

УДК 621.794.61:621.357.8:669.71

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.В. ГАСЕНКОВА, Н.И. МАЗУРЕНКО, Е.В. ОСТАПЕНКО

*Институт физики НАН Беларуси
Логойский тракт, 22, Минск, 220090, Беларусь*

Поступила в редакцию 8 сентября 2010

Аннотация

Методом дифференциального термического анализа в температурном диапазоне 20–1000 °С исследованы образцы анодного оксида алюминия (АОА) в зависимости от условий формирования (тип и температура электролита, плотность тока). Дан сравнительный анализ содержания воды и анионных примесей, согласно которому количество внедренных в структуру оксида анионов электролита максимально для АОА, полученного в серноокислом электролите. Содержание химически связанной воды составляет 1 % и 2 % для оксида алюминия, полученного в щавелевоокислом и серноокислом электролитах при +10 °С, соответственно, и равно 0,3–0,5 % при температуре электролита –2 °С. Показано преобладающее влияние типа электролита на величину температуры фазового перехода аморфного оксида в кристаллический и меньшее значение температуры кристаллизации оксида, полученного в щавелевом электролите.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, термогравиметрия, свойства.

Введение

Использование анодного оксида алюминия в качестве функциональных и конструктивных элементов микро- и оптоэлектронных устройств невозможно без определения химического состава и температурных диапазонов существования полиморфных модификаций Al_2O_3 [1, 2].

Известно влияние условий формирования (состава электролита, режима анодирования) анодного оксида на его состав и свойства [3–5]. Исследованию структуры и фазового состава анодного оксида алюминия посвящен ряд работ [6, 10–13]. В [11] детально исследована кинетика фазовых превращений в оксиде, полученном в растворе щавелевой кислоты, установлена последовательность фазовых превращений и образование кристаллических фаз Al_2O_3 при температурах свыше 600 °С. Структура аморфного оксида алюминия, т.е. тип ближнего порядка, координационные числа, радиусы и размытия координационных сфер изучены для барьерных и пористых анодных оксидов [12, 13]. Также установлено [9], что химический состав оксида не является стехиометрическим Al_2O_3 и содержит значительное количество анионных примесей и гидроксильных групп, включенных в структуру или сорбированных на поверхности и влияющих на свойства оксида.

Несмотря на многочисленные работы, технологические особенности формирования анодного оксида для конструктивных элементов приборов остаются до конца невыясненными. В связи с этим интерес представляет уточнение температур фазовых переходов, разложения и удаления примесей, содержащихся в оксиде, а также определения их количества в зависимости от условий формирования.

В настоящей работе методом термогравиметрии исследованы состав и структурные изменения анодного оксида алюминия, полученного в сернокислем и щавелевокислем электролитах в сопоставимых условиях, при нагреве.

Образцы и методика эксперимента

Образцы анодного оксида алюминия получены путем анодирования алюминия марки А99: - в 3%-ном водном растворе щавелевой кислоты при температуре (-2 °С) и плотностях тока 10 мА/см²; 30 мА/см²; 50 мА/см² и при температуре +10 °С при плотности тока 7 мА/см²; - в 0,5М водном растворе серной кислоты при 10 °С и плотности тока 7 мА/см².

Термогравиметрические исследования проведены с использованием дериватографа Q-1000. Исследуемые образцы оксида нагревали в платиновом тигле в динамическом режиме, скорость подъема температуры составляла 10 град/мин. Регистрировали температуру (Т), изменение массы образцов (ТГ), скорость изменения массы (ДТГ), тепловые эффекты (ДТА) происходящих в оксиде процессов. Точность определения массы составляла ±0,5 %.

Образцы анодного оксида алюминия были также исследованы методом ИК-спектроскопии. Запись ИК-спектров производилась на инфракрасных спектрофотометрах Specord-75IR и Perkin Elmer-457. Диапазон регистрации волновых чисел: 4000...2000 см⁻¹ (длина волны 2,5...25,0 мкм). Условия записи спектров: погрешность волновых чисел в диапазоне 4000...2000 см⁻¹ – ±2 см⁻¹, 2000...400 см⁻¹ – ±1 см⁻¹; разрешающая способность при 4000 см⁻¹ – 5 см⁻¹, 3200 см⁻¹ – 2 см⁻¹, 2500 см⁻¹ – 1 см⁻¹; погрешность координат в диапазоне 100...10 – ±1,0 %, 10...0 – ±1,5 % по шкале ординат; точность воспроизведения ординат – ±0,5 %.

