

УДК 550.36+577.31

М.Ф. Кәдір, Б.Е. Алпысбаева, Ж.К. Калкозова, Ә.Р. Әсембаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Қазақстан, Алматы қ.
meri...kf@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ АНОДТАУ ПРОЦЕСІ АРҚЫЛЫ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ КЕУЕКТЕРДІ ҚАЛЫПТАСТЫРУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Al_2O_3 негізіндегі нанокұрылымдық пленкалар әр түрлі электролиттерде екі сатылы электрохимиялық анодтау процесі арқылы алынып, олардың құрылымдық ерекшеліктері зерттелді. Анодтау процесінің оптималды параметрлері анықталды. Осы параметрлерге байланысты әр түрлі құрылымға ие нанокұрылымдық кеуектер алынды.

Кілт сөздер: электрохимиялық анодтау процесі, нанокұрылымдық кеуектер, электролит, анодты кеуекті алюминий оксиді

Кіріспе

Алюминий оксиді негізіндегі нанокұрылымдық кеуектер өзінің құрылымдық ерекшеліктеріне байланысты ғылым мен техниканың көптеген салаларында сенсорлық қондырғыларда сезімтал қабаттар ретінде кең қолданыстауып [1], заманауи әдістермен белсенді түрде зерттелуде [2], [3]. Al_2O_3 негізіндегі нанокеуектер Al төсенішінде әртүрлі қышқылдарда электрохимиялық жеміру әдісімен қалыптасады [4]. Осындай жолмен қалыптасқан нанокеуектер көлденең орналасқан кеуектердің жоғарғы реттілік деңгейі, жоғарғы кеуектілігі, кеуектерді алу технологиясының қарапайым болуы секілді қасиеттерге ие [5,6]. Сонымен қатар электрофизикалық, механикалық, температуралық, коррозиялық қасиеттерінің және олардың геометриялық параметрлерін (диаметр және ұзындық) басқара алудың арқасында заманауи микроэлектрондық өндірістің әртүрлі салаларында: микробиология [7], газдық датчиктер [8], бөлшектерді отырғызу үшін матрицалар ретінде кең қолданылуда [9].

Технологиялық параметрлердің вариация есебінен кеуекті қабаттарды алу процесінің оптималды параметрлерін белгілей отырып жоғарыдағы датчиктердің максималды сезімталдығын қамтамасыз етуге болады. Датчиктің сезімтал элементі

кеуекті оксидті қабаттар қалыптасқан алюминий төсенішінен тұрады [10].

Кеуекті анодты оксидті пленкалар кремний, индий фосфиді, титан, ниобий, тантал, қалайы секілді материалдарда өсірілуі (қалыптасуы) мүмкін. Бірақ нанокеуекті құрылымдарды қалыптастыруда ең перспективті материал алюминий болып табылады. Кеуекті алюминий оксидінің сапфирмен, Si_3N_4 -мен, кремний оксидімен салыстырғандағы негізгі артықшылығы оның жоғарғы технологиялығы мен бағасының төмен болуында. [11], [12]. Анодты алюминий оксиді тамаша наноөлшемді ұяшықты - кеуекті құрылымға, жоғары механикалық беріктілікке, тамаша диэлектрлік және оптикалық қасиеттерге ие. Анодтау шартын өзгерте отырып анодты алюминий оксидінің құрылымды морфологиялық және электрофизикалық сипаттамаларын кең спектрде алуға болады.

Алюминий оксиді негізіндегі нанокұрылымдық кеуектердің құрылымы электрохимиялық анодтау процесінің басты параметрлеріне тәуелді болады. Осы тәуелділікке байланысты нанокұрылымдық материалдардың кеуектерінің диаметрін, кеуек орталықтарының арасындағы қашықтық, нанокеуекті пленканың қалыңдығы секілді параметрлерді алдын ала болжап, өзгертуге болады. Осындай ерекшеліктер нанокұрылымдық кеуектерді кеңінен қолдануға жол ашады.

