

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

Русинов А.П., Мухин А.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Бурное развитие микроэлектроники и информационных технологий, в последние десятилетия, обусловлено во многом миниатюризацией элементной базы. В связи с этим огромный интерес представляют наноразмерные системы, составленные из нескольких компонентов: «полупроводник-диэлектрик», «полупроводник-металл», «металл-диэлектрик». В некоторых работах за такими системами закрепилось название композитные.

На основе матрицы анодированного оксида алюминия возможна разработка технологии сравнительно простого получения новых типов композитных наноструктур и метаматериалов. Так анодные оксидные пленки нашли широкое применение в различных областях науки и техники, например, для формирования наноразмерных структур в электронных, магнитных и фотонных приборах [1] и поэтому являются предметом интенсивного изучения [2]. Комбинация уникальной пористой структуры с высокой температурной, механической и химической стабильностью делает пленки анодированного оксида алюминия привлекательным материалом для различных применений.

В нашей работе рассмотрена методика получения упорядоченной композитной наноструктуры «металл-диэлектрик» основанная на электролитическом заполнении пор оксидного слоя металлом (медь) и дальнейшей модификацией полученной наноструктуры.

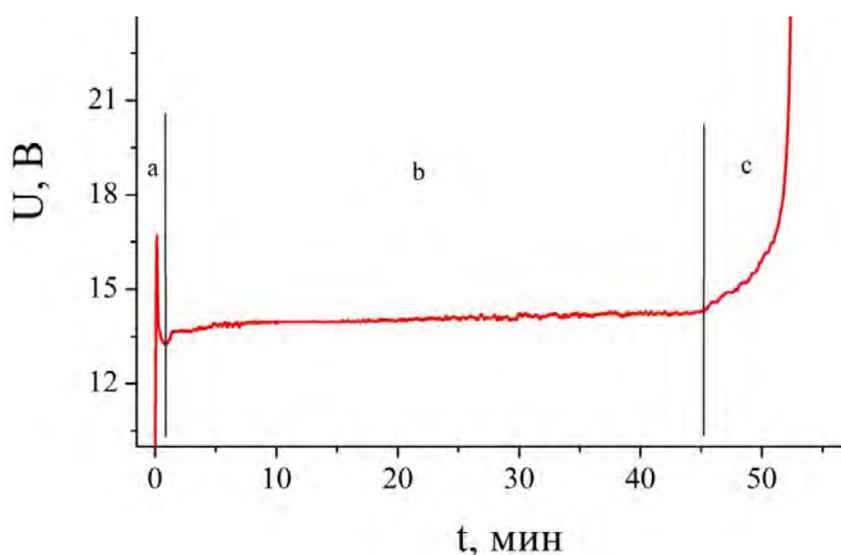


Рисунок 1 – Зависимость напряжения анодирования от времени при постоянной плотности тока $j=1,5 \text{ А/дм}^2$

В качестве исходного материала для получения оксидного слоя использовалась алюминиевая фольга с процентным содержанием основного вещества не менее 99,5 % и толщиной 40 мкм. Далее образцы подвергались

рекристаллизационному отжигу при температуре 450 °С, проходили химическую очистку в щелочном растворе и химическую полировку в смеси кислот. Анодирование проводилось в водном растворе серной кислоты концентрации 20% (по массе) при заданной температуре. Плотность тока анодирования варьировалась в пределах от $j=0,5$ А/дм² до $j=5$ А/дм². Напряжение на анодной ячейке при постоянной плотности тока изменяется со временем (рисунок 1), при этом на графике можно выделить некоторые характерные участки: а – образование барьерного оксидного слоя и зарождение пор, б – рост пористого оксидного слоя, с – истончение оставшегося слоя металла, рост его эффективного сопротивления и образование сквозной матрицы оксида алюминия.



Рисунок 1 – Фотография образца алюминиевой фольги проанодированной насквозь при $I=50$ мА, $U=40$ В, $t=45$ мин

Наиболее качественные образцы пористых матриц получались при токе анодирования в 1,5 А/дм² при этом за время $t=45$ минут алюминиевая фольга анодировалась насквозь и образовывалась сплошная матрица оксида. Как видно на рисунке 2 данная матрица является оптически прозрачной средой, что позволяет при исследовании ее характеристик использовать фотометрические методы.

Образцы сплошного пористого оксидного слоя за счет высокой впитывающей способности можно использовать в качестве матрицы для заполнения молекулами органических красителей, макромолекулами полимеров и т.д. Полученные наносистемы могут использоваться, например, в качестве чувствительных элементов для газоанализаторов [3].