Результаты и обсуждение

Результаты термогравиметрического анализа аморфного анодного оксида алюминия, полученного в щавелевокислем и серном электролитах при температуре электролита +10 °С, представлены на рис. 1, на рис. 2 изображены кривые потери массы для этих же образцов.

Кривые дифференциально-термического анализа имеют характерные особенности: незначительный эндоэффект в области температур 100–125°С, а также ярко выраженный экзоэффект в области 800–900 °С. Согласно данным изменения массы оксида при нагреве (термогравиметрические кривые ТГ), в начале отжига происходит постепенное изменение массы вплоть до температур 800 °С, затем с увеличением температуры отжига в интервале 850–873°С – резкое уменьшение массы, происходящее с выделением большого количества теплоты.

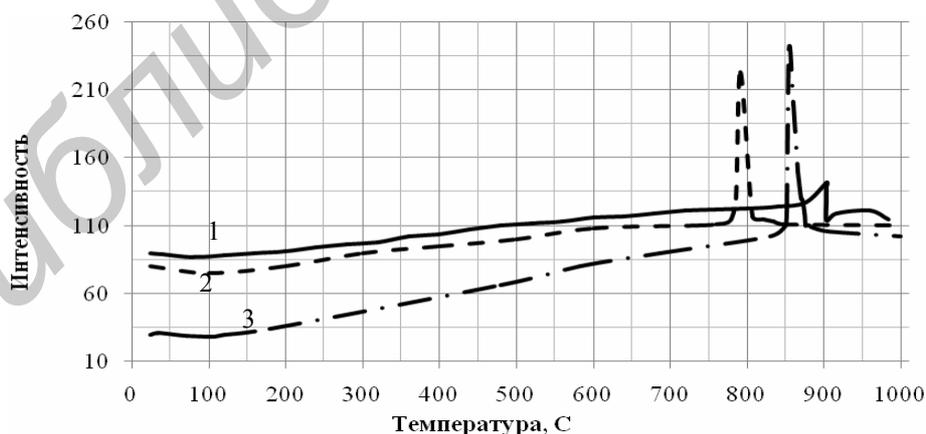


Рис. 1. Кривые ДТА для образцов анодного оксида, полученных в растворах серной и щавелевой кислот: 1 – сернокислый электролит, 2 – щавелевокислый электролит, 3 – щавелевокислый электролит (анодирование при низкой температуре)

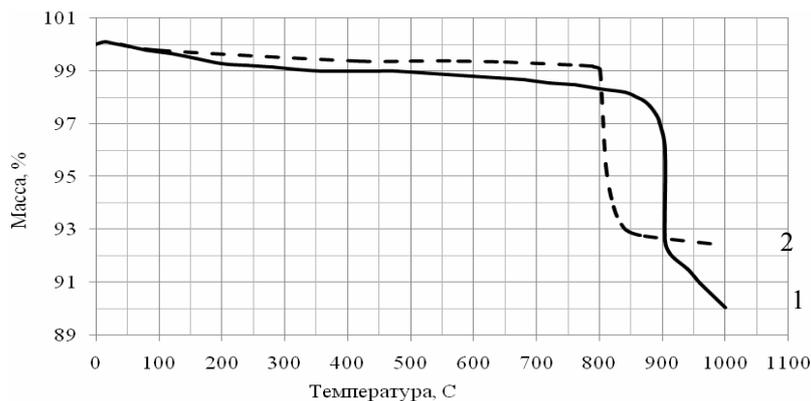
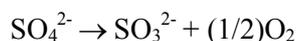


Рис. 2. Потеря массы для образцов, полученных в сернокислем и щавелевокислем электролитах при температуре +10°C: 1 – сернокислый электролит, 2 – щавелевокислый электролит

На первом этапе отжига происходит десорбция физически сорбированной воды, количество которой составляет 0,34 % от общей массы оксида, полученного анодированием в щавелевокислем электролите. Для оксида алюминия, полученного в сернокислем электролите, количество испаренной воды составляет 0,43 %. На кривых ДТА этому процессу соответствует наблюдаемый эндозффект с пиком при 100°C. При 150–800°C происходит слабое изменение массы, обусловленное удалением химически связанной воды из структуры анодного оксида. Количество воды, рассчитанное по потере массы, составило для оксида, полученного в щавелевокислем электролите – 1 %, в сернокислем – 2 %. С увеличением температуры отжига до 850–873°C в случае анодного оксида, полученного в щавелевокислем электролите, и 860–904°C в случае анодного оксида, полученного в электролите на основе серной кислоты, происходит резкая потеря массы, что, предположительно, соответствует последовательному разложению и удалению анионов электролита. Это предположение подтверждается наличием экзотермических эфффектов, которые наблюдаются в данном интервале температур. Потери массы составляют 7,6 % и 9,9 % для образцов, полученных в щавелевокислем и сернокислем электролитах, соответственно.

