

Конденсирленген  
күй физикасы  
және материалтану  
проблемалары

Физика  
конденсированного  
состояния и проблемы  
материаловедения

Condensed Matter  
Physics and Materials  
Science Problems

УДК 539.2; 537.311.322

К.К. Диханбаев\*, О.Т. Акимханов, Ш.Б. Байганатова, В.Э. Никулин, Т.И. Таурбаев  
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы  
\*E-mail: dkadyrjan@mail.ru

### Морфологические и структурные исследования нанопористого алюминия

**Аннотация.** В этой работе рассматривается получение структуры нанопористого алюминия методом электрохимического анодирования в растворе, содержащем водный раствор щавелевой кислоты. Приведены морфология, кинетика формирования анодных покрытий на пластинке алюминия, установлена химическая активность при термостабилизации. Сопоставлены результаты измерения спектров фотолюминесценции пористого алюминия.

**Ключевые слова:** нанопористый алюминий, анодное травление, фотолюминесценция, наночастица.

#### Введение

В настоящее время проявляется большой интерес к изучению нанотехнологии анодного травления алюминия с регулярной пористой структурой. Поэтому интенсивно разрабатываются методы получения электронных устройств с использованием шаблонов нанометрового размера, а также фильтрации разделения газовых и жидкостных смесей, изготовленных из пористого алюминия [1]. Все это объясняет возросший научный и практический интерес к исследованию структуры пористого алюминия.

Одно из важнейших направлений современной нанотехнологии связано с задачами создания прочных наноразмерных мембран для очистки воды и крови [2]. На сегодняшний день, в промышленности для фильтрации используются в основном полимерные мембраны, однако они имеют недостатки, например низкую термическую нестабильность, неустойчивость к агрессивным средам и малую механическую прочность.

В нанопористом алюминии практически отсутствуют перечисленные недостатки и такие

структуры могут использоваться в промышленности для проведения процессов нано- и микро разделения и очистки газов и жидкостей. Кроме того, одним из наиболее перспективных применений нанопористого алюминия является создание так называемых мембранных катализаторов, например, заполняя поры металлическим никелем или палладием можно улучшить их магнитные или газвыделяющие свойства материала [3].

Таким образом, применение пористого алюминия для создания фильтрующих мембран является перспективным, так как эти пленки обладают рядом уникальных свойств: малая извилистость пор, узкое распределение пор по размерам, высокая термическая стабильность и возможность контролировать диаметр пор и толщину пленок в зависимости от условий анодирования.

В ходе электрохимического травления алюминия в растворах электролитов анодирования могут одновременно происходить несколько процессов, таких как образование оксидной пленки, растворение алюминиевой пленки и формирование нитевидных наноструктур. Так как, структурообразование нанопористого слоя

обусловлено анодным окислением в кислотных растворах, то морфология сформированных нанопористых покрытий зависит от условий и режима травления алюминия и от выбора состава электролитов [4].

В связи с этим, целью данной работы является оптимизация получения нанопористого алюминия в щавелевокислых электролитах и исследование кинетики кристаллизации в оксидных пленках с регулярно-пористой структурой, и разработка технологии формирования диэлектрических мембранных покрытий на алюминии. На основе экспериментальных данных о структуре, морфологии, пористости и спектров фотолюминесценции пористого алюминия можно сформулировать принципы направленного формирования мембранных пленок алюминия.

На алюминии могут быть получены как плотные, барьерного типа, так и пористые алюминиевые пленки, в том числе уникальные пленки с регулярно расположенными порами наноразмерного диаметра. Высокие диэлектрические свойства пористого алюминия обуславливают их применение в электронике и в качестве фильтровальных мембран для очистки примесей. Спектр функциональности пленок пористого алюминия значительно шире: они также используются как защитно-декоративные, электроизоляционные, износостойкие покрытия [5] и т.д.

### Методика эксперимента

В качестве исходного материала для исследования морфологических и фотолюминесцентных свойств пористого алюминия была использована алюминиевая фольга, толщиной 200 мкм. Предварительно, алюминиевая пленка подверглась очистке в горячем 5% растворе гидроксида калия (KOH) с последующей тщательной промывкой в горячей и холодной деионизованной воде, затем обезжиривалась в изопропиловом спирте.

