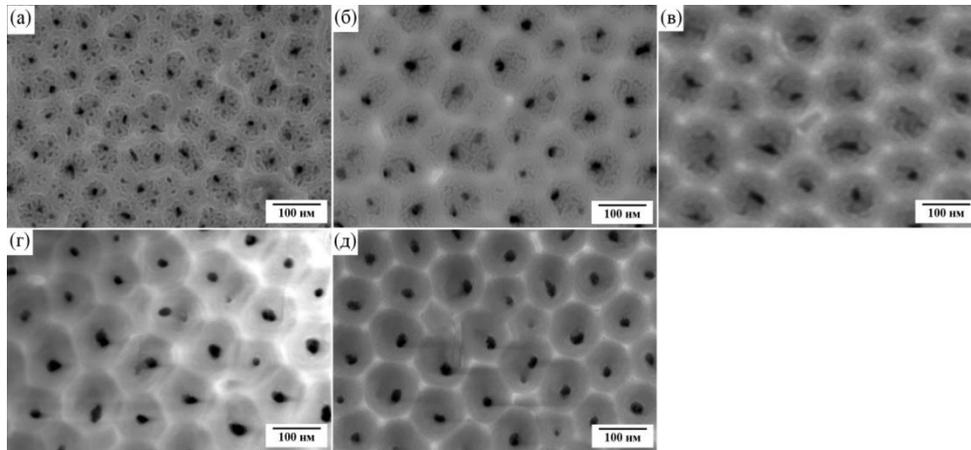


Рис. 2 РЭМ изображения поверхности пористого анодного оксида алюминия, сформированного в 0,5 М растворе селеновой кислоты при различных плотностях тока: 1 мА/см<sup>2</sup> (а), 2 мА/см<sup>2</sup> (б), 5 мА/см<sup>2</sup> (в), 10 мА/см<sup>2</sup> (г), 20 мА/см<sup>2</sup> (д)

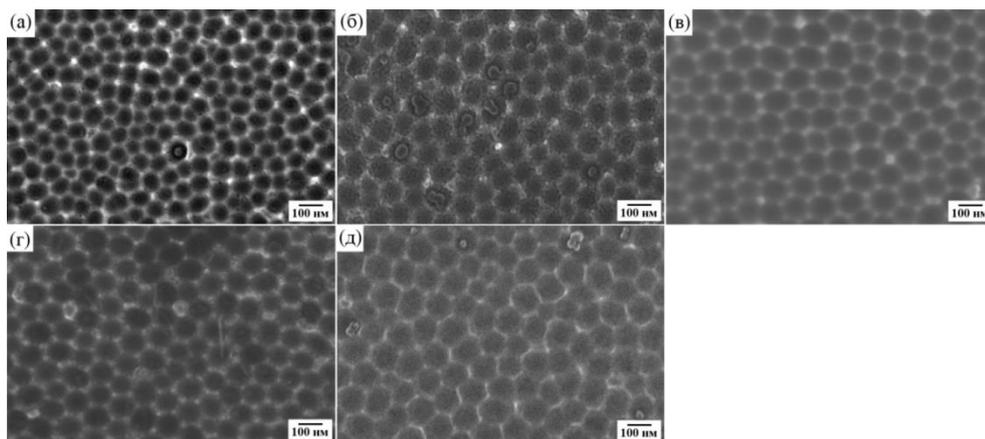


Рис. 3 РЭМ изображения текстурированного алюминия, после селективного удаления оксида, сформированного в 0,5 М растворе селеновой кислоты при различных плотностях тока: 1 мА/см<sup>2</sup> (а), 2 мА/см<sup>2</sup> (б), 5 мА/см<sup>2</sup> (в), 10 мА/см<sup>2</sup> (г), 20 мА/см<sup>2</sup> (д)

