

УДК 544.6; 536.242

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ТРУБЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ

С.К. ЛАЗАРУК, Д.А. ЦИРКУНОВ, О.В. КУПРЕЕВА, Д.А. САСИНОВИЧ, Г.Г. РАБАТУЕВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь*

*Поступила в редакцию 11 октября 2017*

**Аннотация.** Проведено исследование условий формирования пористого анодного оксида алюминия с трубчатой структурой. Показано, что самоупорядоченная трубчатая структура оксида алюминия формируется в том случае, если температура барьерного слоя превышает температуру электролита на несколько десятков градусов для вязких электролитов (вязкость более  $10^{-2}$  Па·с при 20 °С) и на сто градусов и более для водных электролитов с низкой вязкостью (вязкость менее  $10^{-2}$  Па·с при 20 °С). Сделано предположение, что температура барьерного слоя в процессе формирования самоупорядоченного трубчатого оксида алюминия может достигать нескольких сот градусов, что объясняет возникновение шарообразных структур в устьях пор, формируемых в результате оплавления алюминия в процессе анодирования.

*Ключевые слова:* анодный оксид алюминия, трубчатая структура, самоупорядочивание, серная кислота.

**Abstract.** The formation conditions of anodic alumina with a tubular structure have been investigated. It is shown that alumina has the self-ordered tubular structure at temperature of barrier oxide layer to be several tens of degrees more than electrolyte temperature in cases of viscous electrolytes (viscosity more than  $10^{-2}$  Pa·s at 20 °C) and hundred degrees more in cases of low viscous electrolytes (viscosity less than  $10^{-2}$  Pa·s at 20°C). It is assumed that temperature of the barrier layer during the formation of the self-ordered tubular alumina can reach several hundred degrees because of the presence of spherical structures in the pores mouths. These spheres are expected to be formed due to the melting of an aluminum substrate during the anodizing process.

*Keywords:* anodic alumina, tubular structure, barrier layer temperature, sulfuric acid.

**Doklady BGUIR. 2017, Vol. 110, No. 8, pp. 5-12**

**Peculiarities of tubular anodic alumina formation**

**S.K. Lazarouk, D.A. Tsirkunov, O.V. Kupreeva, D.A. Sasinovich, G.G. Rabatuev**

### Введение

Оксид алюминия с трубчатой структурой характеризуется способностью к самоупорядочиванию в процессе анодного окисления алюминия [1, 2], что делает его привлекательным для использования в качестве формозадающей матрицы [3]. Трубчатая структура анодного оксида алюминия может быть получена в электролитах на основе серной, ортофосфорной и щавелевой кислот [2, 4, 5]. Однако системного изучения условий, обеспечивающих формирование трубчатой структуры анодного оксида алюминия, до сих пор не проводилось.

В настоящей работе проведено исследование влияния состава электролита, электрических режимов, методов отвода джоулева тепла на структуру пористого оксида алюминия с целью изучения условий, обеспечивающих формирование самоупорядоченной трубчатой структуры.

## Методика эксперимента

Алюминиевая фольга (чистотой 99,9 %) толщиной 100 мкм и пленки алюминия толщиной 0,1–1,0 мкм, осажденные на кремниевую подложку магнетронным распылением, использовали для анодирования в электролитах на основе водных растворов серной и ортофосфорной кислот с концентрацией от 0,2 до 6,3 М. Анодирование выполнялось при температуре электролита  $20 \pm 2$  °С. Для достижения высоких значений напряжения формовки использовали специальные методы, обеспечивающие эффективное рассеивание джоулева тепла, выделяемого во время анодирования. Один из этих методов – анодирование в менисковой области – подробно был описан ранее в [2]. Менисковое анодирование позволяет рассеивать джоулево тепло как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях относительно фронта анодного процесса. Следующим методом, обеспечивающим эффективный теплоотвод, является локальное анодирование с использованием маскирующего покрытия из ниобиевой пленки толщиной 0,15–0,2 мкм [6]. В этом случае джоулево тепло также эффективно рассеивается как в вертикальном, так и горизонтальном направлениях относительно обрабатываемой алюминиевой поверхности.