Принято считать, что температура, соответствующая экзотермическому эфффекту, является температурой кристаллизации аморфного анодного оксида. С учетом этого, полученный в серном электролите анодный оксид кристаллизуется при более высокой температуре по сравнению с оксидом, полученным в щавелевокислем электролите. По данным исследования, температура фазового перехода для образца, полученного в щавелевокислем электролите, составляет 790°C, в сернокислем электролите – 900°C. Полученные данные согласуются с данными работы [9]. Вид кривой дифференциально-термического анализа для образца, полученного в сернокислем электролите (рис. 1), обусловлен двумя перекрывающимися экзозффектом и эндозффектом. Сложный вид кривой, вероятнее всего, связан с кристаллизацией первоначально аморфного оксида (экзозффект) и разложением сульфат-ионов с выделением SO₂ и O₂ (эндозффект). Процесс удаления анионов серной кислоты можно представить следующим образом:



АОА, полученный в щавелевокислем электролите, содержит анионы щавелевой кислоты, которые при обжиге разлагаются согласно реакции:



с последующим окислением CO до CO₂. При этом CO₂ не образует химической связи с решеткой оксида, а удерживается молекулярными ловушками и не десорбируется даже в вакууме при 830°C [14].

Следует отметить, что температура фазового перехода для образцов, полученных в щавелевокислем электролите при температуре –2 °C, несколько выше по сравнению с образцами, полученными при температуре электролита +10 °C.

На рис. 3 представлены термогравиметрические кривые для образцов, полученных анодированием алюминия при различных плотностях тока и температуре электролита $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также образцов, полученных анодированием при низкой плотности тока и повышенной температуре ($+10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Как следует из рис. 3, наибольшее влияние на количество примесей из технологических параметров процесса анодирования оказывает температура электролита, плотность тока влияет в меньшей степени. Для анодного оксида, полученного анодированием алюминия при низкой температуре электролита, количество воды составляет $0,3\text{--}0,5\%$, общая потеря массы $8,4\text{--}8,6\%$. При этом температура удаления его структурных анионов составляет $830\text{--}860\text{ }^{\circ}\text{C}$.

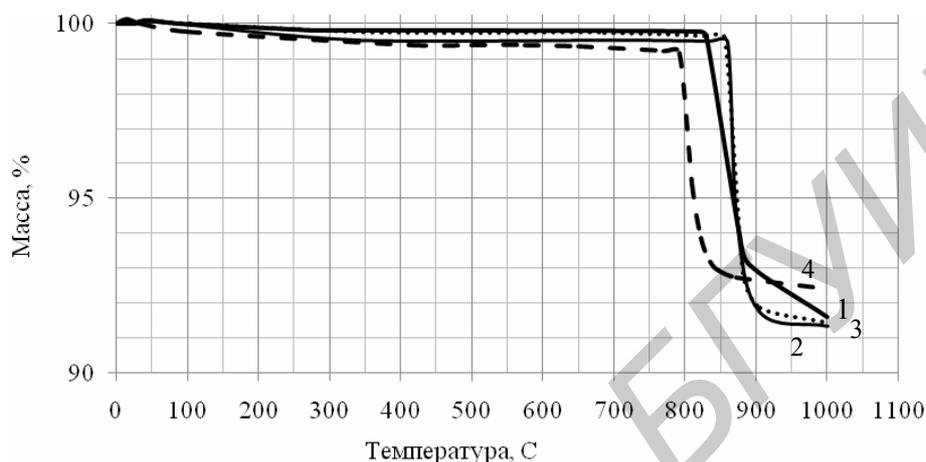


Рис. 3. Потеря массы для образцов, полученных в щавелевокислом электролите при различных плотностях тока и температурах электролита: 1 – $i=10\text{ mA/cm}^2$, анодирование при низкой температуре, 2 – $i=30\text{ mA/cm}^2$, анодирование при низкой температуре, 3 – $i=50\text{ mA/cm}^2$, анодирование при низкой температуре, 4 – анодирование при $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Предположение об удалении примесей подтверждается данными ИК-спектроскопии. Соотнесение полос спектров было проведено с учетом данных, приведенных в [14–18].

