

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СВОЙСТВА
ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ
АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки магистратуры 2 курса 2291 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Курмашевой Дианы Викторовны

Научный руководитель,

доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

И.В. Синёв

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2025

Введение.

Наноструктуры находят применение в электронных, оптических и микромеханических устройствах. Одним из подходов к изготовлению таких структур является использование материалов, проявляющих склонность к самоорганизации на нанометровом уровне, в качестве основы. Этот подход является многообещающим, особенно для получения наноструктур большой площади с высоким аспектным соотношением, которые трудно сформировать с помощью обычного литографического процесса. Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [1, 2], который получают анодным окислением алюминия в кислом электролите, является самоорганизующейся структурой с массивом нанодоверстий. ПАОА имеет плотно упакованный массив столбчатых шестиугольных ячеек с центральными цилиндрическими отверстиями одинакового размера. Многие типы нанокмозитов (наноточки, нанотрубки, нанонити) изготавливаются при помощи пористого анодного оксида алюминия, используемого в качестве шаблона.

Так же на основе ПАОА могут быть получены мембраны с узким распределением пор по размерам имеющих малую извилистость. Такие мембраны находят применение в различных областях: микрофильтрации, ультрафильтрации, разделении газов и жидкостей.

ПАОА может быть получен как в массивном объекте, например фольге, так, и в тонкой плёнке, сформированной на другом материале.

Целью выпускной квалификационной работы является установление зависимости параметров структуры (диаметр пор, упорядоченность), полученной анодным окислением тонкого слоя алюминия на поверхности кремниевой пластины от технологических параметров её формирования (толщина слоя алюминия, температура осаждения).

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- Выполнение литературного обзора по тематике работы;
- Теоретическое обоснование возможности управления напряжениями в тонком слое алюминия, сформированном на кремнии;

- Модификация поверхности кремниевых подложек для обеспечения возможности выполнения анодного окисления алюминия;

- Формирование на поверхности кремниевых подложек тонких слоёв алюминия, разной толщины, при различных температурах методом магнетронного распыления;

- Электрохимическое анодирование;

- Характеризация полученных образцов.

Дипломная работа занимает 51 страницу, имеет 36 рисунков и 10 таблиц.

Обзор составлен по 25 информационным источникам.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

В 1 главе описывается механизм возникновения пор, а также факторы, влияющие на структуру получаемой пористой поверхности.

Во 2 главе рассматриваются методы формирования тонких плёнок металлов, описываются механические напряжения, возникающие в таких плёнках. Также в этой главе рассматриваются методы диффузионного легирования.

В 3 главе описана методика подготовки образцов для проведения электрохимического анодирования, изложены основные результаты работы.

Научная новизна работы заключается в рассмотрении влияния температуры, при которой формируется слой алюминия, на степень упорядоченности структуры на основе анодированного оксида алюминия.

Основное содержание работы

В качестве подложек для проведения экспериментов по анодному окислению алюминия использовались кремниевые пластины.

В связи с тем, что изначальное удельное сопротивление пластин не позволяло проводить процесс анодного окисления с требуемой плотностью тока, первая часть работы направлена на формирование легированного слоя. Создание легированного слоя включает в себя следующие шаги: очистка подложек; термическое окисление во влажном воздухе для создания барьерного

слоя, препятствующего повышению шероховатости поверхности в результате прямого контакта алюминия с подложкой кремния; напыления алюминия на подложки методом ВЧ магнетронного распыления; легирование подложек методом высокотемпературной диффузии; химическое снятие с поверхности окислов алюминия и кремния.

В ходе работы проведён аналитический расчёт глубины легирования алюминия в кремний. За толщину легированного слоя была принята область, в которой концентрация примеси снижается в 10 раз. В результате был получен график распределения примеси алюминия в кремний (рисунок 1), из которого следует, что толщина легированного слоя составляет 0,8 мкм.