Напряжение формовки при анодировании изменяли в диапазоне от 15 до 200 В. Процесс менискового анодирования проводили в потенциостатическом режиме. При локальном анодировании напряжение формовки линейно увеличивали до конечного значения со скоростью развертки 5–10 В/с и затем поддерживали постоянным в течение 5–10 мин. При анодной обработке алюминиевых пленок, осажденных на кремниевые пластины, окончание процесса определяли по спаду анодного тока до уровня ниже 30 % от его максимального значения во время анодирования. Структуру анодных пленок анализировали методом сканирующей электронной микроскопии.

## Результаты и их обсуждение

Исследование влияния концентрации электролита на параметры формируемых анодных пленок показали, что использование сернокислого и ортофосфорного электролитов с концентрацией выше 6 М нецелесообразно из-за высокой скорости химического травления получаемых пленок. Нижний предел концентраций 0,1 М объясняется высоким сопротивлением таких электролитов, что осложняет контроль параметров электрохимического процесса и сказывается на его воспроизводимости.

На рис. 1, а представлена зависимость анодного тока от анодного напряжения в процессе локального электрохимического анодирования алюминия в сернокислых электролитах различной концентрации при развертке анодного напряжения со скоростью 10 В/с. Как видно из рисунка, все три кривые имеют максимумы анодного тока в диапазоне анодных напряжений 15–35 В. Более высокие значения анодного тока и анодного напряжения в экстремальных точках соответствуют электролитам с минимальной концентрацией.

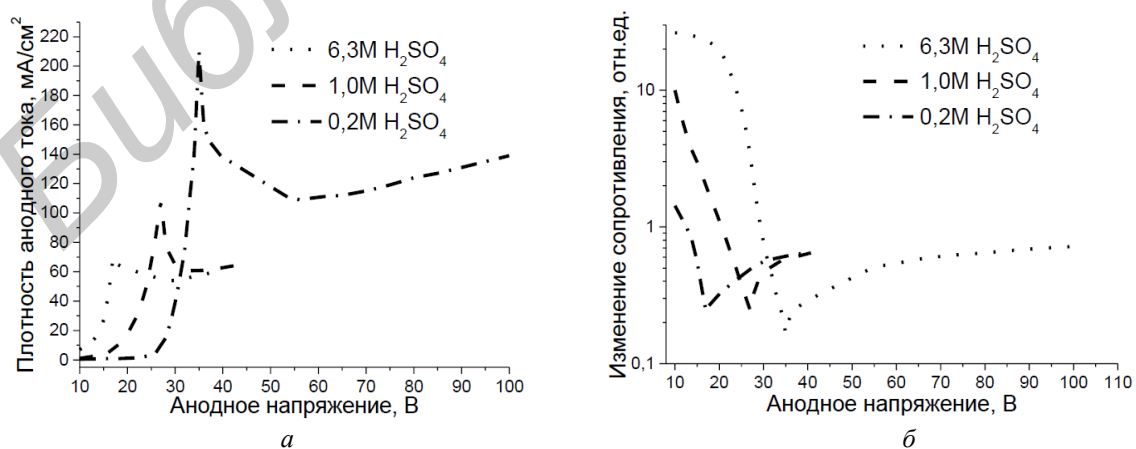


Рис. 1. Зависимости плотности анодного тока (а) и сопротивления между анодом и катодом (б) от анодного напряжения в процессе локального электрохимического анодирования алюминия в сернокислых электролитах различной концентрации (от 0,2 до 6,3 М) для площади поверхности алюминия 1 см<sup>2</sup>