В ИК-спектре неотожженного образца (см. рис. 4) наблюдаются колебания связей О-Н при 3500 cm^{-1} и 1600 cm^{-1} , Al-OH при $1170\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ и Al-O в диапазоне $700\text{--}450\text{ cm}^{-1}$. Кроме того, в ИК-спектрах оксида алюминия, полученного в водном растворе щавелевой кислоты, проявляется интенсивная полоса поглощения при $1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, характерная для колебаний различных карбонатно-карбоксилатных групп и совпадающая с деформационными колебаниями воды, а также обусловленная колебаниями молекул CO_2 интенсивная полоса поглощения при $2350\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$.

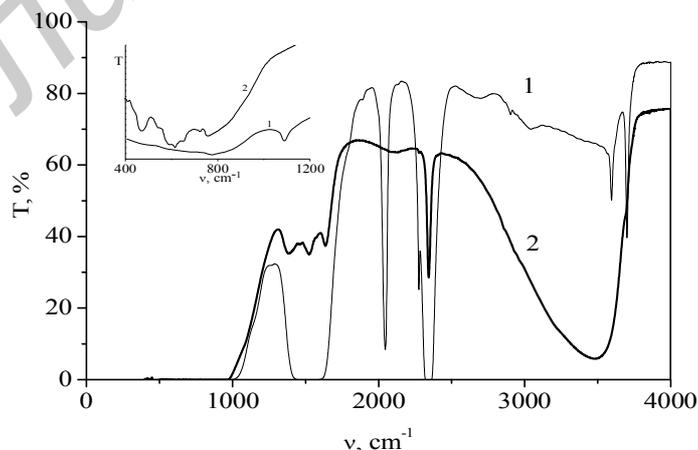


Рис. 4. ИК-спектры неотожженного (1) и отожженного (2) анодного оксида алюминия, полученного в щавелевокислом электролите

Для спектров оксида алюминия, полученного в водном растворе серной кислоты (рис. 5), характерно наличие интенсивных полос на частоте $1280\text{--}1288\text{ cm}^{-1}$, обусловленное измене-

ниями валентных связей SO_4 , а также деформационными колебаниями OH -группы ионов HSO_4^- . Кроме того, в диапазоне $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ проявляется полоса поглощения ионов SO_4^{2-} , HSO_4^- , совпадающая с колебаниями Al-OH . Вследствие наложения полос поглощения возможна оценка лишь суммарного содержания встроенных в структуру оксида анионов электролита и воды.

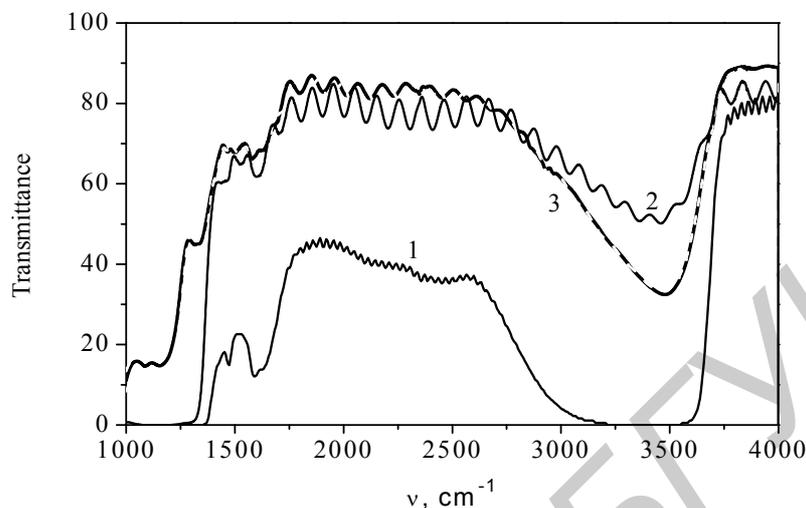


Рис. 5. ИК-спектры неотожженного (1) и отожденного при 800 °C (2) и при 1100 °C (3) анодного оксида алюминия, полученного в сернокислом электролите

Наличие в спектре неотожженных образцов полосы, соответствующей колебаниям алюминий-гидроксильных связей, и невысокая относительная интенсивность колебаний Al-O при наличии широкой размытой полосы говорит о том, что в исходном образце оксид алюминия содержится в аморфном и частично гидратированном виде. В то же время в спектре образца отожденного значительно уменьшаются колебания Al-OH связей, а также уменьшается интенсивность колебаний связей O-H , что свидетельствует как об удалении, так и об уменьшении количества воды. Увеличение интенсивности колебаний Al-O наряду с проявлением более тонкой структуры спектра, а также исчезновение колебаний алюминий-гидроксильных связей свидетельствуют о том, что при соответствующих экзотермических температурах происходит кристаллизация оксида алюминия и удаление примесей.

