

УДК 621.9.047.7-022.532

# Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия

**А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков***Московский государственный институт электронной техники (технический университет),  
124498, г. Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, д.5*

Поступила в редакцию 11.09.2006

Принята в печать 04.10.2006

В работе представлены результаты исследования процесса анодного оксидирования алюминия. Выявлены технологические факторы, определяющие степень упорядоченности структуры пористого оксида алюминия. Предложен способ анодирования, характеризующийся относительно простой технологией, обеспечивающей синтез оксида алюминия с повышенной степенью упорядоченности структуры.

## FEATURES OF NANOSTRUCTURED POROUS ANODIC ALUMINA FORMATION

Anodic oxidation of aluminum is investigated. Factors determined ordering degree of porous anodic alumina are defined. The effective technique of highly ordered porous alumina formation is developed.

## ВВЕДЕНИЕ

Последние два десятилетия ознаменовались значительным интересом исследователей к созданию и исследованию свойств наноструктур [1]. Наноструктуры представляют практический и научный интерес как для понимания фундаментальных электронных, магнитных, оптических, тепловых и механических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания электронных приборов с качественно новыми характеристиками.

К настоящему времени разработан ряд эффективных методов создания наноструктур, в их числе методы, основанные на принципе самоформирования [2]. Методы самоформирования включают агрегацию наночастиц в структуры с заданной формой и размером. Одним из приемлемых материалов для создания наноструктур на основе самоформирования является пористый оксид алюминия. Отличительная его особенность — потенциальная возможность его синтеза с высокой степенью упорядоченности структуры. Это крайне важно, т.к. в упорядоченных структурах осуществляется возможность исследования физических свойств отдельных наноэлементов на основе изучения свойств массива таких наноэлементов. Упорядоченные наноструктуры имеют важное практическое применение. Например, интегра-

ция наноэлементов в современные интегральные схемы возможна только при использовании ансамблей идентичных наноэлементов.

Технология получения пористого оксида алюминия известна достаточно давно [3]. Однако исследователи непрерывно развивают методы синтеза пористого оксида алюминия и разрабатывают более совершенные технологии, обеспечивающие получение оксида алюминия с повышенной степенью упорядоченности структуры.

К настоящему времени разработан ряд методов самоупорядочивания слоев пористого оксида алюминия. Так, в [4] рассмотрен метод наноимпринтинга, заключающийся в создании на поверхности алюминия отпечатка с использованием матрицы, литографически изготовленной на основе SiC, и последующем анодировании алюминия. При этом управление периодом наноструктуры у оксида алюминия осуществляется посредством выбора периода рисунка на матрице. Авторами продемонстрирована возможность создания идеально упорядоченных массивов пор диаметром 100, 150 и 200 нм. В работе [5] предложен метод создания искусственного нанорельефа сканирующим зондовым микроскопом. При помощи зонда предварительно в алюминии формируют массив упорядоченно расположенных наноразмерных ямок. Далее проводят анодное окисление этой области. Авторами показана возможность создания

упорядоченных слоев анодного оксида алюминия с размерами пор от 100 до 400 нм. Однако перечисленные методы весьма сложны и прецизионны.

Одним из методов синтеза пористого анодного оксида алюминия, характеризующихся относительно простой технологией, является анодирование толстых подложек алюминия [6]. Данный метод основан на предварительном выращивании «жертвенного» пористого оксида толщиной порядка 100 мкм. Показано, что по мере увеличения толщины растущего оксида случайное расположение пор преобразуется в упорядоченную структуру. После селективного удаления «жертвенного» слоя оксида поверхность алюминия наследует упорядоченный рельеф оксида алюминия. Последующее анодирование алюминия с таким рельефом приводит к формированию оксида с высокой степенью упорядоченности.

Практическое значение имеют слои пористого оксида алюминия, полученные анодированием тонких слоев алюминия, нанесенных на подложки. Однако с использованием известных режимов анодирования в таких структурах не удается получить оксид алюминия с высокой степенью упорядоченности структуры.

Целью настоящей работы было исследование особенностей получения наноструктурированного анодного оксида алюминия и выявление технологических факторов, определяющих степень упорядоченности его структуры.

### ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Пористый оксид алюминия можно представить в виде плотно упакованных гексагональных ячеек, каждая из которых содержит в центре пору. Механизм образования пористой структуры оксида таков, что пора всегда отделена от нижележащего слоя алюминия барьерной оксидной пленкой.

Строение пористого оксида алюминия можно охарактеризовать следующими геометрическими параметрами:

- размер оксидной ячейки (период пористой структуры), который представляет собой диаметр окружности, вписанной в шестиугольную проекцию ячейки;
- диаметр поры;
- толщина барьерного слоя;
- толщина пористого слоя.

