# SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

# ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРИ

РАСЅ 73.63.-b УДК 669; 621.315; 621.793 DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86662

## ФОРМУВАННЯ НАНОПОРИСТИХ ПЛІВОК АІ, О,

А. Ю. Кизяк<sup>1</sup>, А. А. Свтух<sup>1</sup>, О. В. Стеблова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України пр. Науки, 41, 03028, Київ, Україна, delta-epsilon@rambler.ru; anatoliy.evtukh@gmail.com; <sup>2</sup>Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ, Україна; e-mail: steblolia@gmail.com

# ФОРМУВАННЯ НАНОПОРИСТИХ ПЛІВОК АІ, О,

А. Ю. Кизяк, А. А. Євтух, О. В. Стеблова

Анотація. В даній роботі наведені результати отримання пористих плівок  $Al_2O_3$  в розчинах щавлевої та ортофосфорної кислот. Були отримані експериментальні зразки пористих плівок  $Al_2O_3$  з алюмінієвих шарів товщиною менше 2 мкм лише в певному розчині щавлевої кислоти. Отримані пористі плівки  $Al_2O_3$  мають наступні геометричні параметри: діаметр пор від 20 до 35 нм, відстань між порами від 70 до 150 нм в залежності від напруги анодування. Однак матриця пор плівки  $Al_2O_3 \epsilon$  не повністю впорядкованою і області впорядкування спостерігаються лише на невеликих площах.

Ключові слова: нанопористі плівки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанотехнологія, анодування, самоорганізація, щавелева та ортофосфорна кислоти

# FORMATION OF NANOPOROUS ALO, FILMS

A. Yu. Kizjak, A. A. Evtukh, O. V. Steblova

**Abstract.** This paper presents the results on formation of the porous  $Al_2O_3$  films in solutions of phosphoric and oxalic acids. Experimental samples with nanoporous  $Al_2O_3$  films in case of aluminum layers thinner than 2 mm were obtained only in the solution of oxalic acid. The resulting porous  $Al_2O_3$ 

© А. Ю. Кизяк, А. А. Євтух, О. В. Стебловак, 2016

films have the following geometric parameters: pore diameter from 20 to 35 nm, the distance between the pores from 70 to 150 nm depending on anodizing voltage. However, the matrix of pores in  $Al_2O_3$  film is not quite ordered and ordering is observed only on small areas.

**Keywords**: nanoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, nanotechnology, anodization, self-organization, oxalic and phosphoric acids

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК $\mathrm{Al_2O_3}$

А. Ю. Кизяк, А. А. Евтух, О. В. Стеблова

Аннотация. В данной работе приведены результаты получения пористых пленок  $Al_2O_3$  в растворах щавелевой и ортофосфорной кислот. Были получены экспериментальные образцы пористых пленок  $Al_2O_3$  из алюминиевых слоев толщиной менее 2 мкм лишь в определенном растворе щавелевой кислоты. Полученные пористые пленки  $Al_2O_3$  имеют следующие геометрические параметры: диаметр пор от 20 до 35 нм, расстояние между порами от 70 до 150 нм в зависимости от напряжения анодирования. Однако матрица пор пленки  $A_{l2}O_3$  является не полностью упорядоченной и области упорядочения наблюдаются лишь на небольших площадях.

Ключевые слова: нанопористые пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанотехнология, анодирование, самоорганизация, щавелевая и ортофосфорная кислоты