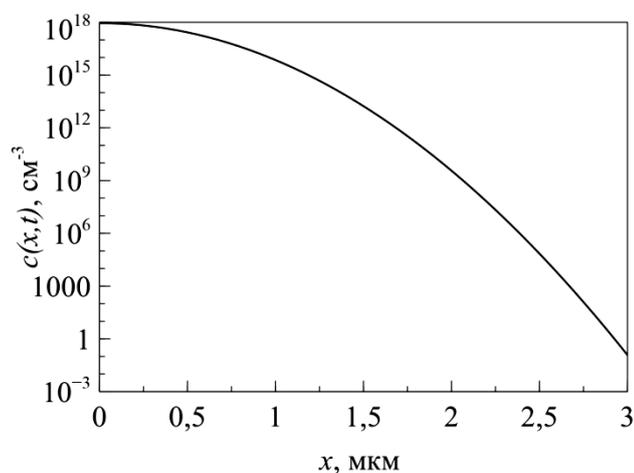


Рисунок 1 – График распределения примеси Al по глубине пластины Si

После легирования было измерено удельное сопротивление поверхности, измерение осуществлялось при помощи 4-зондового метода. В результате легирования подложек удельное сопротивление было снижено на 5 порядков величины.

После снижения удельного сопротивления поверхности на полученные подложки напылялись слои алюминия.

Для первой части образцов специальный контроль температуры в процессе напыления не производился, для второй части поддерживалась пониженная температура, для чего использовался жидкий азот. Испарение азота из сосуда Дьюара осуществлялось путём регулировки нагревателя, находящегося в сосуде. При увеличении температуры нагревателя в сосуде

происходило повышение давления, что заставляло азот поступать в специально сконструированный резервуар (стакан), находящийся в камере магнетронной установки, к которому были прикреплены ранее заготовленные образцы.

В ходе напыления при пониженных температурах подложек выяснено, что при снижении температуры подложки до -150°C , адгезия алюминия к пластине кремния нарушается (рисунок 2).

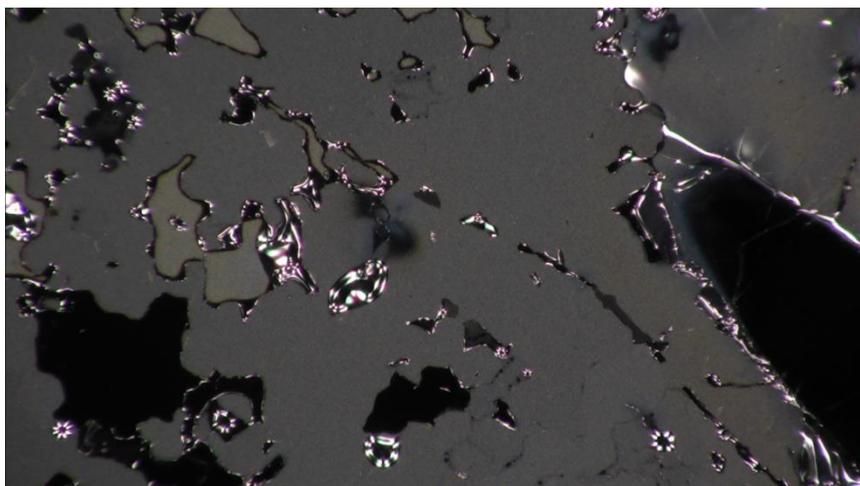


Рисунок 2 – Снимок поверхности образца со слоем алюминия, напылённым при $T = -150^{\circ}\text{C}$

