

Вплив структури плівок алюмінію та режимів формовки пор на нанопоруватий анодний оксид алюмінію для оптичних сенсорів

Т.С. Лебедєва, П.Б. Шпильовий, Ю.О. Фролов

Інститут кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України, 03187, м. Київ, проспект Академіка Глушкова, 40, incyb@incyb.kiev.ua, lebtetyana@gmail.com

T.S. Lebedyeva, P.B. Shpylovyy, I.O. Frolov

INFLUENCE OF STRUCTURE OF ALUMINUM FILMS AND PORES FORMATION REGIMES ON NANOPOROUS ANODIC ALUMINA FOR OPTICAL SENSORS

Abstract. The aim of the research is to investigate the relationship between the deposition modes of aluminum films, their structure and properties of porous anodic alumina (PAA) films obtained from the aluminum films. It has been shown that the structure of the aluminum films obtained by magnetron deposition can be described as a combination of a base film with a small grain size and a small roughness and a number of large grains protruding above the surface. Increasing the deposition rate of aluminum and the thickness of the films leads to an increase in the size and number of aluminum protruding grains. It is revealed that under anodic oxidation of the films two types of pores with different sizes are formed. The first type of pores is formed on the base film of aluminum. These pores have a large variation in size. The second type of pores is formed on the large crystallites protruding above the base aluminum film. These pores are smaller and their size variation is negligible. Two-stage anodizing of the aluminum films does not lead to the formation of high ordered PAA structure, although it significantly increases the uniformity of PAA. The studies were carried out in the process of developing the technology of PAA/Al thin-film structures for the creation of metal-clad waveguide (MCWG) sensors. The nanostructured coatings obtained by the developed technology are suitable for use in optical sensors and biosensors based on change of refractive index of porous layer (sensors on surface plasmon resonance, interferometric and waveguide sensors).

Key words: nanostructure, aluminum film, magnetron deposition, porous anodic alumina.

Анотація. Мета досліджень – встановлення залежності між режимами осадження плівок алюмінію та їх структурою, а також структурою отримуваних з них плівок пористого анодного оксиду алюмінію (ПАОА). Показано, що структуру плівок алюмінію, отриманих магнетронним осадженням, можна описати як поєднання базової плівки з малою шорсткістю і виступаючих над поверхнею великих зерен. При анодному окисненні таких плівок утворюються два типи пор. Такі покриття з ПАОА є придатними для оптичних сенсорів та біосенсорів, базованих на реєстрації зміни показника заломлення (сенсори на поверхнево-плазмонному резонансі, інтерферометричні та хвилеводні сенсори).

Ключові слова: наноструктура, плівка алюмінію, магнетронне осадження, поруватий анодний оксид алюмінію.

Анотація. Цель исследований – установление зависимости между режимами осаждения пленок алюминия и их структурой, а также структурой формируемых из них пленок пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Показано, что структуру пленок алюминия, полученных магнетронным осаждением, можно описать как объединение базовой пленки алюминия с малой шероховатостью и выступающих над поверхностью больших зерен. При анодном окислении таких пленок образуются два типа пор. Такие покрытия из ПАОА пригодны для оптических сенсоров и биосенсоров, основанных на регистрации изменения показателя преломления (сенсоры на поверхностном плазмоне резонансе интерферометрические и волноводные сенсоры).

Ключевые слова: наноструктура, пленка алюминия, магнетронное осаждение, пористый анодный оксид алюминия.

Вступ. У розробках з формування плівок пористих анодних оксидів алюмінію (ПАОА) для використання їх нанорозмірних властивостей, можна виділити два основні напрямки: вирощування оксидів на масивному алюмінії, фольгах і пластинах, і на попередньо осаджених на підкладку плівках. Технологічні процеси створення ПАОА на масивних носіях в основному полягають у налагодженні методик створення впорядкованих структур із застосу-

© Т.С. ЛЕБЕДЄВА, П.Б. ШПИЛЬОВИЙ, Ю.О. ФРОЛОВ, 2019

ванням двостадійного процесу анодування та тривалого часу анодного окислення, і тут досягнуто значних успіхів [1–3]. Однак використання плівок ПАОА, вирощених на масивному носії, для подальшого використання іноді вимагає їх відокремлення від масиву алюмінію, перенесення і закріплення на іншому носії. З огляду на високу крихкість цих плівок, дані процеси складні і не технологічні.

