

И. А. Аверин, И. А. Губич

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ¹

Аннотация. Принцип действия приборов нанoeлектроники в основном базируется на поверхностных эффектах, что обуславливает интенсивное использование для их создания материалов с развитой поверхностью, к которым относится пористый оксид алюминия. Однако до сих пор отсутствует единая теория, объясняющая рост при различных условиях формирования упорядоченной оксидной структуры на алюминии, определяющей выходные параметры приборов нанoeлектроники. Проанализированы основные модели формирования гексагонально-упорядоченной структуры оксида алюминия: физико-геометрическая; коллоидно-электрохимическая; плазменная и механических напряжений. Исследованы функциональные зависимости влияния условий формирования методом анодирования на параметры морфоструктуры пористого оксида алюминия, включающие диаметры пор и оксидных ячеек. Это позволило выбрать модель образования упорядоченной структуры оксида алюминия с учетом режимов формирования и физико-химических основ порообразования для метода анодирования.

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, модели формирования, наноматериалы, упорядоченность, пора, оксидная пленка, режимы формирования, электролит.

I. A. Averin, I. A. Gubich

ANALYSIS OF FORMATION AND ORDERING MODELS OF ALUMINUM OXIDE'S POROUS STRUCTURE

Abstract. Action concept of devices in microelectronics is generally based on surface effects, and that stipulates in the process of their production the intensive use of materials with developed surface, such as porous aluminum oxide. However up to date there is still no universal theory explaining the development under various formation conditions of ordered oxide structure on aluminum, that determines the output parameters of nanoelectronic devices. The authors analyzed the main formation models of the hexagonally ordered structure of aluminum oxide: physic-geometrical; colloid-electrochemical; plasma and the model of mechanical stress. The researchers also studied functional dependencies of the influence of formation conditions by anodization on the parameters of porous aluminum oxide morpho-structure, including the diameters of pores and oxide cells. This allows to select the formation model of the ordered aluminum oxide structure regarding the modes of formation and physical and chemical basics of cavitation for anodization.

Key words: porous aluminum oxide, formation models, nanomaterials, ordering, pore, oxide film, modes of formation, electrolyte.

¹ Работа выполнена в рамках поддержки фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и управлением инновационной политики и специальных проектов Правительства Пензенской области по программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.», договор №8/16798 от 1 февраля 2012 г.).

Введение

Использование наноматериалов с качественно новыми свойствами позволяет создать на их основе приборы, функционирующие за счет взаимодействия отдельных электронов, групп атомов или молекул.

Для изготовления микроэлектромеханических (МЭМ), микрооптоэлектромеханических (МОЭМ) и нанозлектромеханических систем (НЭМС) чаще вместо традиционных (моно- и поликристаллический кремний, арсенид галлия и т.п.) используют такие материалы, как карбид кремния, алмазоподобные пленки, керамико-полимерные материалы, а также материалы с развитой пористой поверхностью (пористые оксиды кремния, титана, алюминия). Поэтому данная работа посвящена анализу процессов формирования пористого оксида алюминия (ПОА) как перспективного материала для создания различных элементов и приборов нано- и микроэлектроники.

Пористый оксид алюминия, представляющий собой массив гексагональных оксидных ячеек с вписанной в центр порой (рис. 1), характеризуется рядом свойств, которые делают его наиболее перспективным из вышеречисленных пористых материалов:

- регулярная, близкая к идеально упорядоченной структура;
- относительная простота управления размерами пор в широком диапазоне;
- высокая однородность пористой структуры, получаемой на больших площадях;
- хорошая воспроизводимость процесса изготовления;
- совместимость процесса получения ПОА со стандартными операциями микроэлектроники [1].

