Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 6

ТВЕРЬ 2014

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, д.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;
Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – 484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-0971-8
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014
© Тверской государственный университет, 2014

УДК 621.315

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ МЕМБРАННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Д.Л. Шиманович
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Республика Беларусь, 220013, Минск, П. Бровки, 6
ShDL@tut.by

Аннотация: Разработаны технологические способы формирования свободных пористых однослойных Al_2O_3–мембран толщиной $\sim 30-70$ *мкм* со сквозными каналами модифицированных пор диаметром $\sim 50-90$ *нм* с использованием двухстадийного одностороннего анодирования в электролите щавелевой кислоты и комбинированной методики удаления барьерного слоя.
Ключевые слова: *алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, барьерный слой, мембрана, наноструктурированный материал.*

В настоящее время особое внимание уделяется формированию и исследованию свойств новых наноструктурированных материалов, которые отвечали бы высоким требованиям структурно-морфологического состава. Разработан ряд эффективных методов их создания, включающих в себя агрегацию наночастиц в структуры с заданными формой и размерами, в их числе способы, основанные на принципе самоформирования. Актуальным и перспективным исследовательским направлением является освоение методов формирования и технологий изготовления пористых мембранных наноструктур, которые найдут широкое применение в различных областях наноэлектроники, оптоэлектроники, в сенсорных устройствах и медицине. Одним из приемлемых материалов для их создания является пористый оксид алюминия [1, 2]. Его отличительная особенность – потенциальная возможность синтеза с высокой степенью упорядоченности структуры [3-7].

Высокоорганизованные матрицы наноструктурированного анодного пористого оксида алюминия (НАПОА) характеризуются регулярным расположением нанопор диаметром от 5 до 400 *нм*, высокой плотностью пор в диапазоне $10^8 - 10^{11}$ *см*$^{-2}$ и длиной каналов пор от сотен нанометров до сотен микрометров. Структурно-морфологические параметры Al_2O_3 (диаметр, длина, плотность пор, пористость и толщина стенок) могут контролироваться оптимизированными режимами анодирования (напряжением и плотностью тока анодирования, температурой и концентрацией электролитов). Известно, что между дном пор и несущим *Al* существует барьерный слой (БС) толщиной от 2 *нм* до сотен нанометров. Толщина БС пропорциональна используемому потенциалу

анодирования, а для его удаления применяются различные технологические процессы [8].

В результате исследования изучены особенности процессов зарождения и роста НАПОА и формирования высокоорганизованной матрицы Al_2O_3 двухстадийным анодированием Al. Разработана методика изготовления свободных матриц однослойных мембран на основе НАПОА, базирующаяся на следующих технологических операциях: предварительная температурная ($\sim 350°C$ в течение ~ 1 *ч*) и химическая обработка (в растворе $CrO_3 : H_2SO_4$); электрохимическая полировка (в электролите на основе хлорной и уксусной кислот при плотности тока $\sim 250-300$ *мА/см*^{2}) исходной Al-фольги толщиной ~ 100 *мкм*; электрохимическое двухстороннее анодирование Al (1-я стадия) на глубину ~ 10 *мкм* (в $0,5$ M растворе щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) при потенциале анодирования $\sim 40;45;50;55$ B); химическое селективное травление сформированного анодного Al_2O_3 (в водном растворе триоксида хрома, ортофосфорной кислоты при температуре ~ 85 °C); электрохимическое одностороннее анодирование Al (2-я стадия) на заданную глубину $\sim 30-70$ *мкм* (в $0,5$ M растворе $H_2C_2O_4$ при потенциале анодирования $\sim 40;45;50;55$ B); химическое селективное травление остаточного Al (в водном растворе HCl, $CuCl_2$). Изготовлены свободные матрицы однослойных мембран на основе НАПОА толщиной $\sim 30-70$ *мкм* и диаметром немодифицированных пор $\sim 40-60$ *нм*.

