

УДК 544.65:544.4:661

А. С. Письменская<sup>1</sup>, асп.; А. А. Черник<sup>1</sup>, доц., канд. хим. наук;  
В. В. Жилинский<sup>1</sup>, доц., канд. хим. наук;  
П. И. Письменский<sup>2</sup>, канд. техн. наук  
(<sup>1</sup>БГТУ, <sup>2</sup>БНТУ, г. Минск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ

В последнее время большое внимание уделяют наноструктурированным алюминиевым покрытиям, которые постепенно вытесняют уже существующие и используемые в промышленном производстве дисплейных устройств легированные оксиды  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Не смотря на массовое использование, таких оксидов у существующей технологии присутствует серьезный недостаток – истощение мировых запасов индия и олова.

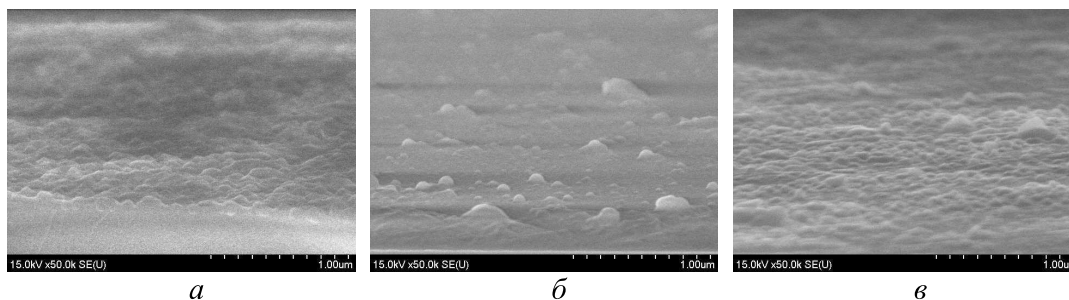
В связи с этим во всем мире ведутся поиски новых альтернативных материалов с улучшенными технологическими, эксплуатационными и экономическими свойствами. На данный момент всеми перечисленными свойствами обладает наноструктурированный алюминий, который также может применяться для создания супергидрофобных (СГФ) покрытий в качестве подложки для нанесения полимерных композиций различного состава.

Целью проводимых исследований является изучение закономерностей формирования упорядоченной наноразмерной структуры на основе алюминия, методом анодирования тонкого слоя алюминия с последующим химическим удалением сформированной аноднооксидной пленки.

Для достижения поставленной цели проводились исследования по установлению влияния параметров процесса анодирования алюминия на морфологические характеристики его поверхности. Анодирование осуществлялось в щавелево кислородном электролите в интервале температур 4 – 20°C и напряжение варьировалось от 30 до 80 В [1]. В ходе проведения исследований установлено, что на процесс формирования пористого анодного оксида алюминия в щавелевокислом электролите оказывает влияние толщина исходного слоя алюминия, температура и напряжение анодирования.

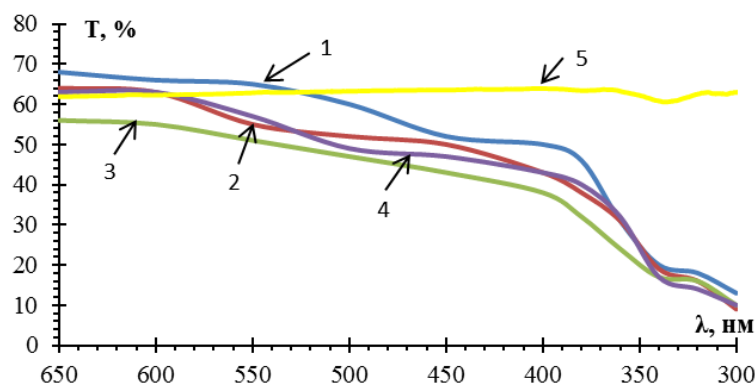
Изменение параметров процесса анодирования оказывало существенное влияние на дальнейшее формирование наноструктурированной поверхности алюминия, которые исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, оптическим светопроектированием и профилометрическим исследованием поверхности.