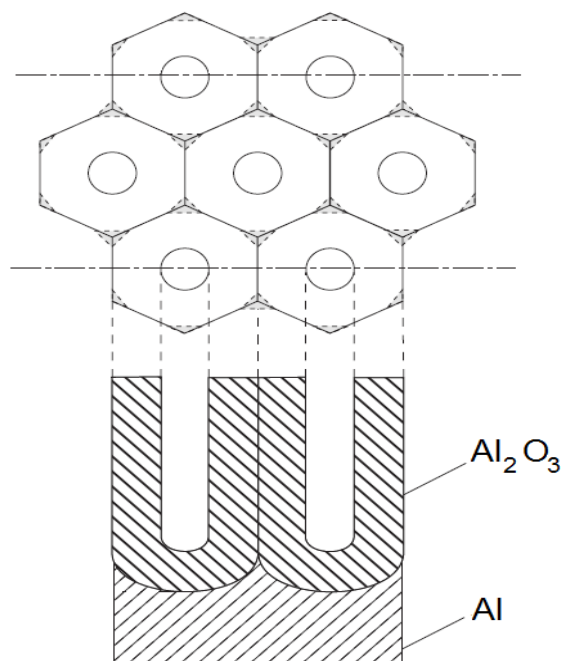


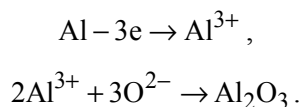
Рис. 1. Схематичное изображение пористого оксида алюминия

Технология формирования пористых матриц алюминия с высокоразвитой морфоструктурой основана на принципе самоорганизации, заключающемся в создании условий, обеспечивающих самостоятельное выстраивание нанообъектов в виде упорядоченных структур, на которые оказывается только внешнее воздействие.

1. Теоретические модели образования оксидной пленки на алюминии

В последние десятилетия разработаны несколько физико-химических моделей формирования и упорядочения пористого оксидного слоя.

Физико-геометрическая модель предполагает, что формирование анодной оксидной пленки сводится к росту барьерного слоя, что для алюминия представляется в виде



Вследствие взаимной диффузии ионов Al^{3+} и O^{2-} под пленкой образуется новый слой Al_2O_3 , который взаимодействует с электролитом и частично растворяется. При этом считается, что на металле вначале образуется беспористый барьерный оксидный слой. Его началом служат линзообразные микрочастицы, срастающиеся в процессе окисления металла в сплошной оксидный слой. Анодный оксид представляет собой плотно упакованные ячейки, которые направлены перпендикулярно к поверхности металла и параллельны друг другу. Поры возникают в центре ячеек в виде цилиндрических каналов. Их основанием служит беспористый барьерный слой. Рост анодного оксида происходит под барьерным слоем за счет удлинения поры ячейки от подтравливающего действия электролита. Полусферическая форма растущей ячейки при этом сохраняется.

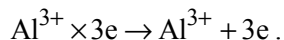
В состав оксида входит значительное количество анионов электролита, что вызвало появление коллоидно-электрохимической модели [2], которая рассматривает фазовые анодные оксиды как коллоидные образования специфической (ориентированной) структуры и свойств, а также показывает влияние воздействия на них анионов электролита.

По этой теории анодный оксид представляет собой ориентированный электрическим полем гель оксида металла. Частицы геля расположены перпендикулярно к поверхности металла. Поры располагаются между волокнистыми частицами оксида и заполнены электролитом. Анионы электролита адсорбируются на внешней поверхности мицелл ориентированного геля, доставляют им необходимую для гидратации воду и препятствуют слиянию частиц в сплошной беспористый слой. В результате электрохимических реакций окисления на аноде возникают зародышевые частицы оксида алюминия, называемые мононами.

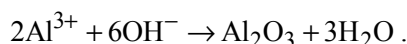
Процесс формирования анодного оксида протекает следующим образом. Если естественная оксидная пленка на металле недостаточно устойчива, то она после некоторого уплотнения за счет гидратации подвергается стравливанию либо пептизации, которая может происходить за счет адсорбции частицами гидратированных анионов электролита (сульфат-ионы, оксалат-

ионы) и вывода ими частиц оксида в раствор. Большое влияние на этот процесс оказывает напряженность электрического поля, так как только под его воздействием может происходить интенсивное внедрение анионов в естественную оксидную пленку.