Кроме того, различными методами проведены процессы удаления БС НАПОА, сформированного двухстадийным анодированием в $0,5$ M $H_2C_2O_4$ при потенциостатическом режиме ($U \sim 55B$). Применялись метод химического травления мембран на основе НАПОА либо в 5%-ной H_3PO_4 при $T \sim 35-40°C$ в течение $\sim 15-40$ *мин*, либо в 10%-ной H_2SO_4 при $T \sim 25-30°C$ в течение $\sim 10-35$ *мин*; метод плавного понижения напряжения до $5B$ со скоростью $0,1$ *B/c* на заключительной фазе ранее проведенного двухстадийного анодирования; метод на основе процесса катодной поляризации при $-4B$ либо в том же электролите, в котором осуществляли процесс анодирования (в $0,5$ M растворе $H_2C_2O_4$), либо в $0,5$ M нейтральном растворе KCl в течение $\sim 5-50$ *мин*. Показано, что самостоятельное применение этих методов имеет некоторые недостатки: селективное удаление БС химическим травлением маловероятно, так как процесс имеет изотропный характер и сопровождается травлением стенок пор и в некоторых случаях неконтролируемым увеличением их диаметра. Это приводит к нежелательной модификации пор, а иногда к механическому разрушению тонких мембранных структур на основе

НАПОА. При катодной поляризации затруднительно осуществлять качественное удаление БС в Al_2O_3 толщиной более 35 *мкм* на большой площади по причине возможного механического отслаивания и разрушительного отделения частей мембранного Al_2O_3 от $Al-$основы в некоторых локальных зонах под действием выделяемого H_2 из-за электрохимического воздействия ионов OH^- на несущее $Al-$основание под БС и коррозионного травления.

На основании вышеизложенных проблемных недостатков для качественного и гарантированного удаления БС Al_2O_3 для метода химического травления разработана специальная ячейка, в которой контакт мембраны с химическим раствором травления осуществляется только со стороны БС. В этом случае исключается или минимизируется вероятность контакта раствора со стенками каналов пор и не происходит их модифицированного изменения, что важно для прикладного применения мембран на основе НАПОА.

Оптимизирована специальная методика утонения и удаления БС НАПОА. Она представляет собой комбинированное сочетание метода плавного медленного понижения напряжения до $5B$ на заключительной фазе двухстадийного электрохимического анодирования для утонения БС Al_2O_3 между оксидной пленкой и несущим алюминием с появлением сетки пор меньшего диаметра в виде веточной морфологии в донной части полученной пористой структуры, методов электрохимической катодной поляризации при $-4B$ для частичного удаления БС и химического травления Al_2O_3 для окончательного удаления БС с одновременной модификацией (расширением) пор. При такой комбинированной методике сокращено время катодной поляризации для исключения коррозионных процессов (они приводят к разрушению мембранных пленок Al_2O_3) и понижена температура химического травления для уменьшения эффекта неконтролируемого растравливания стенок пор. Данная методика позволяет гарантированно удалять БС Al_2O_3 и получать свободные мембраны на основе НАПОА со сквозными каналами модифицированных нанопор, обладающие высокой однородностью размеров пор.

Установлено, что для гарантированного удаления БС и получения сквозных каналов пор необходимо проводить процесс катодной поляризации в течение $\sim 22;24;27;30;35$ *мин* для толщин Al_2O_3 $\sim 30;40;50;60;70$ *мкм* соответственно либо в $0,5\ M$ растворе $H_2C_2O_4$ при температуре $\sim 11-12°C$, либо в $0,5\ M$ нейтральном растворе KCl при температуре $\sim 10°C$ при напряжении $-4B$ (см. рис. 1), а последующий

процесс химического травления – в 5%-ном растворе H_3PO_4 в течение $\sim 20-70$ *мин* при температуре $\sim 25°C$.

СЭМ-фото морфологии полученных мембран НАПОА с изображением наличия и отсутствия БС представлены на рис. 2 а-г.

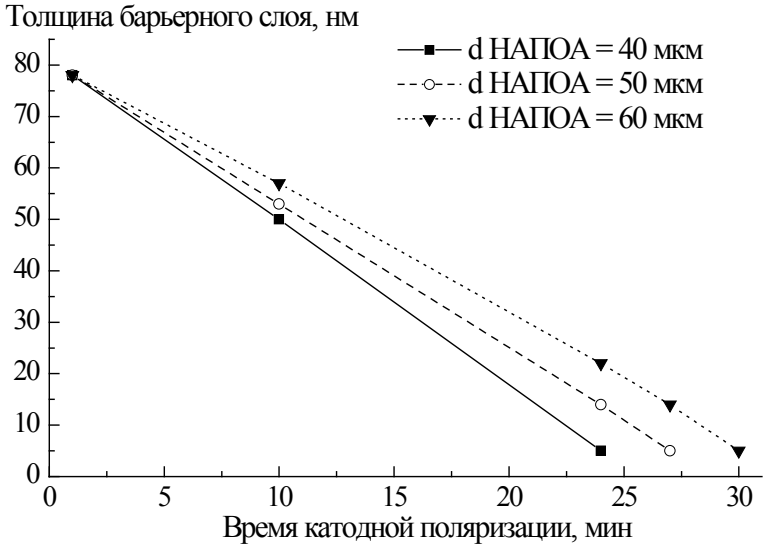

Рис. 1. Влияние времени процесса катодной поляризации на толщину удаляемого БС для разной толщины мембран на основе НАПОА.