На рис. 1, б представлена зависимость сопротивления между анодом и катодом от анодного напряжения в процессе анодирования. Принимая во внимание то, что сопротивление электролита значительно меньше сопротивления формируемой оксидной пленки, можно считать, что измеряемое сопротивление соответствует сопротивлению барьерного слоя формируемого оксида площадью  $1 \text{ см}^2$ . Минимальные значения сопротивления барьерного слоя соответствуют точкам экстремумов вольт-амперных зависимостей, причем разница сопротивлений барьерного слоя для различных анодных напряжений может достигать двух порядков. Следует отметить, что подобные зависимости между анодным током и напряжением наблюдались и в работах других авторов [7], однако в этих работах имело место ограничение для увеличения анодных напряжений из-за локальных термических пробоев формируемых оксидных пленок. Локальных пробоев для анодных напряжений до 100 В не наблюдалось за счет уменьшения характерного размера анодной области. Характерный размер анодной области, являющейся поверхностью теплообмена, определяется как отношение площади области к ее периметру. Уменьшение характерного размера при локальном анодировании позволяет увеличить коэффициент теплопередачи, что и предотвращает локальные термические пробои во время анодного процесса [8]. За счет уменьшения характерного размера коэффициент теплопередачи может быть увеличен более чем на порядок [8], в то время как интенсивное перемешивание электролита увеличивает теплопередачу лишь в 1,5–2 раза, что свидетельствует о высокой эффективности теплоотвода в электрохимических процессах со значением характерного размера порядка нескольких миллиметров и меньше. Увеличение анодного напряжения свыше значений, соответствующих экстремальным точкам, приводит к росту сопротивления барьерного слоя, но этот рост медленный по сравнению с предшествующим резким падением, предшествующим экстремальным точкам.

Исследования структуры пленок пористого оксида алюминия показали, что при анодных напряжениях до экстремальных точек формируются пленки со структурой типа «пчелиных сот» (рис. 2, а, б), в то время как при анодных напряжениях, превышающих значения экстремальных точек, формируются пленки с трубчатой структурой и диаметром пор 10–20 нм (рис. 2, в, г). Разница между вышеотмеченными структурами заметна на СЭМ-фотографиях поперечного сечения анодных пленок.

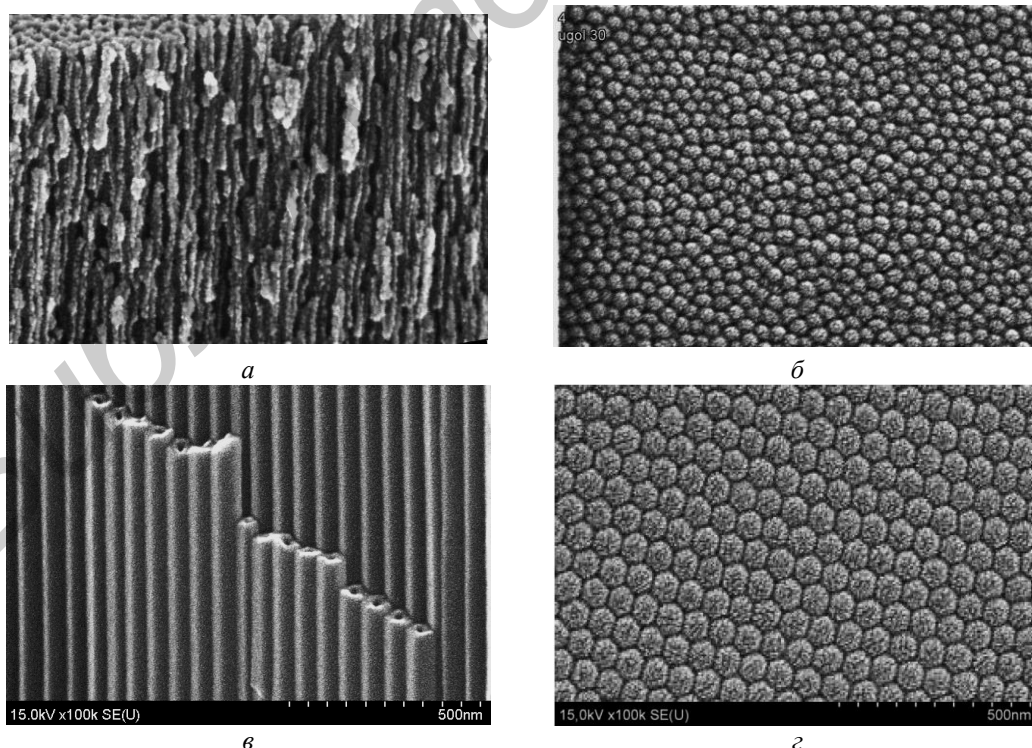


Рис. 2. Структура поперечного склоа (а, в) и поверхности (б, г) пористого анодного оксида алюминия, сформированного в водном растворе серной кислоты (1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при различных напряжениях формовки: 20 В (а, б) и 40 В (в, г)