Анодирование алюминия проводили в электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50 ( $U=0 \div 299$  В,  $I=0 \div 299$  мА). Катодом служила платина, анодом алюминиевая пленка. Использовался электролит для анодирования Al пленки в водном растворе 0.3M щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ . Время травления составило 5 - 12 часов. Приготовленные пленки пористого алюминия тщательно про-

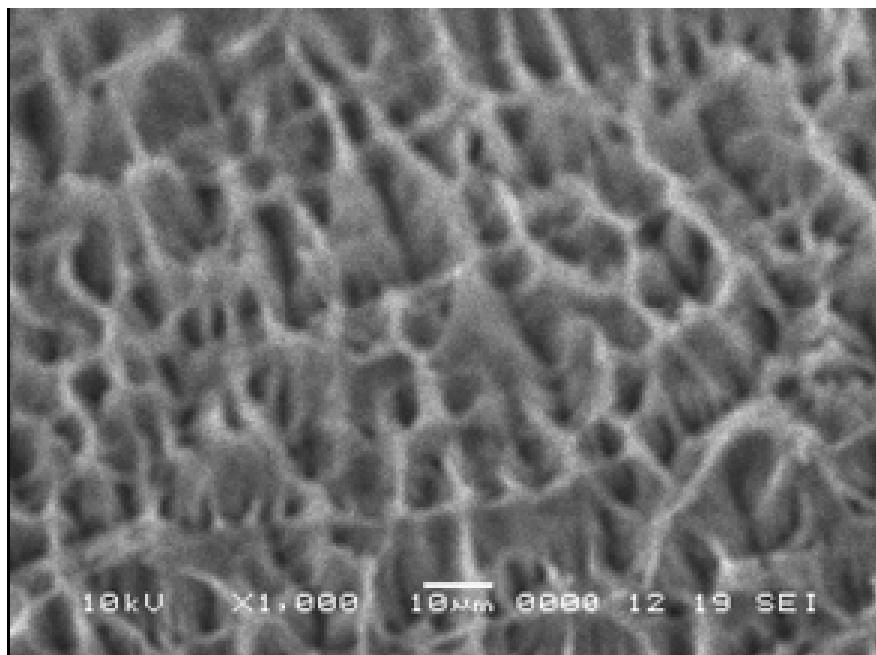
мывались в потоке растворов трихлорэтилена и ацетона. После анодирования, нижний слой алюминия полностью растворяли в смеси раствора 20 г/л  $CrO_3$  и 35 мл/л  $H_3PO_4$ . В результате на поверхности алюминия образовалась упорядоченная структура пористого алюминия. Затем исследовались структурные и люминесцентные свойства полученных образцов. Для измерения фотолюминесценции в качестве источника возбуждения использовался импульсный лазер ИЛГИ-503 на молекулярном азоте, работающий в квазинепрерывном режиме на длине волны 337 нм, при длительности импульса 10 нс, частоте повторения импульсов 50 Гц и мощности излучения 20 Вт. Измерение ФЛ проводилось при комнатной температуре на установке КСВУ-23 с фотоумножителем ФЭУ-28.

Морфологические свойства пористого алюминия наблюдались в наномасштабном разрешении сканирующей зондовой микроскопией, системой мало- и широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения S3 Micro для изучения структуры, химического и фазового состава наноструктурированных материалов, а также растровым электронным микроскопом Quanta 3D 200i, с разрешением 2,5 нм.

### Обсуждение полученных результатов

Микрофотография пленки пористого алюминия, сформированного в растворе, содержащего серную кислоту, представлена на рисунке 1.

Полученные пленки пористого алюминия обладают упорядоченной структурой пор, с достаточно узким распределением по размерам, ориентированных перпендикулярно к плоскости пленки в виде сотовых пор. Морфологическая структура пористого алюминия образовалась в результате травления тыльной поверхности чистого алюминия в смеси раствора 20 г/л  $CrO_3$  и 35 мл/л  $H_3PO_4$ . В этом случае, остающийся каркас пористой диэлектрической пленки  $Al_2O_3$  оказывается устойчивым к смеси кислот и он составляют систему нанокристаллических структур. Топология пористых структур оксида алюминия остается неизменной в течение длительного времени травления в щавелевокислом растворе. На геометрические параметры оксида наибольшее влияние оказывают состав электролита и электрические режимы формирования.



