

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**
(СГУ)

Кафедра физики полупроводников

**Синтез и оптические свойства диэлектрических наноструктур
на основе пористого анодного оксида алюминия**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 202 группы

направления 11.04.04 «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.
инициалы, фамилия

Консультант

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

подпись, дата

Михайлов А.И.
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

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

подпись, дата

Михайлов А.И.
инициалы, фамилия

Саратов 2019

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Оксид алюминия издавна известен человечеству. В первую очередь, в качестве минерала – корунда, который при наличии в нем примесей может принимать красный или синий цвет. Такие минералы называются рубинами и сапфирами соответственно и повсеместно используются в ювелирной и часовой промышленности, а также в квантовой электронике. Оксид алюминия сам по себе имеет множество полезных свойств, что позволяет использовать его в газоразрядных лампах, в микроэлектронике в качестве подложек интегральных схем и др.

Несмотря на то, что свойства оксида алюминия известны довольно давно, развитие нанoeлектроники привело к тому, что было обнаружено новое, ранее неизвестное свойство данного материала – при электрохимическом анодировании металлического алюминия при определенных условиях формируется самоупорядоченный пористый слой оксида алюминия. Диаметр пор при этом составляет десятки нанометров. С момента открытия данного эффекта, пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) привлекает множество исследователей по всему миру, выходит большое количество статей по данной тематике. И такой интерес к данному материалу возникает благодаря его уникальным свойствам, находящим применение во многих областях физики, химии и медицины.

В настоящее время особый интерес вызывают наноструктурированные материалы, одним из которых и является пористый анодный оксид алюминия. Данный материал имеет наноразмерную гексагонально-плотноупакованную структуру взаимопараллельных высокоупорядоченных вертикально расположенных пор. Данная структура характеризуется малым разбросом пор по диаметру, высокими значениями геометрической анизотропии, высокой механической прочностью, а также обладает уникальными диэлектрическими и оптическими свойствами.

За счет возможности варьирования в процессе синтеза таких параметров пористой структуры, как диаметр, длина и расстояние между соседними порами, пористый анодный оксид алюминия находит применение во многих областях науки и техники. В зависимости от конечного размера пор, матрица оксида алюминия может применяться в качестве неорганических мембран, матриц для осаждения частиц, газовых сенсоров и газоселективных мембран. Также данный материал используется для создания автоэмиссионных катодов, двумерных фотонных кристаллов и датчиков влажности.

Создание нанокompозитов на основе пористого анодного оксида алюминия также является обширной темой для исследования. Используя мембрану ПАОА в качестве матрицы, возможно её заполнение различными материалами для создания композитов с уникальными свойствами, что также является приоритетной задачей.

Стоит отметить, что неоспоримым плюсом пористого оксида алюминия является то, что для его создания применяется электрохимическое анодирование, что позволяет гибко управлять свойствами структуры в ходе синтеза, а также делает его производство экономически и технологически доступным.

Цель и задачи магистерской работы.

Целью данной работы являлось исследование процессов формирования пористой упорядоченной структуры анодного оксида алюминия, детальное описание синтеза данных структур методом электрохимического анодирования и рассмотрение влияния всевозможных факторов, влияющих на параметры мембран ПАОА. Также описано влияние параметров анодирования на геометрические и спектральные характеристики полученных структур. Дополнительно была предложена методика заполнения мембран пористого оксида алюминия нанонитями серебра с целью создания нанокompозита Ag/Al_2O_3 .

Положение, выносимое на защиту. Представлен синтез структур пористого анодного оксида алюминия и нанокompозита с нанонитями серебра

на его основе, а также определены зависимости геометрических параметров и оптические спектральные характеристики полученных образцов.

Структура магистерской работы. Кроме ВВЕДЕНИЯ, ЗАКЛЮЧЕНИЯ и СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ работа включает 5 основных разделов:

1. Физические основы формирования пористой структуры анодного оксида алюминия
2. Оптические свойства мембран на основе пористого оксида алюминия
3. Нанокompозиты на основе пористого оксида алюминия
4. Экспериментальная часть
5. Анализ и представление полученных результатов

В разделе 1 проведен аналитический обзор, раскрывающий физические основы формирования структур пористого анодного оксида алюминия. Помимо различных теорий и моделей образования пористой структуры, в данном разделе также приведено качественное описание процессов, происходящих при формировании пленок пористого оксида алюминия. Также указаны различные факторы и параметры синтеза, влияющие на конечные свойства и особенности мембран на основе пористого анодного оксида алюминия.

