

На правах рукописи

Кречетов Илья Сергеевич

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
НА РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРАВЛЕННОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ
ФОЛЬГИ И ИЗМЕРЕНИЕ ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

01.04.07

«Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2011

Работа выполнена кафедре физической химии ФГОУ ВПО «Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
А.А. Мятнев (МИСиС)

Официальные оппоненты: 1. Доктор технических наук, профессор
В.В. Слепцов (МАТИ)
2. Кандидат физико-математических наук
Е.Н. Хандогина (ЦКБ РМ)

Ведущая организация: ФГУП "Научно-исследовательский институт вакуумной
техники им. С.А. Векшинского"

Защита состоится 9 июня 2011 г. в 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета
Д 212.132.08 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4,
ауд. Б-1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан ” ” мая 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор



С.И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние годы в мире наблюдается резкая активизация научной деятельности в области исследования материалов и разработки новых технологий изготовления конденсаторов с целью найти способы повышения их ёмкости и уменьшения габаритов. А именно, повысился интерес к конденсаторам как к приборам, которые, возможно, в будущем смогут заменить аккумуляторы в различных областях техники. Преимуществами конденсаторов перед другими накопителями энергии являются их долговечность (они выдерживают на несколько порядков больше циклов зарядки-разрядки чем аккумуляторы), значительно более высокие зарядные и разрядные токи (что, например, приводит к более высокой скорости зарядки), отсутствие агрессивных химических соединений (как, например, в кислотных аккумуляторах), более широкий интервал рабочих температур, неприхотливость в эксплуатации и т.д. Всё это делает конденсаторы перспективным средством аккумуляции электрической энергии для самого разнообразного технического применения.

В настоящее время широко распространены электролитические конденсаторы, имеющие высокую ёмкость при сравнительно небольших габаритах. Повышения ёмкости электролитических конденсаторов добиваются в первую очередь путём повышения эффективной физической поверхности обкладок. При этом диэлектриком служит оксид материала используемой обкладки (алюминия, тантала, ниобия, титана) [1-3]. Наиболее распространены электролитические конденсаторы с алюминиевыми обкладками, ёмкость которых повышают путём электрохимического травления алюминиевой фольги, используемой в качестве обкладок, которое позволяет одновременно получать в качестве диэлектрика на поверхности фольги оксид алюминия [1, 2]. Повышения рабочего напряжения при этом добиваются путём увеличения толщины выращиваемой электрохимически на поверхности фольги плёнки оксида. Лучшие на сегодняшний день значения ёмкости и электропрочности, достигнутые таким методом, составляют до 340 мкФ/см^2 при напряжении до 8 В; показатели промышленно изготавливаемых фольг в России составляют от $54\text{-}104 \text{ мкФ/см}^2$ при электропрочности 10 В до $1,65\text{-}3,20 \text{ мкФ/см}^2$ при 150 В для низковольтных фольг и от $0,55\text{-}1,74 \text{ мкФ/см}^2$ при 200 В до $0,15\text{-}0,52 \text{ мкФ/см}^2$ при 600 В для высоковольтных [3]. Аналогичные показатели для фольг зарубежных производителей составляют от $27,1\text{-}250 \text{ мкФ/см}^2$ при 8 В до $1,17\text{-}5,15 \text{ мкФ/см}^2$ при 143 В для низковольтных фольг и от $0,67\text{-}2,15 \text{ мкФ/см}^2$ при 208 В до $0,39\text{-}0,44 \text{ мкФ/см}^2$ при 693 В для высоковольтных [4]. Этот традиционный метод близок к физическому пределу дальнейшего улучшения, поскольку более глубокое травление приводит к потере прочности анодной фольги, а увеличение толщины диэлектрической плёнки оксида алюминия приводит к увеличению габаритов получаемого конденсатора. Выход из создавшегося положения может быть найден, в частности, путём нанесения на поверхность фольги наноплёнки оксида какого-либо другого металла, с более высокой диэлектрической проницаемостью. Так как ёмкость конденсатора прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости используемого диэлектрика, то при той же толщине плёнки, ёмкость при использовании такого ок-

сида должна быть пропорционально выше.

Кроме того, отдельную непростую научную задачу представляет собой сама возможность получения равномерных оксидных плёнок на сложных развитых поверхностях с таким сложным рельефом, как поверхность используемой при изготовлении электролитических конденсаторов фольги.

Таким образом, актуальной является задача разработки способа получения диэлектрических оксидных наноплёнок на сложной поверхности травленной алюминиевой фольги с целью получения анодных фольг для электролитических конденсаторов, с оксидным диэлектриком, не являющимся оксидом алюминия, и улучшения электрических характеристик электролитических конденсаторов.

Цель работы

Целью настоящей работы является создание способа получения тонких диэлектрических наноплёнок оксидов различных металлов на поверхности травленной алюминиевой фольги, используемой для изготовления электролитических конденсаторов, и измерение диэлектрических параметров получаемых плёнок, таких как ёмкость фольги с осаждёнными плёнками и электропрочность плёнок.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

- адаптация метода осаждения оксидов металлов пиролизом растворов солей карбоновых кислот как способа получения диэлектрических наноплёнок на поверхности травленной алюминиевой фольги, используемой для изготовления электролитических конденсаторов;
- получение образцов анодной конденсаторной фольги с диэлектрическими пленками оксидов титана, лантана, свинца, кадмия, марганца, циркония и иттрия с различным числом слоёв диэлектрика и различной структурой осаждённого оксида;
- изучение влияния материала диэлектрика на ёмкость конденсаторной фольги и определение электропрочности полученных плёнок оксидов металлов;
- исследование тонкой структуры нанопленок оксида иттрия методом просвечивающей электронной микроскопии;
- оценка толщины осаждённых плёнок и физической поверхности конденсаторной фольги по значениям ёмкости полученных фольг;
- построение модели поверхности фольги и заполненности пор оксидом, а также оценка ёмкости по предложенной модели и сравнение расчёта с экспериментом;
- апробация возможности синтеза диэлектриков со структурой типа перовскит в системах Pb-Ti-O и Pb-Zr-O при температурах, пригодных для осаждения на поверхности традиционной алюминиевой конденсаторной фольги.

Научная новизна работы

Основная научная новизна работы заключается в следующем:

- получены наноплёнки оксидов различных металлов на чрезвычайно сложной развитой поверхности травленной алюминиевой конденсаторной фольги;
- измерены значения ёмкости и электропрочности анодных фольг с диэлектриком из

оксидов различных металлов с различным числом слоёв оксидной плёнки, проанализированы зависимости ёмкости и электропрочности фольг от толщины и числа слоёв оксидного диэлектрика на поверхности фольги;

- средствами просвечивающей электронной микроскопии получены данные о тонкой структуре наноплёнок оксида иттрия, сформированных на поверхности травленной алюминиевой конденсаторной фольги методом пиролиза солей карбоновых кислот;

- предложена модель, описывающая поверхность фольги и заполненность пор оксидом, позволяющая оценить ёмкость фольги по значениям массы осаждённого на поверхность фольги оксида;

- произведена апробация возможности синтеза диэлектриков со структурой типа перовскит в системах Pb-Ti-O и Pb-Zr-O с помощью метода пиролиза солей карбоновых кислот при температурах, не превышающих температуру плавления алюминия.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ получения анодной фольги для электролитических конденсаторов на основе метода пиролиза солей карбоновых кислот [5], позволяющий получать анодную алюминиевую фольгу с диэлектриком из оксидов различных металлов.