### Вступ

Оксиди алюмінію, що мають пористу структуру і виготовлені анодуванням алюмінію досліджуються вже понад 40 років [1]. В останне десятиліття акцентується особлива увага на виготовленні плівок пористого анодного оксиду алюмінію (ПАОА) з впорядкованим масивом пор. Це зумовлено можливістю використання плівок анодного оксиду алюмінію в якості шаблонів або вихідних матеріалів при виготовленні різних наноструктур, таких як нанодроти, нанотрубоки та нанопористі плівки. Ці нанооб'єкти були використані в різних перспективних застосуваннях [2], таких як середовища для магнітного запису інформації [3], термоелектричні матеріали [4], оптичні матеріали [5], датчики [6,7,8,9], для зберігання енергії [10], фотокаталіз [11], фотоелектричні пристрої [12] і біоматеріали [13]. На даний час були отримані плівки ПАОА з діаметром пор в діапазоні від 4 до 250 нм, густиною вище, ніж 10<sup>15</sup> пор/м<sup>2</sup>, а товщина плівки варіюється від 0,1 до 300 мкм. Розподіл діаметру пор в таких плівках є функцією підготовки плівки і, як правило, близький до монодисперсного. Однак питання отримання структурованих плівок ПАОА з шарів алюмінію товщиною, менше 2-3 мкм на даний час є не достатньо відпрацьованим. В даній роботі представлені експериментальні результати по отриманню стуктурованих плівок ПАОА з шарів алюмінію товщиною менше 2 мкм.

#### Експеримент

Установка для виготовлення зразків з плівкою ПАОА. В наших експериментах процеси анодного окислення плівок алюмінію проводились при постійній напрузі. Схеми експериментальної установки та комірки анодного окислення показані на рис.1.

Схема експериментальної установки для вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ, рис.1а) в процесі анодного окислення включає наступні прилади: Б5-50 – стабілізоване джерело напруги (U=const); А –PICOAMMETER 6480 КЕІТНLЕҮ для виміру струму в процесі анодування; V - вольтметр для контролю прикладеної напруги; ЛКД та R складають схему обмеження критичного струму.



Рис. 1. Схема вимірювання ВАХ при процесі анодування (а) та схематичне зображення комірки анодного окислення (б).

Комірка для анодного окислення (рис.1б) являє собою фторопластовий циліндр 1, в якому є два отвори. Отвір в нижній частині циліндра обмежує площу зразка 2, на якому відбувається процес анодного окислення алюмінієвої плівки. Підкладка 3, на якій розміщений зразок з плівкою алюмінію, служить одним з електродів, що заземляється. Через верхній отвір циліндр заповнюється електролітом 4, а потім закривається кришкою 5. До кришки кріпиться верхній платиновий (Pt) електрод 6, який вводиться в стакан для подачі напруги на зразок. Через отвір в кришці вводиться термометр 7 для періодичного контролю температури електроліту.

Виготовлення експериментальних зразків. Зразки були двох видів: 1) на кремнієвій підкладці р-типу (КДБ-40/100) методом магнетронного розпилення була нанесена плівка алюмінію товщиною ~ 2мкм та 2) на кремнієвій підкладці р-типу (КДБ-40/100) методом магнетронного розпилення була осаджена тонка (~5 нм) плівка золота, а поверх неї нанесена плівка алюмінію товщиною ~ 2мкм.

Процес анодування алюмінісвої плівки проходив в два етапи [14]. Загальна схема наступна. Кремнієві підкладки з плівкою алюмінію спочатку знежирювали в ацетоні, і потім здійснювали електрополіровку. Далі проводилось двоступеневе анодування. Плівка ПАОА, яка отримана на першому етапі, видялялась з метою формування певного рельєфу на поверхні алюмінію, який на другому етапі анодування повинен сприяти більш впорядкованому формуванню пор в плівці ПАОА.

### Результати та обговорення

# 1. Анодування в щавлевій кислоті.

Вплив напруги на процес анодування. В даних експериментах проводилась розробка технологічного процесу формування плівок нанопористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на підкладках без нижнього прошарку золота. Для формування плівок використовувався двостадійний процес анодування, за допомогою якого формуються упорядковані довгі пори. Перед початком анодування, зразок обезжирювали в 5-% розчині NaO при 60°C, потім нейтралізували в 50% розчині нітратної кислоти і видаляли з нього оксид, після чого прикладали електричне поле в електрохімічній комірці. Перший етап анодного окислення проводився в 0,5 М розчині щавлевої кислоти при напрузі 40 В і температурі 2,7 °С протягом 10 хв. Потім весь пористий оксид алюмінію видалявся в суміші кислот 0,2 М H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> і 0,4М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 60°С протягом 10 хв. Поверхня алюмінієвої плівки після травлення показана на рис. 2.