В разделе 2 проведен аналитический обзор литературы по оптическим свойствам пленок пористого оксида алюминия. В этом разделе основное внимание уделено проявлению эффекта двулучепреломления и фотонно-кристаллических свойств в данных структурах.

В разделе 3 проведен обзор литературы, посвященной созданию нанокompозитов на основе мембран пористого оксида алюминия. В частности, описано проявление эффекта локализованного поверхностного плазмонного резонанса в структурах пористого оксида алюминия, заполненных серебром. Описаны основные особенности этого эффекта для данных структур, а также указана возможность использования подобных материалов в качестве газовых датчиков и биосенсоров.

Раздел 4 посвящен описанию синтеза мембран оксида алюминия и заполнения данных структур серебром с целью получения нанокompозита Ag/por-Al₂O₃.

Синтез пористого анодного оксида алюминия происходит многостадийно. В качестве исходного материала для синтеза пленок ПАОА использовался высокочистый алюминий 99,99 %. Непосредственно перед процессом анодирования была проведена электрохимическая полировка образцов в растворе H₃PO₄ + C₂H₅OH. После чего следует этап первичного анодирования. Щавелевая кислота H₂C₂O₄ 0,3 М использовалась в качестве электролита. Образец выступал анодом, напряжение анодирования для разных образцов было различным – 30, 40, 50 В. Образцы, предназначенные для заполнения серебром, были синтезированы при 50 В. Время анодирования составляло 22

часа, температура поддерживалась на уровне 3 ± 1 °С. Полученный слой оксида называется жертвенным и впоследствии должен быть удален.

Для удаления жертвенного слоя оксида алюминия применялся раствор $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ при концентрациях 20 г/л и 35 мл/л соответственно. Процесс длился 40 минут при температуре 80 °С.

Следующий этап – второе анодирование. Условия синтеза идентичны условиям при первом анодировании, однако время процесса составило 2 часа. Скорость роста слоя оксида составляет примерно 1,8–2 мкм/час. Результатом второго анодирования является упорядоченная структура с перпендикулярными относительно друг друга порами.

После этапа второго анодирования необходимо удалить металлическую подложку алюминия с целью исследования оптических свойств ПАОА. Селективное удаление металлической подложки производится в растворе 0,5 М CuCl_2 и 5 % HCl в течение 10 минут при комнатной температуре.

Для заполнения матриц пористого анодного оксида алюминия серебром использовались образцы, полученные в ходе синтеза, указанного в предыдущем разделе. Создание нанокompозита $\text{Ag}/\text{ПАОА}$ происходило с помощью метода потенциостатического осаждения. Перед непосредственным осаждением серебра в пористую структуру оксида алюминия было произведено удаление барьерного слоя на дне пор с целью получения сквозных каналов. После этого был нанесен слой золота толщиной 10–15 нм на нижнюю поверхность образца.

Следующий этап – непосредственно заполнение структуры оксида алюминия серебром. Для этого использовался потенциостат в потенциостатическом трехэлектродном режиме. В качестве раствора для осаждения использовался 0,05 М $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2,3$ М KSCN , потенциал осаждения был равен –550 мВ, время осаждения составило 30 минут.

На рисунке 1 представлено схематичное изображение всех этапов синтеза мембран пористого оксида алюминия, а так же заполнение серебром данных структур.

В разделе 5 представлены полученные результаты, а также проведено их описание и анализ. Было показано, как на структуру пористого оксида алюминия влияет отсутствие температурного контроля и использование загрязненного алюминия в качестве исходного материала. Также были получены СЭМ-изображения поверхности различных образцов пленок оксида алюминия. Были выявлены геометрические параметры данных структур. Для образца, полученного при напряжении 30 В диаметр пор составил 35 ± 3 нм, расстояние между центрами пор 78 ± 7 нм, плотность упаковки 195 ± 4 мкм⁻², пористость 19,0 %; для образца, полученного при напряжении 40 В: диаметр пор 43 ± 3 нм, расстояние между центрами пор 102 ± 8 нм, плотность упаковки 119 ± 2 мкм⁻², пористость 17,3 %; для образца, полученного при напряжении 50 В: диаметр пор 62 ± 4 нм, расстояние между центрами пор 127 ± 2 нм, плотность упаковки 75 ± 1 мкм⁻², пористость 22,3 %.