2. Получены и исследованы образцы фольг с диэлектриком из оксидов титана, лантана, свинца, кадмия, марганца, циркония и иттрия с различным числом слоёв диэлектрика и различной структурой осаждённого оксида.

3. При этом достигнуты следующие характеристики. На травленной алюминиевой фольге толщиной 50 мкм при осаждении диэлектрика из оксида иттрия из раствора с концентрацией 5 г/кг получены значения ёмкости от 20 мкФ/см² при электропрочности 30 В до 90 мкФ/см² при электропрочности 11 В, что превышает ряд аналогов российского и зарубежного производства. При тех же значениях электропрочности, при толщине фольги до 60 мкм, существующие промышленные образцы имеют меньшую ёмкость; большее значение ёмкости достигается только при использовании производителями фольги толщиной 70-107 мкм [3, 4]. Таким образом, полученные фольги позволяют изготовить конденсатор с меньшими габаритами при тех же параметрах ёмкости и рабочего напряжения, используя при этом традиционную алюминиевую конденсаторную фольгу.

Основные положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся:

- способ получения анодной фольги для электролитического конденсатора за счёт осаждения оксидного диэлектрика на поверхности травленной алюминиевой катодной конденсаторной фольги путём термического разложения растворов солей карбоновых кислот в инертной атмосфере;

- результаты измерения ёмкости и электропрочности образцов плёнок оксидов Ti, La, Pb, Cd, Mn, Zr и Y, полученных на поверхности травленной алюминиевой фольги;

- оценки толщины оксидной плёнки и удельной поверхности фольги, произведённые по результатам измерения ёмкости фольг;

- модель, описывающая поверхность пористой фольги и заполненность пор оксидом,

результаты оценки ёмкости по предложенной модели;

- результаты апробации возможности получения структур типа перовскит в системах Pb-Ti-O и Pb-Zr-O при температурах ниже температуры плавления алюминия.

Апробация работы

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на конференциях: 62-е и 63-е Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции и на III Международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH 2010.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и 4 приложений и изложена на 140 страницах, содержит 78 рисунков, 20 таблиц и список использованных источников из 129 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и задачи диссертационной работы, показаны её научная новизна и практическая значимость.

1 Аналитический обзор литературы

В первой главе, «Аналитический обзор литературы», рассмотрены основные понятия, связанные с изготовлением конденсаторов, особенности технологии изготовления электролитических конденсаторов, существующие традиционные методы увеличения их ёмкости и рабочего напряжения. Эти методы основаны, в основном, на электрохимическом травлении поверхности материала обкладки, приводящем к увеличению удельной величины этой поверхности и появлению плёнки оксида металла на ней, толщина которой определяет рабочее напряжение конденсатора. Металл, используемый в качестве материала обкладки, (алюминий, тантал, ниобий) определяет, какой оксид будет выполнять роль диэлектрика в конденсаторе, и, соответственно, диэлектрические свойства этого оксида оказываются определяющими для параметров конденсатора [1-3]. Предложен метод повышения ёмкости конденсаторов путём получения на поверхности подложки из более доступной и распространённой алюминиевой фольги оксидов различных металлов с большей диэлектрической проницаемостью. Также рассмотрены дополнительные возможности увеличения значения диэлектрической проницаемости используемого в конденсаторе диэлектрика и основные теоретические предпосылки для её увеличения [6]. Проведён анализ основных кристаллических структур в оксидах металлов, и на основе литературных данных о диэлектрических параметрах (диэлектрической проницаемости, ширине запрещённой зоны) [7] выбраны наиболее перспективные, с точки зрения повышения ёмкости конденсаторов, оксиды для исследования возможности получения диэлектрической тонкой плёнки на поверхности катодной конденсаторной фольги: CeO_2 , TiO_2 (рутил), TiO_2 (анатаз), La_2O_3 , PbO , CdO , MnO , ZrO_2 , Y_2O_3 . Рассмотрены также основные физико-

химические свойства оксидов выбранных металлов, включая те оксиды, которые здесь не приведены, но которые могут быть получены в ходе осаждения.

Трудности при реализации идеи получения диэлектриков из оксидов различных металлов на поверхности травленной алюминиевой фольги заключаются в том, что плёнка оксида должна быть сформирована на поверхности, имеющей поры сложной формы, и при этом она должна быть плотной и равномерной. Существующие методы получения тонких плёнок либо не позволяют получить равномерную плёнку на сложной поверхности (из-за затенения частей поверхности рельефом при физических методах осаждения), либо – получаемая плёнка не является плотной и имеет рыхлую, пористую структуру (например, при получении методом золь-гель). Для преодоления этих трудностей в работе предложено использовать метод пиролиза солей карбоновых кислот, который в отличие от ряда других методов, позволяет производить осаждение из жидкой фазы, и, следовательно, получить равномерную плёнку на всей поверхности подложки, независимо от формы её поверхности. Кроме того, метод позволяет получать тонкие плёнки оксидов при температурах 450-550 °С, т.е. ниже температуры плавления алюминия 660 °С, а значит, позволяет получать оксидные диэлектрики на поверхности алюминиевой фольги.

Также этот метод использован для проведения экспериментов по получению структур типа перовскит при температурах ниже температуры плавления алюминия.

2 Материалы и методы

Во второй главе, «Материалы и методы», приведены параметры используемых в экспериментах материалов и подробно описаны методы получения плёнок, измерения их диэлектрических параметров и изучения их структуры.

Эксперименты по осаждению диэлектрической оксидной плёнки проводились на травленной катодной алюминиевой фольге фирмы KDK (Япония) с удельной ёмкостью (для неформованной фольги) 350 мкФ/см². Толщина фольги 50 мкм, глубина травления (т.е. глубина пористого слоя) 5 мкм. В распределении пор в поверхности фольги по диаметрам, максимум числа пор приходится на поры диаметром 100-200 нм. Микрофотография поверхности KDK показана на рисунке 1. Также, для экспериментов по измерению электропрочности плёнок оксида церия, в качестве подложки использовалась гладкая алюминиевая фольга 1050A (с чистотой 99,5 % Al, Чехия) толщиной 30 мкм ± 10 %.

Для экспериментов по низкотемпературному синтезу перовскитов в качестве подложки использовались полированные пластинки сапфира диаметром (50,8±0,25) мм и толщиной (410±25) мкм. Ориентация поверхности (0001)±0,5°.

Из фольги изготавливались прямоугольные заготовки шириной 25 мм и длиной 120 мм, на которые затем с двух сторон наносился оксид. Нанесение осуществлялось следующим образом (схема установки для осаждения оксидной плёнки приведена на рисунке 2).