Потім знову проводився процес анодування в 0,5 М розчині щавлевої кислоти при напрузі 40 В і температурі 2,7 °С протягом 25 хв. На рис. 3 представлені пори отриманні при вище описаних умовах.





Рис. 2. Поверхня алюмінієвої плівки після травлення першого анодного окисла: а) – (Al – область з плівкою алюмінію, ), б) – збільшений фрагмент.

Часова залежність струму в процесі анодування при постійній напрузі 40 В показана на рис. 4а. Хід залежності струму від часу (рис. 4а) включає згідно загальної схеми наступну послідовність утворення пор: за час від 0 до 25 хв. відбувається утворення плівки бар'єрного типу, та в бар'єрні плівці з'являються окремі проколи і тріщини - попередники пор. В інтервалі від 25 хв. і далі, де густина струму починає зростати, формується пориста структура плівки, це підтверджує й рис. 3, який показує, що алюмінієва плівка не дотравлена до кінця, тобто процес формування пор не закінчений.





Рис. 3. Пористий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, діаметр пор d~20 нм, (0,5M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).



Рис. 4. часова залежність струму при анодуванні: а)  $U_a = 40 \text{ B}$ ; б)  $U_a = 60 \text{ B}$ .

Далі (рис. 4б) представлені результати анодування проведені в аналогічному вище режимі (0,5 М  $H_2C_2O_4$  при t=25 хв, T=2,8 °С,  $H_2C_2O_{4}$ , але напруга підвищена до  $U_a = 60B$ . Зображення на СЕМ отриманої структури показано на рис. 5, а ВАХ на рис. 4б. Поверхня плівки (рис. 5а) характеризується двома рівнями неоднорідностей. Перший рівень характеризується наявністю великих «лускатих» областей, які вказують на неоднорідність по товщині плівки оксиду алюмінію. Розміщені ці області «хаотично» по поверхні. Формально вони не є центрами зародження пор. Другий рівень неоднорідностей характеризується наявністю «лускатих» областей, з яких складаються попередні області. Густина їх значно більша ніж попередніх «лускатих» областей. Точки перетину вершин цих областей і є центрами зародження пор. На рис. 5 вони зображені у вигляді темних точок діаметром менше 50 нм. Густина їх значно більша ніж «лускатих» областей. Це і є пори які утворилися в результаті процесу анодування алюмінію. Розмір цих пор знаходиться переважно в межах 20-35 нм (рис. 5в,г). Необхідно відмітити також про можливий вплив площини кремнієвої підкладки, яка має не дуже плоску поверхню (рис. 5б), на параметри плівок сформованих на цій поверхні.



Рис. 5. HR SEM зображення пористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отриманого в кислоті H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при напрузі 60 В.

Зміна струму в процесі анодування (рис. 4б) показує, що процес анодування проходить значно швидше ніж при напрузі 40 В. Якщо в першому випадку ( $U_a = 40$  В) процес формування пор не закінчився протягом 25 хвилин, то у другому випадку ( $U_a = 60$  В) для повного анодування вистачило приблизно 10 хвилин , на це вказує різкий скачок струму на рис. 4б, а також рис. 5б (плівка алюмінію повністю проанодована).

Перші два етапи (утворення плівки бар'єрного типу, та поява в бар'єрній плівці окремих проколів і тріщин) відбуваються занадто швидко щоб зафіксувати їх на ВАХ. Таким чином підвищення напруги анодування приводить до збільшення швидкості анодування. На розмір пор (діаметр) така зміна напруги майже не вплинула (із порівняння рис. 36 та рис. 5 в,г). Вплив температури електроліту на процес анодування. На рис. 6 показані результати зміни струму від часу анодування. Параметром є температура електроліту. Необхідно уточнити, що в процесі анодування вимірювання температури відбувалось в ванночці, в якій знаходилась комірка. Безпосередньо температура електроліту в комірці для анодування визначалась на початку та в кінці процесу.



