

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики полупроводников

**Пористый анодный оксид алюминия:
получение материала, оптические свойства**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 412 группы

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Шатурного Владислава Романовича

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Ушаков Н.М.
фамилия, инициалы

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Михайлов А.И.
фамилия, инициалы

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Михайлов А.И.
фамилия, инициалы

Саратов 2017

Введение. В настоящее время особый интерес вызывают методы создания и исследования наноструктурированных материалов. Одним из таких материалов является пористый анодный оксид алюминия, обладающий наноразмерной ячеисто-пористой структурой, высокой степенью упорядоченности вертикально расположенных пор, малым разбросом пор по диаметру [1], высокой механической прочностью, а также уникальными диэлектрическими и оптическими свойствами [2].

Такие параметры, как диаметр, длина и расстояние между соседними порами, можно варьировать в процессе синтеза, что позволяет использовать пленки пористого оксида алюминия в качестве неорганических мембран, матриц для осаждения частиц [3], двумерных фотонных кристаллов [4] и применять в газовых сенсорах [5].

Еще одна положительная особенность пористого анодного оксида алюминия заключается в том, что для формирования данной структуры применяется метод электрохимического анодирования, что делает создание пористых структур на основе алюминия технологически и экономически доступным [6].

Также активно исследуется возможность использования структур пористого оксида алюминия в качестве прозрачного проводящего оксида [7]. На данный момент исследования в этом направлении являются актуальной задачей, так как существующие проводящие оксиды, такие как индий-олово, хоть и обладают высокой оптической прозрачностью, однако имеют низкую термостойкость. Использование пористого оксида алюминия позволяет не только устранить недостатки известных проводящих оксидов, обладая при этом теми же положительными свойствами, но также исключает использование редких металлов подобных индию, что в некоторой степени ведет к уменьшению стоимости подобных структур.

Целью данной работы являлось исследование процессов формирования пористой упорядоченной структуры анодного оксида алюминия, создаваемого методом электрохимического анодирования алюминия, рассмотрение влияния параметров анодирования на спектральные характеристики и геометрические параметры полученных структур, а также рассмотрены различные оптические свойства пористого анодного оксида алюминия.

В **разделе 1** проведен аналитический обзор по теме дипломной работы. Основное внимание уделено гипотезам порообразования анодного оксида алюминия. Рассмотрены особенности формирования пор в различных электролитах. Представлена современная гипотеза процесса порообразования. Указаны параметры анодирования, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия.

В **разделе 2** проведен аналитический обзор по оптическим свойствам структур на основе анодного оксида алюминия. Указаны основные оптические свойства данных структур, такие как проявление фотонно-кристаллических свойств и двулучепреломление. Определено, что, так как пористость и показатели преломления являются функцией напряжения (или тока) процесса анодирования, то варьируя этот параметр возможно создание структур со слоями различной пористости и с различными показателями преломления.

В **разделе 3** описывалась методика изготовления мембран на основе пористого анодного оксида алюминия.

Указано, что в качестве исходного материала для синтеза пленок пористого оксида алюминия использовалась высокочистая алюминиевая фольга 99,99%, а также алюминий технической чистоты 98,5%. Непосредственно перед процессом анодирования была проведена

электрохимическая полировка образцов в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при напряжении 20-35 В.

Указано, что анодирование проводилось в двухэлектродной ячейке, показанной на рисунке 1. Здесь образец является анодом, а в качестве катода использовался алюминий технической чистоты. Используемый в данном исследовании электролит – щавелевая кислота 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