Сначала на каждый образец с помощью пластикового шпателька с двух сторон наносился равномерный слой раствора карбоксилата металла. Далее образцы 4 помещались на сделанную из тонколистовой стали гофрированную подложку 1 с помощью специального

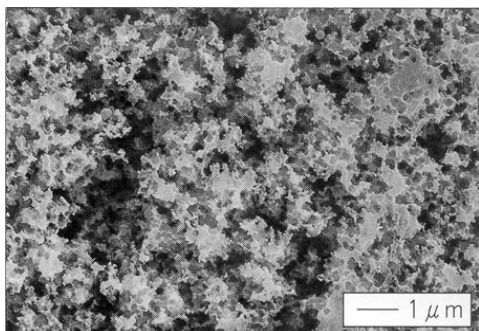


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности фольги KDK

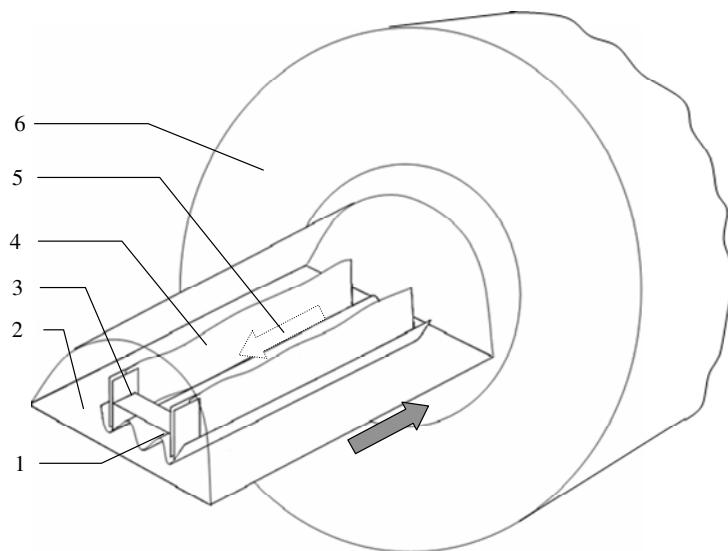


Рисунок 2 – Схема установки для нанесения диэлектрического слоя на поверхность фольги

держателя 3. После этого подложка с образцами помещалась в герметично закрываемую кварцевую трубу 2, которая затем продувалась в течение 30 с интенсивным током аргона 5 для вытеснения воздуха. Далее эта труба, в которой был пущен уже слабый ток аргона, помещалась в предварительно нагретую печь 6.

В печи производился отжиг при температуре 450-550 °С (в зависимости от используемой соли) в течение времени, необходимого для полного протекания пиролиза. После отжига труба извлекалась из печи, остывала, и образцы из неё извлекались.

Перед первым нанесением и после нанесения каждого нового слоя каждый образец взвешивался.

Подобным образом изготавливались по три группы образцов по одному, по три и по пять слоёв диэлектрика, которые затем при необходимости можно было разделить на подгруппы и одну из подгрупп, например, подвергнуть дополнительному отжигу. После отжига образцы также взвешивались.

При изготовлении образцов в экспериментах по низкотемпературному синтезу перовскитов в системах Pb-Ti-O и Pb-Zr-O осаждение производилось только на одну сторону сапфировой подложки в той же установке, с тем отличием, что образцы размещались на гофрированной подложке горизонтально.

Измерение ёмкости осуществлялось по следующей методике. Методика полностью соответствует стандартам Testing Standards RC-2364 Electronic Industries Association of Japan (EIAJ) и используется большинством производителей конденсаторной фольги в России и за рубежом [3, 4].

Схематически установка для измерения ёмкости приведена на рисунке 3. Для измерений, из исходной заготовки размером 25 x 120 мм, специальным штампом-высечкой вырубался контрольный образец, размеры которого приведены на рисунке 4. Контроль ёмкости осуществлялся в измерительной ячейке, которая представляет собой стеклянный мерный стакан, в который вставляется кольцевой электрод – свёрнутая в цилиндр прямоугольная заготовка из неформованной катодной фольги с высокой удельной ёмкостью. В ячейку заливается измерительный электролит, а сама ячейка находится в специальной

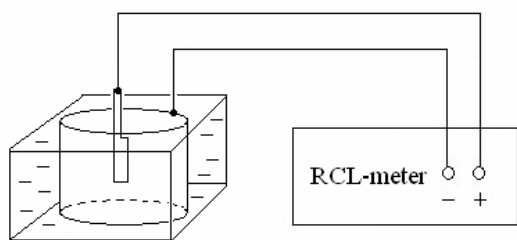


Рисунок 3 – Схема измерения ёмкости

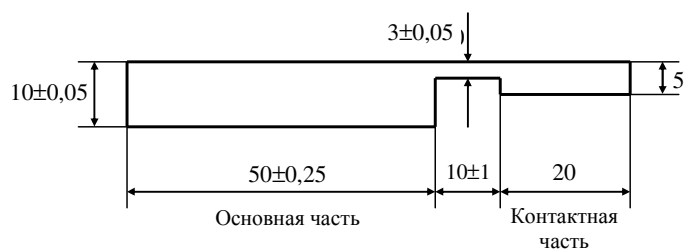


Рисунок 4 – Размеры образца, подготовленного для измерения ёмкости

подставке, снабжённой держателем для образцов, ёмкость которых необходимо измерить.

Тестируемый образец погружается в измерительный электролит, затем измеряется ёмкость получившейся системы кольцевой электрод – образец и вычисляется ёмкость образца $C_{обр}$. Измерение ёмкости осуществлялось при напряжении 50 мВ на частоте 120 Гц.

Методика измерения диэлектрической прочности также соответствует стандартам RC-2364 EIAJ, и используется большинством производителей. Схема соответствующей установки показана на рисунке 5. Исследуемый образец 2 опускался в стакан из нержавеющей стали 3, заполненный электролитом 4, так, что рабочая часть образца полностью погружалась в электролит. Стакан термостатирован в ванной 5 при температуре 85 °С. Затем образец подключался к положительному выводу источника постоянного тока 7, а измерительный стакан – к отрицательному. На источнике тока выставлялось ограничение 2 мА, и далее, с помощью вольтметра 6, подключённого к персональному компьютеру 8, измерялось напряжение на клеммах 1, присоединённых к ванне и образцу, в зависимости от времени. До тех пор, пока нанесённый материал сохраняет свои диэлектрические свойства, напряжение растёт. Предельное напряжение, при котором рост прекращается, либо напряжение, набранное через 300 с после начала измерения является пределом диэлектрической прочности полученного диэлектрика.

Структура образцов, полученных в ходе апробации возможности низкотемпературного синтеза перовскитов, исследовалась с применением методов рентгеновского фазового анализа. Рентгеновский фазовый анализ образцов плёнок систем Pb-Ti-O и Pb-Zr-O проводился на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-4 с использованием CuKα излучения.