# Рис. 6. Співвідношення між струмом через структуру та тривалістю процесу анодування для різних температур електроліту. Режим анодування: U<sub>a</sub> =40 B, електроліт 0,4M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Як видно з рис. 6, температура електроліту в даному випадку суттєво впливає на швидкість процесу. Підвищення температури прискорює процес анодування.

Таким чином в результаті проведених досліджень по отриманню пористої структури оксиду алюмінію були отримані пористі плівки  $Al_2O_3$  з лінійними порами довжиною близько 2 мкм, та діаметром від 20 до 35 нм. Однак необхідно відзначити, що пори в структурі плівки  $Al_2O_3$  розташовані відносно рівномірно по площі, але не відповідають регулярній структурі. Необхідно відзначити, що відомі літературні дані також не вказують на наявність регулярних пористих структур отриманих на плівках алюмінію товщиною не більше 2 мкм, як в нашому випадку.

*Комірка пористого анодного окислу.* Схематичне зображення структури плівки анодного окислу алюмінію (а) та її поперечний розріз (б) показано на рис. 7. Основними геометричними параметрами комірки є діаметр пори  $D_p$ , та відстань  $D_{int}$  між порами. В силу того, що остаточний механізм анодного окислення не з'ясований до кінця, розрахунок параметрів комірки в основному носить емпіричний характер.



# Рис. 7. Схематичне зображення структури плівки анодного окислу алюмінію (а) та її поперечний розріз (б).

Одним з найбільш важливих параметрів для визначення геометричних розмірів ПАОА є прикладена напруга. Вплив прикладеної напруги було показано емпірично і в інших роботах, наприклад, в [15,16] і показано, що найбільш суттєве співвідношення між прикладеною напругою ( $U_a$ ) і відстанню між порами ( $D_{int}$ ) в плівках ПАОА (отриманих в щавлевій, сірчаній та фосфорній кислотах) часто задовільно описується наступним виразом

$$D_{int} = 2,5U_a \tag{1}$$

В наших експериментах (зразки виготовлені в щавлевій кислоті) при напрузі  $U_a = 40$  В було отримано відстань між порами  $D_{int} \sim 70-90$ нм (розрахунок згідно виразу (1) дає значення ~100 нм), аналогічно для  $U_a = 60$  В маємо  $D_{int} \sim$ 134-150 нм (згідно виразу (1) ~150 нм).

Формування плівок  $Al_2O_3$  в структурах з прошарком золота. Поверхня структури з нижнім прошарком шаром золота перед анодуванням піддавалась травленню в складному травнику ( $H_3PO_4+H_2CrO_4$ ): (0.2M+0.4M) та промивці в деіонізованій воді (таблиця 1, колонка 2). В режимах анодування змінювались температура електроліта та час анодування (таблиця 1, колонка 3). Результати спостереження на СЕМ не показали наявності впорядкованих пор в структурах незалежно від різних варіантів анодування в структурах з золотою плівкою. Один з варіантів показаний на рис. 8. 3 рис. 8 видно, що як на поверхні а), так і в об'ємі (б) отвори, мають випадкову різноманітну конфігурацію. Це може свідчити про те, що окрім режимів анодування на відсутність лінійної конфігурації пор впливає інший додатковий чинник (можливо контактна різниця потенціалів).

Таблиця 1. Режими підготовки та анодування алюмінію.

Номер	Підготовка пластин	Режим анодування
варіанту		
1	2	3
1	N пластини Al_5	Вид кислоти
	<u>Травлення</u>	$\underline{H_2C_2O_4}$
	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ): (0.2M+0.4M)	$\underline{T}_{0} = 1^{\circ}C$
	Час t=10хв;	$T\kappa = 2.5^{\circ}C$
	Промивка в деіонізованій H <sub>2</sub> O.	Час= 2год
		U=40 B, I=0.02A,
		Ik=0,11A
		Електрод (Pt)
2	Вихідний матеріал:	Вид кислоти
	Si+Au(5nm)+Al	<u>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>
	N пластини Al_6	<u>T_0</u> =5.6°C
	<u>Травлення</u>	$T\kappa = 5^{\circ}C$
	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ): (0.4M+0.2M)	Час= 2год
	Час t=10хв;	U=40 B, I=0.1A
	Промивка в деіонізованій H <sub>2</sub> O.	Електрод (Pt)
3	Вихідний матеріал:	Вид кислоти
	Si+Au(5nm)+Al	$\underline{H_2C_2O_4}$
	N пластини Al_7	<u>T</u> <sub>0</sub> =1.1°C
	<u>Травлення</u>	$T\kappa = 2,5^{\circ}C$
	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ): (0.2M+0.4M)	Час= 40 хв.
	Час t=10хв;	U=40 B, I=0.01A
	Промивка в деіонізованій H <sub>2</sub> O.	Електрод (Pt)