Заполнение пористой матрицы оксида алюминия металлом представляет собой более сложную задачу. Для ее решения наиболее подходящей методикой является электролитическое осаждение металла из солевого раствора. Однако для ее применения важен электрический контакт между анодом, на котором происходит осаждение металла, и электролитом. Очевидно, что матрица оксида, полученная при сквозном анодировании алюминия, не может использоваться в данной методике, так как является фактически диэлектриком. Чтобы данную методику заполнения пор можно

было использовать, пористую оксидную матрицу необходимо получать при неполном, частичном анодировании алюминиевой фольги. Экспериментально было подобрано время частичного анодирования – 35 минут, при этом доля прореагировавшего металла составляет примерно 70-80 процентов.

В качестве электролита использовался 15% водный раствор CuSO_4 , с добавлением серной кислоты для увеличения электропроводности и этилового спирта для улучшения адгезии металла к пористой матрице.

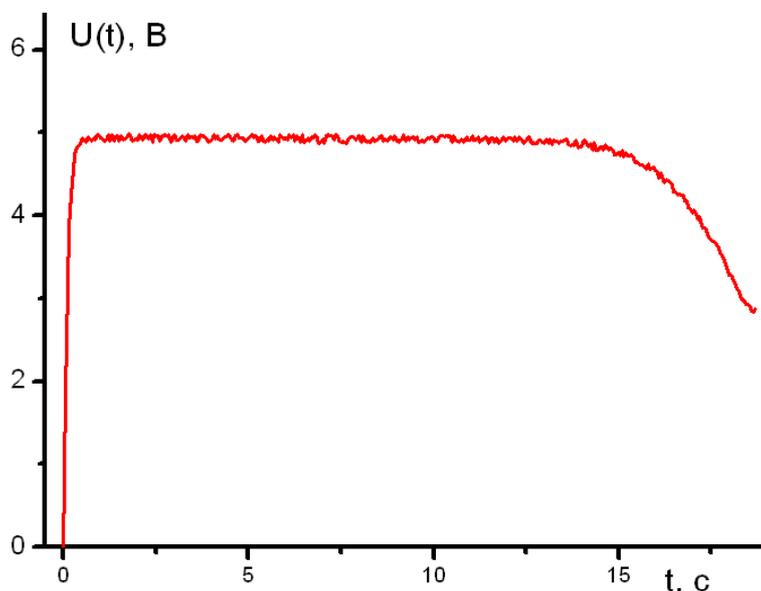


Рисунок 3 – Зависимость напряжения от времени при электролизе меди в порах оксидной матрицы. Плотность тока $j=0,75 \text{ А/дм}^2$

Далее экспериментально подобрано оптимальное значение тока электролиза – $0,75 \text{ А/дм}^2$ (при более высоких плотностях нарушается адгезия металла к пористой матрице) в этом случае заполнение пор металлом длится примерно 15-20 секунд. На рисунке 3 приведена зависимость напряжения от времени при электролизе металла в порах, из графика видно, что в течение первых 15 секунд напряжение остается практически постоянным, незначительно снижаясь со временем, в дальнейшем напряжение значительно уменьшается. По нашему мнению начальный период данного графика отвечает осаждению металла в порах, а последующее падение напряжения, обусловленное уменьшением удельного сопротивления матрицы, связано с увеличением площади осаждения металла вследствие заполнения пор и началом формирования сплошной металлической поверхности по всей поверхности оксида. Данные выводы подтверждаются и структурным анализом анодированных матриц при более длительных временах электролиза. Так при времени электролиза металла порядка 30-60 секунд визуально видно появление медных островков на оксидной матрице (см. рисунок 4а), при более длительной экспозиции – 3-5 минут осажденный слой металла становится сплошным и достигает толщины в несколько микрон (см. рисунок 4б).