Анализ структуры плёнок оксида иттрия, сформированных на поверхности травленной алюминиевой фольги, производился с применением средств просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения

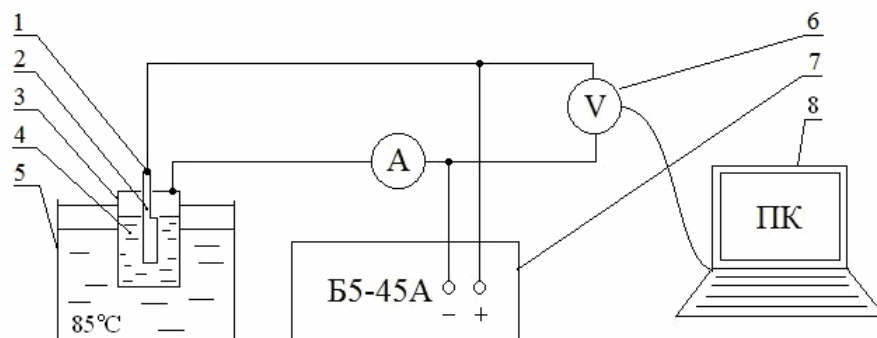


Рисунок 5 – Схема установки для измерения электропрочности

JEM-4000FX (JEOL, USA) в институте Макса Планка в Штутгарте, Германия. Рабочее напряжение микроскопа – 400 кВ, что при соответствующих условиях позволяет видеть колонны атомов.

3 Результаты

В третьей главе диссертации, «Результаты», изложены и проанализированы основные результаты проведённых экспериментов.

Первая часть главы посвящена описанию и анализу экспериментов по осаждению плёнок оксидов Ti, La, Pb, Cd, Mn, Zr и Y на поверхности травленной алюминиевой фольги KDK из растворов с концентрацией 1 г/кг и измерению их ёмкости и электропрочности в зависимости от осаждённого оксида и от числа слоёв осаждённой плёнки.

На рисунке 6 приведены графики, построенные по результатам взвешивания образцов в ходе нанесения плёнок. Для большинства оксидов максимальную массу имеет второй или третий слой оксида. Это свидетельствует о том, что адгезия первого слоя к поверхности фольги ниже, чем всех последующих слоёв к нижележащим.

На рисунках 7 и 8 приведены графики, построенные по результатам измерения ёмкости и электропрочности. Для удобства анализа планки разбросов значений на графиках не показаны, приведены только средние значения. Из приведённых графиков видно, что максимальную ёмкость имеют образцы с плёнками оксида иттрия (от 185 до 229 мкФ/см²). Они же имеют минимальную электропрочность для одного и трёх слоёв (0,58 и 0,70 В соответственно). Самую высокую электропрочность показали образцы с оксидом титана (от 1,99 до 5,02 В; для отдельных образцов – до 8 В). Ёмкость образцов с оксидом титана – минимальна для трёх и пяти слоёв (соответственно 61 и 57 мкФ/см²). Максимальную ёмкость 253 мкФ/см² показал образец с одним слоем оксида иттрия.

Измеренные значения ёмкостей позволяют оценить толщины осаждаемых плёнок и удельную эффективную поверхность фольги из следующих соображений.

Обозначим через S^* – эффективную физическую поверхность 1 см² фольги, через m^* – массу оксида, осевшего на 1 см² фольги, а через C^* – удельную ёмкость фольги. Тогда, если пренебречь неоднородностью толщины диэлектрика d по поверхности, и с учётом того, что измерение ёмкости образца и нанесение оксида осуществляется с двух сторон:

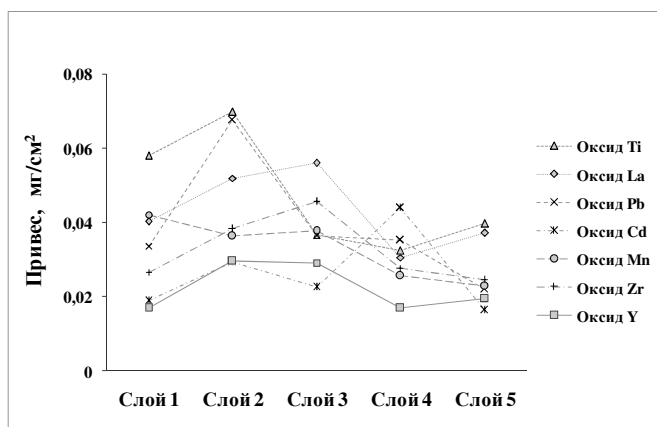


Рисунок 6 – Изменение массы образцов после нанесения каждого нового слоя плёнки

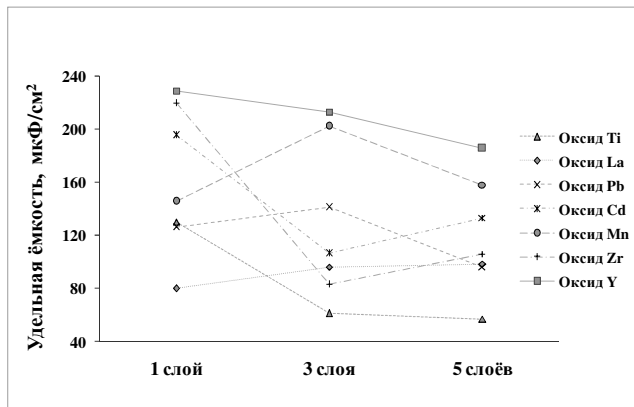


Рисунок 7 – Изменение средней ёмкости образцов с ростом числа слоёв оксидной плёнки

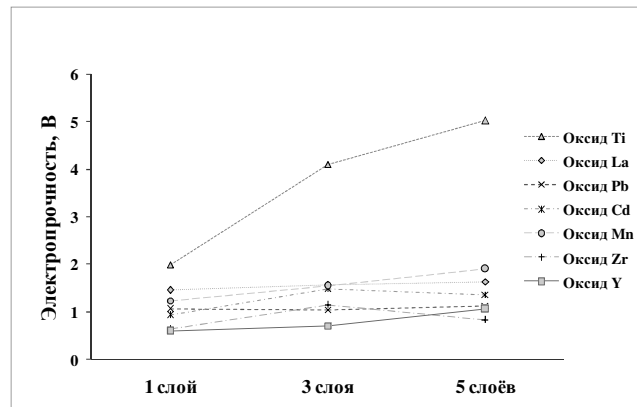


Рисунок 8 – Зависимость электропрочности плёнок оксидов от числа слоёв

$$C^* = \epsilon \epsilon_0 \frac{2S^*}{d}. \quad (1)$$

С другой стороны,

$$m^* = \rho \cdot 2S^* \cdot d. \quad (2)$$

Здесь ρ – плотность оксида, ϵ – его диэлектрическая проницаемость.

Из (1) и (2) можно выразить S^* и d через измеренные C^* и m^* :

$$S^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m^* C^*}{\epsilon \epsilon_0 \rho}}, \quad (3)$$

$$d = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 m^*}{\rho C^*}}. \quad (4)$$

Оценки, сделанные по формулам (3) и (4) для полученных образцов, приведены в таблице 1. Также в ней приведены параметры решёток оксидов [7], образование которых предполагается на поверхности фольги. При расчётах, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Из сделанных оценок видно, что за исключением образцов с оксидом титана, полученные значения толщин плёнок имеют порядок единиц нанометров. Столь малые значения толщины, близкие к величине периода кристаллической решётки, свидетельствуют о том, что осаждённая плёнка имеет несплошную структуру, т.е. скорее всего, на поверхности фольги присутствуют области, покрытые оксидной плёнкой большей толщины, и области, вовсе не покрытые оксидом.