На геометрические параметры оксида наибольшее влияние оказывают состав электролита и электрические режимы формирования. На основании многочисленных экспериментальных результатов установлено, что между геометрическими размерами оксида и напряжением его формирования существует линейная зависимость [7]:

$$D_C = -1,7 + 2,8U_A, \quad (1)$$

где  $D_C$  — размер оксидной ячейки (нм),  $U_A$  — анодное напряжение (В).

Диаметр пор зависит от режимов анодирования более сложным образом. Известна эмпирическая зависимость для диаметра поры [8]:

$$nD_p^2 = 2,6413 \times 10^{-17} j^{-0,3189} T^{-6,6632}, \quad (2)$$

где  $n$  — число пор на  $\text{см}^2$ ,  $D_p$  — диаметр поры (нм),  $j$  — плотность тока ( $\text{мА}/\text{см}^2$ ),  $T$  — температура электролита (К).

Число пор на единице площади зависит от плотности тока анодирования:

$$n = n_0 j^{-\alpha}, \quad (3)$$

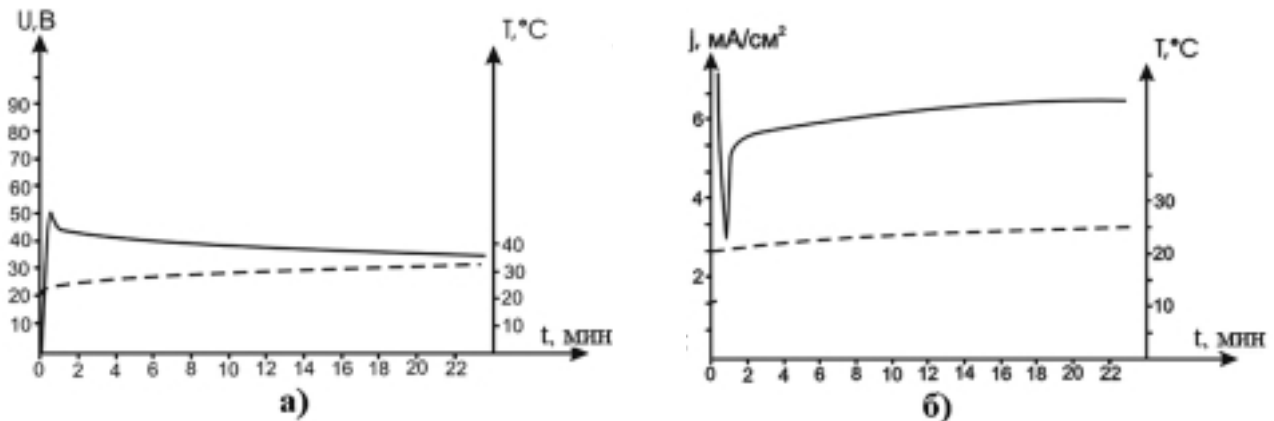
где  $n_0$  составляет  $5,79 \cdot 10^9$ ,  $112 \cdot 10^9$  и  $176 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , а  $\alpha$  составляет 0,68, 0,72 и 0,335 для электролитов на основе ортофосфорной, щавелевой и серной кислот соответственно.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ