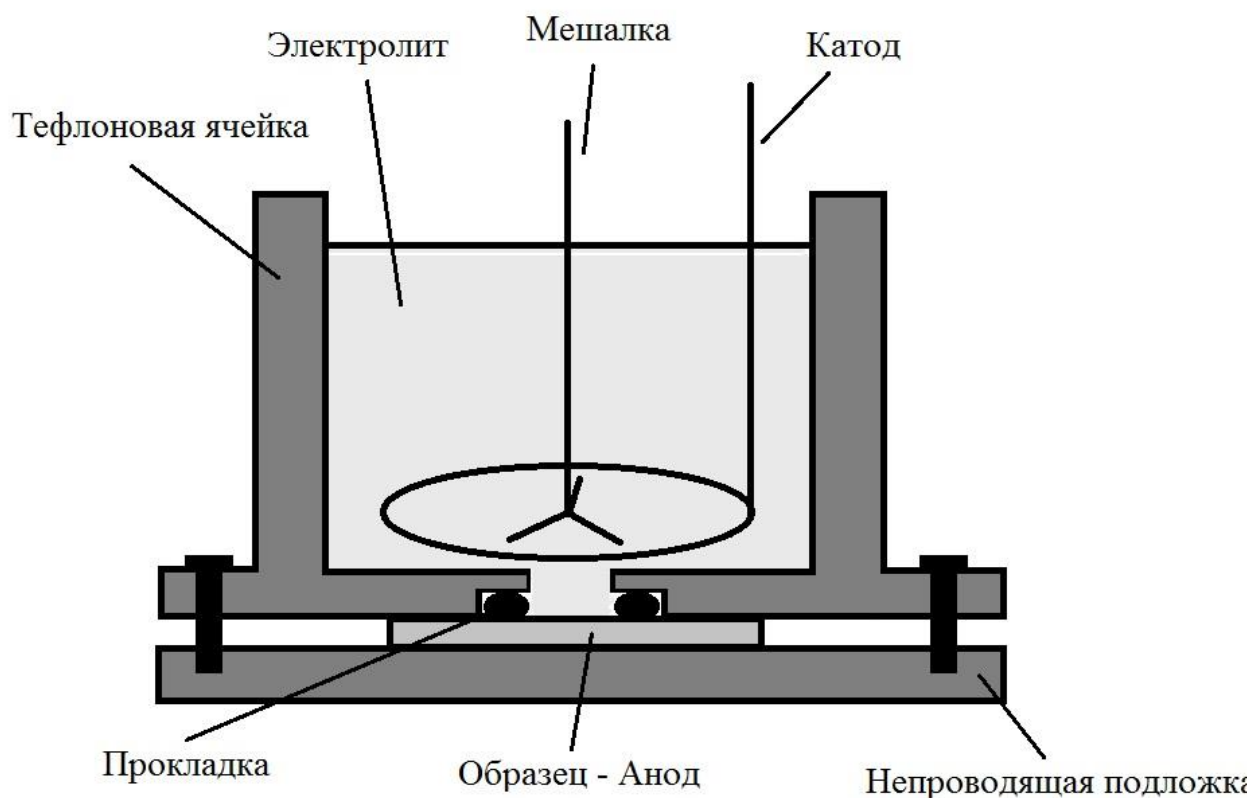


Рисунок 1 – Двухэлектродная электрохимическая ячейка для анодирования

Отмечено, что в ходе процесса анодирования измерялся ток, а в качестве амперметра использовался программируемый контроллер Arduino, который позволяет снимать значения тока с частотой 5 Гц и записывать значения в память компьютера. Схема измерительной установки представлена на рисунке 2.