**Рисунок 1** – SEM микрофотография пористого алюминия, полученного в 3% водном растворе щавелевой кислоты, в течение 12 часов при охлаждении раствора проточным потоком воды

На основании многочисленных экспериментальных результатов установлено, что между геометрическими размерами оксида и напряжением его формирования существует линейная зависимость [6]:

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

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 [7]:

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

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  $112 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , а  $\alpha$  составляет, 0,72 для электролита на основе щавелевой кислоты.

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, стенки матрицы оксида алюминия как видно частично растворяются. Для предотвращения этого явления был предложен метод термической стабилизации зоны электрохимической реакции процесса с использованием магнитной мешалки и искусственного охлаждения с помощью потока проточной холодной воды. Однако на основании исследования процесса анодирования в условиях термостабилизации также наблюдается изменение напряжения и плотности тока, связанное с непрерывным увеличением толщины диэлектрического слоя оксида алюминия и отсутствием процесса растворения его стенок.

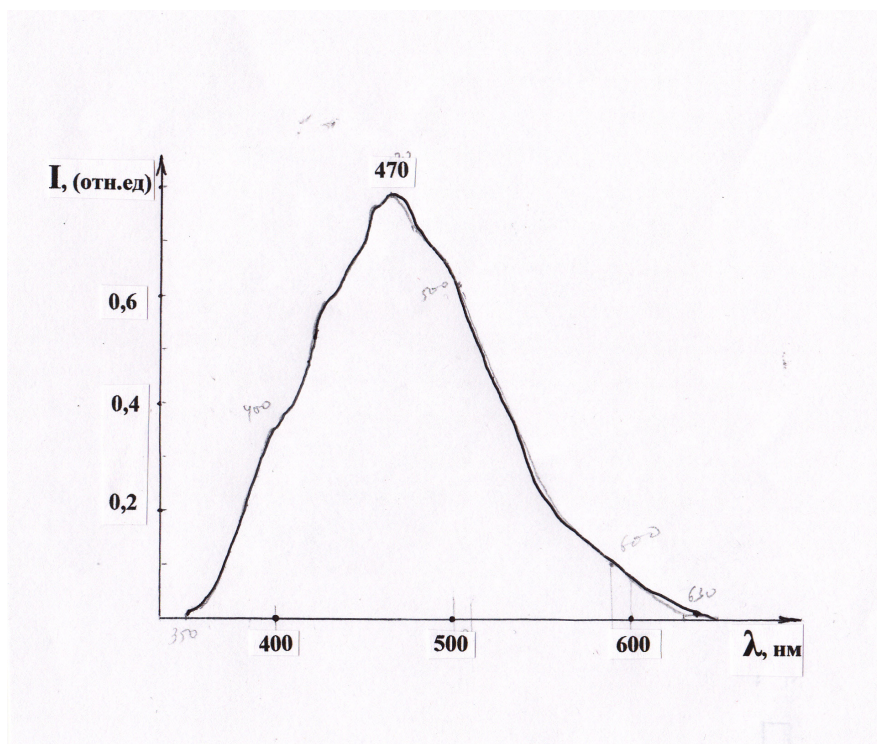


Рисунок 2 – Спектр фотолюминесценции пористого алюминия

Нами также исследованы спектры фотолюминесценции пористого алюминия, полученного электрохимическим травлением из водного раствора щавелевой кислоты, после первого анодирования алюминия и после удаления с тыльной стороны алюминия.

Диапазон измерения спектра фотолюминесценции составляет от 300 до 800 нм. Спектры фотолюминесценции пористого алюминия показаны на рисунке 2. Из рисунка видно, что интенсивность максимума спектра фотолюминесценции расположена на длине волны 430 нм, что соответствует длине волны синего цвета излучения. Когда остается тонкий каркас оксида алюминия после удаления тыльного алюминия, спектр фотолюминесценции показывает незначительное ослабление спектра фотолюминесценции с максимумом также 430 нм. Видимо, в этом случае число центров излучательной рекомбинации уменьшаются, что связано с увеличением безызлучательной рекомбинации на узлах решетки пористого алюминия.