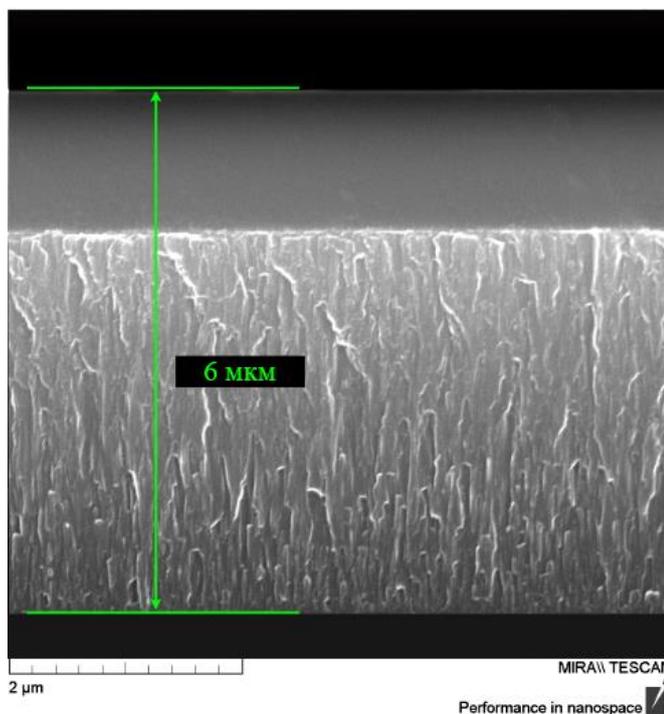


Рисунок 3 – Снимок скола образца. Толщина напылённого слоя алюминия – 6 мкм

После напыления была измерена толщина полученного слоя алюминия.

Измерения производились при помощи микроатора 05ИГПВ и СЭМ (рисунок 3).

В процессе длительного анодного окисления происходит самоупорядочение пор, которое можно объяснить с помощью модели механических напряжений. Объёмное расширение при образовании оксида приводит к возникновению сжимающих напряжений в плоскости плёнки, которые являются движущей силой упорядочивания пор.

Механические напряжения могут быть созданы за счёт разности коэффициентов термического расширения материалов.

Был выполнен расчёт напряжений, возникающих в структуре алюминий на кремнии в результате термического расширения. Расчёт напряжений осуществлялся при помощи формулы Стенли. В результате был получен график распределения напряжений в структуре алюминий на кремнии в зависимости от координаты (рисунок 4). Исходя из графика, учитывая, что предел прочности алюминия составляет порядка 100 МПа, можно сделать вывод, что напряжения, возникающие в слое в процессе напыления будут сохраняться.

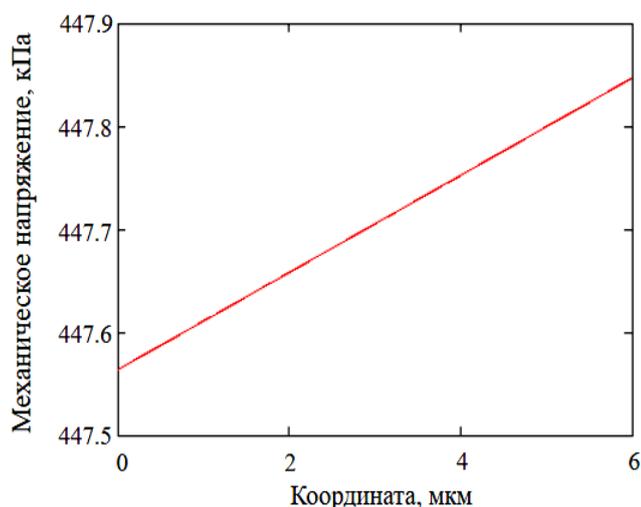


Рисунок 4 – График зависимости напряжений от координаты

Анодное окисление алюминия выполнялось в электрохимической ячейке, включенной в электрическую цепь согласно рисунку 5

В качестве катода (К) использовался графитовый стержень, анодом (А) выступала подложка Si с напылённым слоем Al. Для записи показаний в схему

был включён самописец. Измерение напряжения в ходе электрохимической реакции осуществлялось относительно электрода сравнения (ЭС). Электродом сравнения, в данном случае, является платиновый стержень, погружённый в раствор электролита параллельно катоду.