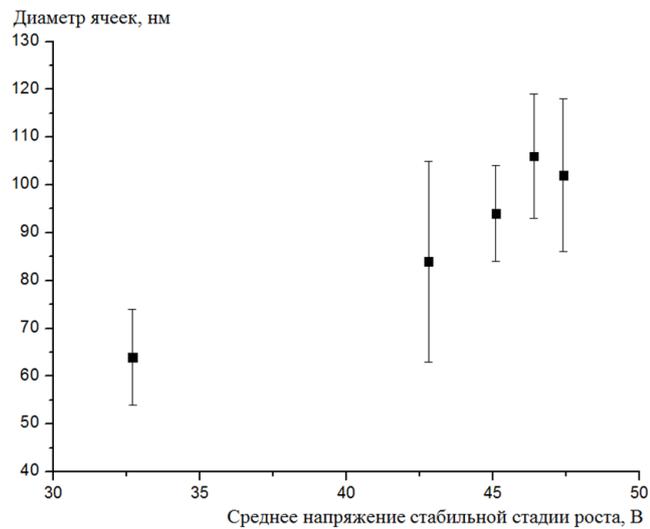


Рис. 4 Зависимость среднего диаметра ячеек на поверхности пористого анодного оксида алюминия от среднего значения напряжения на стадии стабильного роста пористого оксида. Оксид был сформирован при концентрации электролита селеновой кислоты 0,5 М

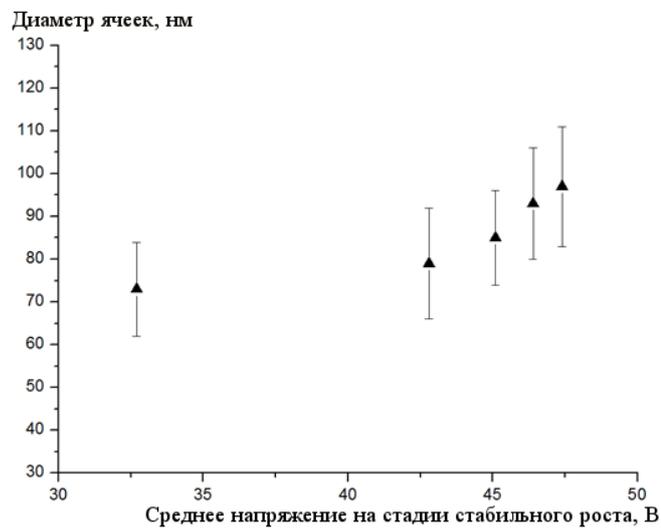


Рис. 5 Зависимость среднего диаметра ячеек на текстурированном алюминии от среднего значения напряжения на стадии стабильного роста пористого оксида. Оксид был сформирован при концентрации электролита селеновой кислоты 0,5 М

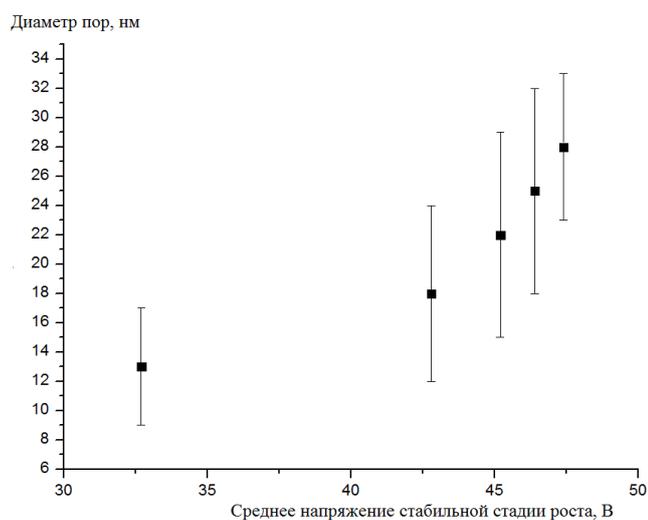


Рис. 6 Зависимость среднего диаметра пор от среднего значения напряжения на стадии стабильного роста пористого оксида. Оксид был сформирован при концентрации электролита селеновой кислоты 0,5 М

