

УДК 621.315

**ДВУХСЛОЙНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ Al_2O_3
МЕМБРАНЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ
АНОДИРОВАНИЕМ В ЩАВЕЛЕВОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

Д.Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Республика Беларусь, 220013, Минск, ул. П. Бровки, 6
ShDL@tut.by*

Аннотация: Разработаны технологические способы формирования пористых двухслойных Al_2O_3 мембран толщиной 73-216 мкм с диаметром пор ~55 нм с использованием двухстороннего сквозного анодирования в электролите щавелевой кислоты и последующего биполярного анодирования. Получены высокая формо- и трещиностойчивость при высокотемпературных ($> 500^\circ C$) воздействиях, теплопроводность ~20–23 Вт/м·К, диэлектрическая проницаемость ~7,2–7,4.

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, барьерный слой, биполярное анодирование, мембрана, наноструктурированный материал.

Объект исследований – наноструктурированные бимембраны на основе свободных двухслойных пленок пористого Al_2O_3 , сформированные методом двухстороннего сквозного анодирования и последующей обработкой биполярным анодированием и химическим травлением. Перспективность их использования определяется высокоупорядоченным наноструктурным характером их ячеисто-пористой морфологии, которая может контролироваться электрохимическими и температурными режимами при проведении электрохимического процесса анодирования. Мембраны на основе свободных пленок Al_2O_3 , полученные двухстадийным, но односторонним анодированием Al фольги и химическим удалением остаточного Al , широко освещены в научных изданиях [1-4].

Однако такая методика обладает недостатками, связанными с необходимостью маскирования одной из сторон Al , с необходимостью химического травления непроанодированного Al , получением неплоскостных с признаками коробления Al_2O_3 мембранных структур из-за механических напряжений на границе роста $Al-Al_2O_3$, отсутствием формоустойчивости таких мембран при высокотемпературных испытаниях и эксплуатации, наличием у широкоформатных мембран разброса по толщине. В настоящей работе представлены технологические приемы формирования бимембран на основе Al_2O_3 с использованием двухстадийного двухстороннего анодирования до полного сквозного прокисления исходных Al пластин. Однако основная проблема при таком

подходе связана с высокими требованиями к степени шероховатости и качеству обработки поверхности исходного *Al* материала, иначе на заключительной стадии глубокого сквозного двухстороннего анодирования возникает эффект отсечки подвода потенциала, приводящий к появлению локальных недоанодированных *Al* включений внутри свободных Al_2O_3 бипластин в области стыка двух встречных барьерных слоев. Ликвидация *Al* вкраплений осуществлялась применением биполярного анодирования после основной стадии глубокого сквозного анодирования.

В качестве исходного материала использовалась *Al* фольга (99,99 %) толщиной ~60, 110, 160 *мкм*. После многократной прокатки через полированные валики осуществлялась ее терморихтовка под давлением ~ 10^7 *Па* при 350°C в течение 1 ч для снятия механических напряжений и увеличения параметров пластичности. Далее штамповкой формировались образцы размером 60×48 *мм*, и осуществлялась предварительная химическая обработка в $CrO_3:H_2SO_4$ (1:100) в течение 2–3 *мин*. Для сглаживания и устранения микронеровностей проводилась электрохимическая полировка *Al* в электролите на основе хлорной и уксусной кислот (22 %:78 %) при $T \sim 7-9^\circ C$ при напряжении 25–27*В* в течение 1 *мин*. После проведенных операций толщина *Al* пластин составляла ~50, 100, 150 *мкм*. Процесс двухстороннего анодирования проводился в две стадии в 7 % электролите $H_2C_2O_4$ при $T \sim 16-18^\circ C$ при постоянном напряжении ~55*В*. Предварительная стадия анодирования длилась ~10 *мин* с последующим селективным химическим травлением сформированного Al_2O_3 в растворе $CrO_3:H_3PO_4:H_2O$ при 85°C в течение 5 *мин*, в результате чего поверхность *Al* наследовала упорядоченную матрицу рельефных наноточек пористого Al_2O_3 . Последующая стадия анодирования *Al* с таким текстурированием поверхности приводила к формированию Al_2O_3 с высокой степенью упорядоченности. Процесс глубокого двухстороннего сквозного пористого анодирования проводили до падения силы тока в электрохимической ванне практически до нуля при смыкании двух встречнорастущих оксидных слоев.

В результате проведенных исследований были сформированы свободные анодные наноструктурированные бипластины с толщиной двухслойного Al_2O_3 ~ 73, 145, 216 *мкм*, диаметром симметрично расположенных двухсторонних пор ~55 *нм*, общей толщиной барьерных слоев ~140 *нм*, но с наличием дефектных локальных *Al* включений произвольной формы и разной величины (см. рис. 1 а). Коэффициент объемного роста при абсолютном превращении *Al* в Al_2O_3 составил

~1,44–1,46. На рис. 1 б продемонстрировано СЭМ фото, характеризующее упорядоченную матрицу входных отверстий нанопор одной из поверхностей свободной Al_2O_3 бипластины.