Набагато перспективнішим здається вирощування наноструктурованих плівок ПАОА на твердих або гнучких підкладках, традиційно застосовуваних у мікроелектроніці. При цьому реалізується можливість комбінувати мікроелектронні процеси з процесом вирощування наноструктурованого шару ПАОА. Однак досі не знайдено спосіб вирощування упорядкованих ПАОА на осаджених тонких плівках алюмінію. Невелика товщина осаджених на підкладку плівок (сотні нанометрів) призводить до того, що час наскрізного формування ПАОА складає декілька хвилин, водночас як анодування для формування високоупорядкованого ПАОА на фользі або пластинах алюмінію, проводять, як правило, кілька годин. Стабільний результат щодо впорядкування нанопор для плівок дають тільки процеси попереднього текстурування за допомогою спеціальних штампів [4].

Окремим напрямком досліджень можна вважати створення наноструктурованих поверхонь оптичних сенсорів, в яких наноструктурована плівка ПАОА може як сама мати функціональне призначення – тобто бути частиною сенсора, наприклад, сенсора на поверхневому плазмонному резонансі (ППР) або хвилеводного сенсора [5, 6], так і служити матрицею для вирощування елементів, що взаємодіють з випромінюванням, що підводиться, наприклад, наночастинок для сенсорів на локалізованому поверхневому плазмонному резонансі (ЛППР) [7] або наноструктур для досліджень методом посиленого Раманівського розсіяння [8].

Для деяких сенсорних застосувань, наприклад, для ХСМП сенсорів, важлива ступінь поруватості та розмір пор ПАОА; для інших, наприклад, ЛППР сенсорів, важливий і ступінь упорядкованості наноструктури.

Структурна відмінність пор ПАОА, вирощених на масивному матеріалі та на осаджених плівках алюмінію, зазвичай пов'язується з тим, що на відміну від відпаленої і підданої електро-

хімічній поліровці поверхні масивного матеріалу, поверхня осаджених плівок має високу шорсткість, а самі плівки можуть мати розорієнтовану дрібнозернисту структуру із значним розкидом розмірів зерна і великою кількістю хаотично розташованих міжзернинних границь [9]. Плівки алюмінію, отримані різними методами і в різних умовах, також різняться між собою за структурними параметрами, щільністю упаковки і границь зерна, середнім значенням шорсткості поверхні [10].

Мета даного дослідження – встановлення залежності між режимами наплення плівок алюмінію, морфологією їх поверхні, режимами анодування і структурою отримуваних на них плівок пористого анодного оксиду.

Робота була проведена з метою розробки технології тонкоплівкових структур ПАОА/Al для створення ХСМП сенсорів. В даному типі пристроїв, плівка ПАОА виконує роль хвилеводного шару, тому для неї пред'являються певні вимоги для значень товщини і ефективного показника заломлення. Хоча для даного типу сенсорів впорядкованість ПАОА не має особливого значення, пошук підходів створення наноструктурованих і впорядкованих плівок ПАОА є актуальним завданням з точки зору подальшого розвитку сенсорних технологій на основі ПАОА.

1. Виготовлення плівок алюмінію

Як підкладки використовувалися пластини з налітостійкого скла марки Ф1 з показником заломлення $n_D = 1,609$, розміром 20x25 мм завтовшки 1 мм, що піддані оптичному поліруванню. Скло попередньо очищалося в розчині хромової кислоти протягом 6 годин і після промивки в деіонізованій воді, піддавалося очищенню у ВЧ кисневій плазмі. Безпосередньо перед напленням, у вакуумній камері підкладки проходили фінішну очистку шляхом бомбардування їх поверхні іонами аргону з енергією 400 еВ протягом 10 хвилин.

Параметри, що мають відношення до осадження плівок алюмінію магнетронним розпиленням на постійному струмі і суть двох серій експериментів, описані в таблиці.

Поверхня плівок алюмінію досліджувалася методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) і атомної силової мікроскопії (АСМ). Поверхня плівок ПАОА досліджувалася методом СЕМ.

ТАБЛИЦЯ. Параметри напilenня плівки Al: мішень Al (чистота 99.999 %); газ Ar (чистота 99.95 %); базовий тиск $1 \cdot 10^{-6}$ Торр; тиск аргону $8 \cdot 10^{-3}$ Торр; відстань мішень – підкладка 45 мм

Параметри напilenня плівки Al	1 група зразків			2 група зразків		
	1	2	3	4	5	6
Швидкість осадження (нм/с)	1,1	1,1	1,1	0,55	1,1	2,2
Товщина плівки (нм) ($\pm 5\%$)	230	340	510	230	230	230

II. Дослідження поверхні плівок алюмінію методом СЕМ

Для СЕМ досліджень поверхні зразків алюмінію і ПАОА використовували електронний мікроскоп Tescan Mira 3 LMU (Tescan Orsay Holding) при напрузі 10 кВ і 20 кВ.