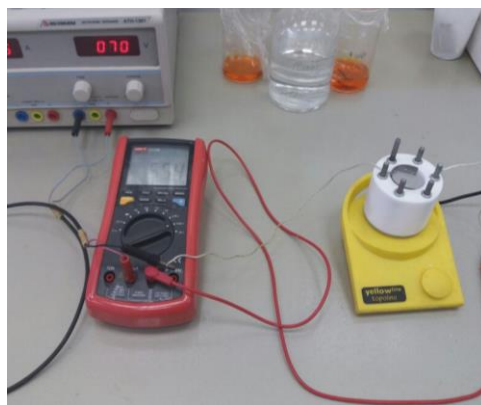
Эксперименттік бөлім

Осы тәжірибелік жұмыста алюминий оксиді негізіндегі нанокұрылымдық кеуектер әр түрлі электролиттерде электрохимиялық анодтау процесі арқылы синтезделіп алынды. Синтезделу процесі арнайы фторопласттан жасалған ұяшықта жүргізілді. Мұнда анод ретінде тазалығы 99,99% тазалықтағы $20 \times 15 \times 1$ мм өлшемдегі алюминий фольгасы, ал катод ретінде электролитпен реакцияға түспейтін вольфрам материалынан жасалған фольгасы; электролит ретінде 0,4 М концентрациядағы қымыздық қышқылы $(\text{COOH})_2$ және ортофосфор қышқылы (H_3PO_4) қолданылды.

Нанокұрылымдық кеуектердің қалыптасуы бөлме температурасында төмендегідей этаптарда жүргізілді: бірінші анодтау процесі, анодтау процесі бірінші сатысында алынған оксидті қабаттарды жою, анодтау процесінің екінші сатысы, нанокұрылымдық кеуекті пленканың артқы жағындағы алюминийді жою, кеуекті пленканың артқы жағындағы кеуектерді ашу. Әрбір этап жүргізілген айын үлгіміз дистилденген сумен шайылып, арнайы қағазбен кептіріліп отырды.

Анодтау процесінің бірінші сатысы 0,4 М концентрациядағы ортофосфор қышқылында (H_3PO_4) $18-24^\circ\text{C}$ бөлме температурасында 70-120 В кернеуде 10-30 минут аралығында жүргізілді. Алынған кеуекті оксидті қабаттар 1 сағат бойы $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ерітіндісінде $70-80^\circ\text{C}$ температурада алынып тасталды. Анодтау процесінің екінші сатысы да дәл осы параметрлерде жүргізілді. Алынған кеуекті алюминий оксидінің диаметрі 10 мм құрады. Электрохимиялық анодтау процесінің тұрақтылығы үшін электролитке магниттік араластырғыш пайдаланылды (1-сурет).

Тәжірибе барысында анодтау процесінің кернеуі 70В пен 100В аралығында жүргізілді, осыған сәйкес процесінің уақыты да өзгертілді. Ал кернеу 100В жоғары болған жағдайда нанокеуекті пленка емес, наноталшықтар алынатыны белгілі болды (1 кесте).



а)



б)



в)

- а) алюминий үлгісін түрлі электролитте анодтау процесінің бейнесі;
- б) оксидті қабаттарды $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ерітіндісінде алынып тастау процесі;
- в) нанокұрылымдық кеуектерді ашу процесі.

Сурет 1 – Электрохимиялық анодтау процесін орындау сатылары

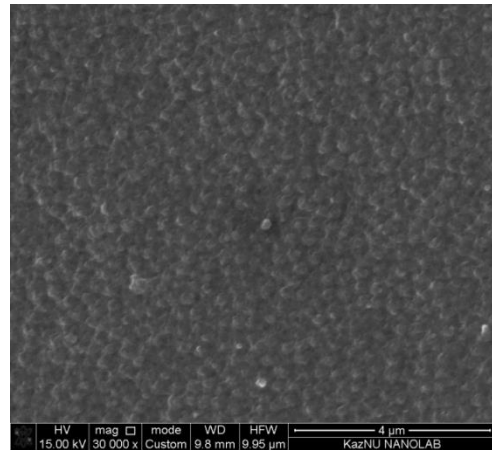
Кесте 1- Анодтау процесінің параметрлері