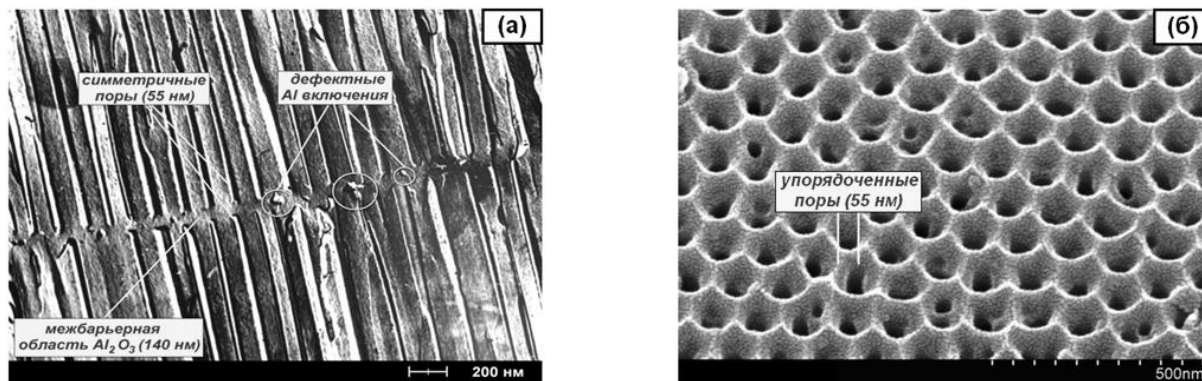


Рис. 1. СЭМ фото свободной анодной наноструктурированной Al_2O_3 бимембраны толщиной ~145 мкм с упорядоченной матрицей пор ~55 нм, полученной двухсторонним сквозным анодированием: а) поперечное сечение, б) вид сверху.

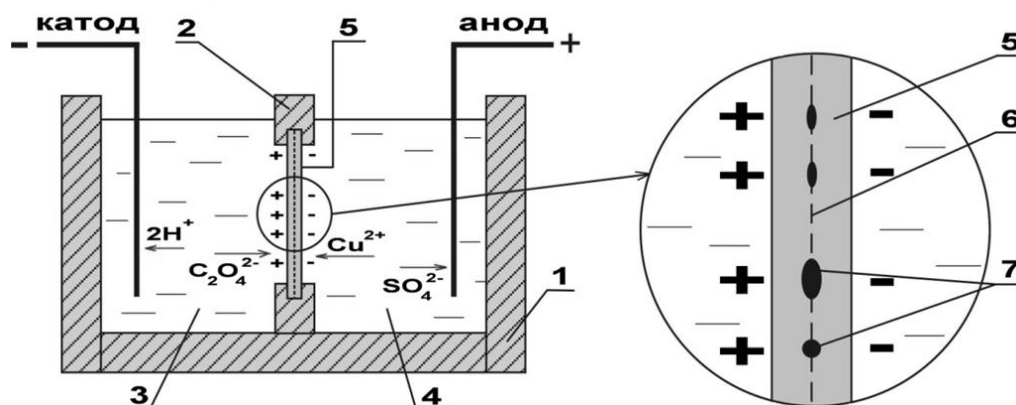


Рис. 2. Схематическое обоснование биполярного анодирования: 1 – двухкамерная электролитическая ванна, 2 – изолирующая перегородка, 3 – электролит анодирования в катодной камере, 4 – буферный электролит в анодной камере, 5 – свободная Al_2O_3 бипластина (образец), 6 – область двух встречных барьерных слоев Al_2O_3 , 7 – недоокисленные Al включения.

Основная идея метода биполярного анодирования заключалась в использовании двухкамерной электролитической ванны (см. рис. 2), где образец свободной Al_2O_3 биструктуры, но с дефектными зонами токопроводящих Al вкраплений внутри нее, помещался как изолирующая перегородка, с одной стороны которой использовался электролит анодирования (7 % $H_2C_2O_4$), а с другой стороны – буферный электролит (10 % $CuSO_4$). В первую из камер помещался катод (-), во вторую – анод (+). При включении тока ($U \sim 55B$) на одной стороне бипластины напротив

Al включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений, а вторая заряжалась отрицательно, становилась катодом, и наблюдалось восстановление катионов (Cu^{2+}) буферного электролита на катодной стороне напротив Al включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах.

На рис. 3 представлены сравнительные фото изготовленных бимембран, характеризующие эволюцию исчезновения дефектных Al включений при проведении процесса биполярного анодирования в течение различного времени – 0, 15, 30 мин.

Травление медных налетов для окончательной химической очистки бимембран осуществляли в 60 % HNO_3 в течение 2–3 мин.