Заключение

Проведенное термогравиметрическое исследование анодного оксида позволило установить зависимость между его структурой и условиями формирования, уточнить температуру кристаллизации аморфного оксида. Согласно данным исследования, температура кристаллизации АОА, полученного в сернокислом электролите, составляет 900 °C , в щавелевокислом электролите – 790 °C при одинаковых температурах электролита. Оксид, полученный в щавелевокислом электролите при низких температурах, имеет температуру кристаллизации порядка $830\text{--}860\text{ °C}$.

Определено содержание анионов электролита и структурной воды в анодном оксиде в зависимости от условий формирования. В аморфном оксиде алюминия, полученном в водном растворе щавелевой кислоты, содержание воды и анионов электролита меньше по сравнению с оксидом, полученным в сернокислом электролите, и составляет $7,6\%$ и $9,9\%$, соответственно. Оксид алюминия, полученный при низкой температуре -2 °C щавелевокислого электролита содержит порядка $8,6\%$ примесей.

THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF ANODIC ALUMINA

I.V. GASENKOVA, N.I. MAZURENKO, E.V. OSTAPENCO

Abstract

Samples of anodic aluminum oxide (AAO) were studied by differential thermal analysis in the temperature range 20–1000 °C, depending on the formation conditions (type and temperature of the electrolyte, current density). A comparative analysis of water content and anion impurities was given, whereby the number of embedded in the structure oxide anions of the electrolyte is maximum for the samples obtained in sulfuric acid electrolyte. The content of chemically bound water is 1% and 2% for aluminum oxide, obtained in oxalate and sulfuric electrolytes at +10 °C, respectively, and equal to 0,3–0,5% when the electrolyte temperature –2 °C. The predominant influence of the electrolyte type on the phase transition temperature of amorphous to a crystalline oxide, and less crystallization temperature of oxide obtained in oxalic acid electrolyte was established.

Литература

1. Мухуров Н.И. Аллюмооксидные микро- и наноструктуры для микроэлектромеханических. Минск, 2004.
2. Орлович В.А., Мухуров Н.И., Жвавий С.П. и др. // Перспективные материалы (к 60-летию доктора технических наук В.В. Рубаника). Витебск, 2009. С. 475–520.
3. House D., Dowinic D. // Electroplating and Metal Finishing. 1976. Vol. 29, №10. P. 19.
4. Шохина Г.Н., Кравец Г.М. // Защита металлов. 1973. Т. 9, № 4. С. 458–460.
5. Цейтина З.Т., Чукин Г.Д., Мищенко Н.П. // Электр. техн. Сер. Радиодетали. 1972. №2 (27). С. 53–57.
6. Thompson G.E. // Thin Solid Films. 1997. №297. P. 192–201.
7. Черных М.А., Вихарев А.В., Овсянникова Н.Г. // Журнал прикладной химии. 1981. №10. С. 2301–2303.
8. Brown I.W.M., Bowden M.E., Kettitt T. et al. // Curr. Appl. Phys. 2006. Vol. 6, №3. P. 557–561.
9. Kirchner A., MacKenzie K.J.D., Brown I.W.M. et al. // Journal of Membrane Science. 2007. №287. P. 264–270.
10. Сирота Н.Н., Шохина Г.Н. // Докл. АН БССР. 1974. Т. 18, №4. С. 314–317.
11. Sirota N.N., Shokhina G.N. // Kristall und Tech. 1974. Bd. 42, № 8. S. 813–819.
12. Яковлева Н.М., Фофанов А.Д. // Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 1. С. 48–50.
13. Яковлева Н.М., Яковлев А.Н., Чупахина Е.А. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34, №7. С. 855–858.
14. Григоришин И.Л., Мухуров Н.И., Мардилович П.П. и др. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук. 1984. №3. С. 61.
15. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений М., 1966.
16. Лафер Л.И., Якерсон В.И., Рубинштейн А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1967. №11. С. 2424–2431.
17. Белов В.Т., Копылова Е.А. // Жур. неорг. химии. 1979. Т. 24. С. 291–297.
18. D.D. de Carvalho, E.A. de Vasconcelos, E.F. da Silva Jr. // Applied Surface Science. 2004. №234. P. 457–461.