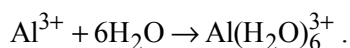
Одновременно под пленкой оксида возникает электродекристаллизация металла (выход ионов из решетки):



Этот процесс протекает интенсивно на активных участках поверхности (микровыступы, грани кристаллов и т.п.). Встреча ионов металла с диффундирующими к аноду ионами окислителя приводит к образованию оксида, например, по уравнению



Гидратируясь, часть ионов металла прорывает фронт растущих частиц оксида и переходит в электролит:



Другая часть расходуется на образование многоядерных гидроксо- и оксокомплексов с координационным числом «шесть». Такой процесс завершается образованием палочкообразных частиц коллоидной степени дисперсности (в сечении). Возникают частицы полиалюмодиаланов, т.е. частицы полимера гидроксида алюминия, в котором проявляются водородные связи и связи через ОН-группы [2].

Рассмотренные процессы протекают непосредственно у поверхности металла, «под пленкой», через которую проникают анионы электролита и сорбируются на растущих (без отрыва в электролит) частицах. Заряженные частицы (палочкообразные, волокнистые мицеллы) ориентируются электрическим полем по нормали к поверхности металла.

Согласно плазменной модели окисления барьерный слой постоянного типа не существует. Теория подразумевает наличие в процессе анодной поляризации прилегающего к металлу и находящегося под оксидной пленкой очень тонкого слоя анионов электролита и воды. Расположенный под анодным оксидом плазменный слой обуславливает равное (без микропробоев) свечение анода, а при выключении тока он преобразуется в сплошной барьерный слой. Рост частиц в высоту происходит из непрерывно обновляющейся низкотемпературной плазмы, которая силой электрического поля выталкивает из себя потоки ионов Al^{3+} и дополняет их потерю за счет решетки металла [2].

В модели механических напряжений рассматриваются следующие основные положения [3]:

1) окисление происходит на границе раздела металл–оксид главным образом за счет миграции кислородсодержащих ионов из электролита;

2) растворение (уменьшение толщины) оксидного слоя происходит за счет гидратации формирующегося оксида алюминия;

3) в случае роста оксидной пленки барьерного типа (без образования пор) все ионы Al^{3+} достигают границы раздела оксид–электролит и вносят

вклад в рост оксида. Напротив, при образовании пористого оксида алюминия часть ионов Al^{3+} , диффундирующих через оксидный слой, переходит в раствор, не внося вклад в рост оксидной пленки;

4) в результате равновесия между растворением оксида на границе раздела оксид–электролит и образованием оксида на границе металл–оксид происходит рост пор перпендикулярно поверхности алюминия;

5) окисление металлического алюминия до оксида приводит к увеличению объема элементарной ячейки (в расчете на один атом Al) приблизительно в два раза;

6) объемное расширение при образовании оксида на границе раздела оксид–металл приводит к возникновению сжимающих напряжений в плоскости пленки, которые и являются движущей силой упорядочения пор. Расширение в вертикальном направлении способствует росту стенок пор вверх.

С точки зрения синтеза пористого алюминия с упорядоченной морфологией поверхности развиваются три основных направления:

1. Создание отпечатка на поверхности алюминия с использованием матрицы, изготовленной литографически, представляющей собой массив наноразмерных элементов, и последующее двойное анодирование алюминия (Пат. Япония JP 2002285382, C25D 11/04, 2002).

2. Создание искусственного нанорельефа при помощи сканирующего зондового микроскопа и последующее двойное анодирование алюминия [4].

3. Электрохимическое анодирование с методикой двухступенчатого улучшения регулярности [5–8] (см. также: Пат. Китай CN1614102, C25D 11/04, 2005).

Все эти методики основаны на процессе электрохимического окисления алюминиевой поверхности. Механизм анодного окисления связан с переносом металла и кислорода через растущий оксидный слой под действием электрического поля, возникающего в пленке при приложении напряжения, и с реакциями фазообразования на внутренних и внешних границах оксида.