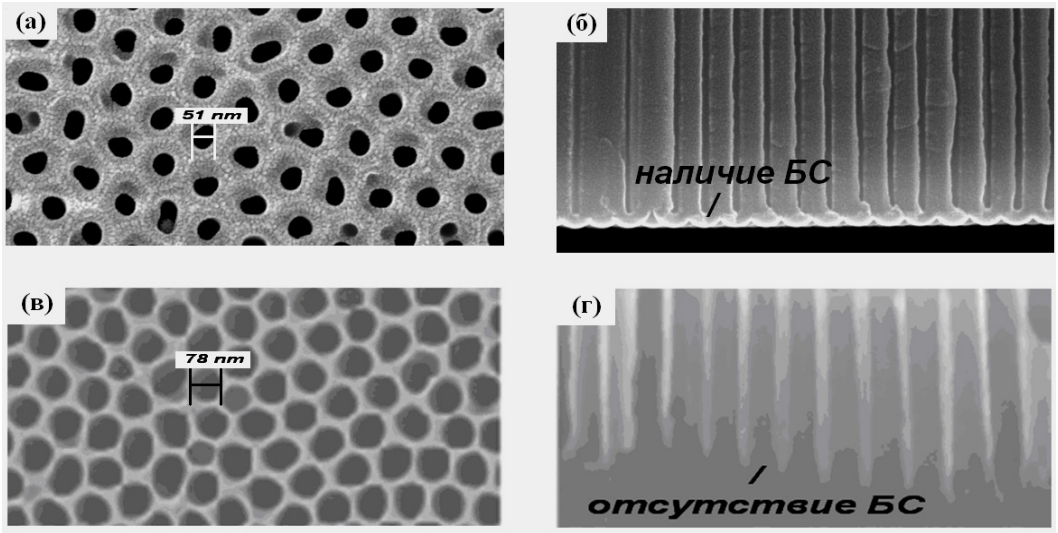

Рис. 2. СЭМ-фото НАПОА (~ 60 *мкм*) до (а, б) и после (в, г) использования методики удаления БС комбинированным сочетанием процесса катодной поляризации (~ 30 *мин*) в $0,5\ M\ \ H_2C_2O_4$ при $-4B$ и последующего процесса химического травления (~ 25 *мин*) в 5% H_3PO_4 при $T \sim 25°C$.

Разработан также способ модификации пор свободных матриц мембран на основе НАПОА дополнительной обработкой изотропным химическим травлением в 5%-ном водном растворе фосфорной кислоты (H_3PO_4) при температуре $\sim 30-40°C$ в течение $\sim 15-40$ *мин* для

формирования разных по диаметру нанопор в конечных пористых структурах. Модификация пор проводилась после операции химического селективного травления остаточного Al и после 2-й стадии анодирования до операции селективного удаления несущего Al. СЭМ-фотографии морфологии с изображением эффекта расширения нанопор полученных мембран НАПОА представлены на рис. 3 а, б.