Структуру отриманих плівок алюмінію зручно описати як поєднання базової плівки з невеликим розміром зерна і малою шорсткістю і виступаючих над її поверхнею великих зерен (кристалітів). З СЕМ зображень видно, що зерна всіх плівок мають великий розкид розмірів. Розмір і кількість виступаючих над поверхнею кристалітів залежать від режиму осадження, зростаючи при збільшенні швидкості осадження алюмінію. Виступаючі зерна мають виражені грані.

Результати СЕМ для плівок різної товщини, осаджених при швидкості 1,1 нм/с (1 група зразків) показані на рис. 1.

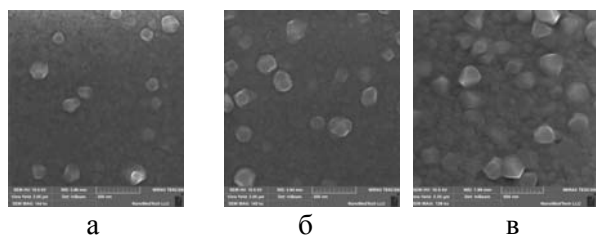


РИС. 1. СЕМ знімки поверхні плівок алюмінію 1-ї групи зразків: а – зразок 1, б – зразок 2, в – зразок 3

Із СЕМ зображень видно, що для всіх трьох плівок групи 1, розміри зерна основи мають великий розкид розмірів. Помітно збільшення розмірів і числа великих кристалітів, виступаючих над основою, у міру збільшення товщини плівки. Порівняння плівок однакової товщини (зразки 1 і 4), осаджених з різними швидко-

стями, показує, що плівки, осаджені з більшою швидкістю, мають і більшу кількість виступаючих кристалітів.

III. Дослідження плівок алюмінію методом АСМ

Для отримання даних про рельєф поверхні плівок алюмінію були проведені АСМ дослідження. Для АСМ застосовували скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments / Bruker, США) з кремнієвим зондом з радіусом вістря 10 нм в режимі періодичного контакту. Досліджувалася поверхня плівок алюмінію завтовшки 230 нм, осаджених при різних швидкостях (2 група зразків, таблиця). Результати АСМ показані на рис. 2.

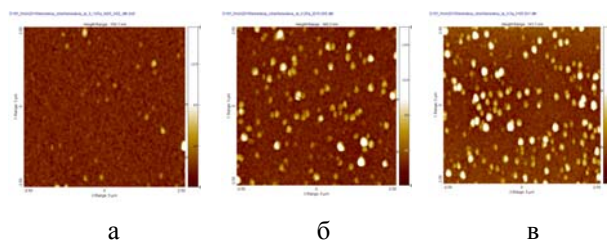


РИС. 2. 2D зображення рельєфу поверхні плівок алюмінію 2-ї групи зразків. а – зразок 4, б – зразок 5, в – зразок 6

Наведені дані знаходяться в повній згоді з даними СЕМ – видно, що всі три плівки алюмінію складаються з основи з більш дрібними кристалами та деякого числа зерен алюмінію, які виступають над поверхнею основи. Дані АСМ підтверджують, що збільшення потужності магнетрона (збільшення швидкості осадження) призводить до збільшення розмірів і числа зерен алюмінію, які виступають над поверхнею основи.

Профілі поверхні зразків між кристалітами для зразків, осаджених із різною потужністю розряду магнетрона показано на рис. 3. Профіль 1 відповідає зразку 4, профіль 2 відповідає зразку 5, профіль 3 відповідає зразку 6 (див. таблицю). Аналіз рельєфу основи зразків показує збільшення середнього розміру зерен у міру збільшення швидкості осадження плівок алюмінію. Однак шорсткість поверхні основи (RMS) змінилася незначно, і для всіх трьох плівок становить близько 3 нм.

Гістограми (звичайні і зважені за об'ємом) підрахунку числа зерен, які виступають над ос-



РИС. 3. Профілі поверхні зразків між кристалітами

новою, у залежності від діаметра основи зерна, показані на рис. 4 і 5.

Гістограми 1, 2, 3 відповідають зразкам 4, 5, 6. Зазначимо, що обсяг, який вони займають, збільшується в міру збільшення швидкості осадження і становить 12 % для зразка 4, 11 % для зразка 5, 14 % для зразка 6.

Результати підрахунку розподілу виступаючих кристалітів по висоті показані на рис. 5. Гістограми 1, 2, 3 відповідають зразкам 4, 5, 6.

Звернемо увагу на те, що на досліджуваній площі (1 мкм²) максимальний діаметр виступаючих кристалітів не перевищує 450 нм, а максимальна висота – 180 нм.