Обращает на себя внимание большой разброс значений оцененной удельной поверхности фольги, и более того – для всех образцов рассчитанная величина S^* , принятая при оценках постоянной, растёт с увеличением числа слоёв. Это связано с тем, что из-за возникновения двойного электрического слоя на границе раздела «поверхность фольги/электролит», реальная фольга в электролите не может иметь ёмкость больше некоторого максимального значения $C_{\text{макс}}$, в то время как согласно (1) при стремлении $d \rightarrow 0$ ёмкость должна стремиться к бесконечно большому значению. Таким образом, поскольку при $d \rightarrow 0$, $C \rightarrow C_{\text{макс}} = \text{const}$, из (1) следует, что при малых d , не превышающих некоторое значение $d_{\text{кр}}$, должно получаться $S^* \rightarrow 0$ при $d \rightarrow 0$, что и нашло отражение в результатах, представленных в таблице 1. При $d > d_{\text{кр}}$, рассчитываемая по формуле (3) удельная поверхность $S^*_{\text{расчёт}}$ будет уже снижаться, в соответствии с тем, насколько уменьшилась ре-

Таблица 1 – Результаты оценки толщины оксидной плёнки и величины удельной поверхности фольги по результатам измерения ёмкости

Оксид	ϵ	ρ , г/см ³	Величина	1 слой	3 слоя	5 слоёв	Периоды решётки, нм		
							<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
TiO ₂	30,0	4,10	S^* , см ² /см ²	14,5	15,0	17,4	0,46	(рутил)	0,30
			d , нм	5,9	13,0	16,2	0,38	(анатаз)	0,95
La ₂ O ₃	25,0	6,57	S^* , см ² /см ²	8,3	16,3	18,4	1,13	(биксб.)	
			d , нм	4,6	7,5	8,3	0,39	(гексаг.)	0,61
PbO	24,0	9,00	S^* , см ² /см ²	7,8	16,1	15,4			
			d , нм	2,1	4,8	6,8	0,55	0,59	0,48
CdO	18,0	8,20	S^* , см ² /см ²	8,6	11,0	18,9			
			d , нм	1,4	3,3	4,5	0,47		
MnO	18,0	5,10	S^* , см ² /см ²	13,4	23,7	30,4			
			d , нм	2,9	3,7	6,1	0,45		
ZrO ₂	22,0	5,85	S^* , см ² /см ²	9,8	14,2	19,9			
			d , нм	1,7	6,6	7,3	0,53	0,52	0,51
Y ₂ O ₃	11,2	4,85	S^* , см ² /см ²	18,9	27,8	32,5			
			d , нм	1,6	2,6	3,5	1,06		

альная физическая поверхность фольги в связи с нанесением диэлектрика, и зависимость $S^*_{\text{расчёт}}$ от d будет иметь максимум при $d = d_{кр}$, и значение этого максимума наиболее близко к реальной удельной поверхности чистой фольги S^* . Максимальные значения удельной поверхности, приведённые в таблице 1, соответствуют образцам с пятью слоями оксида марганца (30,4 см²/см²) и с пятью слоями оксида иттрия (32,5 см²/см²). Таким образом, сделанные оценки показывают, что удельная поверхность S^* чистой фольги не меньше ~ 30 см²/см².

Наибольшую толщину показал оксид титана (5,9-16,2 нм), ему же соответствуют наибольшее значение электропрочности (до 6-8 В). Для оценок диэлектрическая проницаемость оксида титана принята равной 31, как для структуры типа анатаз.

Несплошность покрытия оксидом поверхности фольги объясняет низкие значения электропрочности остальных образцов, и то, что электропрочность ряда образцов практически не меняется с ростом числа слоёв плёнки (образцы с оксидами La, Pb) или меняется немонокотонно (оксиды Cd, Zr).

Вторая часть главы посвящена описанию эксперимента по получению образцов с плёнками оксида иттрия на травленной алюминиевой фольге из раствора с концентрацией 5 г/кг, измерению зависимости ёмкости полученных образцов от приложенного напряжения, построению модели формирования оксидного слоя на поверхности фольги, оценке ёмкости из предложенной модели, и сравнению сделанных оценок с экспериментом.

Были изготовлены три пары образцов с одним, тремя и пятью слоями оксидной плёнки. Второй образец из каждой пары был затем дополнительно отожжён на воздухе в течение 3-х часов при 550 °С. Отжиг производился с целью изменения структуры оксидной плёнки: предположительно, до отжига структура плёнки – аморфная, достехиометрическая; после отжига аморфная плёнка кристаллизуется и становится ближе к стехиомет-

рическому составу Y_2O_3 .

С увеличением числа слоёв масса каждого нового нанесённого слоя снижается, что связано с закрытием части пор на поверхности фольги каждым новым нанесённым слоем, из-за чего уменьшается физическая поверхность образца, и соответственно – уменьшается масса осажденной плёнки. Отжиг на воздухе привёл к дополнительному увеличению массы отожжённых образцов в связи с окислением поверхности самой алюминиевой фольги; с увеличением толщины пленки оксида иттрия, вклад окисления в привес уменьшается.

На рисунке 9 показана зависимость ёмкости от напряжения для неотожжённых образцов. Сначала измерялась ёмкость при напряжении 50 мВ – это измерение чисто ёмкостных характеристик. Далее, напряжение, подаваемое на образец при измерении, повышалось с целью определения зависимости ёмкости от рабочего напряжения и напряжения пробоя нанесённого диэлектрического слоя.

Самую большую ёмкость показал неотожжённый образец аморфной структуры с одним слоем оксида иттрия (рисунок 9). Низкое значение ёмкости образца с тремя слоями оксида при малых напряжениях, по-видимому, связано с плохим смачиванием поверхности фольги измерительным электролитом, но в ходе измерения, под действием переменного электрического поля, поверхность стала пропитываться электролитом лучше, в связи с чем поверхность контакта с ним возросла, что привело к дальнейшему повышению ёмкости при напряжениях около 20 В.