# B) (5) MAN NY 15 5 M NO 2.37 mm West NY 15 5 M NO 2.37 mm West NY 15 5 M NO 2.37 mm West NY 15 5 M NO 0.10 mm West NY 15 0 M NO 0.00 mm

Рис. 8. Зображення поверхні (а) та поперечного розрізу (б) оксиду алюмінію після анодування плівки алюмінію в розчині 0,4 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Прикладена напруга 40 В протягом 120 хвилин.

# 2. Анодування в ортофосфорній кислоті H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

На рис. 9 показана поверхня структури після анодування в розчині 0.5М  $H_3PO_4$  при температурі T = 1,9 °C. Була прикладена напруга 75 В протягом 40 хвилин.

Вид поверхні (рис.9) плівки алюмінію, що проходила анодування в розчині 0.5М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> показує наявність пор в плівці. На відміну від пор, які утворюються в щавлевій кислоті і мають переважну форму кола, то в даному випадку сформовані пори мають різну конфігурацію, як в вигляді кола, так і інших фігур. Про структурну впорядкованість говорити неможливо. Поперечний розріз структури (рис. 9б) показує, розмір пор (діаметр пор) не менше 100 нм.



Рис. 9. Зображення поверхні (а) та поперечний розріз (б) структури оксиду алюмінію після анодування плівки алюмінію в розчині 0.5М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при температурі T = 1,9 °C. Прикладена напруга 75 В протягом 40 хвилин. В процесі анодування плівки алюмінію з прошарком плівки золота (~5 нм) в електроліті 0.4М  $H_3PO_4$  структура пористого оксиду алюмінію з впорядкованим розташуванням пор не була отримана. Режим анодування наступний: 0.4M  $H_3PO_4$ , температура електроліту < 4,4 °C,  $U_a = 40B$ , t=80 хвилин.

## Висновки

У результаті проведених експериментів по формуванню нанопористої плівки Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> були отримані зразки пористих плівок з алюмінієвих шарів товщиною меншою 2 мкм в щавлевій кислоті. Отримані пористі плівки Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> мають наступні геометричні параметри: діаметр пор від 20 до 35 нм, відстань між порами від 70 до 150 нм в залежності напруги анодування. Досліджено вплив параметрів процесу анодування (напруга, температура електроліту) і показано, що підвищення прикладеної напруги та температури електроліту прискорює процес анодування. Матриця пор, що отримана на плівках алюмінію товщиною не більше 2 мкм, не структурована, тобто пори рівномірно, але хаотично розміщені по площині плівки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, впорядковані області спостерігаються лише на невеликих площах. При використанні електроліту Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> відтворювану матрицю пор на тонких плівках алюмінію не отримали. Самоформуванням це ймовірно неможливо виконати на даний момент через надто товстий «жертовний шар» після якого пори починають рости в певній упорядкованості. Товщина цього шару Al ймовірно більше 2 мкм.

## Список використаної літератури

[1]. G. D. Sulka. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing // Nanostructured Materials in Electrochemistry. Edited by Ali Eftekhari, pp.1 – 116, Weinheim: WILEY –VCH (2008).

[2]. H. Segawa, H. Okano, K. Wada, and S. Inoue. Fabrication of alumina films with laminated structures by ac anodization // Sci. Technol. Adv. Mater., 15, 014209 (2014).