Анодные пленки со структурой типа «пчелиных сот» в поперечном сечении раскалываются вдоль центров пор, в то время как анодные пленки с трубчатой структурой раскалываются вдоль границ трубок (рис. 2). Другим отличием вышеупомянутых структур является строго вертикальный рост трубок относительно исходной поверхности, при этом в анодных пленках со структурой ячеек типа «пчелиных сот» направление роста пор отклоняется от вертикального направления относительно начальной поверхности. Еще одним существенным отличием исследуемых структур является самоорганизация ячеек в анодных пленках. Очевидно, что в трубчатых структурах гексагональное упорядочивание ячеек значительно выше (рис. 2, в, з).

На основании вышеотмеченного следует, что для формирования оксида алюминия с трубчатой структурой необходимыми условиями являются высокие значения анодного напряжения и анодной плотности тока (более  $50 \text{ mA/cm}^2$ ), превышающие экстремальные значения вольт-амперных кривых при линейной развертке анодных напряжений. Однако, как показали проведенные авторами исследования, это условие является недостаточным, хотя и необходимым. Следующим условием, обеспечивающим формирование трубчатой структуры, является температура барьерного слоя оксида. На рис. 3 представлены СЭМ-фотографии поперечного сечения пористых анодных пленок, сформированных при напряжении 40 В на поверхности алюминия, имеющего различную толщину. Белая пунктирная линия на рис. 3 показывает границу между верхним слоем с традиционной структурой типа «пчелиных сот» и нижним слоем с трубчатой структурой.

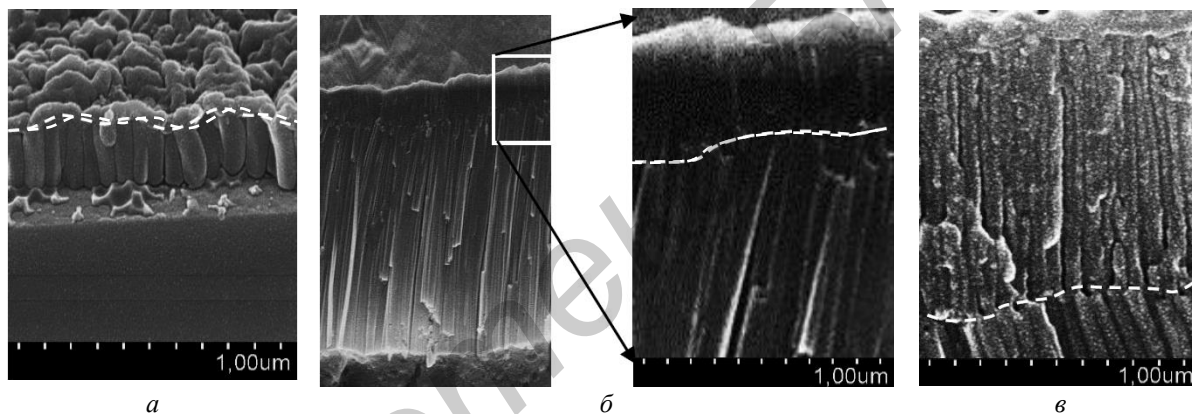


Рис. 3. Поперечное сечение пористого анодного оксида алюминия, сформированного в водном растворе серной кислоты ( $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ) при напряжении 40 В для различных толщин исходной алюминиевой пленки: а – 0,1 мкм; б – 1,0 мкм; в – 50,0 мкм