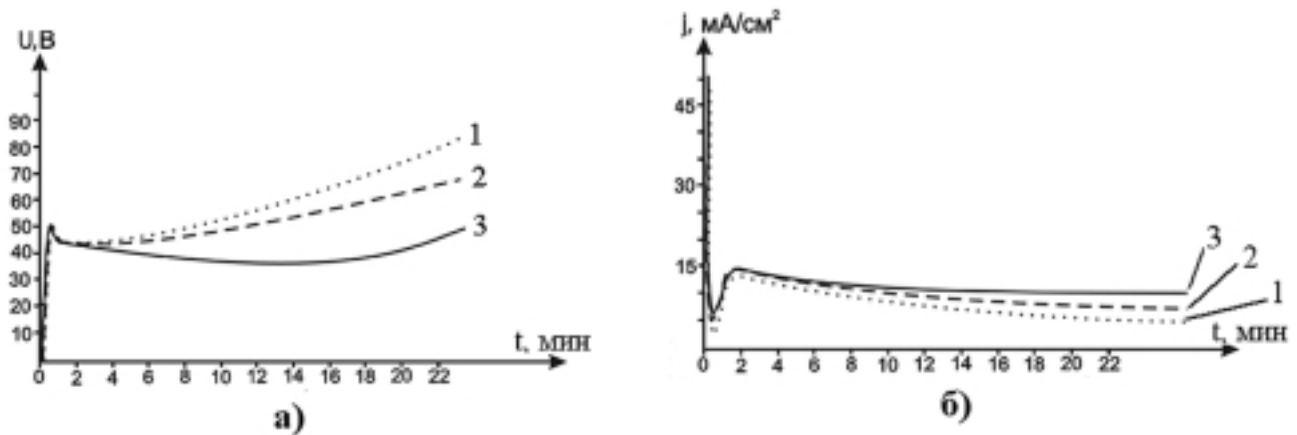
В качестве исходных были выбраны толстые алюминиевые подложки с полированной поверхностью. Анодирование проводили в электролитах на основе серной, щавелевой или ортофосфорной кислот в гальваностатическом или потенциостатическом режимах. Исследование кинетики анодирования алюминия проводили с использованием разработанной методики анализа электрохимического процесса формирования пористых оксидных пленок, основанной на непрерывном во времени контроле электрофизических характеристик процесса и температуры. На *рис. 1* приведены типичные временные зависимости напряжения и температуры зоны реакции при гальваностатическом (а), а также плотности электрического тока и температуры зоны реакции при потенциостатическом (б) режимах. Пунктирной линией показана временная зависимость температуры зоны реакции от времени анодирования.

Из данных исследования было выявлено, что на протяжении всего процесса анодирования всегда наблюдается непрерывное изменение напряжения и плотности тока с ростом температуры в зоне реакции, что обусловлено увеличением химической активности электролита с повышением его температуры и, как следствие, растворением во время анодирования стенок матрицы оксида алюминия. Для предотвращения этого явления был предложен метод термической стабилизации зоны электрохимической реакции процесса. Однако на основании исследования процесса анодирования в условиях термостабилизации было выявлено, что и в данном случае также наблюдается изменение напряжения и плотности тока (*рис. 2*), связанное с непрерывным увеличением толщины диэлектрического слоя оксида алюминия и отсутствием процесса растворения его стенок.

В обоих случаях наблюдаемые изменения параметров процесса анодирования приводят к непрерывному изменению периода структуры и размеров пор оксида алюминия, что вызывает разупорядочивание его структуры.



**РИСУНОК 1** | Зависимости напряжения (а) и плотности тока (б) от времени анодирования алюминия в электролите на основе щавелевой кислоты, при  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  и  $U = 40 \text{ В}$ , соответственно.



**РИСУНОК 2** | Зависимости напряжения (а) и плотности тока (б) от времени анодирования алюминия в электролите на основе щавелевой кислоты, при  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  и  $U = 40 \text{ В}$ , соответственно, при  $T = 5^\circ\text{C}$  (1),  $16^\circ\text{C}$  (2),  $22^\circ\text{C}$  (3).

**ОБОСНОВАНИЕ РЕЖИМА АНОДИРОВАНИЯ, ВОСПРОИЗВОЖДАЮЩЕГО ДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ЗОНЕ РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ ПЛОТНОСТИ ТОКА**

Для решения задачи минимизации изменения в процессе анодирования геометрических характеристик структуры пористого анодного оксида алюминия нами предложена методика формирования анодного оксида алюминия в потенциостатическом режиме, воспроизводящая динамическое изменение температуры в зоне реакции с изменением плотности тока. В основу данной методики положены следующие предпосылки.

Как было отмечено выше, изменение технологических параметров формирования пористого оксида алюминия и, как следствие, изменение периода структуры вызывает его разупорядочивание. Из формулы (1) следует, что диаметр оксидной ячейки линейно зависит от напряжения формирования пористого оксида алюминия. Поэто-

му для формирования упорядоченного пористого оксида целесообразно использовать потенциостатический режим, что предотвратит изменение периода структуры с течением времени анодного окисления. Однако степень упорядоченности структуры пористого оксида зависит также от массопереноса продуктов реакции к зоне анодного окисления, который, в свою очередь, зависит от диаметра поры. Как видно из формулы (2), диаметр поры зависит от плотности тока и температуры. Можно предположить, что наиболее эффективное упорядочивание оксида будет происходить при фиксированном во времени размере пор. Это условие можно представить в виде:

$$\frac{dD_p}{dt} = \frac{\partial D_p}{\partial j} \cdot \frac{dj}{dt} + \frac{\partial D_p}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dt} = abj^{b-1}T^c \cdot \beta + acj^bT^{c-1} \cdot \gamma = 0, (4)$$