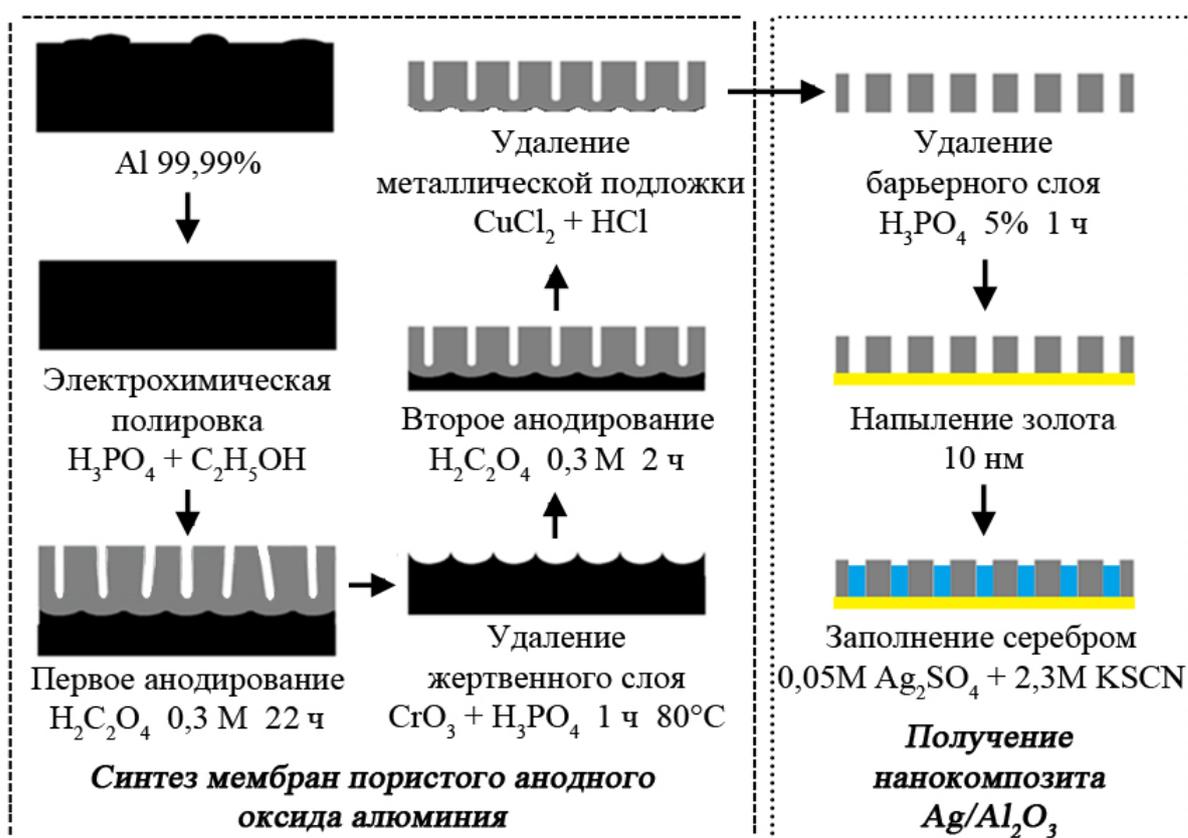


Рисунок 1 – Схематичное представление этапов формирования мембран пористого анодного оксида алюминия и заполнения данной структуры нанонитями серебра.

Помимо исследования геометрических параметров образцов пористого оксида алюминия, были проведены также их спектральные оптические зависимости, представленные на рисунке 2. Было установлено, что низкий уровень пропускания обусловлен поглощением ультрафиолетового излучения в мембранах ПАОА. При этом с увеличением значений напряжения анодирования, при которых образцы были изготовлены, происходит сдвиг края ультрафиолетового поглощения в область более длинных волн.