Ёмкость отожжённых образцов (рисунок 10), в отличие от неотожжённых, растёт с ростом числа слоёв. Это, по всей видимости, связано с тем, что массы смеси оксидов на поверхности фольги для всех образцов отожжённой кристаллизованной структуры очень близки друг к другу. При этом плотность оксида алюминия ($3-4 \text{ г/см}^3$) примерно в полтора раза ниже плотности оксида иттрия ($4,9 \text{ г/см}^3$), т.е. при близком значении массы оксида на поверхности, толщина оксида на поверхности однослойного образца будет выше, чем на поверхности пятислойного, и поскольку диэлектрические проницаемости оксидов иттрия и алюминия близки ($\epsilon \sim 10$), это приводит к уменьшению ёмкости образца с одним слоем

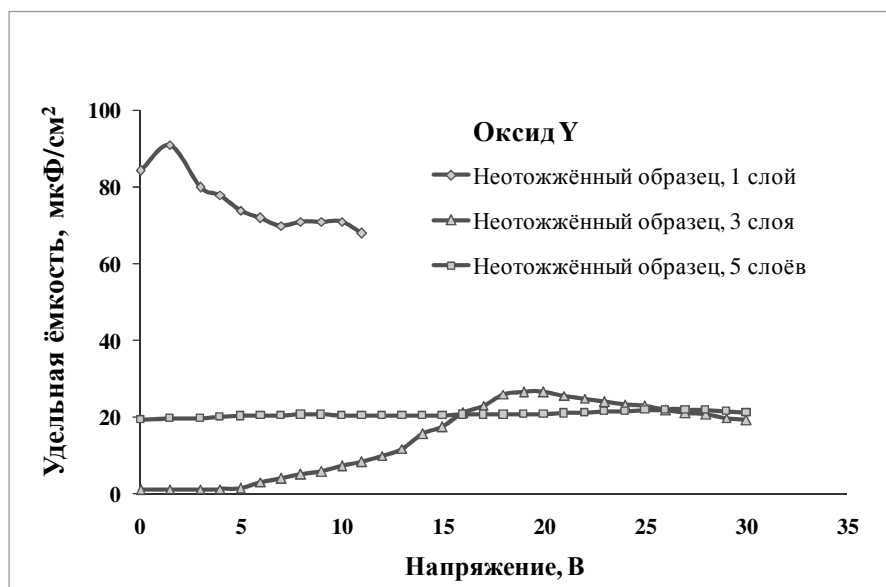


Рисунок 9 – Зависимость ёмкости от напряжения измерения для образцов без отжига

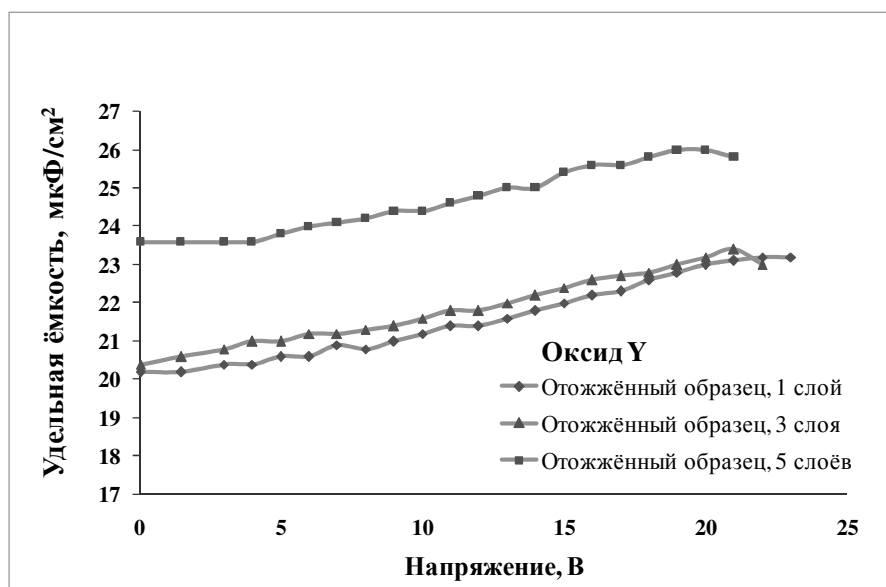


Рисунок 10 – Зависимость ёмкости от напряжения измерения для образцов, прошедших отжиг на воздухе

диэлектрика по сравнению с ёмкостью образца с пятью слоями.

Таким образом, на образцах фольги толщиной 50 мкм получены:

1. Ёмкость более 70 мкФ/см² при электропрочности до 11 В на образце с одним слоем неотожжённого оксида иттрия;
2. Ёмкость 20 мкФ/см² при электропрочности более 30 В на образце с пятью слоями неотожжённого оксида иттрия;
3. Ёмкость 20-26 мкФ/см² при электропрочности до 25-30 В на остальных образцах.

Электропрочности 11 В среди фольг, производимых в России, соответствуют ёмкости от 45 до 90 мкФ/см² [3], а среди фольг, производимых в Японии – ёмкости от 20 до 227 мкФ/см² [4]. Аналогично, электропрочности 30 В отвечают ёмкости от 18 до 35 мкФ/см² и от 7,7 до 63 мкФ/см² для фольг российского и японского производства соответственно. При этом указанные характеристики достигаются производителями при использовании фольг толщиной от 80 до 107 мкм (Россия) и от 60 до 105 мкм (Япония), т.е. полученные предложенным методом фольги имеют аналогичные существующим продуктам характеристики по ёмкости и электропрочности при до двух раз меньшей толщине, позволяя, таким образом, изготовить конденсатор меньших габаритов.

Далее полученные плёнки оксида иттрия были исследованы средствами просвечивающей электронной микроскопии. Для неотожжённых образцов с аморфной структурой пленки оксида иттрия даже при съёмке при высоком разрешении признаков кристаллизации не наблюдается. На всех исследованных образцах с аморфной пленкой оксида иттрия каких-либо дефектов в виде микротрещин или микропор не обнаружено. Трансмиссионная микроскопия образцов с кристаллизованной пленкой оксида иттрия выявила наличие протяженных кристаллических зерен оксида иттрия (рисунок 12), образование которых вероятно связано с эпитаксией кристаллизации оксида иттрия на поверхности зерен алюминия при когерентном совпадении решеток. Наиболее отчетливо такие зерна видны в темном поле. Дифракционный анализ кристаллической пленки оксида иттрия указывает на ее кубическую структуру (рисунок 11). Наблюдаемые зерна имеют хорошо сформиро-



Рисунок 12 – Структура кристаллизованной пленки оксида иттрия в темном поле трансмиссионного электронного микроскопа

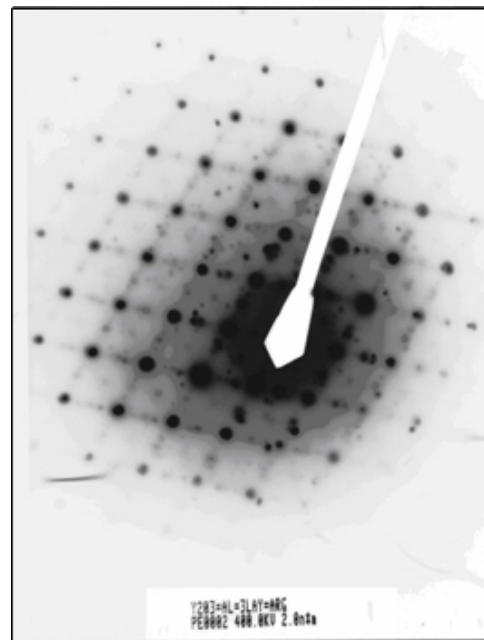


Рисунок 11 – Дифракционная картина кристаллизованной пленки оксида иттрия

ванную, четкую кристаллическую решетку, однако полной кристаллизации аморфной пленки не произошло: на всех исследованных образцах большие эпитаксиально кристаллизованные зерна оксида иттрия соседствуют с аморфной матрицей.