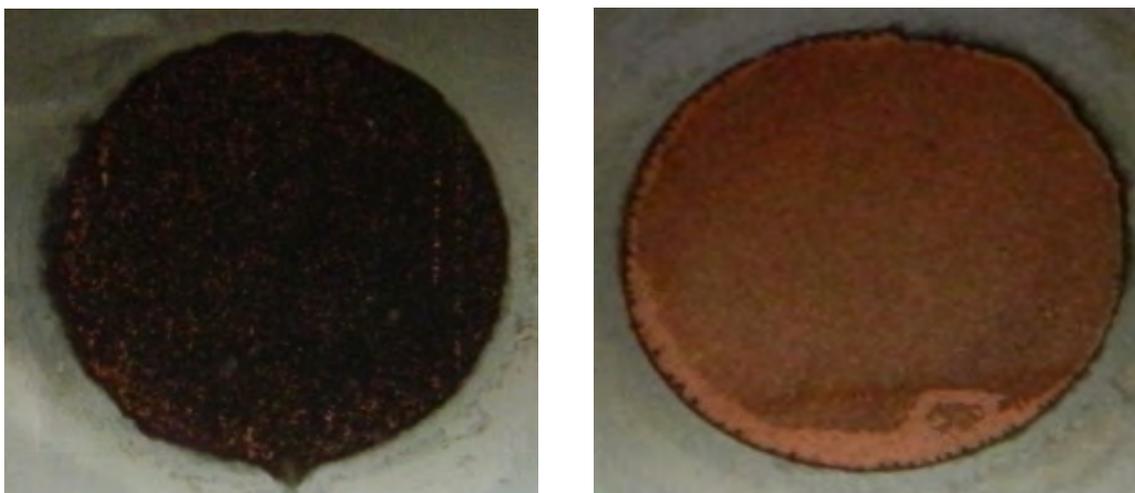


Рисунок 4 – Фотографии образцов пористого оксида алюминия при времени осаждения меди а – 45 секунд, б – 3 минуты

На основе экспериментальных данных можно оценить массу меди выделившейся в порах. При токе электролиза $I=25$ мА и времени электролиза $t=15$ с на аноде выделяется заряд $q=0,4$ Кл, зная заряд иона, молярную массу μ и плотность ρ меди имеем

$$m_{Cu} = \frac{q\mu}{2eN_A} = 1,32 \text{ мг}$$

и объем меди, равный объему пор $V_{Cu} = m_{Cu}/\rho = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$.

Зная объем оксидного слоя V_M можно оценить пористость матрицы оксида алюминия $\eta_M = 100\% \cdot V_{Cu}/V_M = 2,8\%$, среднее число пор в матрице на 1 см^2 – $N_p = 2,16 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и среднее расстояние между порами $L_p = 1/\sqrt{N_p} = 215 \text{ нм}$.

Полученные композитные наносистемы имеют ряд перспективных применений, например, в нашей работе предложена методика приготовления раствора медных наночастиц на основе таких систем.

Образец пористого оксида алюминия с порами заполненными металлом помещается в раствор $NaOH$ с концентрацией 250 г/л до полного растворения пористого оксидного слоя. Далее полученный раствор нейтрализуется соляной кислотой до полного выпадения в осадок соли $NaCl$. После нейтрализации раствор выдерживается в ультразвуковой ванне и центрифугируется для осаждения тяжёлых частиц примесей.

На рисунке 5 приведен спектр поглощения полученного раствора наночастиц относительно базовой линии раствора $NaOH$ нейтрализованного соляной кислотой в аналогичных пропорциях. Для того чтобы убедиться, что линия поглощения действительно принадлежит наночастицам меди по указанной выше методике был приготовлен раствор из пористого оксида алюминия без металла. Как следует из рисунка, продукты растворения оксида алюминия обладают поглощением на порядок меньшим, чем у раствора с наночастицами. Еще одним доказательством наличия медных наночастиц в растворе является качественное совпадение полученного нами спектра поглощения с литературными данными (см. рисунок 6).