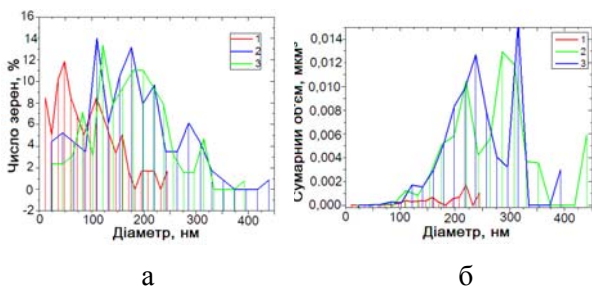


РИС. 4. Гістограми числа виступаючих кристалітів в залежності від діаметра їх основи: а – звичайна, б – зважена за об'ємом

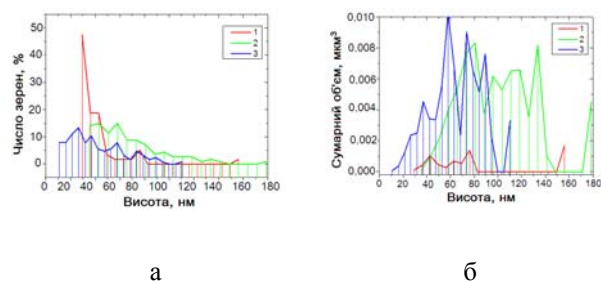


РИС. 5. Гістограми числа кристалітів в залежності від їх висоти: а – звичайна, б – зважена за об'ємом

Таким чином, представлені результати АСМ досліджень показують, що збільшення швидкості осадження, як і товщини плівки алюмінію, призводить до збільшення відносного обсягу металу, "використаного" виступаючими над поверхнею кристалітами в свіжоосаджених (невідпалених) плівках алюмінію.

IV. Виготовлення плівок ПАОА

Анодне окислення для формування плівок ПАОА проводилося за допомогою спеціально створеного для цієї мети комп'ютеризованого стенду для анодування з відстежуванням часових залежностей $I(t)$, $U(t)$, $dI/dt(t)$, $dU/dt(t)$ в процесі анодування та записом кривих відбиття. Програмне забезпечення дає можливість управління режимами джерела живлення і підтримує точність заданих режимів анодування в межах 1 %.

Розроблений програмний комплекс PlasmonT-Anod для паралельної роботи ППР сенсора та стенду для анодного окислення. Програма PlasmonT призначена для отримання даних від ППР сенсора, проведення вимірювання загальної інтенсивності відбитого від поверхні сенсора світла в заданому діапазоні кутів, реєстрації значення інтенсивності при фіксованому куті та визначення положення кута мінімуму інтенсивності. Програма Anod призначена для роботи із стендом анодного окислення, отримання від нього значень струму та напруги на електрохімічній комірці і їх похідних за часом, а також інформації щодо поточного режиму роботи: режим закоротки, режим постійного струму чи режим постійної напруги.

Обидві програми можуть функціонувати незалежно одна від одної. Також передбачено режим їх синхронної роботи, при якому програма Anod запускається із програми PlasmonT, після чого синхронізує з нею запис даних, а також передає в неї у реальному часі інформацію про зміну режиму роботи.

Для формування ПАОА площа (близько 250 мм²) обмежувалась маскою з фоторезисту. Щоб уникнути травлення поверхні алюмінію лужним проявником, маска з фоторезисту наносилася штампом. Сушку фоторезисту проводили при температурі 100 °С протягом 30 хвилин.

Як електроліт використовували 0,3 М розчин щавлевої кислоти. Температура електроліту становила 13 °С. Під час анодування прово-

дилося неперервне перемішування електроліту магнітною мішалкою.

Анодне окислення плівок алюмінію проводили в двоелектродній комірці. Катодом служила плівка золота, напилена на скляну підкладку. Формування ПАОА здійснювалося у потенціостатичному режимі, вихід на задану напругу відбувався в режимі постійного струму щільністю не менше 50 мкА/мм^2 . Хронометричні залежності, отримані при наскрізному анодному окисненні плівки алюмінію з формуванням ПАОА на склі (зразок 4) показані на рис. 6.

На даному рисунку показано стадії формування плівки анодного пористого оксиду алюмінію з тонкої (230 нм) плівки алюмінію, напиленої на скло з ультратонким (1–2 нм) адгезивним шаром ніобію (який, вірогідно, окислений залишковими газами вакуумної камери). Ділянка I відповідає формуванню щільного оксиду алюмінію при постійному струмі з ростом напруги до 40 В. Після перемикання джерела живлення в режим постійної напруги відбувається перехід до формування пористого шару (ділянка II). Далі слідує ділянка III, що відображає формування пор у залишковій плівці алюмінію, при якому щільність струму, що задається товщиною бар'єрного шару, залишається майже незмінною.