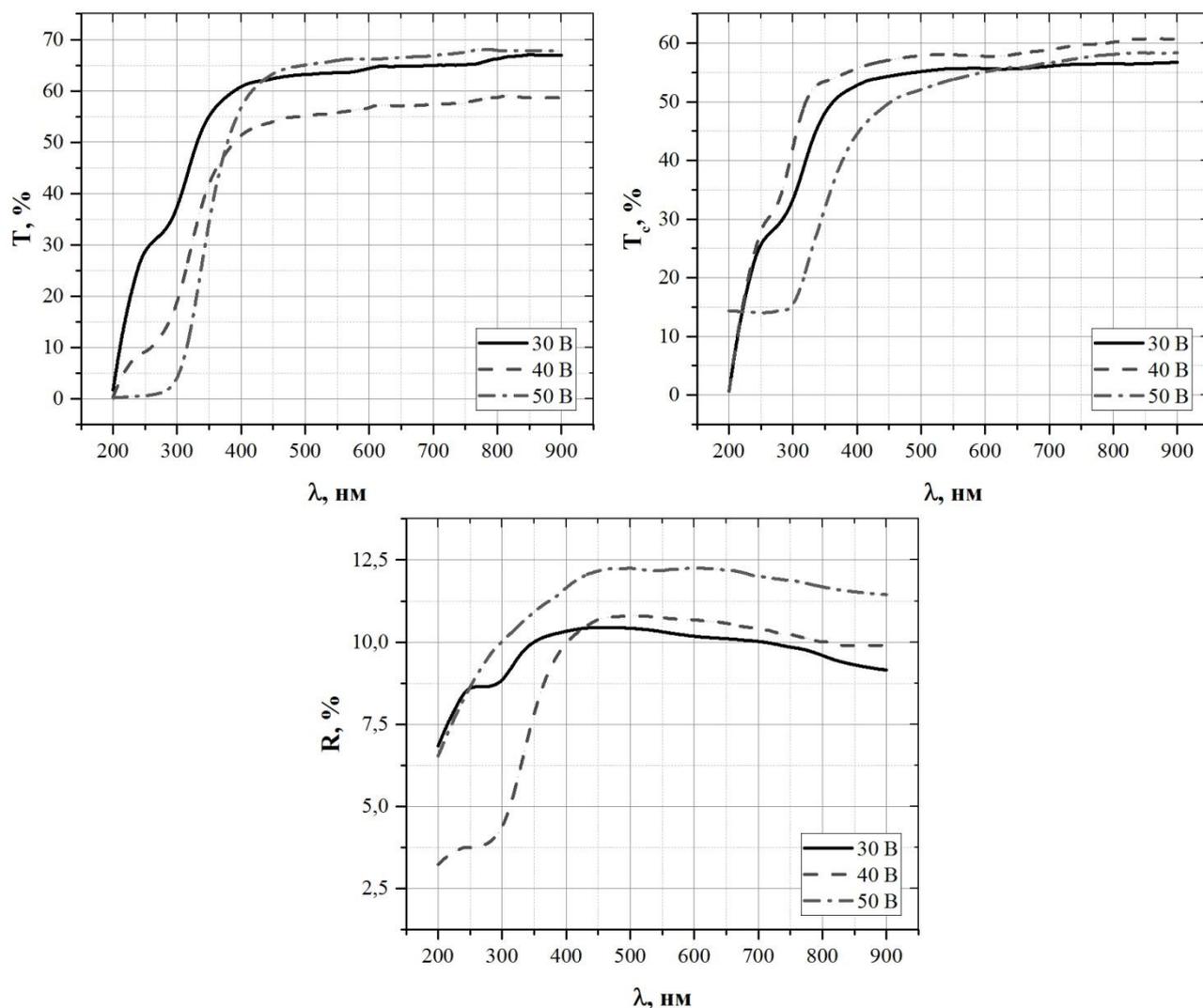


Рисунок 2 – Спектры пропускания, коллимированного пропускания, отражения образцов пористого оксида алюминия, полученных при различном напряжении анодирования.

Также были получены СЭМ-изображения и оптические спектральные характеристики образцов ПАОА, заполненных нитями серебра. Спектры пропускания и отражения одного из таких образцов представлен на рисунке 3.