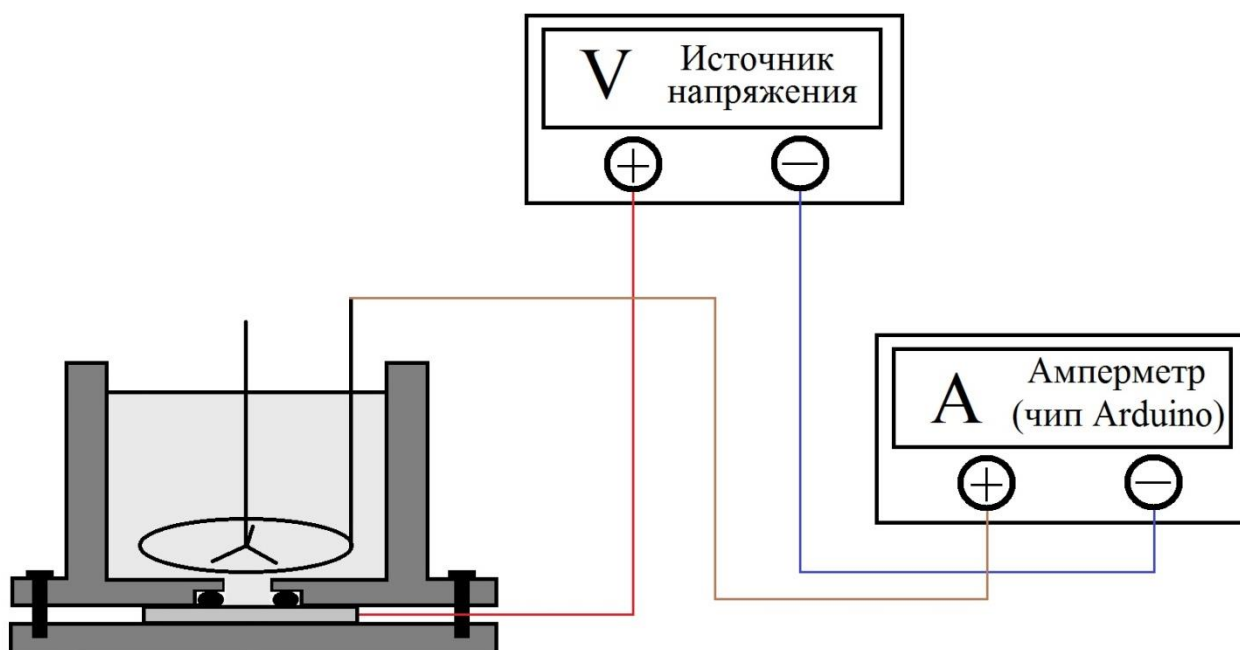
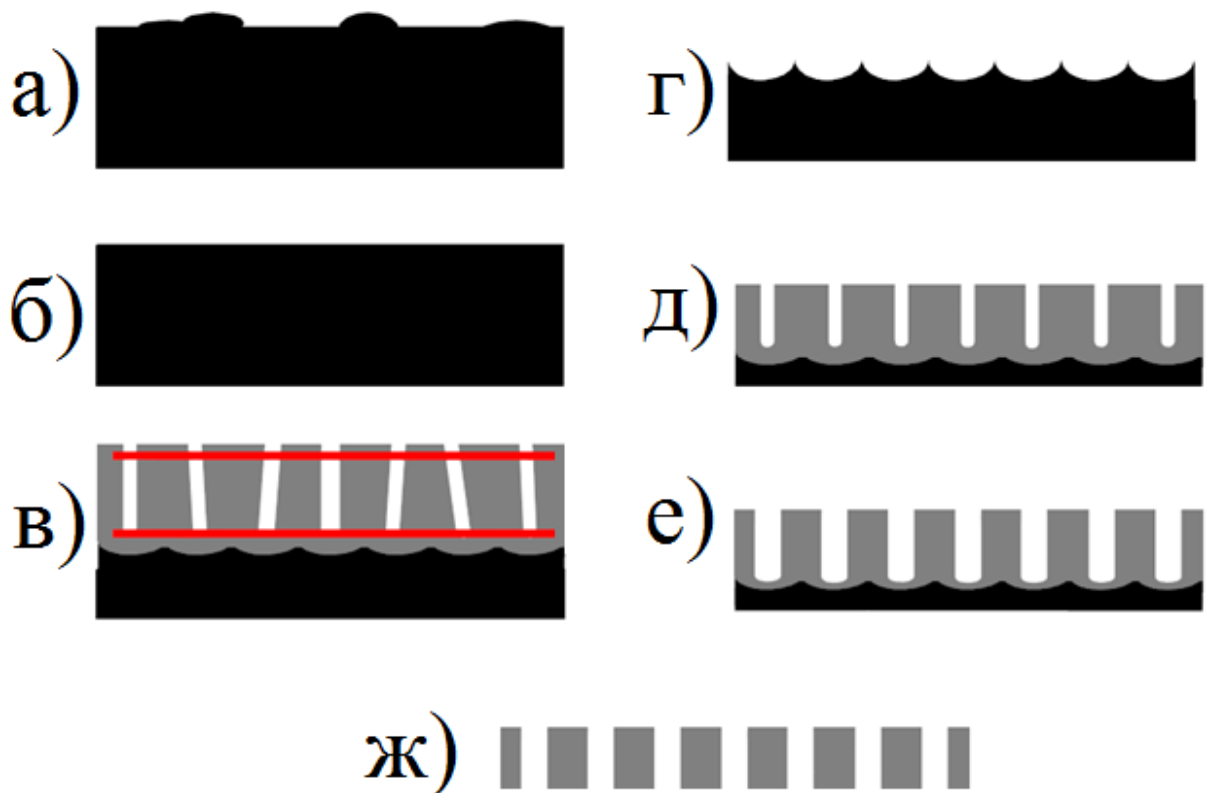


Рисунок 2 – Схема измерительной установки при процессе анодирования

Следующий этап – удаление данного слоя. Стравливание производится в растворе $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ при концентрациях 20г/л и 35 мл/л соответственно. Следующий этап – второе анодирование. Параметры эксперимента такие же, как в случае первого анодирования, однако время процесса составляло в нашем случае 6 часов.