Электролит	Кернеу	Температура	Уақыт	
			Процестің 1 сатысы	Процестің 2 сатысы
H ₃ PO ₄ ортофосфор қышқылы	80-100В	16-24 ⁰ С	10-15 минут	20-35 минут
(COOH) ₂ кымыздық қышқыл	70-80В	18-24 ⁰ С	20-30 минут	60-90 минут

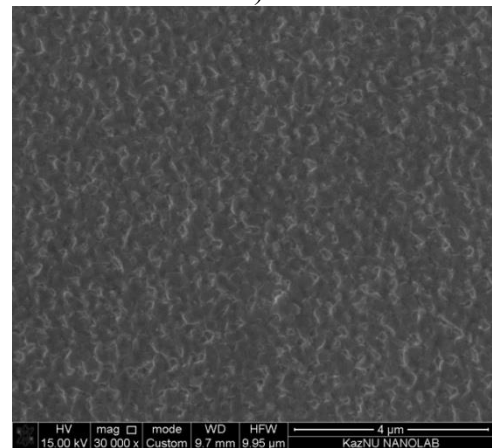
Нәтижелер және оларды талқылаулар

Al₂O₃ негізінде алынған нанокұрылымдық кеуектердің құрылымдық ерекшеліктері, беттік морфологиясы, оптикалық микрофотографиясы мен пленканың қалыңдығы DM 6000 (Leica, Германия) оптикалық микроскопта және Quanta 3D 200i (FEI) сканерлеуші электронды микроскопта зерттелінді. Анодтау процесінің әрбір сатысынан кейін кеуекті пленканың құрылымдық параметрлері мен қалыптасқан морфологиясы да осы микроскоптардың көмегімен бақыланып отырды. 2 суретте ортофосфор электролитінде алюминий оксиді негізінде алынған нанокұрылымдық кеуектердің сканерлеуші электронды микроскоптағы бейнесі көрсетілген. Мұнда кеуекті қабықшаның негізгі параметрлері кеуектің диаметрін (нм), кеуектердің орналасу тығыздығын көруге болады. Негізгі параметрлер: U=100В, t=60 минут, T= 21⁰С.

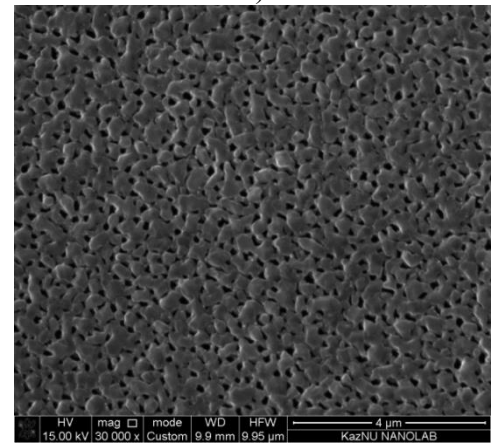
Кеуектердің құрылымдық ерекшеліктерін анықтайтын бірден бір параметр ол кернеу. Кеуектердің диаметрі, кеуек орталықтарының арасындағы қашықтық, нанокеуекті пленканың қалыңдығы, анодталу процесінің жүру жылдамдығы осы кернеу мәніне тәуелді болатыны анықталды. Төмендегі графиктерде ортофосфор электролитінде алынған кеуекті пленканың анодталу процесінің ток тығыздығы мен түрлі уақыт режим параметрлерінің өзара тәуелділігі көрсетілген. Анодталу уақыты 20-40 минут.



а)



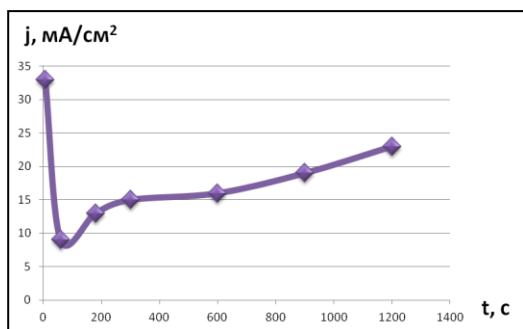
б)