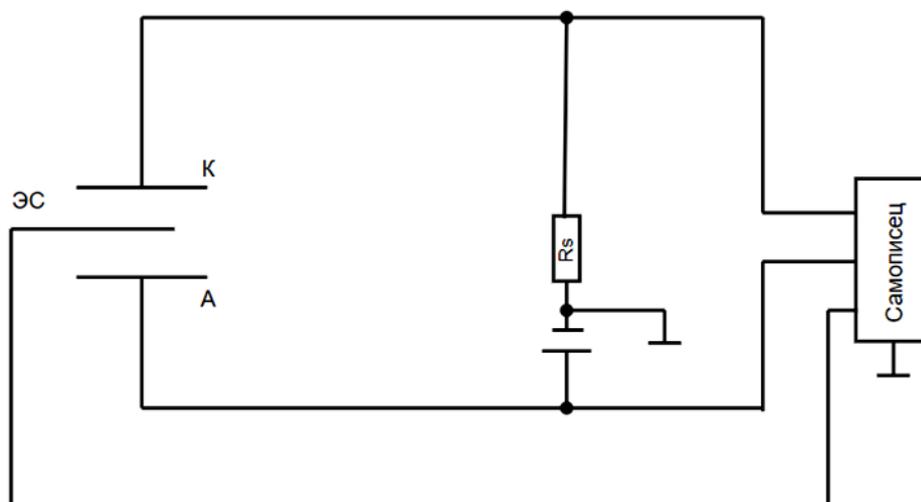


Рисунок 5 – Схематичное изображение установки для проведения электрохимического окисления

Анодное окисление проводилось в водном растворе щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$), с концентрацией 0,3 М. Анодирование выполнялось в потенциостатическом режиме (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры процесса анодного окисления

№ образца	Время напыления, мин	U , В	t , мин
1		6	30
2	20	15	15
3		15	15
4	100	15	30
5		15	15
6	150	15	30

При проведении реакции анодного окисления были получены графики зависимости тока в ячейке от времени анодирования (рисунок 6).

На первом участке происходит рост сплошного барьерного слоя. На втором участке, где величина тока достигает своего минимального значения,

начинается процесс зарождения пор. На 3 участки поры разрастаются. 4 участок соответствует этапу установления равновесия между процессами растворения и образования оксида, ток выходит на постоянное значение.

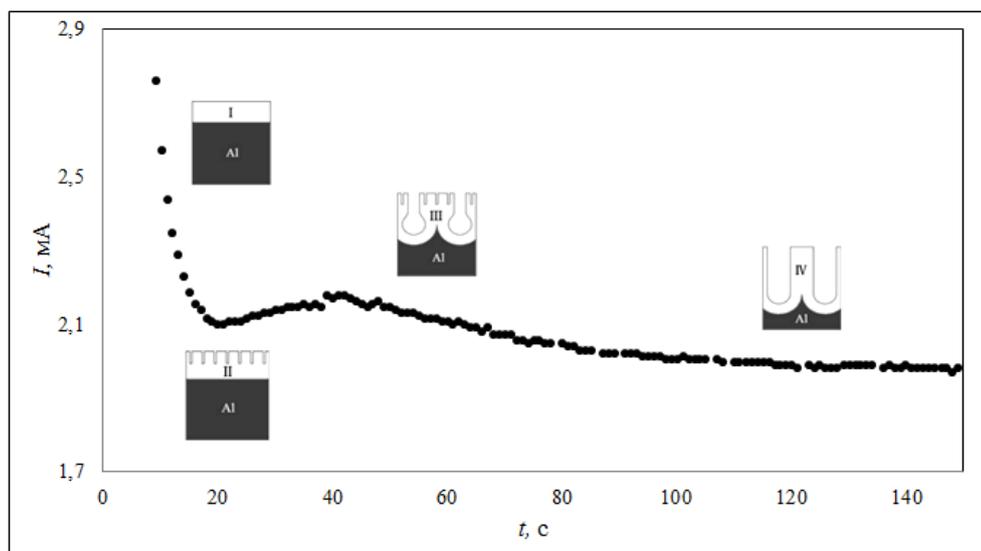


Рисунок 6 – Общий график процесса анодного окисления в потенциостатическом режиме