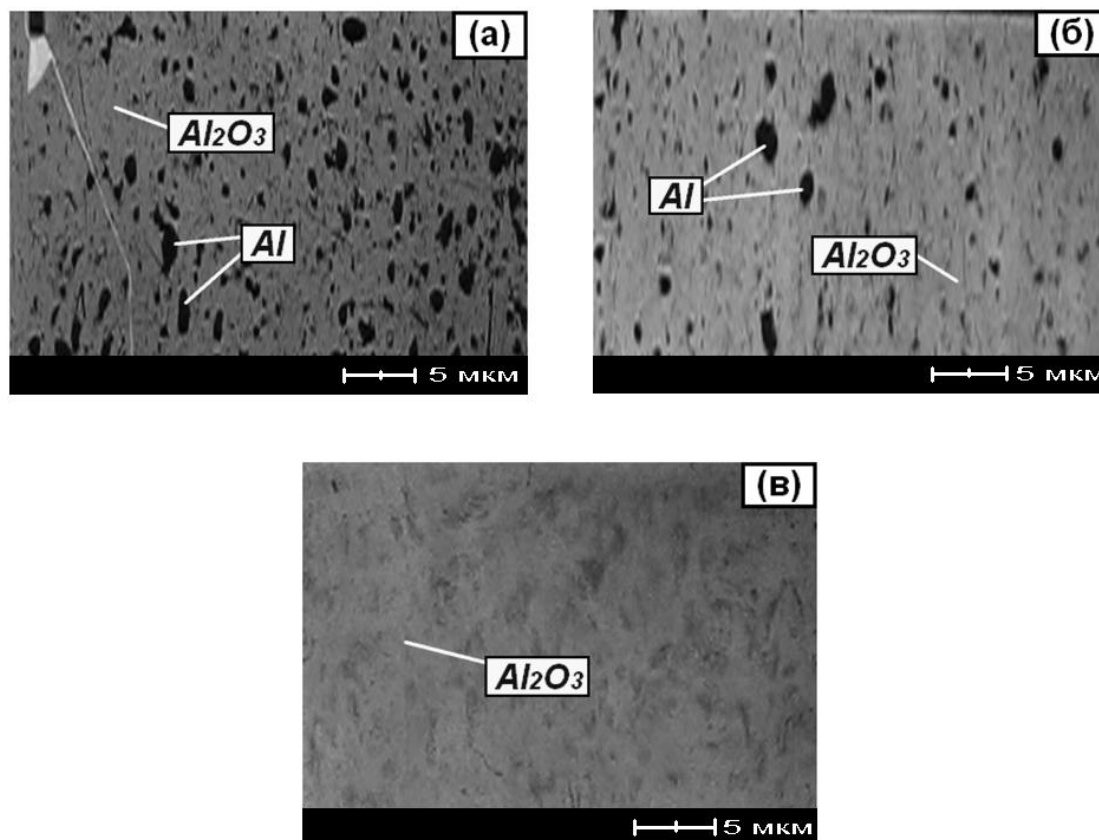


Рис. 3. Фото бимембранных Al_2O_3 структур до и после проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени: а) 0 мин, б) 15 мин, в) 30 мин.

Разработана также методика модификации пор свободных двухслойных мембран на основе нанопористого Al_2O_3 путем проведения дополнительной обработки (последующего химического травления) в фосфорной H_3PO_4 кислоте. В результате происходит увеличение диаметра

пор до ~ 70 нм и увеличение пористости Al_2O_3 с получением однородного размера пор за счет изотропного травления их стенок без опасности их механического разрушения. Кроме того, происходит снижение концентрации примесных анионов электролита, присутствующих на внешней стороне стенок пор и влияющих на процессы, происходящие при дальнейшем применении мембранных структур.

Изготовленные наноструктурированные Al_2O_3 мембранные структуры обладают высокой формоустойчивостью и стойкостью к трещинообразованию при высокотемпературных ($> 500^\circ C$) воздействиях. Коэффициент теплопроводности Al_2O_3 составил $\sim 20-23$ Вт/м·К, а относительная диэлектрическая проницаемость $\sim 7,2-7,4$.

Библиографический список:

1. **Шиманович, Д.Л.** Электрохимические приемы формирования свободных наноструктурированных матриц из анодного Al_2O_3 со сквозными модифицированными порами / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, Саратов (24-26 сентября 2012 года). – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2012. – С. 188-189.
2. **Shimanovich, D.L.** Free nanostructured membranes formation of anodic Al_2O_3 with open-ended pores / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva, D.I. Chushkova // Современные средства связи: : сборник материалов XVII международной научно-технической конференции, Минск (16-18 октября 2012 года). – Минск: Высший государственный колледж связи, 2012. – С. 140-141.
3. **Шиманович, Д.Л.** Влагодчувствительные сенсорные элементы на основе мембранных наноструктур из пористого Al_2O_3 / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, Саратов (24-26 сентября 2012 года). – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2012. – С. 190-191.
4. **Shimanovich, D.L.** Membrane humidity sensor based on the nanostructured porous Al_2O_3 / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva, D.I. Chushkova // Современные средства связи: сборник материалов XVII международной научно-технической конференции, Минск (16-18 октября 2012 года). – Минск: Высший государственный колледж связи, 2012. – С. 138-139.