На всех многослойных образцах обнаружена четкая граница между слоями (рисунок 13). Из-за сложного рельефа поверхности подложки, слои накладываются друг на друга, поэтому четкой картины последовательного наложения одного слоя на другой зафиксировать не удалось, и не удалось точно измерить толщину каждого слоя.

Детальное изучение границ показало, что их толщина менее 1 нм. Если на границе нет резких изломов, то адгезионная связь на границе очень хорошая. При кристаллизации пленки, границы между слоями сохраняются, однако становятся менее отчетливыми. Кроме того, граница не является препятствием для кристаллизации. Кристаллическая решетка пронизывает границу практически без искажения, что видно на рисунке 14.

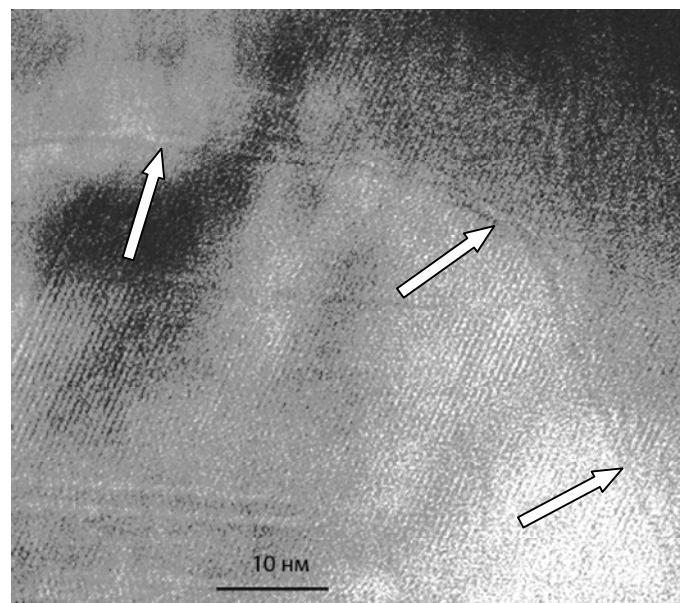
Модель формирования диэлектрического оксидного слоя на поверхности пор травленной фольги при осаждении оксидных нанопленок из растворов карбоксилатов. Оценка ёмкости из предложенной модели

Предложена следующая модель описания пористой структуры поверхности фольги. Поры в поверхности можно представить в виде пирамид высотой h (равной глубине травления фольги) со стороной основания l , уходящих вершинами вглубь поверхности фольги (рисунок 15).

Число пор на одном квадратном сантиметре поверхности фольги в таком случае

$$n = \frac{1 \text{ см}^2}{l^2}. \quad (5)$$

Также предполагается, что при осаждении оксида на поверхность фольги, форма пор



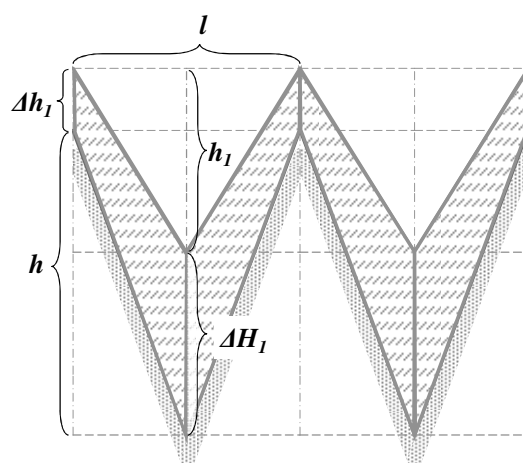
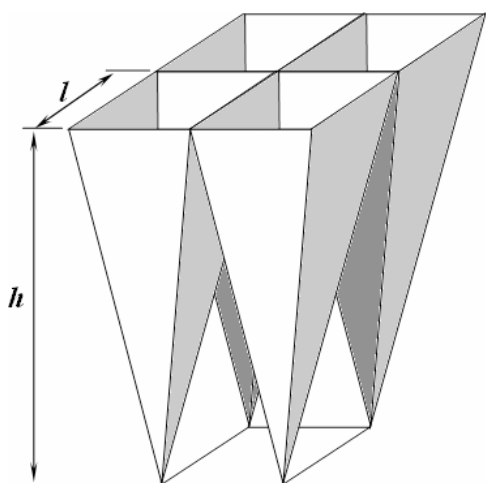
сохраняется, меняется только их глубина h_i (см. рисунок 16). Тогда глубина пор после нанесения k слоёв оксида:

$$h_k = h + \sum_{i=1}^k \Delta h_i - \sum_{i=1}^k \Delta H_i. \quad (6)$$

Объём оксида в i -м слое (в пределах одной поры) V_i^0 может быть вычислен как разность объёмов пирамид, описывающих поверхность i -го и $(i-1)$ -го слоёв с учётом смещения основания пирамид по вертикали на Δh_i . Тогда, приняв во внимание (6) и с учётом (5), объём V_i^* i -го слоя оксида, осевшего на 1 см^2 геометрической поверхности фольги:

$$V_i^* = nV_i^0 = \frac{1}{3}(2\Delta h_i + \Delta H_i) \cdot 1 \text{ cm}^2.$$

Соответственно масса оксида m_i^* в i -м слое на 1 см^2 фольги (с учётом того, что на реальный образец плёнка наносится с двух сторон:



$$m_i^* = 2\rho V_i^* = \frac{2}{3}\rho(2\Delta h_i + \Delta H_i) \cdot 1 \text{ см}^2 \quad (7)$$

где ρ – плотность оксида.

Площадь поверхности одной поры есть сумма поверхностей боковых граней пирамиды. Тогда с учётом (5) физическая поверхность S_k^* 1-го см^2 фольги, покрытой k слоями оксидной плёнки:

$$S_k^* = \left(\sqrt{\left(\frac{2h_k}{l} \right)^2} + 1 \right) \cdot 1 \text{ см}^2, \quad (8)$$

откуда можно выразить l через эффективную поверхность чистой фольги S^* :

$$l = \frac{2h}{\sqrt{\left(\frac{S^*}{1 \text{ см}^2} \right)^2} + 1}. \quad (9)$$

Считая величину удельной поверхности чистой фольги $S^* \approx 30 \text{ см}^2$ на 1 см^2 геометрической поверхности фольги (значение, оцененное ранее), и учитывая, что глубина травления фольги (глубина пор) составляет 5 мкм, имеем:

$$l \approx 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 330 \text{ нм}.$$

Для оценки ёмкости в соответствии с (1) необходимо оценить среднее значение толщины диэлектрика d . Пренебрегая краевыми эффектами, возникающими по периметрам оснований и в вершинах пирамид, в качестве таковой удобно выбрать среднее значение расстояния между плоскостями – гранями пирамид, моделирующими поверхность поры и поверхность осаждённого оксида соответственно (отрезки ВС и MN, равные соответственно d_1 и d_2 , на рисунке 17):

$$d \approx \frac{l}{2}(d_1 + d_2). \quad (10)$$

Находя из подобия треугольников $\triangle ABC$ и $\triangle NAP$ и треугольников $\triangle MNK$ и $\triangle OVK$ d_1^k и d_2^k для k слоёв, находим:

$$d^k = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^k \Delta h_i}{\sqrt{1 + \left(\frac{2h_k}{l} \right)^2}} + \frac{\sum_{i=1}^k \Delta H_i}{\sqrt{1 + \left(\frac{2h}{l} \right)^2}} \right). \quad (11)$$

Необходимо учесть, что величины смещений оснований и вершин пирамид Δh_i и ΔH_i не являются независимыми. Пусть при нанесении раствора соли на поверхность фольги раствор полностью заполняет поры, и поверхность раствора лежит в одной плоскости над поверхностью фольги (рисунок 18). Тогда над выпуклостями поверхности подложки находится более тонкий слой жидкости толщины Q , чем слой жидкости толщины $Q + h$ над дном поры.

