

Термическая стабильность пленок анодного оксида алюминия

Куратова Н.С., Росляков И.В., Напольский К.С.

Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

natashawithyou@gmail.com

Структуру пленок анодного оксида алюминия (АОА) можно представить как набор вертикальных цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности пленки, в плоскости которой они образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Подобная уникальная структура делает возможным использование АОА в качестве мембран для проведения процессов газоразделения и жидкостной фильтрации, матриц для формирования наноструктур различного состава и геометрии, а также для создания основы газовых сенсоров различных типов. Однако для большинства из вышеупомянутых применений пористые пленки должны обладать долговременной химической устойчивостью и стабильностью при высоких температурах. По литературным данным этого можно добиться путем предварительного отжига АОА. Однако отжиг при высоких температурах (более 700°C) приводит к механической деформации (изгибанию, скручиванию, растрескиванию) первоначально ровных образцов, что недопустимо для их практического применения. Таким образом, исследование высокотемпературной стабильности мембран АОА и их структурных изменений в процессе отжига является важной практической задачей.

Целью данной работы является изучение термической стабильности пленок анодного оксида алюминия, а также подбор условий отжига, не приводящих к их механической деформации.

На первом этапе работы методом анодного окисления алюминия (чистота 99,99%) в растворе 0,3 М щавелевой кислоты получали две серии пористых пленок при значении прикладываемого напряжения $U = 40$ В и $U = 120$ В. Отжиг образцов проводили на воздухе в муфельной печи при температурах $T = 700$ °С и $T = 800$ °С со скоростью нагрева 1°/мин. Время выдержки составляло 12/24 часа и 6/12 часов, соответственно. Условия отжига (температура и скорость нагрева) определяли по данным гравиметрического анализа, результаты которого свидетельствуют о наличии резкой ступени потери массы при температуре ~815°C, связанной с удалением из структуры АОА примесей электролита.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) после отжига при $T = 700$ °С пленки АОА остаются рентгеноаморфными (как и исходные образцы АОА до отжига). Данный факт согласуется с данными гравиметрического анализа: вне зависимости от времени выдержки в печи при данной температуре в мембранах остается изначальное содержание

примесей. Однако пленки, полученные при напряжении $U = 120$ В, при данной температуре отжига уже начинают изгибаться. Для борьбы с этим фактом проводили отжиг под гнетом, который даже и при $T = 800$ °С позволил получить недеформированные образцы. Следует отметить, что пленки, сформированные при $U = 40$ В, не гнулись при обоих значениях температуры. Это может быть связано как с однородностью их структуры по всей толщине, так и с меньшим содержанием примесей – по данным гравиметрического анализа, пленки, приготовленные при $U = 120$ В, обладают большим содержанием примесей, чем при $U = 40$ В (7,3% и 5,9% по массе, соответственно).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) видимых изменений в пористой структуре не наблюдается даже после отжига при температуре $T=800$ °С – каналы сохраняют свой размер, форму и упаковку в плоскости. Результаты РФА образцов после отжига при $T = 800$ °С показывают, что в них содержатся θ -, γ -, δ -фазы оксида алюминия. Размер кристаллитов, оценочно рассчитанный по данным РФА, составляет величину ~ 10 нм, что совпадает с размерами шероховатостей в стенках каналов анодного оксида алюминия по данным РЭМ. Данные гравиметрического анализа свидетельствуют, что примесей в пленках АОА после отжига при $T = 800$ °С не остается.