Результаты проведенных экспериментов дают возможность создания точечных квантовых ям из оксидного пористого алюминия и формирования

синего светоизлучающего диода. Это можно осуществить следующим образом: сначала утонить алюминиевую подложку до 30 мкм двухсторонним травлением, затем провести двустороннее электрохимическое анодирование в щавелевой кислоте. В этом случае чистый металлический алюминий окажется между двумя широкозонными материалами, способствующими испусканию излучения из структуры, которое приводит к созданию синего светоизлучающего диода.

### Заключение

В результате анодного травления алюминия определена структурная морфология пористого алюминия и кинетика формирования анодных покрытий на пластинке алюминия. На основании исследования процесса анодирования в условиях термостабилизации раствора наблюдается изменение напряжения и плотности тока, связанное с непрерывным увеличением толщины диэлектрического слоя оксида алюминия и отсутствием процесса растворения его стенок.

Интенсивность спектра фотолюминесценции пористого алюминия имеет максимум на длине

волны 430 нм, что соответствует длине волны синего цвета излучения, и таким образом имеется возможность создания электролюминесцентного прибора.

### Литература

1 Kanamori Y., Hane K., Sai H., Yugami H. Applied Physics Letters.// Silicon and Alumina Membranes 2001, V. 78 – 2, P. 142 – 143.

2 Погонин А.Е., Гарасько Е.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Антибактериальные свойства нанопорошков серебра, полученных электрохимическим методом из водно-органических растворов электролитов // I Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» Плес. – Россия. 2008. – С.44.

3 Costanzo A.A., Fomkin C., Frappart C.,

A.N. Khodan, D.G. Kuznetsov, L. Mazerolles, D. Michel, A.A. Minaev, V.A. Sinitsin New methods of porous oxide synthesis : alumina and alumina based compounds //T. Vignes, Progress in advanced materials and processes/ Materials science forum 2004. – V.453-454. – P.315-322.

4 Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Napolskii K.S. Iron Nanowires Embedded in Mesoporous Silica: Polarized Neutron Scattering Study // Physica E, 2005, v. 28, pp. 286-295.

5 Napolskii K.S., Esin N.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Preparation of ordered magnetic nanowire arrays using porous alumina templates // 2005. – V. 8-1. – P. 72.

6 Li A., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gossele U. // J. Appl. Phys. 1998. – V. 84.11. – P. 6023.

7 Patermarakis G., Moussoutzanis K. // Corrosion Science, 2002. – V. 44. – P. 1737.

### К.К. Диханбаев, О.Т. Акимханов, Ш.Б. Байганатова, В.Э. Никулин, Т.И. Таурбаев Нанокеукті алюминийдің морфологиялық және құрылымдық зерттеулері

Осы жұмыста шавель қышқылдың су ерітіндісі бар ерітіндідегі электрохимиялық анодтау әдісі бойынша нанокеукті алюминийді құрылымын алу қарастырылады. Алюминий пластинадағы анодты қаптамалардың пайда болуының кинетикасы және морфологиясы келтірілген, термостабилизация кезіндегі химикалық активтілігі анықталған. Кеук алюминийдің фотолюминесценция спектрлерінің өлшеу нәтижелері салыстырылған.

**Түйін сөздер:** нанокеукті алюминий, анодтық өңдеу, фотолюминесценция, наносүзгі.

### К.К. Dikhanbayev, O.T. Akimhanov, Sh. B. Baiganatova, V.E. Nikulin, T.I. Tairbaev Morphological and structural investigations of nanoporous aluminum

In this paper we consider the structure of nanoporous aluminum obtained by electrochemical etching in electrolyte containing an aqueous solution of oxalic acid. The morphology, kinetics of an anodic coating formation on aluminum plate are shown, chemical reactivity in the thermal stabilization is determined. We compared the results of measurements of the photoluminescence spectra of porous alumina.

**Keywords:** nanoporous aluminum, anodic etching, photoluminescence, nanofilter.