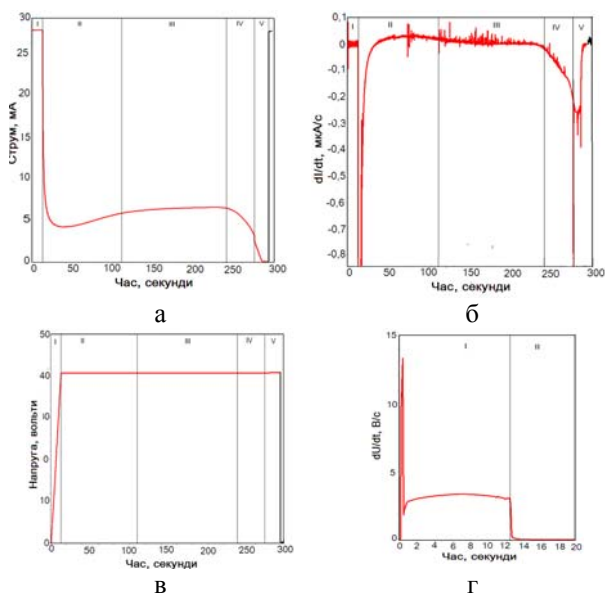


РИС. 6. Хронометричні залежності, отримані при наскрізному окисненні плівки Al на склі

При досягненні деякими ділянками фронту анодування нижньої межі плівки алюмінію,

струм зменшується через помітне зростання опору (ділянки IV і V). Різке зменшення струму на межі цих ділянок пов'язано з втратою плівки алюмінію неперервності. Однак і після цього відбувається доокислення острівців алюмінію і збільшення прозорості плівки ПАОА на склі.

З закінченням анодного окислення підкладка візуально виглядає повністю прозорою.

На рис. 7, а наведені залежності $I(t)$, отримані при формуванні ХСМП р-Al₂O₃/Al частковим окисненням для 3-х плівок алюмінію завтовшки 230 нм (зразки 4, 5, 6) при напрузі 40 В. Формування структур р-Al₂O₃/Al анодним окисненням супроводжувалося одночасним контролем кутової залежності кривих відбиття в оптичній схемі Кречмана з використанням лазера з $\lambda = 670 \text{ нм}$. Зупинку анодного окислення виконували, виходячи з виду кривих відбиття (рис. 7, б), який відповідає досягненню середньої товщини залишкового алюмінію 10 – 15 нм.

Залежності $I(t)$ (рис. 7, а) практично збігаються для всіх трьох зразків, що відрізняються швидкістю осадження алюмінію. Неповний збіг, як ми вважаємо, може бути пов'язаний з невеликими відмінностями у площі масок для анодування, а також з тим, що товщина плівки алюмінію, що піддавалася анодуванню дещо різнилася ($\pm 5 \%$). Різниця в товщині алюмінію може бути пов'язана з неоднорідністю осадження по підкладці або з відмінністю розташування зразків щодо центру магнетрона.

Проведені дослідження з формування ПАОА при різних напругах формовки в 0,3 М розчині щавлевої кислоти.

Отримана залежність розмірів елементарних комірок ПАОА від напруги формовки (за даними СЕМ для базової плівки) показана на рис. 8.

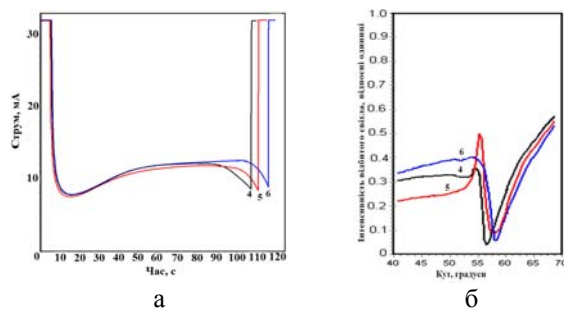


РИС. 7. Залежності, отримані в процесі виготовлення структур пористий Al₂O₃/Al для хвилеводних сенсорів на металевому підшарі: а – хроноамперометричні залежності, б – кутові залежності кривих відбиття

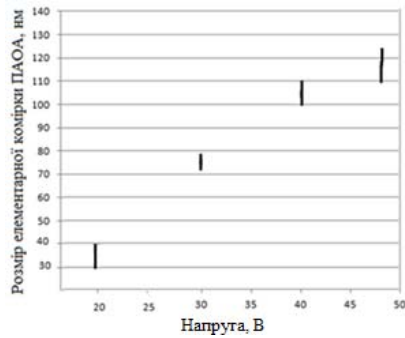


РИС. 8. Залежність розмірів елементарних комірок ПАОА для базової плівки алюмінію від напруги формовки

Досить великий розкид розмірів, очевидно, пов'язаний із зерниною структурою базової плівки.