Все пленки были сформированы в процессе менискового анодирования, когда анодное напряжение подавалось на обрабатываемую поверхность практически мгновенно, то есть пленки формировали в режиме постоянного анодного напряжения 40 В. Как видно из СЭМ-фотографий, анодные пленки имеют двухслойную структуру. Верхний слой имеет структуру типа «пчелиных сот», в то время как нижний слой демонстрирует трубчатую структуру. В зависимости от толщины исходной алюминиевой пленки толщина верхнего пористого слоя составляет от 50 до 1000 нм, при этом с увеличением исходной толщины алюминия наблюдается увеличение толщины верхнего пористого слоя. Полученный результат может быть объяснен различными условиями для теплового баланса внутри барьерного слоя растущих пленок. Очевидно, что с ростом толщины используемых алюминиевых пленок увеличивается теплоемкость исследуемого объекта. Как следствие, увеличение температуры барьерного слоя будет наиболее быстрым для меньших толщин алюминиевых пленок и наиболее медленным – для максимальных толщин обрабатываемых алюминиевых пленок. Исследования, проведенные авторами ранее, показали, что рост температуры в пленках анодного оксида алюминия определяется мощностью джоулевого тепла и может достигать десятков и даже сотен градусов Цельсия [9]. Аналогичные эффекты отмечались и в работах других авторов [10]. На основании вышеотмеченного сделано предположение, что необходимым условием формирования оксида алюминия с трубчатой структурой является увеличение температуры в барьерном слое растущего оксида до определенной величины.

Подтверждением данного предположения является микроструктура оксида алюминия, полученного при помощи локального анодирования алюминиевой пленки с фотолитографической маской при напряжении формовки 50 В (рис. 4, а). Белая пунктирная линия на рис. 4 показывает границу между верхним слоем с традиционной структурой типа «пчелиных сот» и нижним слоем с трубчатой структурой. Однако нижний слой, контактирующий с алюминиевой пленкой под маской, также имеет структуру типа «пчелиных сот». Проведенные расчеты [3] показывают, что температура внутри барьерного слоя ячеек, контактирующих с маской, на несколько десятков градусов меньше температуры ячеек, находящихся за пределами маски, за счет дополнительного теплоотвода через алюминиевую дорожку, которая располагается под маской [11]. Аналогичная картина имеет место и при локальном анодировании алюминия при высоких напряжениях формовки в электролитах на основе водных растворов ортофосфорной кислоты (рис. 4, б).

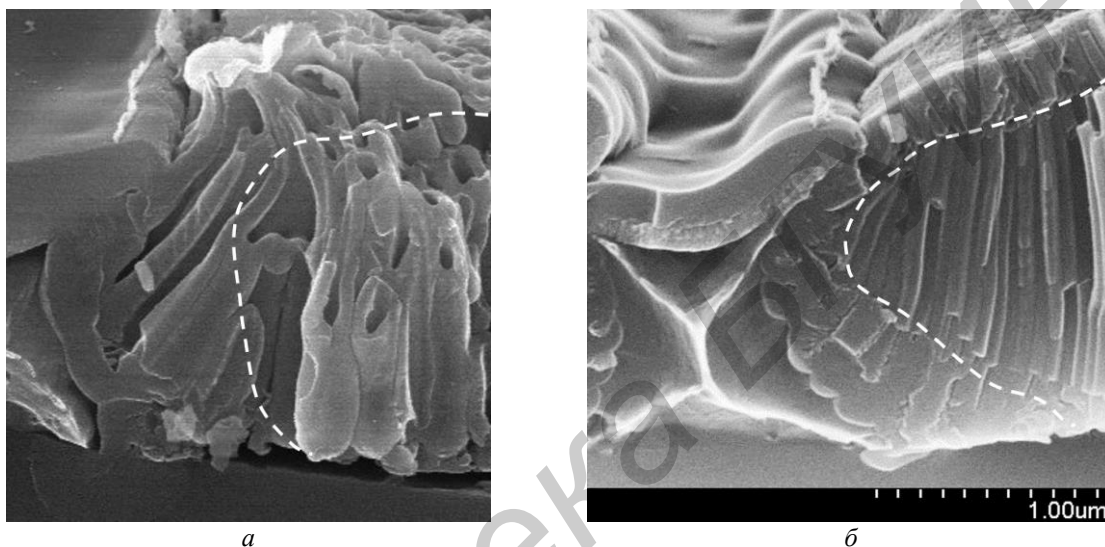


Рис. 4. Поперечное сечение слоя пористого анодного оксида алюминия, сформированного при локальном анодировании с использованием ниобиевой маски: а – водный электролит 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при напряжении 50 В; б – водный электролит 0,4М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> при напряжении 200 В