На спектре видно, что с 350 нм происходит падение пропускания, минимум которого достигается на длине волны 536 нм. При этом на спектре отражения не происходит скачкообразного повышения отражения, что говорит о том, что падение пропускания связано с механизмом поглощения. Поглощение в данном диапазоне прямо указывает на проявление локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Соответственно, в данном случае, при толщине серебряных нитей в 35 нм, резонансная длина волны составляет 536 нм.

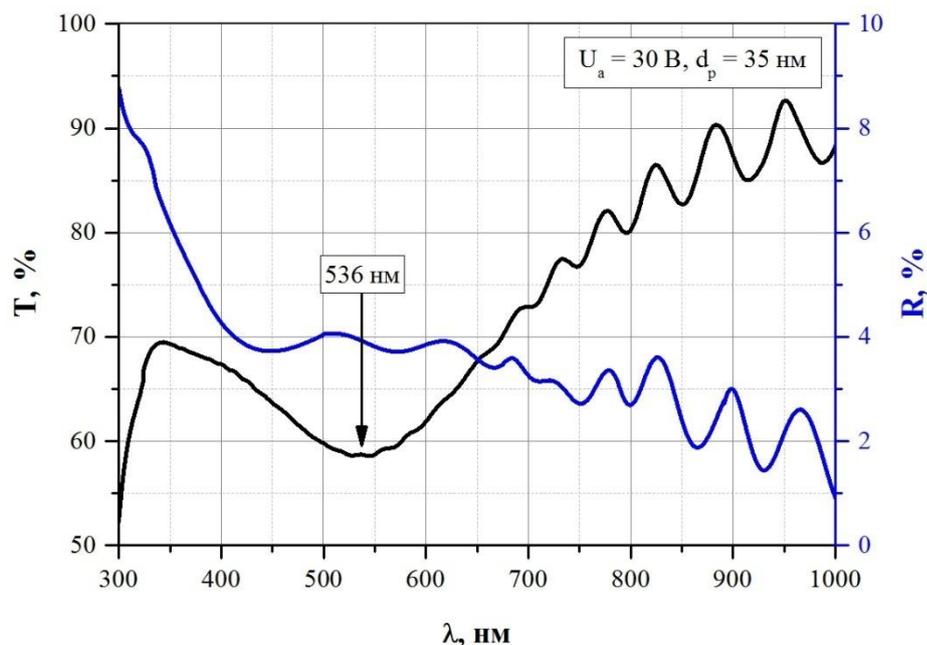


Рисунок 3 – Спектры пропускания и отражения образца Ag/ПАОА, полученного при напряжении 30В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Данная работа была посвящена всестороннему исследованию процессов формирования самоупорядоченной пористой структуры анодного оксида алюминия и нанокompозита Ag/ПАОА на его основе. Помимо теоретического описания эффекта структурирования, было проведено множество экспериментов по отработке методики получения ПАОА, направленные на поиск условий, идеальных для синтезирования данного материала. Описание синтеза подобных мембран приведено достаточно полно.

Произведен анализ геометрических и оптических параметров полученных структур. Было установлено, что напряжение анодирования является одним из главенствующих факторов, определяющих свойства конечной структуры пористого оксида алюминия и выявлено, что большинство геометрических параметров линейно зависят от величины напряжения в ходе процесса анодирования.

Помимо этого, анализ спектров пропускания и отражения данных структур позволил сделать вывод, что до 350 нм происходит практически полное поглощение падающего на ПАОА излучения, а после данной длины волны и вплоть до 1000 нм пропускание имеет значение на уровне 60 % и не изменяется на всем данном диапазоне.

Также большое внимание было уделено синтезу и исследованию нанокompозита с серебром на основе мембран пористого оксида алюминия, использующихся в качестве матрицы для осаждения. Полученные в ходе данной работы спектральные характеристики позволяют заявлять, что в подобном нанокompозите при определенных параметрах структуры возникает явление локализованного поверхностного плазмонного резонанса, который в данной работе проявляется на длине волны 536 нм.

Все это, вкупе с возможностью достаточно тонкого управления параметрами пленок ПАОА, делает и без того вызывающий большой интерес материал еще более перспективным и открывает множество потенциально полезных применений в науке и технике.