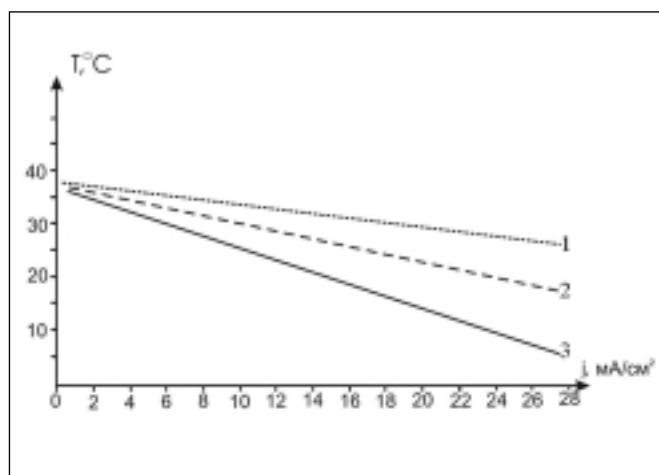
где  $a, b, c, \beta$  и  $\gamma$  — эмпирические коэффициенты. Исходя из выражений (1)—(3), их значения могут быть оп-

ределены для каждого электролита. Зависимости температуры зоны реакции и плотности тока неизвестны, но, как было выявлено (рис. 1), начиная с некоторого момента времени можно считать их линейными и определить из эмпирически полученных зависимостей.

Как следует из выражения (4), имеет место линейная зависимость температуры зоны реакции от плотности электрического тока в электрохимической ячейке. Таким образом, можно предположить, что, сохраняя оптимальное соотношение между  $T$  и  $j$ , можно обеспечить минимальное изменение диаметра поры при постоянном периоде структуры оксида, тем самым создать условия для выращивания анодного оксида с повышенной степенью упорядоченности структуры.

Режимы, обеспечивающие минимальное изменение геометрических параметров оксида алюминия, представлены на рис. 3 в виде расчетных зависимостей необходимого изменения температуры с изменением плотности анодного тока процесса анодирования алюминия.

Для проверки правильности сделанных выше выводов был проведен сравнительный анализ структуры анодного оксида алюминия, полученного в различных режимах. Степень упорядочивания структуры пористого анодного оксида алюминия оценивали следующим образом. Характерным признаком упорядоченности структуры является гексагональное расположение ячеек друг относительно друга. Упорядоченное расположение ячеек может нарушаться из-за наличия точечных дефектов и границ зерен в алюминиевой подложке, а также из-за нестабильности режимов анодного окисления. Наиболее часто образуются «дефектные» ячейки, окруженные пятью или семью соседними ячейками. Поэтому для количественной оценки степени упорядоченности было предложено использовать коэффициент упорядоченности, представляющий собой отношение количества ячеек, гексагонально расположенных друг относительно друга, к общему количеству ячеек на определенной площади поверхности оксида алюминия.

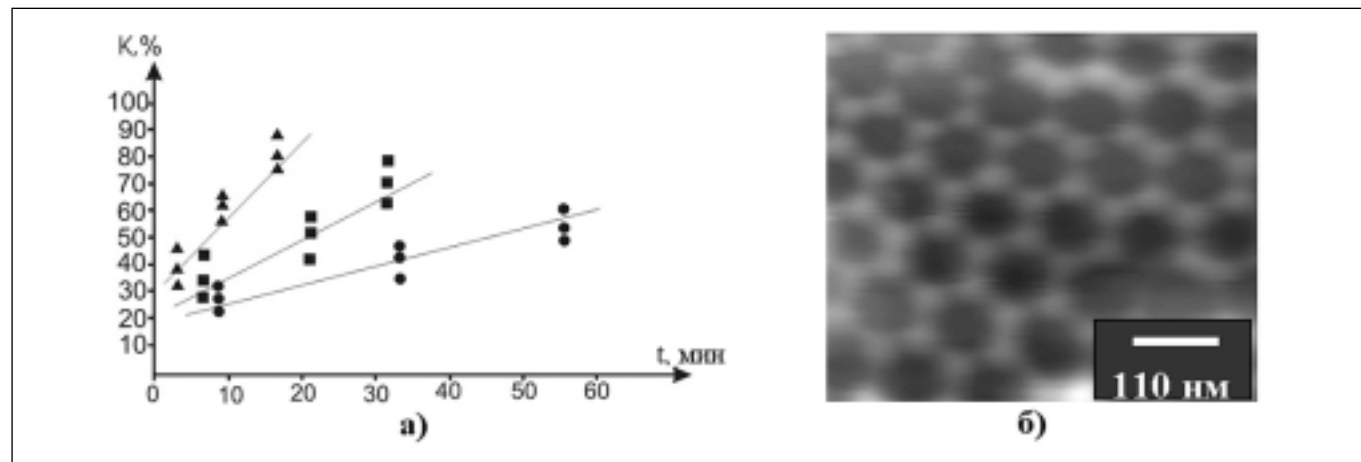


**РИСУНОК 3** | Режимы изменения температуры в зоне реакции, обеспечивающие минимальное изменение геометрических параметров оксида, где (1) — электролит на основе ортофосфорной, (2) — щавелевой и (3) — серной кислот.