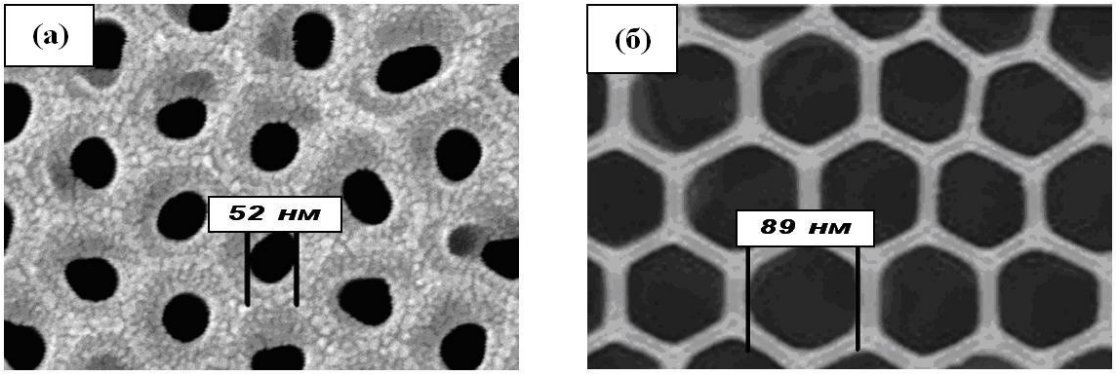

Рис. 3. СЭМ-фотографии матриц НАПОА при двухстадийном анодировании в 5%-ной $H_2C_2O_4$ при $U \sim 50B$: а) – без модификации пор; б) – с применением последующего химического травления в 5%-ной H_3PO_4 при $T \sim 30-35°C$ в течение ~ 40 *мин*.

Формирование оптимизированной структуры связано с увеличением диаметра пор и пористости, высокой однородностью размеров сквозных каналов пор, полученных за счет изотропного травления их стенок, и со снижением концентрации примесных анионов (O^{2-}, OH^-, $C_2O_4^{2-}$), присутствующих на внешней стороне стенок пор и влияющих на механизм технологических процессов при дальнейшем применении мембранных структур. Было выяснено, что возможно контролировать диаметр пор от 50 до 90 *нм* без опасности механического разрушения мембран на основе НАПОА. Коэффициент пористости изготовленных мембран был увеличен от 0,17 до 0,67 при увеличении времени процесса модификации (расширения) пор химическим травлением.

Таким образом, в результате использования разработанных технологических методик были сформированы свободные матрицы однослойные мембраны на основе высокоорганизованных матриц НАПОА толщиной от 30 до 70 *мкм* с открытыми каналами модифицированных нанопор диаметром от 50 до 90 *нм* без барьерного слоя и разработан технологический процесс их изготовления. Была проведена оценка влияния условий и режимов их формирования на структурно-геометрические параметры свободных мембран на основе Al_2O_3 и сравнительный анализ такого влияния. Оптимизирован специальный комбинированный метод, включающий медленное плавное понижение

напряжения на заключительном этапе двухстадийного анодирования, катодную поляризацию и химическое травление оксида алюминия для утонения и удаления барьерного слоя. Полученные результаты позволят улучшить и оптимизировать эксплуатационные параметры мембранных структур для применения в различных областях наноэлектроники, оптоэлектроники, в сенсорных устройствах и биомедицине.

Библиографический список:

1. **Сокол, В.А.** Особенности применения пористых оксидов алюминия / В.А. Сокол, В.А. Яковцева, Д.Л. Шиманович // Доклады БГУИР. – 2012. – № 2 (64). – С. 21-27.
2. **Шиманович, Д.Л.** Технологические способы формирования Al_2O_3-пластин в качестве оснований для структур СВЧ-диапазона / Д.Л. Шиманович // 23-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»: материалы докладов, Севастополь (8-13 сентября 2013 года). – Севастополь: Вебер, 2013. – С. 736-737.
3. **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 // VII Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тезисы докладов, Саратов (24-26 сентября 2012 года). – Саратов: СГУ, 2012. – С. 188-189.
4. **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 // XVII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи»: материалы докладов, Минск (16-18 октября 2012 года). – Минск: УО ВГКС, 2012. – С. 140-141.
5. **Чушкова, Д.И.** Электрохимические особенности формирования свободных наноструктурированных матриц из Al_2O_3 со сквозными модифицированными порами / Д.И. Чушкова, Д.Л. Шиманович, В.А. Сокол // V Международная научная конференция «Материалы и структуры современной электроники»: сборник научных трудов, Минск (10-11 октября 2012 года). – Минск: БГУ, 2012. – С. 195-199.
6. **Шиманович, Д.Л.** Влагочувствительные сенсорные элементы на основе мембранных наноструктур из пористого Al_2O_3 / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // VII Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тезисы докладов, Саратов (24-26 сентября 2012 года). – Саратов: СГУ, 2012. – С. 190-191.
7. **Shimanovich, D.L.** Membrane humidity sensor based on the nanostructured porous Al_2O_3 / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva et al. // XVII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи»: материалы докладов, Минск (16-18 октября 2012 года). – Минск: УО ВГКС, 2012. – С. 138-139.
8. **Шиманович, Д.Л.** Методы удаления барьерного слоя при формировании наноструктурированных мембран на основе анодного пористого Al_2O_3 / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // XV Международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы»: сборник трудов, Ульяновск (4-7 сентября 2012 года). – Ульяновск: УлГУ, 2012. – С. 19-20.