На рисунках 7 и 8 представлены снимки поверхностей пористых слоёв Al_2O_3 , полученные при помощи СЭМ.

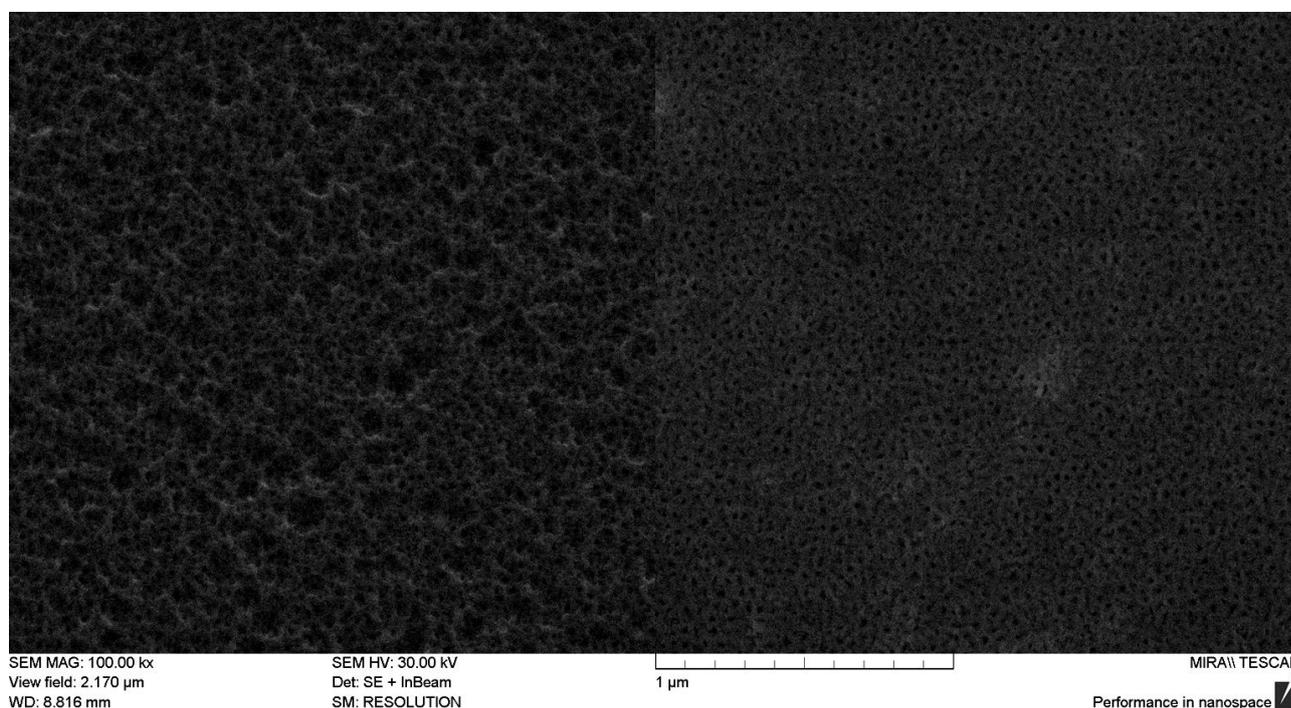


Рисунок 7 – СЭМ изображение пористой поверхности алюминия. Образец № 2

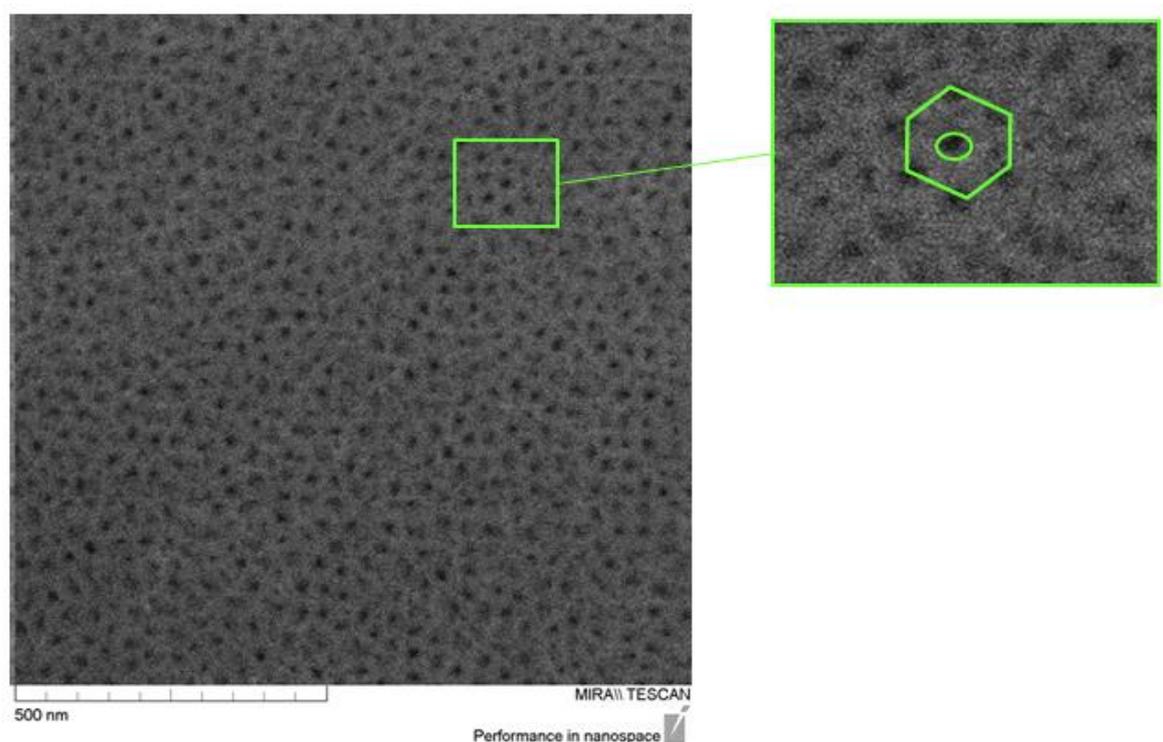


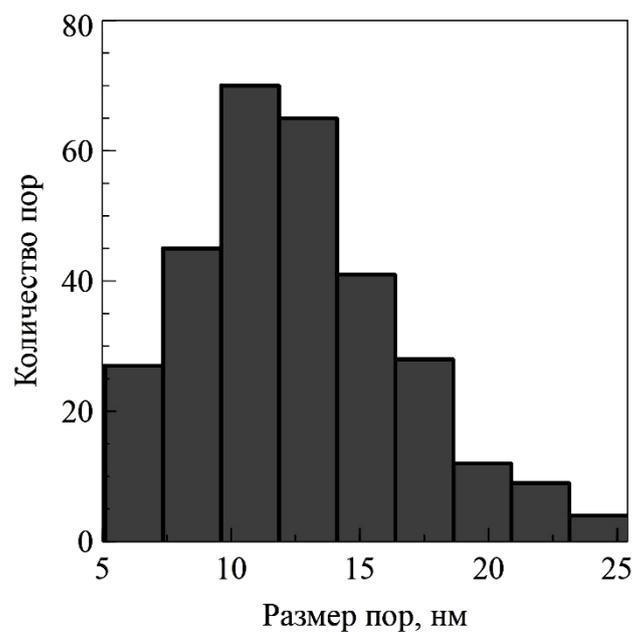
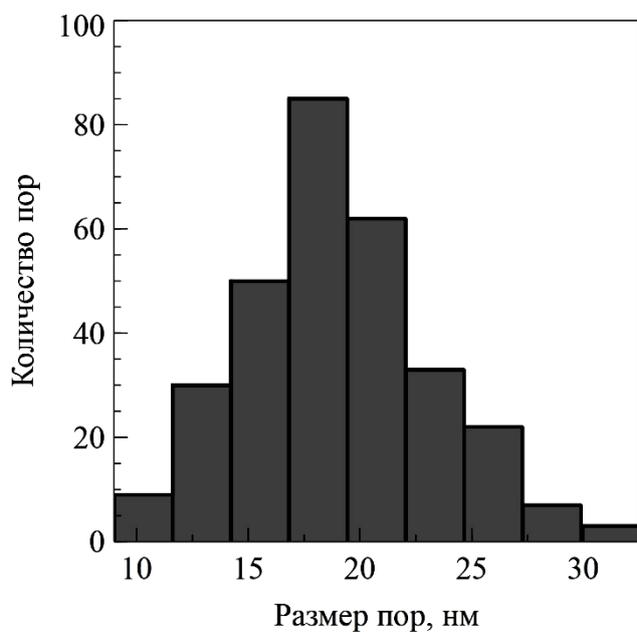
Рисунок 8 –СЭМ изображение пористой поверхности алюминия. Образец № 5

При напылении в пониженных температурах структура пор становится более упорядоченной.