На рис. 4 изображены зависимости степени упорядоченности структуры от времени процесса анодирования в различных режимах (а) и типичное атомно-силовое (АСМ) изображение поверхности оксида алюминия, сформированного в одном из технологических режимов анодирования (б).

Выявлено, что степень упорядоченности структуры оксида алюминия возрастает с течением времени процесса анодного окисления, что согласуется с известными результатами [6]. Наибольшая степень упорядоченности была достигнута для структур, при создании которых использовали режим анодирования с динамически изменяющейся с течением времени температурой в зоне электрохимической реакции, разработанный в соответствии с предложенной методикой.

Разработанная технология получения пористого оксида алюминия послужила основой для создания калибровочных структур в сканирующей зондовой микроскопии [2]. Нами было установлено, что контактирующая с нижележащим алюминием поверхность ячеек ок-



**РИСУНОК 4** | Зависимости степени упорядоченности (а) пористого оксида алюминия от времени формирования в электролите на основе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме (•), при термостабилизации (■), при динамическом изменении температуры с изменением плотности тока (▲). АСМ — микрофотография (б) пористого оксида алюминия.

сида представляет собой выпуклую полусферу. В узловых местах соединения стенок трех ячеек наблюдаются возвышенности, радиус кривизны вершин которых ~ 2—3 нм. После селективного удаления оксида поверхность слоя алюминия наследует рельеф его поверхности. Выявлено, что такие слои алюминия с развитой упорядоченной нанорельефной поверхностью являются эффективными для определения радиуса кривизны микромеханических зондов, используемых в сканирующей зондовой микроскопии. Данные калибровочные структуры широко используются в различных исследовательских центрах мира [9].

С использованием процессов локального заполнения пор оксида алюминия проводящим или магнитным материалом могут быть созданы наноразмерные периодические структуры для диагностики и оценки предельных возможностей электропроводящей, магнитной силовой микроскопии [9].

Нами было продемонстрировано, что слой пористого оксида алюминия может быть использован в качестве твердой маски для плазменного травления различных твердых материалов, что качественно повышает их эф-

фективную площадь, а следовательно, чувствительность газовых и фоточувствительных датчиков, сформированных на его основе [2].

Путем встраивания в поры оксида алюминия металлических или полупроводниковых нанокристаллов возможно создание на его основе фотонных кристаллов, применяемых для управления световыми потоками в приборах и устройствах оптоэлектроники [10—11].

Таким образом, предложенный способ анодирования алюминия, основанный на динамическом изменении во времени температуры зоны электрохимической реакции, согласованном с изменением плотности анодного тока, позволяет создавать пленки пористого оксида алюминия с высокой степенью упорядоченности. Созданная методика может представлять интерес для разработчиков изделий нано- и оптоэлектроники.

*Работа поддержана грантами  
РФФИ № № 05-8-18057-а, 05-03-32744-а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timp G. // Nanotechnology. Springer New York, 1998. 515 p.
2. Нанотехнологии в электронике. Под ред. Чаплыгина Ю.А. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
3. Strirland D.J., Bicknell R.W. // J — Electrochem. Soc. 1959. № 2. P. 223.
4. Chakarvarty S.K., Vetter J. A review // Radiation Measurements 1998 V.29. № 2. P.149
5. Masuda H., Kanezawa K., Nishio K. // Chem. Lett., 2002. P. 1218.
6. Францевич И.Н. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита. Киев: Наукова думка, 1985. 280 с.
7. Li A., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gosele U. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 11. P. 6023.
8. Patermarakis G., Moussoutzaris K. // Corrosion Science, 2002. V. 44. P. 1737.
9. Белов А.Н., Рошин В.М., Шевяков В.И. // Изв. вузов. Электроника, 2005. № 4—5. С. 120.
10. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 662 с.
11. Днепровский В.С., Гаврилов С.А., Жуков Е.А., Шалыгина О.А., Лясковский В.Л., Муляров Е.А., Масумото И. // ЖЭТФ, 2002. Т. 121. № 6. С.1362.