Ранее авторами были определены значения коэффициентов теплопередачи для различных электролитов, используемых при пористом анодировании алюминия [9]. Условно эти электролиты можно разделить на вязкие (вязкость выше 10<sup>-2</sup> Па·с при 20 °С) и невязкие (вязкость менее 10<sup>-3</sup> Па·с при 20 °С). К первому типу относятся электролиты на основе органических растворителей (этиленгликоль, глицерин, этанол), а также неорганические кислоты (серная, ортофосфорная) с содержанием воды менее 50 % весовых. Ко второму типу можно отнести все водные электролиты с содержанием воды выше 50 % весовых. Для вязких электролитов коэффициент теплопередачи ( $K_{mn}$ ) системы анодный оксид/электролит составляет менее 1 000 Дж/К·м<sup>2</sup>·с [8, 9], в то время как для второй группы эта величина превышает указанное значение. Зная удельную мощность ( $P_{уд}$ ), потребляемую во время анодного процесса (рис. 2) при переходе от традиционной ячеистой структуры к трубчатой, можно оценить среднюю температуру барьерного слоя анодного оксида по формуле  $T_{cp} = P_{уд} / K_{тп}$ .

Простейшие расчеты на основе исходных данных, приведенных на рис. 2, показывают, что при переходе к формированию трубчатой структуры оксида в вязких электролитах разогрев барьерного слоя составляет более 10 °С, в то время как в электролитах с низкой вязкостью эта величина превышает 100 °С.

Обнаруженные закономерности свидетельствуют о ключевой роли такого параметра, как температура барьерного слоя, при формировании трубчатой структуры пористого оксида алюминия. Именно разогрев барьерного слоя ответственен за переход от формирования традиционной структуры типа «пчелиных сот» к трубчатой структуре. Причем величина такого разогрева может достигать нескольких сот градусов, что подтверждает результаты теоретических расчетов [7], а также наблюдаемые артефакты в исследуемых структурах.

В частности, шарообразные образования размером от 200 до 500 нм, наблюдаемые при локальном анодировании, а также аналогичные образования в устьях пор можно объяснить расплавлением анодируемого алюминия, объем которого при этом увеличивается, что вызывает локальный пробой барьерного слоя и движение расплавленного металла до его контакта с электролитом, в результате чего и образуются шарообразные структуры (рис. 5).

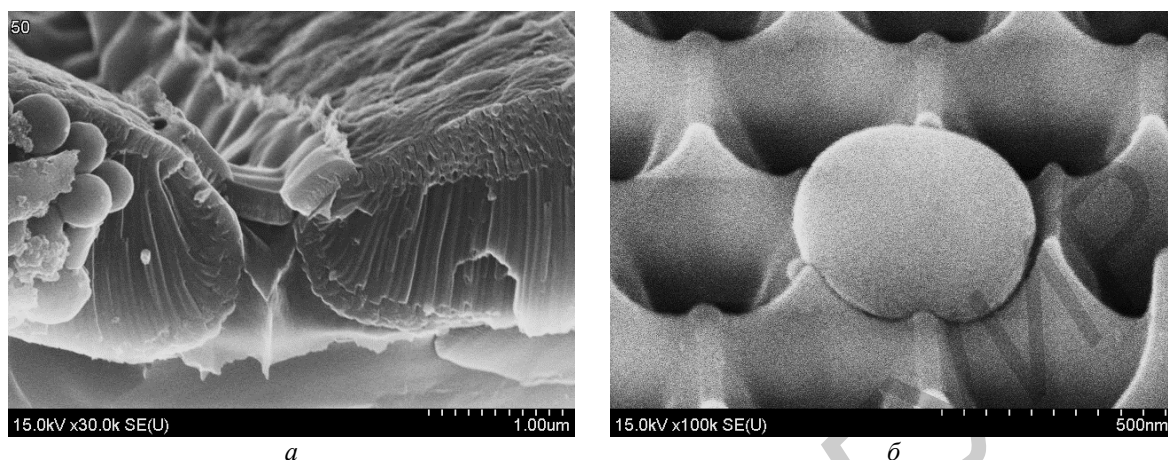


Рис. 5. Шарообразные структуры, обнаруженные при исследовании пористого оксида алюминия, формируемого при высоких напряжениях формовки: *а* – водный электролит 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при напряжении 75 В; *б* – водный электролит 0,4М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при напряжении 200 В