V. Дослідження ПАОА методом СЕМ

Для СЕМ досліджень поверхні зразків ПАОА використовували електронний мікроскоп Tescan Mira 3 LMU (Tescan Orsay Holding). Для дослідження діелектричної поверхні ПАОА для стоку заряду зразки покривалися шаром вуглецю товщиною 12 нм або ніобію товщиною 10 нм. СЕМ знімки ПАОА, сформованого наскрізним анодуванням плівки алюмінію при напрузі 30 В, осадженої аналогічно зразку 2 (див. таблицю), показані на рис. 9. Загальний час анодування становив 270 с. Хімічне травлення для розширення пор ПАОА проводили в 5 % розчині H_3PO_4 при температурі 18 °С протягом 30 хвилин.

СЕМ зображення (рис. 9, а) показують, що на поверхні нерозтравленої плівки ПАОА спостерігаються нерегулярні пори, розташовані в «потрійних» точках на границях зерен. Устя пор на поверхні мають неправильну, часто кутасту форму.

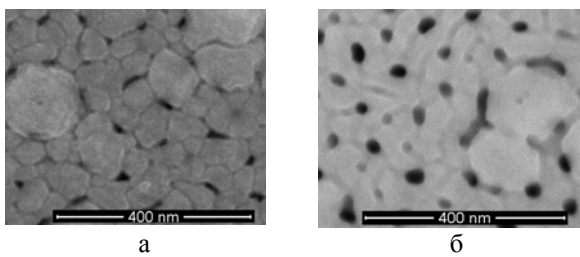


РИС. 9. СЕМ поверхні ПАОА: а – після окислення; б – після розширення пор травленням

Видно борізки по межах зерен основи. Після розтравлення форма пор при виході на поверхню стає округлою, борізки по межах зерен розширюються (рис. 9, б). На окремих зернах алюмінію видно пори меншого розміру.

Розрахована за зміною середнього діаметра швидкість розтравлення пор складає близько 0,15 нм/хв. Для більш товстих плівок алюмінію (товщина 510 нм, швидкість осадження 1,1 нм/с) спостерігається більш виразна картина (рис. 10).

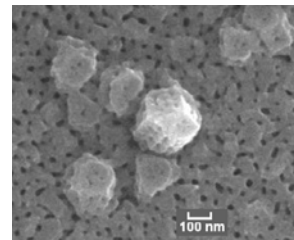


РИС. 10. СЕМ зображення плівки ПАОА, отриманої з плівки алюмінію товщиною 510 нм осадженою із швидкістю 1,1 нм/с

На великих кристалітах, які виступають над «оснотою» плівки алюмінію, зростання пор спрямоване перпендикулярно граням зерен. На гранях, орієнтованих майже перпендикулярно підкладці, чітко проглядається тенденція до їх розташування у вигляді паралельних рядів по товщині зерна.

Також проведені дослідження з дво-стадійного анодування плівок ПАОА. Плівка ПАОА виготовлялась з плівок алюмінію товщиною 510 нм, осаджених із швидкістю 1,1 нм/с. Збільшення товщини плівки викликано неможливістю проведення 2 стадій анодування на плівках меншої товщини. На рис. 11, а та б показані СЕМ зображення поверхні плівки алюмінію товщиною 510 нм та рельєфної поверхні плівки алюмінію, що утворилася після проведення 1-го анодного окислення з формуванням ПАОА при напрузі 40 В протягом 160 секунд та травлення цього «жертвовного» шару ПАОА у водному розчині 5 % H_3NO_4 +2 % H_3CrO_4 при 35°С протягом 10 хвилин.

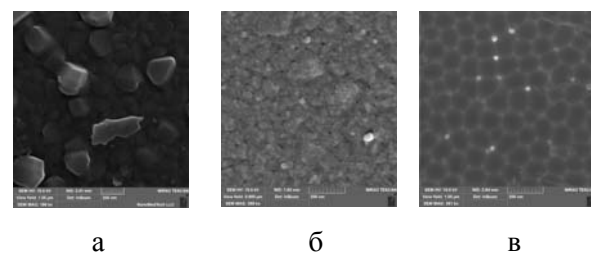


РИС. 11. СЕМ зображення поверхні осадженої плівки алюмінію та плівки алюмінію після формування ПАОА та його втравлювання: а – поверхня осадженої плівки алюмінію, б – поверхня «жертвовного» шару ПАОА, в – поверхня плівки алюмінію після зтравлювання «жертвовного» шару ПАОА

Після зтравлювання «жертвовного» шару ПАОА (рис. 11, б) плівка алюмінію, що залишилася (рис. 11, в), має рельєф поверхні, що повторює форму нижньої поверхні зтравленого ПАОА. При проведенні 2-ї стадії анодування «до підкладки» (напруга – 40 В, електроліт – 3 % розчин щавлевої кислоти), формується ПАОА (рис. 12, а), на поверхні якого можна бачити проанодовані кристаліти, як і при одностадійному наскрізному анодуванні (рис. 10). Проведення травлення ПАОА в 5 % H_3NO_4 при температурі 18°C призводить до розширення пор ПАОА, а також до зменшення розмірів виступаючих над поверхнею фрагментів ПАОА, які утворені з виступаючих кристалітів алюмінію (рис. 12, б, в).

