

ФОРМИРОВАНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Захаров Я. А., Кисель Е. И.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Республика Беларусь

Позняк А. А. – канд. физ-мат. наук, доцент, с.н.с. НИЛ 4.10

В данной работе описаны основные особенности процесса формирования пленок анодного оксида алюминия и их некоторые свойства и характеристики, а также сферы их использования.

Пористый анодный оксид алюминия (АОА), характеризующийся высокой механической прочностью и твердостью, а также уникальными диэлектрическими и оптическими свойствами, стойкостью к воздействию окружающей среды, в том числе и в неблагоприятных городских условиях, находит традиционное применение при изготовлении деталей и конструкций в строительстве и машиностроении.

Рассмотрим производственный процесс анодирования алюминия [1]:

1. Подготовительный. На этом этапе алюминиевое изделие необходимо тщательно механически и электрохимически обработать. От того, как качественно будет проведен этот процесс, будет зависеть конечный результат. Механическая обработка подразумевает очистку поверхности, ее шлифовка и обезжиривание. Затем изделие сначала помещают в щелочной раствор, где происходит травление, а после – в кислотный, для осветления изделия. Последний шаг – промывка изделия, крайне важно удалить остатки кислоты даже в труднодоступных участках изделия.

2. Электрохимическое анодирование алюминия. Изделие, прошедшее первичную обработку, подвешивают на специальный кронштейн, подключенный к источнику как анод, и помещают в ванну с электролитом. В качестве электролитов могут выступать растворы серной, щавелевой, хромовой и сульфосальциловой кислот, иногда с добавлением других кислот и/или их солей. Серная кислота – самый распространенный электролит, однако он не подходит для сложных изделий с мелкими отверстиями или зазорами. Для этих целей лучше подходят хромовые кислоты. Щавелевая кислота в свою очередь создает наилучшие изоляционные покрытия разных цветов. Природа, концентрация, температура электролита, а также плотность тока напрямую влияют на качество анодирования. Чем выше температура и ниже плотность тока, тем дольше происходит анодирование, пленка получается мягкая и очень пористая. Соответственно, чем ниже температура и выше плотность тока, тем тверже покрытие. Диапазон температур в серно-хромовом электролите колеблется от 0 до 50 °С, а диапазон плотности от 1 до 3 А/дм².

3. Закрепление – непосредственно после анодирования поверхность изделия выглядит очень пористой. Чем больше пор – тем мягче поверхность. Поэтому, чтобы изделие получилось крепким и долговечным, поры нужно закрыть. Сделать это можно, окунув изделие в почти кипящую чистую воду, обработав под паром, либо поместив в специализированный «холодный» раствор.

Помимо описанного выше процесса классического анодирования, существует ещё твердое [2] и цветное анодирование [1]. Реализация этих процессов подразумевает значительную модификацию описанного процесса как в части состава электролита (например, замена кислотных электролитов на основные), так и в отношении электрических режимов (переменноточковое анодирование, применение пульсирующего напряжения и т. д.) [1-3].

В настоящее время все больше интереса привлекают к себе наноструктурированные материалы. Одним из них является пористый АОА, обладающий наноразмерной ячеисто-пористой структурой, высокой степенью упорядоченности пор, расположенных перпендикулярно поверхности, малым разбросом пор по диаметру. Такие параметры, как диаметр, длина и расстояние между соседними порами, можно варьировать в процессе синтеза, что позволяет использовать пленки пористого оксида алюминия в качестве неорганических мембран [4], матриц для осаждения частиц различной природы, фотонных кристаллов и применять в качестве основы чувствительных слоев для сенсорных устройств. Также подложки из алюминия используются для создания многоуровневых систем межсоединений со встроенными в их объем пассивными тонкопленочными элементами: резисторами и конденсаторами. Оксидные пленки алюминия находят широкое применение в качестве диэлектрических материалов в приборостроении. Идеальную структуру анодного оксида можно представить как систему упорядоченных каналов, которые располагаются перпендикулярно подложке, а в плоскости образца формируют двумерную гексагональную сетку (рисунок 1). АОА в зависимости от режимов формирования имеет значение диэлектрической проницаемости в пределах 4-9 и пробивное напряжение 5-10 кВ при толщине оксида 200 мкм [6]. Перспективно использование структур пористого АОА в качестве прозрачного проводящего оксида. Его использование позволяет не только устранить недостатки известных

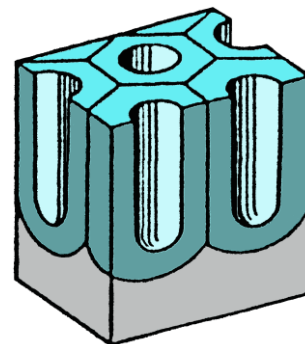


Рисунок 1 –
Схематическое
изображение поперечного
сечения Al_2O_3 анодного [5]

проводящих оксидов, обладая при этом теми же положительными свойствами, но также исключает использование редких металлов, подобных индию, что ведет к уменьшению стоимости подобных структур. Для формирования данной наноструктурированной системы применяется упомянутый метод электрохимического анодирования, что делает создание пористых структур на основе алюминия экологичным, технологически и экономически доступным.