Количественную оценку упорядоченности пор σ_p можно осуществить путем измерения расстояния между выбранными парами соседних пор и расчёта среднеквадратического значения. Упорядоченность σ_p образцов, полученных при напылении без контроля температуры, составляет 11,6 нм, образцов, напылённых при пониженной температуре, составляет 2,3 нм.

Таким образом, можно сделать вывод, что температура подложки в процессе напыления влияет на механические напряжения в формируемом слое алюминия и тем самым влияет на возможность формирования упорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия. Для формирования упорядоченных пористых структур следует напылять алюминий на кремниевые подложки с температурой порядка -30°C .

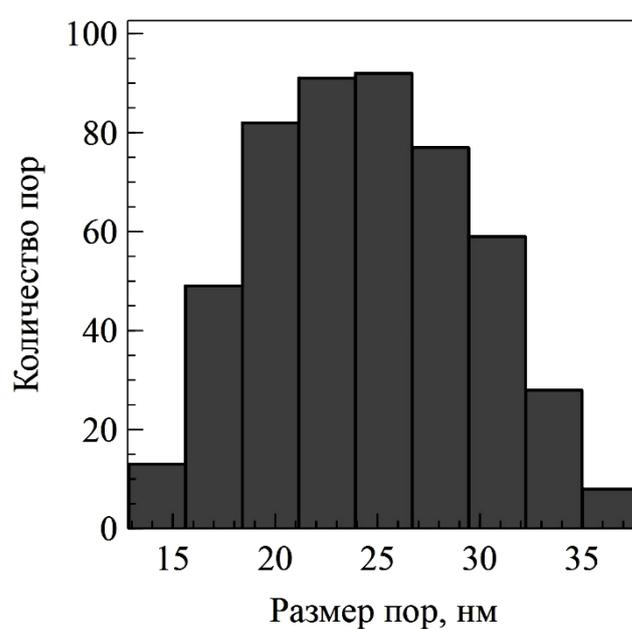
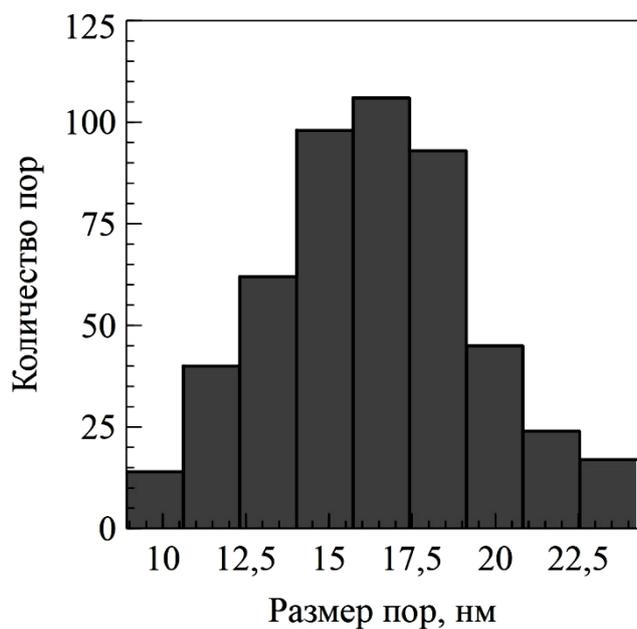
На рисунках 9 и 10 изображены гистограммы распределения пор по размерам для образцов 2, 3, 5 и 6, соответственно.



