

А. В. Романовская, Т. Н. Филипович,  
В. В. Жилинский, доцент, к.х.н.,  
А. А. Черник, доцент, к.х.н.,  
(БГТУ, г. Минск)

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФОРМИРОВАНИЯ МУЛЬТИОКСИДНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

Анодирование - процесс, в результате которого, происходит образование на поверхности металла высокопористых оксидных слоев алюминия. Процесс анодирования является электрохимическим.

Существуют два вида оксидных пленок, которые образуются в процессе анодирования - барьерная и пористая.

Барьерная - оксидная пленка растет в нейтральных растворах, в которых оксид алюминия трудно растворим. Преимущественно это бораты аммония, фосфаты или тартраты.

Пористая – оксидная пленка растет в кислых электролитах, в которых оксид может не только осаждаться, но и растворяться. Наиболее широко используется разбавленная серная кислота  $H_2SO_4$ . Можно также использовать щавелевую и фосфорную кислоты [1].

Рассмотрим подробнее процесс образование этих пленок:

В первые секунды анодирования на алюминии образуется барьерный слой, сначала формирующийся в активных центрах на поверхности металла. Из этих зародышей вырастают полусферические линзообразные микроячейки, срастающиеся затем в сплошной барьерный слой. При соприкосновении с шестью окружающими ячейками образуется форма гексагональной призмы с полусферой в основании. Под влиянием локальных воздействий ионов электролита в барьерном слое зарождаются поры (в центре ячеек), число которых обратно пропорционально напряжению. В поре толщина барьерного слоя уменьшается, и, как следствие, увеличивается напряженность электрического поля, при этом возрастает плотность ионного тока вместе со скоростью оксидирования. Но, поскольку растет и температура в поровом канале, способствующая вытравливанию поры, наступает динамическое равновесие, и толщина барьерного слоя остается практически неизменной [1].

На начальном этапе работы мы имеем стекла (натриевые стекла) с покрытием алюминия 1 мкм, нанесенное магнетронным способом.

Магнетронное напыление – технология нанесения тонких пленок на подложку с помощью катодного распыления мишени. Катодное распыление – эмиссия атомов с поверхности твердого тела при его бомбардировке тяжелыми заряженными частицами. В данном случае речь идет о бомбардировке отрицательно заряженного электрода (катода) положительными ионами.

Почему растет ток:

При большом потенциале резко растет ток. У нас чистый алюминий и мы подаем положительный потенциал, и сразу весь алюминий устремляется в растворение, возникает ток растворения, а дальше формируется оксид алюминия, который обладает плохой проводимостью, и ток начинает падать по мере нарастания толщины оксида. Формируется первый слой, барьерный, а потом в барьерном слое возникают поры, которые позволяют току немного вырасти за счет того, что растет поверхность контактов.

На рисунке 1 можно наблюдать зависимость тока от времени анодирования.