В то же время, описанный выше процесс анодирования промышленных крупногабаритных изделий, при сохранении его основных черт, должен быть существенно модифицирован для применения в нанотехнологии. Прежде всего это касается первой и третьей технологических стадий. В случае использования напыленных в вакууме слоев алюминия толщиной до нескольких микрометров или фольги, на первой стадии заведомо должны быть исключены не только процессы механической очистки, шлифовки и т. п., но и вообще минимизировано механическое воздействие на поверхность образцов. Однако при работе с образцами алюминия и его сплавов толщиной порядка миллиметра или более, рекомендуется не только химическая или электрохимическая очистка и полировка поверхности, но и механическая, с применением специальных шлифовальных и полировочных паст [7]. Третья же стадия в описанном виде должна быть исключена в принципе, а вместо закупорки пор, например, осуществляют операцию порорасширения, травления барьерного слоя и т. д.

В простейшем случае пористый АОА используют как субстрат, задающий размеры создаваемых в нем объектов, при этом степень упорядоченности оксидных ячеек не играет никакой роли. Примером является описанное в [8] создание с использованием золь-гель-технологии нанотрубок из диоксида кремния и металлических нанопроводников, покрытых диэлектриком из SiO_2 . Предлагаемая технология включает в себя несколько стадий; схематически они изображены на рисунке 2. В основе предлагаемой технологии лежит синтез внутри пор АОА нанотрубок из диоксида кремния, осуществляемый в несколько циклов. Количество циклов определяет толщину стенок образующегося в результате гидролиза тетрахлорида кремния. После наращивания материала стенок трубок до требуемой толщины АОА селективно растворяют. Если речь идет о металлических нанопроводниках, созданных внутри цилиндрической оболочки из SiO_2 , то в качестве исходного материала берут такую же мембрану АОА, но с напыленным для создания токоподвода на одной из сторон слоем серебра. После создания нанотрубок с необходимой толщиной стенок их заполняют золотом путем его электрохимического восстановления, после чего также селективно удаляют как мембрану, так и серебряный катод.

Таким образом, процессы анодного окисления алюминия позволяют создавать самоорганизованные высокоупорядоченные пористые матрицы анодного оксида, который является перспективным материалом нанотехнологий.

Список использованных источников:

1. Процесс анодирования алюминия // Промплейс.ру [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://promplace.ru/obrabotka-metallov-staty/anodirovanie-aluminiya-1486.htm>. – Дата доступа: 05.03.2019.
2. Гордиенко, П.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя // П.С. Гордиенко, В.С. Руднев. – Владивосток: Дальнаука, 1999. – 233 с.
3. Nussbaum, Th. Hartanodische Oxidschichten — Verschleiß und Korrosionsschutz für Aluminium / Th. Nussbaum // Aluminium. – 1992. – № 9. – S. 762-765.
4. Самигуллин, Р.Ш. Формирование мембран на основе пористого оксида алюминия и основные области их применения / Р.Ш. Самигуллин, В.В. Шиманова // Молодой ученый. – 2014. – №7. – С.10-14.
5. Bohler, H. Organisch gefärbte anodisch erzeugte Oxidschichten / H. Bohler // Galvanotechnik. – 1991. – Bd. 82, № 9. – S. 3048-3052.
6. Филяк, М.М. Электрофизические свойства анодного оксида алюминия / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Вестник ОГУ. – 2013. – № 9 (158). – С. 240-244.
7. Knörschild, G. Das elektrohemische Verhalten von AlCu_4 und AlZn_3 in Halogenidlösungen: eine Dissertation ... Doktor-Ingenieur / G. Knörschild. – Technische Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. – Erlangen, 1994. – 170 S.
8. Kovtikhova, N.I. Templated Surface Sol-Gel Synthesis of SiO_2 Nanotubes and SiO_2 Insulated Metal Nanowires / N.I. Kovtikhova, T.E. Mallouk, T.S. Mayer // Advanced Materials. – 2003. – Vol. 15, № 10. – P. 780-785.