2. Функциональные зависимости параметров морфоструктуры от условий формирования пористого оксида алюминия

Пористая структура оксидной пленки характеризуется несколькими основными параметрами: диаметр и высота пор, диаметр оксидной ячейки, толщина барьерного слоя.

Наибольшее влияние на формирование упорядоченной пористой поверхности анодного оксида алюминия оказывают следующие факторы: режимы формирования (напряжение и плотность тока), состав электролита, температура в зоне реакции.

В литературе встречаются неоднозначные зависимости между диаметром оксидной ячейки и напряжением анодирования. Так, например, в [11] на основании экспериментальных данных установлена следующая линейная зависимость:

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

где D_C – диаметр оксидной ячейки, нм; U_A – анодное напряжение, В.

В литературе [10] представлено другое выражение для расчета диаметра ячейки:

$$D_C = kU_A, \quad (2)$$

где k – коэффициент пропорциональности стационарного роста ПОА, равный 2,5 нм/В.

Графическое представление данных зависимостей приведено на рис. 2. Как видно, обе зависимости имеют линейный вид, но при значениях анодного напряжения, больших 50 В, наблюдается расхождение в значениях диаметра пор. Стоит отметить, что коэффициенты в выражении (1) меняются в зависимости от условий протекания реакции анодного окисления, а в уравнении (2) данная зависимость не учитывается.

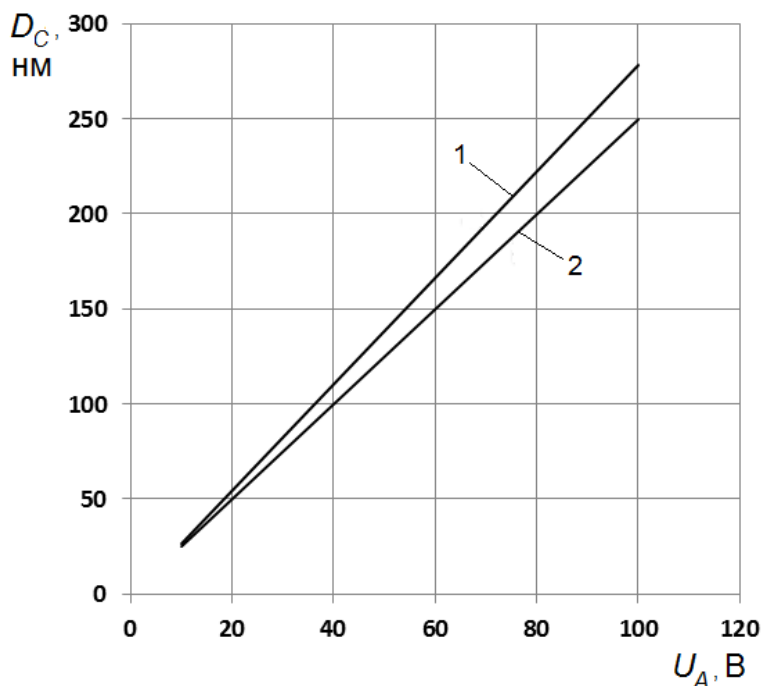


Рис. 2. Рассчитанные зависимости диаметра оксидной ячейки от изменения анодного напряжения в диапазоне от 0 до 120 В: 1 – $D_C = -1,7 + 2,8U_A$; 2 – $D_C = kU_A$

Зависимость диаметра пор от нескольких параметров процесса анодирования, полученная по эмпирическим данным, приведена в [11]:

$$nD_P = 2,6413 \cdot 10^{17} j^{-0,3189} T^{6,6632}, \quad (3)$$

где n – число пор на см^2 ; D_P – диаметр поры, нм; j – плотность тока, $\text{мА}/\text{см}^2$; T – температура электролита, К.

Число пор на единицу площади поверхности рассчитывается по формуле

$$n = n_0 j^{-\alpha}, \quad (4)$$

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

В работе [12] зависимость диаметра пор от напряжения анодирования определяется выражением:

$$D_p = 2,06U_A - 13,33, \quad (5)$$

а в [13] функция $D_p = f(U_A)$ имеет вид

$$D_p = \sqrt{\frac{2\sqrt{3P}}{\pi}} kU_A, \quad (6)$$

где P – пористость поверхности, %.