Исследования наносетчатого алюминия методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1) показали, что с ростом температуры процесса анодирования от 4 до 20°C наблюдается увеличение размера основания пирамидальной структуры с 50 до 100 нм, что связано с ростом скорости химического растворения оксида алюминия в щавелевой кислоте при анодировании с режимами 24 (рисунок 1 *а*), 26 (рисунок 1 *б*), 27 (рисунок 1 *в*) и толщиной исходного слоя алюминия 200 нм [2].



**Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности наноструктурированной алюминиевой пленки, полученной при напряжении 60 В и температуре 20°C (*а*), 10°C (*б*) и 5°C (*в*)**

В тоже время на рисунках 1*б* и 1*в* ярко выражено присутствие остатков анодного оксида алюминия, который не был полностью удален в процессе селективного травления. Остаточный оксид имеет форму усеченных цилиндров и конусов, диаметр основания которых существенно превышает размеры основания пирамид наноструктурированной поверхности алюминия.



1 – 5 минут; 2 – 10 минут; 3 – 15 минут; 4 – после регенерация;  
5 – после 30 минут УФ

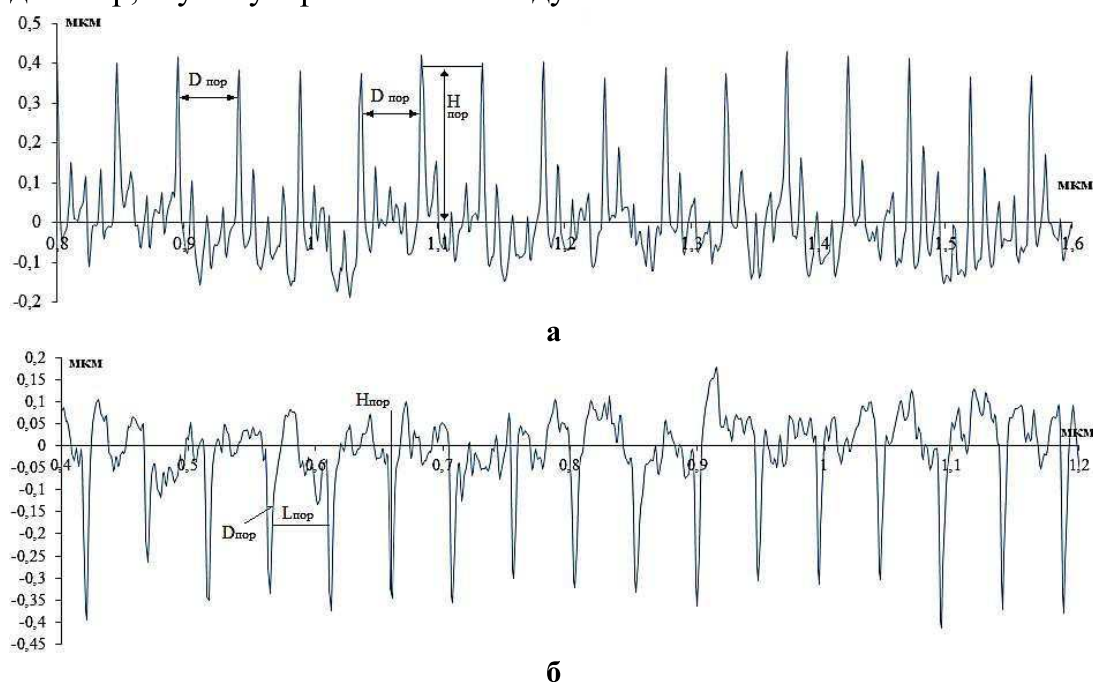
**Рисунок 2 – Спектры пропускания образца с режимом анодирования 55**

Ранее было установлено [1, 2], что исследуемые образцы обладают ярко выраженным спадом оптического пропускания после выдержки образца на свете, причём, чем дольше образец подвергался воздействию света, тем больше уменьшалось пропускание. А после регенерации, т. е.