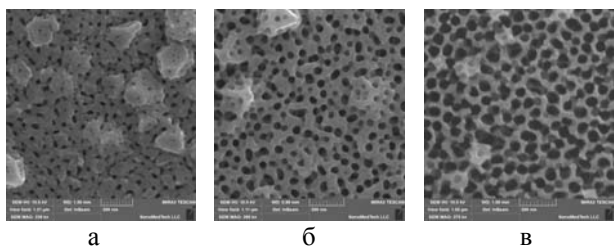


РИС. 12. СЕМ знімки поверхні ПАОА, утвореного двостадійним анодуванням плівки Al товщиною 510 нм при напрузі 30 В та наступним розтравлюванням пор: а – без травлення, б – час травлення 30 хвилин, в – час травлення 60 хвилин

Зазначимо, що знімок, показаний на рис. 11, в, відповідає частині зразка, на якій відсутні великі кристаліти, а знімки, показані на рис. 12 а, б, в, відповідають фрагментам зразка, на яких кристаліти присутні.

З цього рисунку видно, що проведення двостадійного анодування на плівках алюмінію товщиною 510 нм не призвело до утворення регулярної стільникової структури, яку можна зформувати двостадійним анодуванням масивного алюмінію при тривалому анодному окисленні [3]. Відсутність упорядкованої структури в ПАОА з плівок алюмінію товщиною близько 500 нм, очевидно, пов'язана як з малим часом анодного окислення на 1-й та 2-й стадіях (150–200 секунд), за який не встигає зформуватися упорядкована структура ПАОА, так і з зерниною структурою плівок алюмінію. Оскільки розмір упорядкованих областей обмежуються розміром зерен плівки алюмінію, проведення двостадійного анодування на плівках

алюмінію не призводить до утворення регулярної стільникової структури, хоча значно зменшує число та розмір виступів та збільшує площу однорідності ПАОА.

Висновки. Таким чином, результати досліджень методами СЕМ і АСМ плівок алюмінію, осаджених магнетроном постійного струму при однаковій швидкості осадження, показують збільшення розмірів і числа великих кристалітів у міру збільшення товщини плівки. Порівняння плівок однакової товщини, осаджених з різними швидкостями, показує, що плівки, напилені з більшою швидкістю, мають і більшу кількість виступаючих кристалітів. Збільшення швидкості осадження, як і товщини плівки алюмінію, призводить до збільшення відносного обсягу металу, "використаного" виступаючими над поверхнею кристалітами в осаджених плівках алюмінію. При анодному окисленні при напрузі 30 В та 40 В у 0,3 М водному розчині щавлевої кислоти плівок алюмінію завтовшки 200 – 600 нм, осаджених на скляні підкладки, спостерігається формування шару пористого анодного оксиду алюмінію з невпорядкованою мережею пор. Виявлено утворення двох типів пор з різними розмірами. Перший тип пор утворюється на міжзернинних границях плівок алюмінію, пори спрямовані перпендикулярно поверхні алюмінію. Ці пори мають великий розкид розмірів і відстаней між ними. Найбільші пори утворюються в «потрійних» точках, де сходяться вершини кристалітів металу. Другий тип пор формується безпосередньо на зернах алюмінію. На великих кристалітах, які виступають над «основою» плівки алюмінію, зростання пор спрямоване перпендикулярно граням зерен. Величина пор цього типу менше, ніж тих, які формуються на міжзернинних границях, розкид розмірів на кожній грані незначний. Чітко простежується тенденція до їх упорядкування, проте невеликий розмір зерен алюмінію (100 – 400 нм) на виготовлених плівках не дозволяє оцінити ступінь впорядкованості. Напрямок рядів пор, відстань між ними і ступінь впорядкованості пор на монокристалічних зернах, ймовірно, пов'язані з кристалографією зерен. Проведення двостадійного анодування не призводить до утворення регулярної стільникової структури, хоча значно зменшує число та розмір виступів та збільшує площу однорідності ПАОА. У зв'язку з вищесказаним, на наш погляд, для отримання високо упорядкованих ПАОА з

плівок алюмінію необхідна технологія із застосуванням штампів з упорядкованою наноструктурою. Показано, що на виготовлених нами плівках алюмінію при проведенні анодного окислення при напрузі формовки ПАОА 20–60 В та застосовуючи розширення пор хімічним травленням можна виготовлювати сенсорні пористі покриття з розміром елементарних комірок 30 – 110 нм та розміром пор 10 – 90 нм.