Уравнение (3) (рис. 3,а) учитывает взаимосвязь диаметра пор и электрофизических параметров формирования, а именно плотности тока и температуры в зоне реакции. Линейная зависимость (5) в основном справедлива для электролитов на основе серной, щавелевой и смеси этих кислот. Значения диаметра пор, полученные для электролитов на основе щавелевой кислоты, имеют максимальный разброс при напряжениях анодирования больше 50 В (рис. 3,б). Выражение (6) справедливо при условии 10 % пористости поверхности, а при значениях пористости 12 % экспериментальные данные рознятся с теоретическими расчетами (рис. 3,в).

В зависимости от выбора состава электролита, а именно типа и концентрации кислоты, формируются оксидные пленки с порами различного диаметра (табл. 1). Из анализа данных табл. 1 следует, что существует корреляция между типом кислоты для электролита и анодным напряжением. $Al - 3e \rightarrow Al^{3+}$. Это объясняется разницей в способности встраивания анионов электролитов в оксидную пленку, которая возрастает от фосфорной к серной кислоте ($PO_4^{3-} \rightarrow COOH^- \rightarrow SO_4^{2-}$).

Таблица 1

Взаимосвязь между диаметрами пор оксидных ячеек и режимами формирования [1]

Электролит	Напряжение формирования, В	Диаметр оксидной ячейки, нм	Диаметр пор, нм
H_2SO_4	5–25	13–65	20–40
$(COOH)_2$	30–60	80–160	50–120
H_3PO_4	60–150	150–400	120–250

Температура в зоне реакции играет важную роль в процессе получения упорядоченной пористой поверхности. При понижении температуры до 0 °С равновесие между процессами образования и растворения оксида алюминия нарушается, что приводит к преобладанию процесса образования пористого оксида. Однако при температурах ниже 0 °С для предотвращения замерзания электролита необходимо использовать смачиватели.

Заключение

В результате анализа теоретических моделей образования гексагонально-упорядоченной структуры пор выявлены следующие недостатки:

1) физико-геометрическая модель не объясняет: связь между составом и структурой барьерного и пористого слоев; химические реакции, протекаю-

щие под барьерным слоем; механизм преобразования сплошного барьерного в пористый слой. Не ясен механизм преобразования сплошного барьерного в пористый слой;

2) коллоидно-электрохимическая модель получила сравнительно широкое распространение, но она не объясняет некоторые особенности роста и строения оксида: свечение анода при анодной поляризации; быстрой полимеризации фазового оксида; ориентации полионов нормально к поверхности металла и т.д.;

3) плазменная модель окисления больше подходит к описанию получения оксидов в газах.