выдержке образца в темной камере, наблюдается практически полное воспроизведение первоначального спектра.

В тоже время образец с толщиной покрытия 200 нм и режимом анодирования 55 [2] подвергался ультрафиолетовому светодиодному воздействию при длине волны 365 нм и мощности 50 мВт/см<sup>2</sup> в течение 30 минут (рисунок 2). Видно, что светопропускание незначительно увеличивается от 62% до 63% на длине волны от 650 до 355 нм, а затем наблюдается спад до 61%. Можно заметить, что светопропускание сохраняется на всем исследуемом диапазоне длин волн. Это свидетельствует о том, что УФ излучение не влияет на светопропускающую способность образца в отличие от воздействия видимой области спектра солнечного света. Вероятней всего это связано с тем, что видимая область включает в себя волны с частотой 400 – 760 нм, а УФ излучение – 100 – 400 нм.

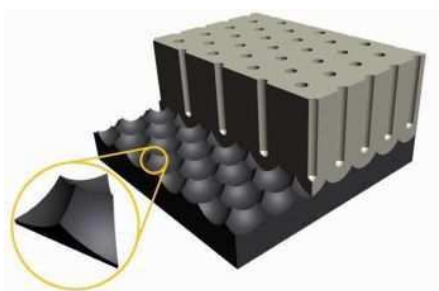
Профилометрические исследования позволили получить рельеф поверхности, по которому можно сделать вывод о регулярности структуры, определить размерные характеристики пор, такие как их средний диаметр, глубину и расстояние между ними.



**Рисунок 3 – Профилограммы образцов с режимами анодирования а (23) и б (60) [2]**

На рисунке 3 представлены профилограммы образцов с режимами анодирования 23 и 60 [2], наноструктуры поверхности которых являются полными противоположностями друг друга. При этом их можно назвать идеальными, так как в обоих случаях наблюдается однородность размерных характеристик. В тоже время анализ шерохо-

ватости поверхности всех исследуемых образцов позволил заключить вывод, что после удаления оксидного слоя и восстановления профиля по данным микроскопии (рисунок 1) можно представить структуру поверхности как набор пирамид или усеченных пирамид и сферических углублений, упорядоченных в гексагональную сетку (рисунок 4). Подобные сферические углубления возникают под каждым каналом пористой структуры анодного оксида, а трехгранные пирамиды располагаются в центре многогранников, образованных центрами соседних пор.



**Рисунок 4 – Схематичная структура профиля поверхности алюминия**

Если рассмотреть пирамиды с точки зрения кристаллической структуры алюминия, то в ходе анодного окисления металла он стремится к приобретению наиболее устойчивой к химическому травлению структуры – то есть трехгранным пирамидам. Эта форма с энергетической точки зрения выгодна и образуется устойчивыми к травлению гранями. Таким образом, в процессе анодирования происходит поворот (а возможно и смещение) граней пирамид к наиболее устойчивым положениям кристаллической решетки алюминия. Это в свою очередь и является причиной наличия выделенного направления ориентации рядов пор в горизонтальной плоскости – они выстраиваются вдоль наиболее устойчивых к травлению граней в кристаллической структуре исходного алюминия. При этом размерные характеристики структурных элементов существенно зависят от условий анодирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Письменская, А.С. Формирование наноструктурированных алюминиевых пленок / А.С. Письменская, [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – Вып. XXIV: / БГТУ; издат.- БГТУ. – Минск, 2016. . – С.111-114.
2. Письменская, А.С. Формирование наноструктурных покрытий с использованием электрохимических технологий для энергосберегающих элементов: дис. ... м-ра техн. наук: 1 – 48 80 06 / А.С. Письменская. – Минск, 2016. – 132 л.