Необходимо отметить, что аналогичные артефакты наблюдались при высоких напряжениях анодирования в различных электролитах, что свидетельствует о реальности достижения значения температуры, превышающего температуру плавления алюминия (650 °С). Кроме этого, в подтверждение вышеописанного заключения свидетельствуют факты наблюдаемой эмиссии света во время анодного процесса. Микроплазменные образования наблюдались при помощи оптического микроскопа [12]. Важно отметить, что в этом случае не наблюдалось признаков локального выгорания формируемой анодной пленки, который имеет место в случае дальнейшего увеличения анодного напряжения. В отличие от микро- и наноплазменных явлений термический пробой является необратимым, оставляя после себя выжженное пространство с неупорядоченной структурой. На основании вышеотмеченного можно сделать вывод о том, что в процессе формирования трубчатых анодных пленок возможен локальный разогрев отдельных областей до температур, достаточных для плавления алюминия (более 600 °С). Следовательно, световая температура светоизлучающих микроплазм более 1000 °С может быть результатом не только «холодной» электролюминесценции, но и «горячей» ударной ионизации, обеспечивающей образование микроплазменных областей, не приводящих к термическому пробую.

### Заключение

Получена трубчатая структура пористого анодного оксида алюминия с диаметром пор 10–20 нм при высокой плотности анодного тока, превышающей 50 мА/см<sup>2</sup>, сформированного в водном растворе серной кислоты (1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Проведенные исследования процесса пористого анодирования алюминия показали, что для формирования самоупорядоченной трубчатой структуры необходимо выполнение следующих условий.

1. Анодное напряжение должно превышать пороговое значение, характерное для выбранного электролита.

2. Должен обеспечиваться тепловой баланс внутри барьерного слоя пористого оксида, при котором достигается необходимая температура барьерного слоя, превышающая температуру электролита на десятки градусов для вязких электролитов и более чем на 100 °С для электролитов с низкой вязкостью. При этом необходимо не допускать локальных термических пробоев, приводящих к локальному выгоранию формируемого оксида.

3. Процесс электрохимического анодирования должен быть стабилен во времени и воспроизводим по всей площади обрабатываемой поверхности, так как для получения самоупорядоченной структуры необходимо формирование трубчатого оксида толщиной более 10 мкм при постоянных электрических режимах.

Важно отметить, что по отдельности каждое из этих условий является необходимым, но достаточными они являются, если выполняются одновременно.

### Список литературы

1. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization / S. Chu [et al.] // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2115.
2. Tubular alumina formed by anodization in the meniscal region / S.K. Lazarouk [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 033527.
3. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications / C.T. Sousa [et al.] // *Citation: Appl. Phys. Rev.* 2014. Vol. 1. P. 031102.
4. Fang J., Levchenko I., Ostrikov K. / Free-standing alumina nanobottles and nanotubes pre-integrated into nanoporous alumina membranes // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. Vol. 15. P. 045004.
5. Formation and microstructures of unique nanoporous AAO films fabricated by high voltage anodization / L. Yi [et al.] // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 9661–9666.
6. Lazarouk S.K. / High field porous anodization of aluminium films with a photolithographic mask // *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures.* 2013. P. 355.
7. Lee K., Tang Y., Ouyang M. / Self-ordered, controlled structure nanoporous membranes using constant current anodization // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8(12). P. 4624.
8. Tsirkunov D.A., Alvarado F., Rabatuev G.G. / Heat transfer coefficient from the anodic aluminum oxide to the electrolyte during anodization process // *Phys., Chem. and Appl. of Nanostructures.* 2017. P. 386.
9. Исследование джоулевого разогрева оксида алюминия в процессе электрохимического анодирования / С.К. Лазарук [и др.] // *Докл. БГУИР.* 2016. № 6 (100). С. 5–11.
10. Effect of continuous magnetic field on the growth mechanism of nanoporous anodic alumina films on different substrates / I.A. Vrublevsky [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* Vol. 20. 2016. P. 2765.
11. Katsuba P., Yakimchuk A., Leshok A. / Joule heating of alumina barrier layer during anodization of aluminum // *Phys., Chem. and Appl. of Nanostructures.* 2013. P. 184–187.
12. Влияние локальной напряженности электрического поля на формирование упорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия / С.К. Лазарук [и др.] // *Журнал технической физики.* 2015. № 85(9). С. 86–90.