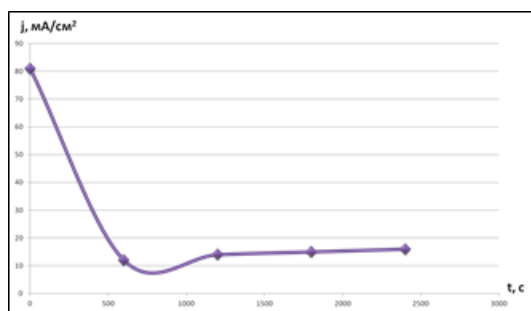
в)

Сурет 1 – Ортофосфор электролитінде алюминий оксиді негізінде алынған нанокұрылымдық кеуектердің сканерлеуші электронды микроскоптағы бейнесі

Кернеу мәні жоғары болған сайын анодты токтың бастапқы мәні де өседі, бірақ электрохимиялық анодтау процесі барысында анодты токтың мәні біртіндеп кеми бастайды.



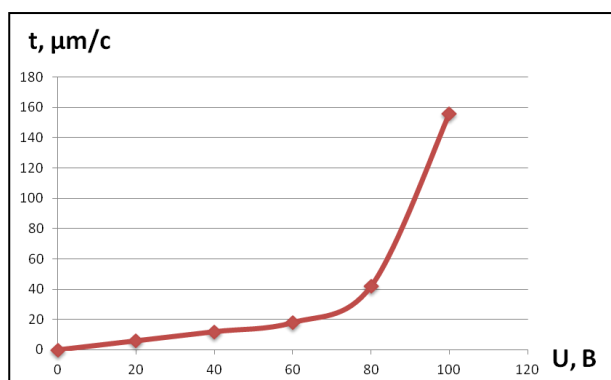
а) ток пен процес уақыты арасындағы тәуелділік (20минут)



б) ток пен процес уақыты арасындағы тәуелділік (40минут)

Сурет 3- Кеукті алюминий оксиді пленкасының ток тығыздығы мен процес уақытының тәуелділігі

Нәтижелерді талдау барысында әр түрлі кернеу мәніне сәйкес кеукті пленкалардың қалыңдығының өзгерісі де зерттелінді. Кернеу мәні ұлғайған сайын пленканың қалыңдығы өсетіні белгілі болды. Мұны төмендегі 4 суреттен көруге болады.



Сурет 4 - Кернеу мәнінің пленка қалыңдығының өсу жылдамдығына тәуелділігі

Сонымен қатар электролиттің температурасы да өсетіні анықталып, нәтижесінде нанокұрылымдық кеуктердің қалыптасу процесі де тез жүретіні де анықталды.

Қорытынды

Зерттеу жұмысы барысында сапалы нанокұрылымдық кеуктерді қалыптастырудың оптималды параметрлері белгіленді. Осы тәуелділікке байланысты нанокұрылымдық материалдардың кеуктерінің диаметрін, кеук орталықтарының арасындағы қашықтық, нанокеукті пленканың қалыңдығы секілді параметрлер анықталды. Анықталған параметрлер синтезделген кеук қасиеттері мен құрылымдық ерекшеліктеріне әсері ететіні белгілі болды. Ал бастапқы алюминий фольгасының тазалығы кеуктердің біркелкі қалыптасуын қамтамасыз етеді. Алюминий оксиді негізінде алынған кеуктердің құрылымдық ерекшеліктері электронды сканирлеуші микроскоптың көмегімен зерттелінді.

Әдебиеттер тізімі

1. Moshnikov, V. A., Gracheva I. E., Lenshin A. S., Spivak Y. M., Anchkov M. G., Kuznetsov V. V., Olchowik J. M. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications // Journal of non-crystalline solids. 2012. T. 358. № 3. с. 590–595
2. Спивак, Ю. М. Наноструктурированные материалы. Особенности получения и диагностики // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. 2013. Т. 6. с. 54–64.
3. Травкин, П. Г., Воронцова Н. В., Высоцкий С. А., Леньшин А. С., Спивак Ю. М., Мошников В. А. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. № 4. с. 3–9.
4. Муратова, Е. Н., Спивак Ю. М., Мошников В. А., Петров Д. В., Шемухин А. А., Шиманова В. В. Влияние технологических параметров получения слоев нанопористого Al₂O₃ на их структурные характеристики // Физика и химия стекла.