Заключительный этап – селективное удаление металлической подложки путем травления в 0,5 М растворе CuCl_2 и 5% HCl в течение 5-15 минут. Было отмечено, что в результате получается оптически прозрачный слой пористого анодного оксида алюминия с упорядоченными параллельными относительно друг друга порами.

Схематично этапы формирования пор представлены на рисунке 3.



а) исходный алюминий; б) алюминий после электрохимической полировки; в) образец после первого анодирования; г) образец после удаления жертвенного слоя; д) образец после второго анодирования; е) образец после этапа дополнительного расширения пор; ж) образец после удаления металлической подложки

Рисунок 3 – Схематичное представление этапов формирования пор [21]

В разделе 4 проводилось описание полученных результатов и их анализ. Было установлено, что у образца из алюминия технической чистоты поверхность более загрязнена, чем у высокочистого образца, а также многие поры содержат внутри себя инородные примеси, чего не наблюдается у второго образца. Данное обстоятельство сильно ухудшает оптические и физические свойства образца, что видно хотя бы из визуального сравнения на рисунке 19: левый образец темнее, в то время как

правый образец почти полностью прозрачен. Это ограничивает возможности применения структур пористого оксида, полученного на основе алюминия технической чистоты.

Были представлены различные параметры полученных структур: Для образца 30 В диаметр пор составляет 40 ± 3 нм, расстояние между порами 78 ± 7 нм, плотность упаковки 182 ± 4 мкм⁻¹; для образца 40 В диаметр пор 53 ± 3 нм, расстояние между порами 97 ± 5 нм, плотность упаковки 109 ± 4 мкм⁻¹; для образца 50 В диаметр пор 85 ± 5 нм, расстояние между порами 124 ± 3 нм, плотность упаковки 73 ± 1 мкм⁻¹.

Также было предложен метод дополнительного расширения пор. Его результаты представлены на рисунке 4.

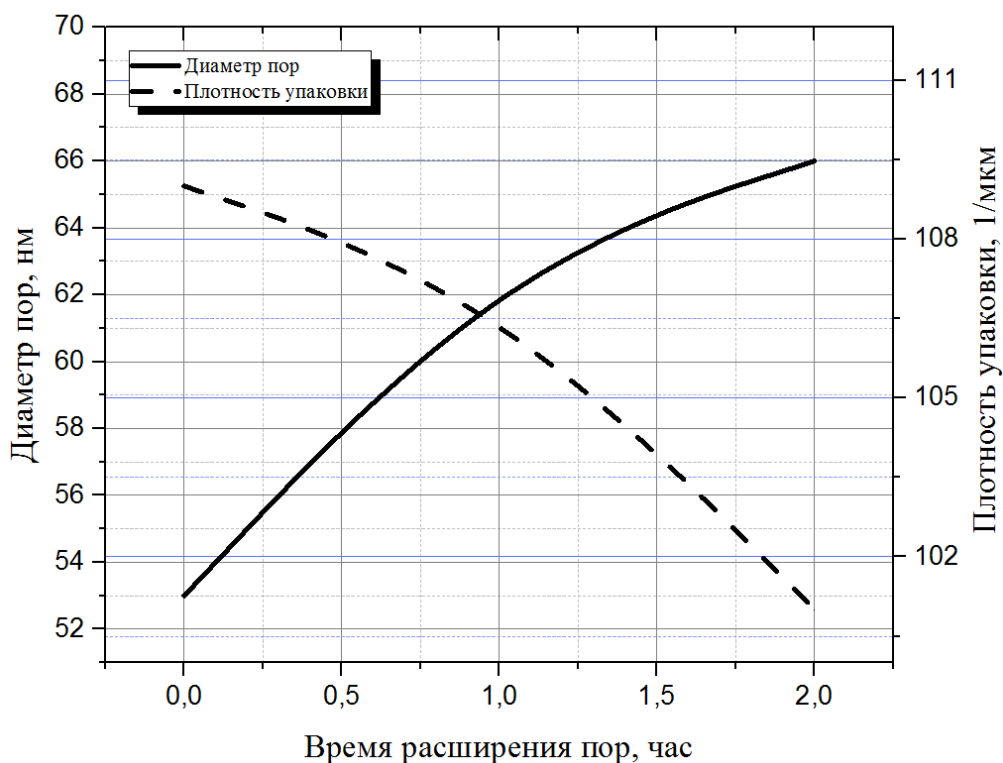


Рисунок 4 – Зависимость диаметра пор и плотности упаковки от времени расширения пор