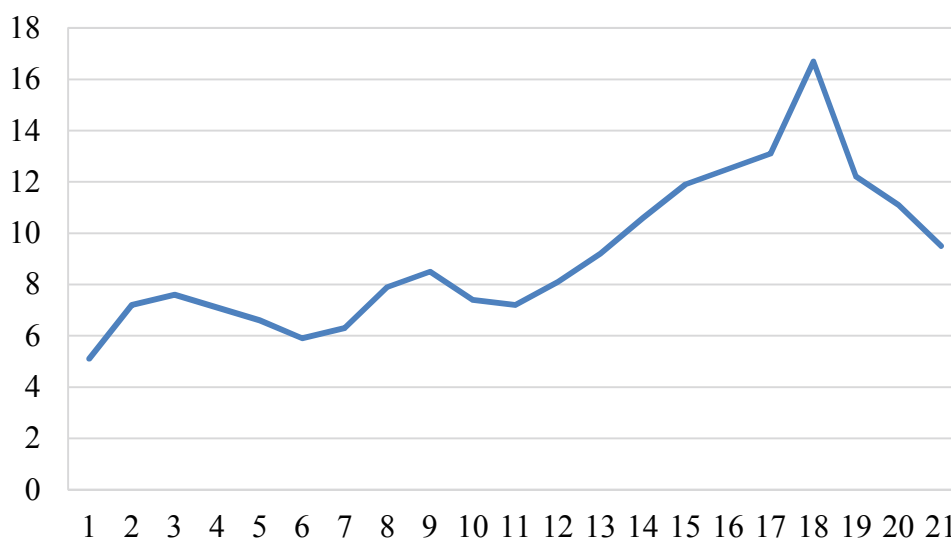


Рисунок 1 – Зависимость тока от времени анодирования

Анодирование проводится с целью формирования пористой матрицы. Размеры пор порядка 10 нанометров, шаг пор порядка 100 нанометров. Поры уложены как соты. Это покрытие подвергнется растравливанию пор, т.е размеры пор увеличатся и в него будет осаждаться полупроводниковый оксид, обладающий фотоэлектрическими свойствами, либо оксид обладающий хемочувствительными свойствами. В результате работы возможно создание хемочувствительных подложек, либо создание фоточувствительных подложек для датчиков света, либо

для датчиков газовых веществ. Оксид будет использоваться в качестве пористой наноструктурированной матрицы [2].

На рисунке 2 можно наблюдать стекла до анодирования (а) и после анодирования (б):



Рисунок 2 – Натриевые стекла (а – до анодирования, б – после анодирования в щавелевой кислоте)

В таблице 1 представлены условия анодирования в 0,15 М щавелевой кислоте (1 образец) и в 0,6 М щавелевой кислоте (2 образец).

Таблица 1 – Условия анодирования

Исследуемый образец	Напряжение, В	Время анодирования, мин	Диапазон тока, мА
1	50,5	19	3,4 – 7,3
2	50,5	24	0,7 – 13,4

ХС состоит из химического селективного слоя датчика, дающего отклик на присутствие определяемого компонента и изменение его содержания, и физического преобразователя (трансдюсера). Последний преобразует энергию, возникающую в ходе реакции селективного слоя с определяемым компонентом, в электрический или световой сигнал, который затем измеряется с помощью светочувствительного и/или электронного устройства. Этот сигнал и является аналитическим, поскольку дает прямую информацию о составе среды (раствора) [3].

С середины XX века для детектирования газов используются сенсоры, основанные на различных физико-химических принципах: термохимические, магнитные, инфракрасные, люминесцентные, электрохимические, ионизационные и полупроводниковые. Газовые сенсоры (или датчики) генерируют электрический или оптический сигнал в присутствии газа, зависящий от концентрации и вида последнего. Причем сенсоры, как правило, не имеют селективного отклика к одному газу.

Поэтому газоаналитические устройства дополняются различными вспомогательными элементами, обеспечивающими необходимую температуру и давление, очистку газовой смеси от некоторых компонентов и агрессивных веществ, что приводит к усложнению газоизмерительных систем и, как следствие, их удорожанию [4].

Значительно более селективными приборами являются масс-спектрометры и хроматографы, с помощью которых возможно идентифицировать довольно большое число газов. Но до сих пор эти системы достаточно громоздки и требуют предварительной подготовки проб, что усложняет их применение в сравнении с использованием сенсоров.

В связи с этим возникает потребность миниатюризированных газовых сенсоров, базирующихся на применении наноматериалов, что позволит существенно уменьшить размеры всего газоаналитического прибора [5].

Целью данной работы является разработка химической и электрохимической технологий формирования газочувствительных слоёв для мультисенсорных устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика, 1998. Т. 17. № 6. С. 180–185.

2. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Электронная структура и свойства полупроводников. Том 1. / Пер. с англ. под ред. Э.П. Домашевской. – Воронеж: Водолей, 2004. – 982 с.

3. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 10. – С. 1019-1038.

4. Равновесные и неравновесные электронные процессы в химических сенсорах на основе пористого кремния / Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, Е.Е. Тутов, В.М. Кашкаров, Е.Н. Бормонтов // Матер. XII-й междунауч.-техн. конф. “Радиолокация, навигация, связь”. - Воронеж, 2006. - Т. 2. - С. 1345-1350.

5. Взаимодействие металлических наночастиц с полупроводником в поверхностно-легированных газовых сенсорах / С.В. Рябцев, Е.А. Тутов, Е.Н. Бормонтов, А.В. Шапошник, А.В. Иванов // ФТП. - 2001. - Т. 35, вып. 7. - С. 869-873.