2013. Т. 39. № 3. с. 473–480.

5. Спивак, Ю. М., Муратова Е. Н., Петенко О. С., Травкин П. Г. Определение параметров пористой структуры в por-Si и $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ путем компьютерной обработки данных растровой и атомно-силовой микроскопии // Молодой ученый. 2012. № 5. с. 1–4.

6. Основы водородной энергетики / под ред. В. А. Мошникова и Е. И. Терукова. 2-е изд. СПб: изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 288 с.

7. Zimina, T. M., Luchinin V. V., Mukhurov N. I. et al. Functional Elements of Laboratory-on-a-Chip for Express Identification and Antimicrobial Susceptibility Testing of Bacterial Respiratory Tract Infections // Proc. 2010 Lab-on-a-Chip European Congr., Abstract 116. Dublin, 24–27 May, 2010.

8. Васильев, А. А., Гогиш-Клушин С. Ю., Гогиш-Клушина О. С., Харитонов Д. Ю. Газовые датчики с тонкими мембранами из нанокристаллического оксида алюминия в качестве чувствительных элементов // Датчики и Системы. 2006. № 10. с. 4–9

9. Александрова, О. А., Максимов А. И.,

Мараева Е. В., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А., Мусихин С. Ф., Тарасов С. А. Синтез и самоорганизация квантовых точек сульфида свинца для люминесцентных структур, полученных методом испарения коллоидного раствора. // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 2. с. 19–23.

10. Муратова, Е. Н., Шпаковский А. И. Компьютерное моделирование роста перколяционного кластера на пористой поверхности. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2013. Т. 5. с. 28–35.

11. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film / A. Mozalev [et al.] // Electrochimica Acta. – 2003. – № 48. – P. 3155–3170.

Sulka, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self_Organized Anodizing / G. D. Sulka // Nanostructured Materials in Electrochemistry/ Edited by Ali Eftekhari. – Weinheim. : WILEY_VCH, 2008. – P. 1–116.

Принято к печати 20.11.16

М.Ф. Кәдір, Б.Е. Алпысбаева, Ж.К. Калкозова, Ә.Р. Әсембаева

Әл-Фарабиатындағы Қазақ Ұлттық университеті Алматы қ., Қазақстан

ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ АНОДТАУПРОЦЕСІ АРҚЫЛЫ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ КЕУЕКТЕРДІ ҚАЛЫПТАСТЫРУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа. Al_2O_3 негізіндегі нанокұрылымдық пленкалар әртүрлі электролиттерде екісатылы электрохимиялық анодтау процесі арқылы алынып, олардың құрылымдық ерекшеліктері зерттелді. Анодтау процесінің оптималды параметрлері анықталды. Осы параметрлерге байланысты әртүрлі құрылымға ие нанокұрылымдық кеуектер алынды.

Кілтсөздер: электрохимиялық анодтау процесі, нанокұрылымдық кеуектер, электролит, анодты кеуекті алюминий оксиді.

М.Ф. Кәдір, Б.Е. Алпысбаева, Ж.К. Калкозова, Ә.Р. Әсембаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ АНОДИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

Аннотация. Наноструктурированные пленки на основе Al_2O_3 были получены в разных кислотах с помощью процесса анодирования и исследованы их структурные

особенности . Установлена оптимальные параметры процесса анодирования для получения наноструктурированных пор.

Ключевые слова: электрохимический процесс анодирования, наноструктурированные поры, электролит, пористый анодный оксид алюминия.

M.F. Kadir, B.E. Alpysbaeva, ZH. Kalkozova, A.R. Assembayeva
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

OBTAINING OF NANOSTRUCTURED PORES BY METHOD OF ELECTROCHEMICAL ANODIZING AND STUDY OF THEIR STRUCTURAL FEATURES

Abstract. Nanostructured films Al_2O_3 were obtained by different acids with using anodizing process and their structural features were observed. Indicated the optimal parameters of the anodizing process for nanostructured.

Keywords: electrochemical process of anodizing, nanostructural pores, electrolite, porous anod aluminium oxid.