Наноструктуровані плівки ПАОА, отримані за розробленою нами контрольованою технологією [10] є придатними для застосувань в тих оптичних сенсорах та біосенсорах, робота яких базується на фіксації зміни показника заломлення покривного та/або пористого шару сенсора при приєднанні молекул аналіту (сенсори на поверхневому плазмонному резонансі, хвилеводні та інтерферометричні сенсори).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications. Edited by D. Losic and A. Santos. Springer. 2015. 362 p.
2. Santos A., Kumeria T., Losic D. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *Trends Anal. Chem.* Vol. 44. 2013. P. 25–38.
3. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*. 1995. N 268. P. 1466–1468.
4. Lei Y., Cai W., Wilde G. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks. *Progress in Materials Science*. 2007. N 52. P. 465–539.
5. Yamaguchi A., Hotta K., Teramae N. Optical waveguide sensor based on a porous anodic alumina/aluminum multilayer film. *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81, N 1. P. 105–111.
6. Voitovich I.D., Lebyedeva T.S., Rachkov O.E., Gorbatiuk O.B., Shpylovyi P.B. Anodic Alumina-Based Nanoporous Coatings for Sensory Applications. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies*. Springer. 2015. P. 423–431.
7. Jung M., Kim T.-R., Ji M.-G., Lee S., Woo D., Choi Y.-W. Two-dimensional silver nanodot array fabricated using nanoporous alumina for a chemical sensor platform of localized surface plasmon resonance. *Proc. of SPIE*. Vol. 9759. P. 975905–2.
8. Das G., Patra N., Gopalakrishnan A. et al. Fabrication of large-area ordered and reproducible nanostructures for SERS biosensor application. *Analyst*. 2012. N 137. P. 1785–1792.
9. Lita A.E., Sanchez J.E. Characterization of surface structure in sputtered Al films: Correlation to microstructure evolution, *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 85, N 2. P. 876–882.
10. Lebyedeva T., Kryvyi S., Lytvyn P., Skoryk M., Shpylovyi P. Formation of nanoporous anodic alumina by anodization of aluminum films on glass substrates. *Nanosc. Res. Lett.* 2016. Vol. 11, N 203. P. 1–11.
11. Лебедева Т.С., Шпильовий П.Б. Контрольована технологія поруватих наноструктур на основі оксиду алюмінію. *Комп'ютерні засоби, мережі та системи*. 2017. N 16. С. 56–65.

REFERENCES

1. Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications. Edited by D. Losic and A. Santos. Springer. 2015. 362 p.
2. Santos A., Kumeria T., Losic D. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *Trends Anal. Chem.* Vol. 44. 2013. P. 25–38.
3. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, N 268. 1995. P. 1466–1468.
4. Lei Y., Cai W., Wilde G. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks. *Progress in Materials Science*. N 52. 2007. P. 465–539.
5. Yamaguchi A., Hotta K., Teramae N. Optical waveguide sensor based on a porous anodic alumina/aluminum multilayer film. *Anal. Chem.* Vol. 81. N 1. 2009. P. 105–111.
6. Voitovich I.D., Lebyedeva T.S., Rachkov O.E., Gorbatiuk O.B., Shpylovyi P.B. Anodic Alumina-Based Nanoporous Coatings for Sensory Applications. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies*. Edited by: Fesenko O., Yatsenko L. Springer. 2015. P. 423–431.
7. Jung M., Kim T.-R., Ji M.-G., Lee S., Woo D., Choi Y.-W. Two-dimensional silver nanodot array fabricated using nanoporous alumina for a chemical sensor platform of localized surface plasmon resonance. *Proc. of SPIE*. Vol. 9759. P. 975905–2.
8. Das G., Patra N., Gopalakrishnan A. et al. Fabrication of large-area ordered and reproducible nanostructures for SERS biosensor application. *Analyst*. N 137. 2012. P. 1785–1792.
9. Lita A.E., Sanchez J.E. Characterization of surface structure in sputtered Al films: Correlation to microstructure evolution, *J. Appl. Phys.*, Vol. 85. N 2. 1999. P. 876–882.
10. Lebyedeva T., Kryvyi S., Lytvyn P., Skoryk M., Shpylovyi P. Formation of nanoporous anodic alumina by anodization of aluminum films on glass substrates. *Nanosc. Res. Lett.* Vol. 11. N 203. 2016. P. 1–11.
11. Lebedeva T.S., Shpylovyi P.B. Controlovana tehnologiya poruvatych nanostructure na osnovi oksydu aluminiyu. *Comp'uterni zasoby, merezhi ta systemy*. 2017. N 16. P. 56–65.

Одержано 02.10.2019