а)

б)

Рисунок 10 – Гистограмма распределения пор по размерам для а) образца № 2, б) образца № 3



а)

б)

Рисунок 10 – Гистограмма распределения пор по размерам для а) образца № 5, б) образца № 6

Из гистограмм для 2 и 3 образцов видно, что при большей толщине анодируемого слоя, значения величин диаметров получаемых пор смещаются в меньшую сторону.

Средний диаметр пор для образцов 2 и 3 составляет $18,9 \pm 9,4$ и $12,6 \pm 7,2$ нм соответственно. Средний диаметр пор для образцов 5 и 6 равен $16,2 \pm 9,3$ и $24,5 \pm 15,4$.

Заключение.

В ходе выполнения работы была произведена подготовка образцов для проведения анодного окисления, включающая в себя: термическое окисление кремния, диффузионное легирование кремния алюминием и магнетронное напыление тонкого слоя алюминия.

В процессе термического окисления образцов, на их поверхности был сформирован слой SiO_2 , толщина которого составила порядка 150 нм.

Результатом процесса легирования стало снижение удельного поверхностного сопротивления кремния на 5 порядков величины (до 1 Ом · см). Был произведён аналитический расчёт профиля распределения примеси алюминия в кремнии, который показал, что толщина легированного слоя составляет 0,8 мкм.

При помощи ВЧ магнетронного распыления были получены плёнки алюминия, толщина плёнок, измеренная при помощи микрометра 05ИГПВ и СЭМ исследования скола, составила 6 мкм.

В результате проведения процесса анодного окисления были получены пористые структуры оксида алюминия. Из СЭМ-изображений образцов, полученных при комнатной температуре установлено, что толщина анодируемого слоя оказывает влияния на: морфологию поверхности, её шероховатость и диаметр получаемых пор.

Установлено, что температура подложки в процессе напыления влияет на механические напряжения в формируемом слое алюминия и тем самым влияет на возможность формирования упорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия. Для формирования упорядоченных пористых структур следует напылять алюминий на кремниевые подложки с температурой порядка -30°C .

Список использованных источников

1 Ушаков, Н. М. Влияние тонкой пленки золота на оптические спектральные характеристики пористой мембраны анодного оксида алюминия / Н. М. Ушаков, М. Ю. Васильков, Ф. С. Фёдоров // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43, № 14. – С. 26-33.

2 Ушаков, Н. М. Синтез и изучение композиционного материала на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного нанонитями серебра / Н. М. Ушаков, [и др.] // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2021. – Т 13, № 1. – С. 39-44.