Параметры образцов после расширения составили: для образца с расширением пор в течение 1 часа – диаметр пор 63 ± 10 нм, расстояние между порами 101 ± 10 нм, плотность упаковки 107 ± 2 мкм⁻¹; для образца с расширением пор в течение 2 часов – диаметр пор 66 ± 6 нм, расстояние между порами 105 ± 5 нм, плотность упаковки 101 ± 2 мкм⁻¹.

Результаты данного эксперимента говорят о том, что дополнительное расширение пор возможно. В нашем случае удалось добиться увеличения диаметра пор на 13 нм, что составляет 25% от начального значения диаметра пор, при незначительном снижении плотности упаковки в 8 мкм⁻¹. Можно считать результаты эксперимента положительными. Можно предположить, что при увеличении времени процесса расширения пор и/или температуры процесса, возможно получение больших значений окончательного диаметра пор, что также может быть исследовано в дальнейшем.

Также были представлены спектральные характеристики полученных структур, такие как коллимированное пропускание, пропускание и отражение и был проведен их анализ. Было установлено, что при дополнительном расширении пор увеличивается пропускание, так как размер пор увеличивается, а плотность упаковки снижается незначительно, что дает увеличение пористости, а, как следствие, улучшение оптического пропускания. Таким образом, помимо фактического увеличения размера пор при практически неизменной плотности упаковки, можно добиться так же улучшения оптических свойств данных структур.

Заключение. В данной работе были изучены особенности процесса формирования упорядоченных пористых структур на основе анодного оксида алюминия и рассмотрены различные оптические свойства данного материала. Была подробно описана методика получения данного материала.

Проведены исследования зависимостей геометрических и оптических параметров образцов, полученных при разном напряжении

электрохимического анодирования. Было выявлено, что геометрические параметры образцов анодного оксида алюминия линейно зависят от напряжения анодирования.

Также были приведены описание и анализ спектральных характеристик полученных структур. Установлено, что пропускание света повышается после 350 нм, а при меньших длинах волн низкое пропускание связано с ультрафиолетовым поглощением света. Было определено, что пропускание структур пористого оксида алюминия не увеличивается линейно с ростом диаметра пор.

Результаты экспериментов, приведенные в данной работе, хорошо сопоставляются с результатами в других работах [1-3], а так же соотносятся с теорией.

В данной работе был также предложен метод дополнительного расширения пор. Как показали эксперименты, данный метод дал положительные результаты, и расширение пор вне процесса анодирования можно использовать не только для фактического увеличения их диаметра, но и для улучшения оптических свойств структур на основе анодного оксида алюминия.

Список использованных источников

1. 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.

2. Самигуллин Р. Ш., Шиманова В. В. Формирование мембран на основе пористого оксида алюминия и основные области их применения // Молодой ученый. 2014. № 7. С. 10–14.

3. 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.

4. Головань, Е. А. Влияние структурных характеристик пористых полупроводников и диэлектриков на их оптические свойства : дис. ... д-р. физ.-мат. наук : 01.04.21 / Головань Леонид Анатольевич ; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Москва, 2008. 251 с. : табл. Библиогр.: с. 226-251.

5. Аверин И. А., Губич И. А. Использование матрицы пористого оксида алюминия в качестве газового сенсора // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». 2012. № 2.

6. Муратова, Е. Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия : дис. ... канд. техн. наук : 05.27.06 / Муратова Екатерина Николаевна ; науч. рук. В. В. Лучинин ; Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина). Санкт-Петербург, 2014. 118 с. : табл. Библиогр.: с. 105-111.

7. Ушаков Н. М., Федоров Ф. С., Васильков М. Ю. О влиянии тонкой пленки золота на оптические спектральные характеристики пористой мембраны анодного оксида алюминия // Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.