[3]. A. L. Friedman and L. Menon. Optimal Parameters for Synthesis of Magnetic Nanowires in Porous Alumina // J. Electrochem. Soc., 154(4), E68-E70 (2007).

[4]. N. Peranio, E. Leister, W. Tillner, O. Eibl and K. Nielsch. Stoichiometry Controlled, Single-Crystalline  $Bi_2Te_3$  Nanowires for Transport in the Basal Plane // Adv. Funct. Mater., 22, pp. 151-156 (2012).

[5]. T. Kumeria and D. Losic. Controlling interferometric properties of nanoporous anodic aluminium oxide // Nanoscale Res. Lett., 7, p. 88 (2012).

[6]. E. Kurowska, A. Brzyzka, M. Jarosz, G. D. Sulka, and M. Jaskula. Silver nanowire array sensor for sensitive and rapid detection of  $H_2O_2//$  Electrochim. Acta, 104, pp. 439-447 (2013).

[7]. G. D. Sulka, K. Hnida, and A. Brzyzka. pH sensors based on polypyrrole nanowire arrays // Electrochim. Acta, 104, pp. 536-541 (2013).

[8]. C. Marichy, M. Bechelany, and N. Pinna. Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials for Energy and Environmental Applications // Adv. Mater., 24, pp. 1017-1032 (2012).

[9]. R. Lü, W. Zho, K. Shi, Y. Yang, L. Wang, K. Pan, C. Tial, Z. Ren, and H. Fu. Alumina decorated TiO<sub>2</sub> nanotubes with ordered mesoporous walls as high sensitivity NO<sub>x</sub> gas sensors at room temperature // Nanoscale, 5, pp. 8569-8576 (2013).

[10]. S. Mubeen, N. Singh, J. Lee, G. D. Stucky, M. Moskovits, and E. W. McFarland. Synthesis of Chemicals Using Solar Energy with Stable Photoelectrochemically Active Heterostructures // Nano Lett., 13(5), pp. 2110–2115 (2013).

[11]. S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, and K. Kurashima. Self-Organized Nanoporous Anodic Titania Films and Ordered Titania Nanodots/Nanorods on Glass // Adv. Funct. Mater., 15, p. 1343 (2005).

[12]. T. R. B. Foong, Y. Shen, X. Hu, and A. Sellinger. Template-Directed Liquid ALD Growth of  $TiO_2$  Nanotube Arrays: Properties and Potential in Photovoltaic Devices // Adv. Funct. Mater., 20, pp. 1390-1396 (2010).

[13]. F. Matsumoto, K. Nishio, and H. Masuda. Flow-Through-Type DNA Array Based on Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Substrate // Adv. Mater., 16, pp. 2105-2108 (2004).

[14]. H. Masuda, and K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science, 268, pp. 1466 – 1468 (1995).

[15]. F. Keller, M. S. Hunter, and. D. L. Rob-

inson. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum // J. Electrochem. Soc., 100(9), pp. 411-419 (1953).

[16]. J. P. Osulliva, and G. C. Wood. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous

PACS 73.63.-b UDC 669; 621.315; 621.793 DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86662 don., Ser. A(317), p. 511 (1970).

Anodic Films on Aluminium // Proc. R. Soc. Lon-

Стаття надійшла до редакції 26.05.2016 р.

# FORMATION OF NANOPOROUS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FILMS

A. Yu. Kizjak, A. A. Evtukh, O. V. Steblova

<sup>1</sup>V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine 41 pr. Nauki, 03028, Kyiv, Ukraine, delta-epsilon@rambler.ru; anatoliy.evtukh@gmail.com <sup>2</sup>Institute of High Technologies at Taras Shevchenko National University of Kyiv Kiev, Ukraine; e-mail: steblolia@gmail.com

### **Summary**

The aim of this work was to study the possibility of porous of  $Al_2O_3$  films obtaining in solution of oxalic and phosphoric acidi from aluminum layer with thickness less than 2 microns deposited on ther silicon substrate.