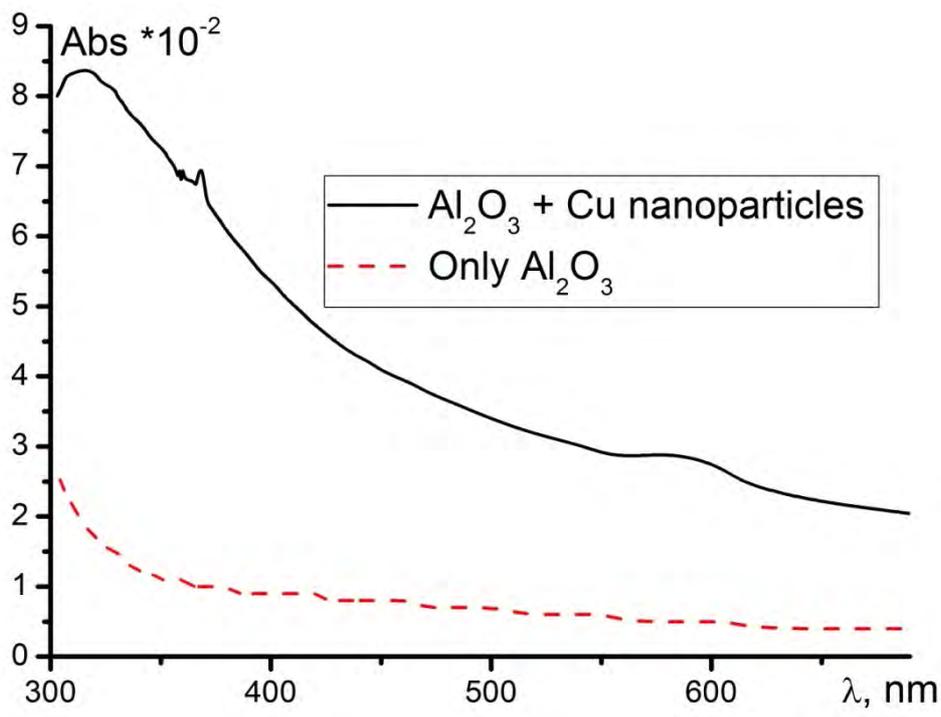


Рисунок 5 – Спектр поглощения растворов полученных гидролизом оксида алюминия с наночастицами меди и без них

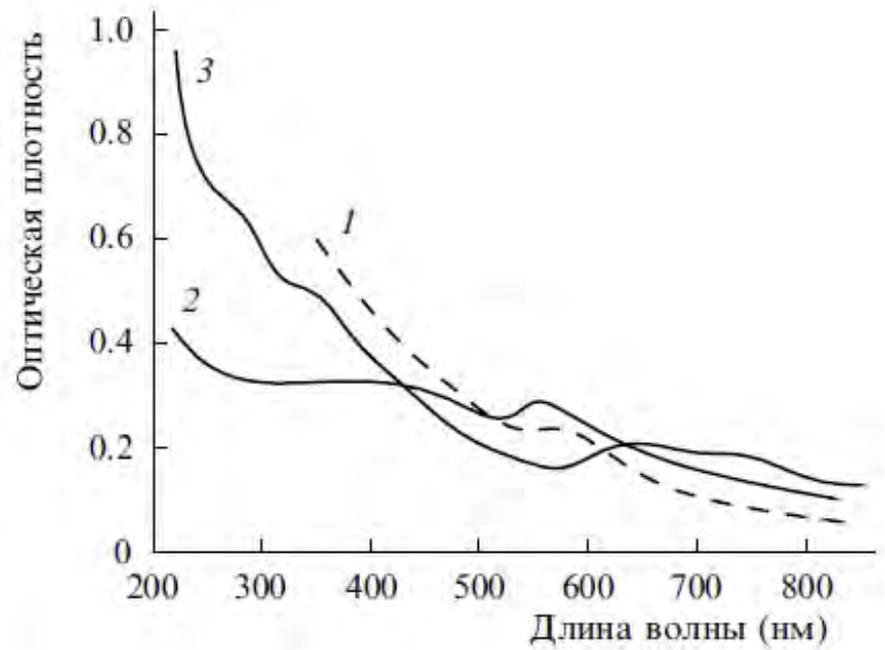


Рисунок 6 – Спектр поглощения наночастиц меди при лазерной абляции в растворах: 1 – этанола, 2 – ацетона, 3 – воды [4]

Данная методика синтеза наностийц, несмотря на значительную трудоемкость, обладает и некоторыми преимуществами в частности она позволяет получать наночастицы меди цилиндрической формы с достаточно малой дисперсией по диаметру и длине. Использование различных сплавов алюминия, электролитов и режимов анодирования позволяет варьировать в широких пределах диаметр пор и толщину пленки, а следовательно и размеры наночастиц.

Список литературы

1. **Францевич, И.Н.** Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / И.Н. Францевич.- Киев: Наукова думка, 2005. 280 с.
2. **Delerue, C.** Nanostructures: Theory and Modelling / C. Delerue, M. Lannoo. Berlin: Springer, 2004. 304 p.
3. **Русинов, А.П.,** Синтез функциональных наносистем сквозным анодированием алюминиевой фольги / А.П.Русинов, А.А.Студеникин, З.В.Кускарбаев // Материалы Всероссийск. научно-методич. конф. Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Оренбургский гос. ун-т. — Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2013. - 3335с. С.1138-1142.
4. **Казакевич, П.В.** Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях / П.В. Казакевич, В.В. Воронов, А.В. Симакин, и др. // Квантовая электроника. - Т.34, - №10, 2004. С. 951-957.