

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

Кафедра физики твёрдого тела

Электрофизические свойства нанопористых мембран на основе анодного
оксида алюминия

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ



студента 4 курса 4052 группы
направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»
Института физики
Мордовин Даниил Анатольевич

Научный руководитель:

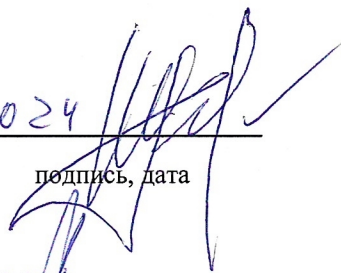
д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

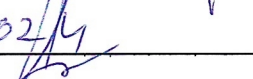
должность, ученая степень, ученое звание

17.06.2024 

подпись, дата

Н.М. Ушаков

инициалы, фамилия

17.06.2024 

подпись, дата

А.В. Скрипаль

инициалы, фамилия

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы.

Актуальность темы.

Создание мембран пористого анодного оксида алюминия является обширной темой для изучения. Используя образцы ПАОА в качестве матрицы, можно магнетронным напылением заполнять различными материалами для создания различных композитов с требуемыми свойствами, что является приоритетной задачей.

Для создания образцов ПАОА применяется электрохимическое анодирование, благодаря которому можно управлять параметрами структуры в ходе эксперимента.

Целью данной работы являлось изучение процесса формирования ПАОА и выявление электрофизических свойств данной структуры

Задачи:

1. Выявление параметров, влияющих на формирование мембран ПАОА.
2. Теоретическое представление электрофизических характеристик мемристора.
3. Получение мембран пористого оксида алюминия с определенными геометрическими параметрами.
4. Физическое представление полученных данных в результате эксперимента.

Исследуемая структура: пористый анодный оксид алюминия, пористый анодный оксид алюминия модифицированного контактом из серебра толщиной 50 нм.

Оборудование и методика измерений

Прецизионного параметрического анализатора AgilentB2901A

Прецизионный измеритель LCR Agilent Technologies 4285A

В разделе 1 проведён аналитический обзор по теме дипломной работы. Рассмотрены особенности формирования пор в различных концентрациях электролитов. Представлена гипотеза процесса порообразования. Изучены параметры анодирования такие как, напряжение, время анодирования, состав электролита, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия.

В разделе 2 подробно описывались фазовые переходы в структуре диэлектриков для дальнейшего использования при обработке результатов.

В разделе 3 проведен аналитический обзор по гистерезисным свойствам структур на основе анодного оксида алюминия. Указаны основные мемристорные свойства пористых структур.

В разделе 4 описывалась методика изготовления мембран на основе пористого анодного оксида алюминия, исследование характеристика мембран методами ВАХ и частотной зависимости.

Синтез пористого анодного оксида алюминия происходит в несколько стадий. Весь синтез является достаточно продолжительным по времени процессом и в нем присутствует множество этапов. Первоначальным материалом для получения пленок пористого анодного оксида алюминия используется алюминий с чистотой 99,99%.

Первым делом, образец подвергается электрохимической полировке. Процесс проводился в растворе $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при диапазоне напряжений от 20 до 35 В.

Анодом будем использоваться сам образец, а в качестве катода будет использоваться алюминиевая фольга с чистотой 98,5%. Процесс полировки при температуре 40°C, продолжительностью 5-7 минут. После полировки

образцы имеют чистую глянцевую поверхность, пригодную для дальнейшего использования.

Следующим этапом является первичного анодирования. Анодирование проводится в двухэлектродной электрохимической ячейке. Геометрические параметры ячейки такие, что электролит поступает к образцу через отверстие на дне ячейки, диаметр которой равен 10 мм. Рабочая область всего образца равна 1 см.

Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,3 М использовалась в качестве электролита. Образец выступал анодом, катодом являлся электрод, выполненный из технического алюминия особым образом, чтобы в центре него могла располагаться мешалка, которая нужна для того, чтобы перемешивать пузыри водорода, образующиеся в ходе процесса окисления. Напряжение анодирования для разных образцов было различным – 30, 40, 50, 60 В. Образцы, предназначенные для оксида цинка, были синтезированы при 60 В. Время анодирования составляло 20 часов, температура поддерживалась на уровне 3 ± 1 °С.

В результате первого анодирования был получен слой оксида алюминия, однако поры в нем существенно неупорядочены и не являются взаимопараллельными. Из-за особенностей процесса роста пор, о которых говорилось в литературном обзоре данной работы, поры растут не равномерно при старте процесса анодирования. Поэтому зачастую используется метод двухстадийного анодирования, как это было сделано и в данной работе. Так как выросший слой оксида необходимо удалить, пленка ПАОА, образующаяся в результате первого анодирования, называется жертвенной.

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. Результатом данного этапа является создание слоя металлического алюминия, не покрытого оксидом. Однако, за счет того, что поры в своем основании имеют полусферическую форму, на

поверхности металлического алюминия остаются выемки от этих пор, имеющих также полусферический вид. Это принципиально, так как в данных местах в ходе процесса второго анодирования начнут зарождаться поры, так как им будет энергетически выгоднее расти именно в этих выемках, которые уже имеют упорядоченную структуру.

Следующий этап – второе анодирование. Условия синтеза идентичны условиям при первом анодировании, однако время процесса здесь играет важную роль, так как она определяет толщину конечной структуры пористого оксида. В нашем случае время анодирования составило 2 часа. Эмпирическим путем было установлено, что скорость роста слоя оксида составляет примерно 1,8-2 мкм/час. Соответственно, при анодировании в течение 2 часов, толщина пористого оксида составляет ~4 мкм. Результатом второго анодирования является упорядоченная структура с перпендикулярными относительно друг друга порами.

Измерение ВАХ производилось четырех зондовым методом при комнатной температуре с использованием прецизионного параметрического анализатора AgilentB2901A. Регистрировалась величина напряжения U при протекании через структуру (Al- пористая мембрана анодного оксида алюминия) постоянного тока величиной $I=50\text{нА}$ в прямом и обратном направлениях. В процессе измерения один токовый и один потенциальный контакты располагались на Al основе, другие токовый и потенциальный контакты - на мембране оксида алюминия с напыленным серебром и без напыления.

Измерение частотной зависимости для ёмкости и проводимости производилось при комнатной температуре с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent Technologies 4285A. Регистрировались такие величины, как ёмкость C и проводимость G при частотном диапазоне от 1 МГц до 28 МГц. В процессе измерения один из контактов располагался на Al основе, другой на мембране оксида алюминия с областью, содержащей слой Ag с толщиной ~50 нм.

В разделе 5 проводилось описание полученных результатов и их анализ. Был проведён профилометрический анализ полученных образцов из которого были получены зависимости толщины пор от времени и напряжения анодирования. Из которых в дальнейшем были получены скорости роста пор. Увеличение скорости роста пор нелинейно связано с повышением напряжения анодирования.

Также были представлены ВАХ для полученных структур, измеренных на установке с 4-х зондовым методом на постоянном токе. По полученным данным было установлено, что данная структура имеет сходство с теоретически представленным мемристором, но отличие всё равно имеются. Отличие проявляет в прямом и обратном ходе по ВАХ структуре. В идеальном мемристоре прямой ход вести ВАХ соответствует низкое сопротивление, в нашем случае наоборот. Такая же ситуация происходит и с обратной ветвью ВАХ.

Образцы ПАОА+Ag так же были измерены на частотную зависимости ёмкости от проводимости. По полученным данным удалось рассчитать реальную и мнимую часть диэлектрической проницаемости и построить по этим данным графики зависимости от частоты.