To obtain the porous  $Al_2O_3$  films the anodic oxidation process of aluminum films were performed at a constant voltage. Theky were two kinds of the samples. In the first case, the aluminum film was deposited on silicon substrate p-type (r = 40 W ' cm (100)) by magnetron sputtering of thickness ~ 2 µm, and in the second case on the same substrate was deposited two layer metal films (5 nm Au + ~ 2 µm Al). The geometric parameters of the films were analyzed with HRSEM (high-resolution scanning electron microscope). Effect of applied voltage and temperature of the electrolyte in the process of porous  $Al_2O_3$  films growth was analyzed using record of current-voltage characteristics.

As a result of experiments on the formation of nanoporous  $Al_2O_3$  films the samples of porous films with aluminum layers with thickness less than 2 microns in oxalic acid were obtained. The effect of anodizing process parameters (voltage, temperature electrolyte) has been investigated and it has been shows that increasing of the applied voltage and electrolyte temperature accelerate the anodization process The pores matrix obtained on aluminum films thinner than 2  $\mu$ m is not structured, i.e. pores homogeneously, but randomly placed on the  $Al_2O_3$  film plane. The ordered regions were only observed on small areas. In case of using of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolyte the pore matrix hasn't been obtained.

So, on the basis of the obtained results we can conclude that for obtaining of porous  $Al_2O_3$  films with a regular arrangement of pores it is necessary the further study of impact on of the "sacrificial layer", after which the pores begin to grow with the certain regularity.

**Keywords:** nanoporous  $Al_2O_3$  film, nanotechnology, anodization, self-organization, oxalic and phosphoric acids

**РАСS** 73.63.-b УДК 669; 621.315; 621.793 DOI 10.18524/1815-7459.2016.4.86662

# ФОРМУВАННЯ НАНОПОРИСТИХ ПЛІВОК Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

А. Ю. Кизяк<sup>1</sup>, А. А. Свтух<sup>1</sup>, О. В. Стеблова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України пр. Науки, 41, 03028, Київ, Україна, delta-epsilon@rambler.ru; anatoliy.evtukh@gmail. com; <sup>2</sup>Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ, Україна; e-mail: steblolia@gmail.com

#### Реферат

Метою даної роботи було провести дослідження можливості отримання пористих плівок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в розчинах щавлевої та ортофосфорної кислот з алюмінієвих шарів товщиною менше 2 мкм осаджених на кремнієву підкладку.

Для отримання пористих плівок  $Al_2O_3$  процеси анодного окислення плівок алюмінію проводились при постійній напрузі. Зразки були двох видів. В першому випадку на кремнієвій підкладці р-типу (КДБ-40/100) методом магнетронного розпилення була нанесена плівка алюмінію товщиною ~ 2мкм, а в другому випадку на такій же підкладці спочатку методом магнетронного розпилення була осаджена тонка (~5 нм) плівка золота, а поверх неї плівка алюмінію товщиною ~ 2мкм. Геометричні параметри плівок аналізувались за допомогою HRSEM (високороздільного скеануючого електронного мікроскопу). Вплив напруги та температури електроліту на процес отримання пористих плівок  $Al_2O_3$  аналізувався за допомогою вольтамперних характеристик.

В результаті проведених експериментів по формуванню нанопористої плівки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були отримані зразки пористих плівок з алюмінієвих шарів товщиною меншою 2 мкм в щавлевій кислоті. Досліджено вплив параметрів процесу анодування (напруга, температура електроліту) і показано, що підвищення прикладеної напруги та температури електроліту прискорює процес анодування. Матриця пор, що отримана на плівках алюмінію товщиною не більше 2 мкм, не структурована, тобто пори рівномірно, але хаотично розміщені по площині плівки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Впорядковані області спостерігаються лише на невеликих площах. При використанні електроліту H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> відтворювану матрицю пор на тонких плівках алюмінію не отримали.

Таким чином на основі отриманих результатів можна зробити висновок, що для отримання пористих плівок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з регулярним розташуванням пор необхідно подальше вивчення факторів впливу на «жертовний шар», після якого пори починають рости в певній упорядкованості.

Ключові слова: нанопористі плівки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанотехнологія, анодування, самоорганізація, щавелева та ортофосфорна кислоти