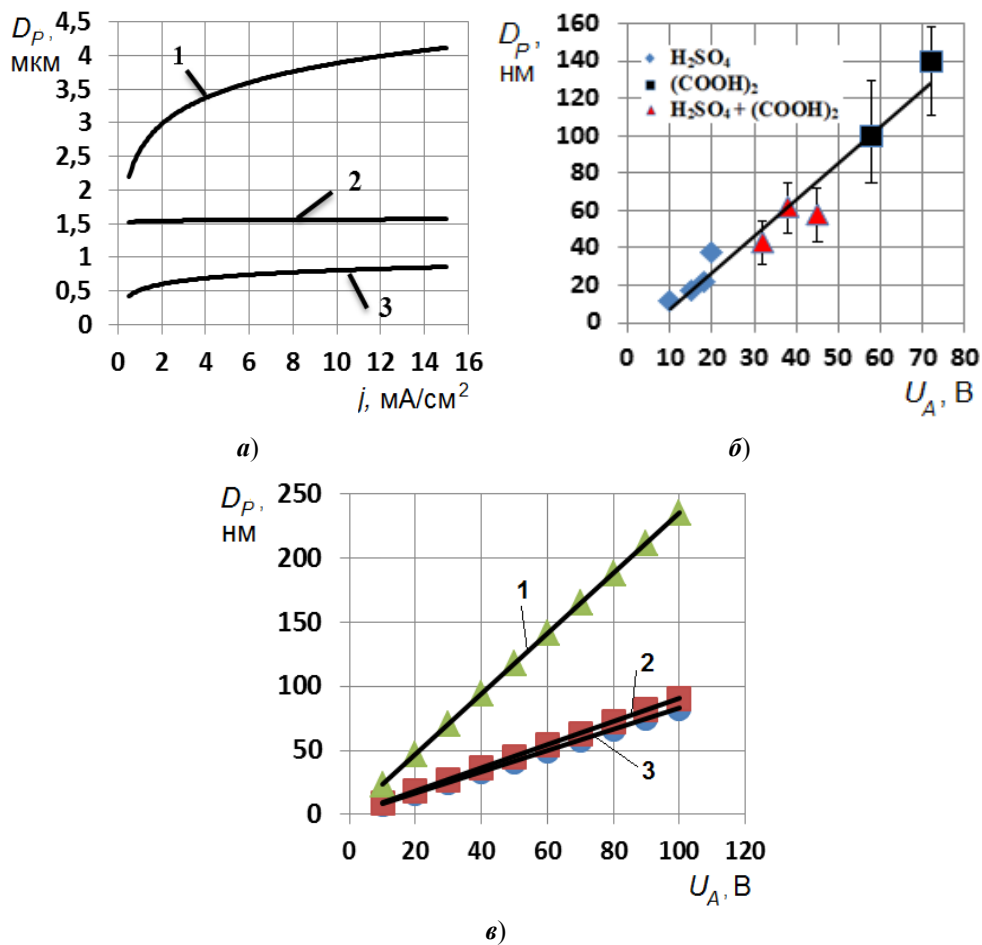


Рис. 3. Зависимости диаметра пор от условий анодирования, построенные по данным литературных источников [13–15]: *a* – расчет по уравнению (3), 1, 2, 3 – электролиты на основе фосфорной, серной и щавелевой кислот соответственно; *б* – расчет по уравнению (5); *в* – расчет по уравнению (6), 1, 2, 3 – пористость структуры 8, 12, 10 % соответственно

Большинством ученых модель механических напряжений признана за основополагающую при описании процесса порообразования и упорядочения оксидной пленки.

Таким образом, для формирования окисла на алюминии с упорядоченными порами необходимо учитывать режимы формирования и физико-химические основы порообразования.

Список литературы

1. Нанотехнологии в Электронике / под ред. Ю. А. Чаплыгин. – М. : Техносфера, 2005. – 450 с.
2. **Аверьянов, Е. Е.** Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М. : Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. **Jessensky, O.** Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina / O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 72. – P. 1173–1175.
4. **Hideki Masuda.** Fabrication of Ideally Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina Based on Nanoindentation Using Scanning Probe Microscope / Hideki Masuda, Kenji Kanezawa, Kazuyuki Nishio // *Chem. Lett.* – 2002. – P. 1218–1219.
5. **Аверин, И. А.** Формирование и исследование пористых оксидных пленок на алюминии / И. А. Аверин, И. А. Губич, Р. М. Печерская // *Нано- и микросистемная техника*. – 2012. – № 6. – С. 11–14.
6. **Аверин, И. А.** Использование матрицы пористого оксида алюминия в качестве газового сенсора / И. А. Аверин, И. А. Губич // *Надежность и качество* : сб. тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2012. – Т. 2. – С. 183–184.
7. **Мошников, В. А.** Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия / В. А. Мошников, Е. Н. Соколова, Ю. М. Спивак // *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*, 2011. – № 2. – С. 13–19
8. **Александрова, О. А.** Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии : учеб. пособие / О. А. Александрова ; под ред. проф. В. А. Мошникова. – СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. – 172 с.
9. **Li, A. P.** Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina / A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch et al. // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 84. – P. 6023–6026.
10. **Vrublevsky, I.** Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique / I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach // *Appl. Surface Science*. – 2005. – V. 242. – P. 333–338.
11. **Patermarakis, G.** Interpretation of the promoting effect of sulphate salt additives on the development of non-uniform pitted porous anodic Al₂O₃ films in H₂SO₄ electrolyte by a transport phenomenon analysis theory / G. Patermarakis, K. Moussoutzanis // *Corrosion Science*. – 2002. – V. 44. – P. 1737–1753.
12. **Myung, N. V.** Alumina nanotemplate fabrication on silicon substrate / N. V. Myung, J. Lim, J-P. Fleurial, M. Yun et al. // *Nanotechnology*. – 2004. – V. 15. – P. 833–838.
13. **Nielsch, K.** Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 % porosity rule / K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn et al. // *Nano Letters*. – 2002. – V. 2 (7). – P. 677–680.