### References

1. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization / S. Chu [et al.] // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2115.
2. Tubular alumina formed by anodization in the meniscal region / S.K. Lazarouk [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 033527.
3. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications / C.T. Sousa [et al.] // *Citation: Appl. Phys. Rev.* 2014. Vol. 1. P. 031102.
4. Fang J., Levchenko I., Ostrikov K. / Free-standing alumina nanobottles and nanotubes pre-integrated into nanoporous alumina membranes // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. Vol. 15. P. 045004.
5. Formation and microstructures of unique nanoporous AAO films fabricated by high voltage anodization / L. Yi [et al.] // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 9661–9666.
6. Lazarouk S.K. / High field porous anodization of aluminium films with a photolithographic mask // *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures.* 2013. P. 355.
7. Lee K., Tang Y., Ouyang M. / Self-ordered, controlled structure nanoporous membranes using constant current anodization // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8(12). P. 4624.
8. Tsirkunov D.A., Alvarado F., Rabatuev G.G. / Heat transfer coefficient from the anodic aluminum oxide to the electrolyte during anodization process // *Phys., Chem. and Appl. of Nanostructures.* 2017. P. 386.
9. Issledovanie dzhouleva razogreva oksida aljuminija v processe jelektrohimičeskogo anodirovanija / S.K. Lazaruk [i dr.] // *Dokl. BGUIR.* 2016. № 6 (100). S. 5–11. (in Russ.)
10. Effect of continuous magnetic field on the growth mechanism of nanoporous anodic alumina films on different substrates / I.A. Vrublevsky [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* Vol. 20. 2016. R. 2765.
11. Katsuba P., Yakimchuk A., Leshok A. / Joule heating of alumina barrier layer during anodization of aluminum // *Phys., Chem. and Appl. of Nanostructures.* 2013. P. 184–187.



12. Vlijanie lokal'noj naprjazhennosti jelektricheskogo polja na formirovanie uporjadochennoj struktury poristogo anodnogo oksida aljuminija/ S.K. Lazaruk [i dr.] // Zhurnal tehnicheckoj fiziki. 2015. № 85 (9). S. 86–90. (in Russ.)

#### **Сведения об авторах**

Лазарук С.К., д.ф.-м.н., заведующий лабораторией Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Циркунов Д.А., научный сотрудник Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Купреева О.В., научный сотрудник Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Сасинович Д.А., научный сотрудник Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Рабатуев Г.Г., студент Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

#### **Адрес для корреспонденции**

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-17-293-88-69;  
e-mail: serg@nano.bsuir.edu.by  
Лазарук Сергей Константинович

#### **Information about the authors**

Lazarouk S.K., ph.d. in physics and maths, head of the laboratory of Belarusian state university of informatics and radioelectronics

Tsirkunov D.A., researcher in Belarusian state university of informatics and radioelectronics

Kupreeva O.V., researcher in Belarusian state university of informatics and radioelectronics

Sasinovich D.A., researcher in Belarusian state university of informatics and radioelectronics

Rabatuev G.G., student in Belarusian state university of informatics and radioelectronics

#### **Address for correspondence**

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovka st., 6,  
Belarusian state university  
of informatics and radioelectronics  
tel. +375-17-293-88-69;  
e-mail: serg@nano.bsuir.edu.by  
Lazarouk Sergei Konstantinovich