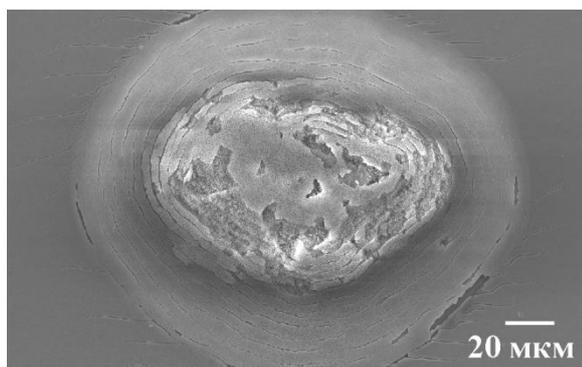


Рис. 7. РЭМ изображение дефекта типа "горячая точка" на поверхности ПАОА, сформированного в 0,5 М  $H_2SeO_4$  при  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

Таблица 1- Зависимость геометрических параметров пористого анодного оксида алюминия сформированного в 0,5 М растворе селеновой кислоты от плотности тока.

Плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	Диаметр пор, нм	Диаметр ячеек на поверхности, нм	Диаметр ячеек на текстурированном алюминии, нм
1	$13 \pm 4$	$64 \pm 10$	$73 \pm 11$
2	$18 \pm 6$	$84 \pm 21$	$79 \pm 13$
5	$22 \pm 7$	$94 \pm 10$	$85 \pm 11$
10	$25 \pm 7$	$106 \pm 13$	$93 \pm 13$
20	$28 \pm 5$	$102 \pm 16$	$97 \pm 14$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-9536.2016.3).

### Литература

1. *Jani A. M. M., Losic D., Voelcker N. H.* Nanoporous anodic aluminium oxide: advances in surface engineering and emerging applications // *Progress in Materials Science*. 2013. V. 58, N 5. P. 636-704.
2. *Xu, C. L., Li, H., Zhao, G. Y., Li, H. L.* Electrodeposition and magnetic properties of Ni nanowire arrays on anodic aluminum oxide/Ti/Si substrate // *Applied Surface Science*. 2006. V 253, N 3. P. 1399-1403.
3. *Kim, Y., Jung, B., Lee, H., Kim, H., Lee, K., Park, H.* Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009. V. 141, N 2. P. 441-446.
4. *Basu, S., Chatterjee, S., Saha, M., Bandyopadhyay, S., Mistry, K. K., Sengupta, K.* Study of electrical characteristics of porous alumina sensors for detection of low moisture in gases // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. V. 79, N 2. P. 182-186.
5. *Hotta K., Yamaguchi A., Teramae N.* Nanoporous waveguide sensor with optimized nanoarchitectures for highly sensitive label-free biosensing // *ACS nano*. 2012. V. 6, N 2. P. 1541-1547.
6. *Mikulskas, I., Juodkazis, S., Tomasiūnas, R., Dumas, J. G.* Aluminum oxide photonic crystals grown by a new hybrid method // *Advanced Materials*. 2001. V. 13, N 20. P. 1574-1577.
7. *Huang, C. H., Lin, H. Y., Lau, B. C., Liu, C. Y., Chui, H. C., Tzeng, Y.* Plasmon-induced optical switching of electrical conductivity in porous anodic aluminum oxide films encapsulated with silver nanoparticle arrays // *Optics express*. 2010. V. 18, N 26. P. 27891-27899.
8. *Nazarkina Y., Gavrilov S., Terryn H., Petrova M., Ustarroz J.* Investigation of the Ordering of Porous Anodic Alumina Formed by Anodization of Aluminum in Selenic Acid // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162, P. E166–E172.

9. *O'sullivan J. P., Wood G. C.* The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1970. V. 317, N 1531. P. 511-543.
10. *Patermarakis G., Kapiris G.* Processes, parameters and mechanisms controlling the normal and abnormal growth of porous anodic alumina films // Journal of Solid State Electrochemistry. 2013. V. 17, N 4. P. 1133-1158.