References

1. *Nanotekhnologii v Elektronike, pod red. Yu. A. Chaplygin* [Nanotechnologies in electronics: edited by Yu.A. Chaplygin]. Moscow: Tekhnosfera, 2005, 450 p.
2. Aver'yanov E. E. *Spravochnik po anodirovaniyu* [Anodization manual]. Moscow: Mashinostroenie, 1988, 224 p.
3. Jessensky, O., Müller F., Gösele U. *Applied Physics Letters*. 1998, vol. 72, pp. 1173–1175.
4. Hideki Masuda, Kenji Kanezawa, Kazuyuki Nishio *Chem. Lett.* 2002, pp. 1218–1219.
5. Averin I. A., Gubich I. A., Pecherskaya R. M. *Nano i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano and microsystem technology]. 2012, no. 6, pp. 11–14.

6. Averin I. A., Gubich I. A. *Nadezhnost' i kachestvo: sb. tr. Mezhdunar. simpoziuma* [Reliability and quality: proceedings of the International symposium]. Penza, 2012, vol. 2, pp. 183–184.
7. Moshnikov V. A., Sokolova E. N., Spivak Yu. M. *Izv. SpBGETU «LETI»* [Saint-Petersburg State Electrotechnical University “Leti”]. 2011, no. 2, pp. 13–19.
8. Aleksandrova O. A. *Diagnostika materialov metodami skaniruyushchey zondovoy mikroskopii: ucheb. posobie* [Material diagnostics by scanning probe microscopy]. Saint Petersburg: Izd-vo SPbGETU «LETI», 2012, 172 p.
9. Li A. P., Muller F., Birner A., Nielsch K. et al. *Journal of Applied Physics*. 1998, vol. 84, pp. 6023–6026.
10. Vrublevsky I., Parkoun V., Schreckenbach J. *Appl. Surface Science*. 2005, vol. 242, pp. 333–338.
11. Patermarakis G., Moussoutzanis K. *Corrosion Science*. 2002, vol. 44, pp. 1737–1753.
12. Myung N. V., Lim J., Fleurial J-P., Yun M. et al. *Nanotechnology* [Nanotechnology]. 2004, vol. 15, pp. 833–838.
13. Nielsch K., Choi J., Schwirn K. et al. *Nano Letters*. 2002, vol. 2 (7), pp. 677–680.

Аверин Игорь Александрович

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой нано-
и микроэлектроники, Пензенский
государственный университет
(г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: micro@pnzgu.ru

Averin Igor' Aleksandrovich

Doctor of engineering sciences, professor,
head of sub-department of nano
and microelectronics, Penza State
University (Penza, 40 Krasnaya str.)

Губич Иван Алексеевич

аспирант, Пензенский государственный
университет (г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: micro@pnzgu.ru

Gubich Ivan Alekseevich

Postgraduate student, Penza State
University (Penza, 40 Krasnaya str.)

УДК 621.315.611

Аверин, И. А.

Анализ моделей формирования и упорядочения пористой структуры оксида алюминия / И. А. Аверин, И. А. Губич // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2013. – № 2 (26). – С. 91–100.