Поскольку количество осевшего на подложку оксида пропорционально количеству металла в растворе над поверхностью, то при заданной концентрации:

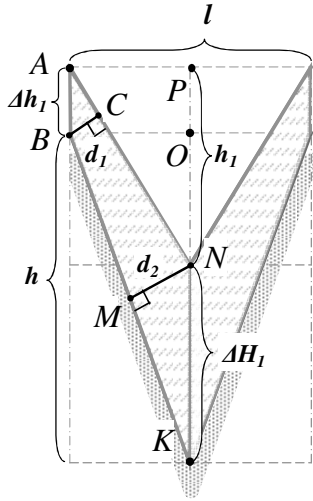


Рисунок 17 – К оценке средней толщины диэлектрика

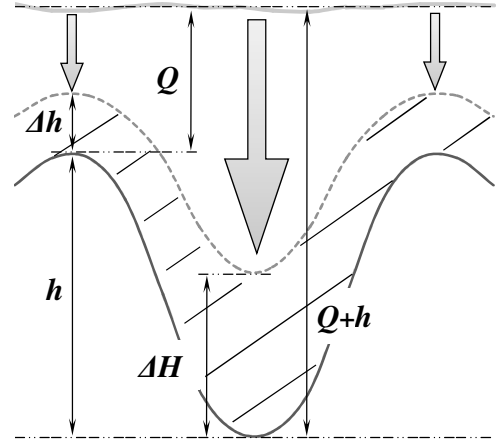


Рисунок 18 – Формирование плёнки оксида из раствора в ходе пиролиза.

$$\Delta h = \gamma \cdot Q;$$

$$\Delta H = \gamma \cdot (Q + h) = \Delta h + \gamma \cdot h. \quad (12)$$

где $0 < \gamma < 1$.

Однако здесь также возможны ещё два предельных случая:

1) при малых Q поверхность раствора будет повторять форму рельефа фольги. При этом $\Delta H \rightarrow \Delta h$;

2) при больших Q на подложку осаждается значительное количество оксида. При этом рельеф поверхности будет сглаживаться вплоть до полного вырождения в плоскость, т.е. $\Delta H \rightarrow \Delta h + h$.

Таким образом, неотрицательный коэффициент γ в выражении (12) не является константой, причём $\gamma \rightarrow 0$ при малых Δh , и $\gamma \rightarrow 1$ при больших Δh , т.е. он может быть выражен через Δh . Выберем соответствующую зависимость в виде

$$\gamma = e^{-\frac{\alpha}{\Delta h}}, \quad (13)$$

тогда с учётом (12) для i -го слоя оксида

$$\Delta H_i = \Delta h_i + h_{i-1} \cdot e^{-\frac{\alpha}{\Delta h_i}}. \quad (14)$$

Таким образом, по результатам взвешивания образцов, используя выражения (7) и (14), можно вычислить Δh_i и ΔH_i для каждого слоя, и подставив полученные значения в (8) и (11) вычислить ёмкость по формуле (1).

В таблице 2 представлены результаты оценок, сделанные в соответствии с предложенной моделью для неотожжённых образцов. Жирным шрифтом выделены рассчитанные значения ёмкости для одного, трёх и пяти слоёв оксида, соответствующие образцам, ёмкость которых измерялась в ходе эксперимента.

На рисунке 19 приведено сравнение значений ёмкости, рассчитанных в приведённой модели, с экспериментально полученными значениями. Значение, рассчитанное для однослойного образца, лежит внутри интервала ёмкостей, измеренных для него в интервале

Таблица 2 – Результаты оценок ёмкости в модели пор-пирамид

Номер слоя	m_i^* , мг/см ²	Δh_i , нм	$\sum \Delta h_i$, нм	ΔH_i , нм	$\sum \Delta H_i$, нм	h_i , нм	d_1^k , нм	d_2^k , нм	d^k , нм	S_i^* , см ² /см ²	C_i^* , мкФ/см ²
1	0,27	16,1	16,1	789,1	789,1	4226,9	0,6	26,3	13,4	25,4	74,9
2	0,15	12,9	28,9	423,7	1212,9	3816,1	1,3	40,4	20,8	22,9	43,7
3	0,10	11,5	40,4	291,2	1504,0	3536,4	1,9	50,1	26,0	21,3	32,5
4	0,10	11,7	52,1	284,0	1788,0	3264,1	2,7	59,5	31,1	19,6	25,0
5	0,07	10,4	62,5	192,8	1980,8	3081,7	3,4	65,9	34,6	18,5	21,2

напряжений от 50 мВ до 11 В. Максимальное значение ёмкости, измеренное для образца с тремя слоями, ниже расчетного на 22 %, а ёмкость пятислойного образца практически не отличается от расчетной во всём диапазоне напряжений измерения от 50 мВ до 30 В.

Таким образом, приведённое сравнение демонстрирует очень хорошую сходимость модели с экспериментом и пригодность для прогнозирования ёмкости анодных фольг с оксидным диэлектриком, полученным методом пиролиза солей карбоновых кислот.

В третьей части главы описаны эксперименты по получению образцов плёнок оксида титана на поверхности травленной алюминиевой фольги КДК из раствора с концентрацией 7 г/кг, и измерению ёмкости, получившихся образцов фольги и электропрочности осаждённых плёнок. За раз изготавливалось по четыре образца с одним, тремя и пятью слоями оксида. Были изготовлены 12 образцов с примерно одинаковыми по толщине слоями, и, кроме того, были изготовлены ещё восемь образцов – по четыре однослойных и трёхслойных, у которых первый слой был примерно в 4 раза массивнее остальных. Половина образцов были подвергнуты дополнительному отжигу на воздухе с целью кристаллизации плёнки. Вместе с ними был отождён контрольный образец чистой фольги.

Дополнительно для оценки толщины получаемых плёнок из того же раствора карбоксилата титана было изготовлено четыре образца плёнок на гладкой алюминиевой фольге. По итогам определения массы оксида на поверхности этих образцов, исходя из величины поверхности образцов и табличных значений плотности оксида титана [8] была

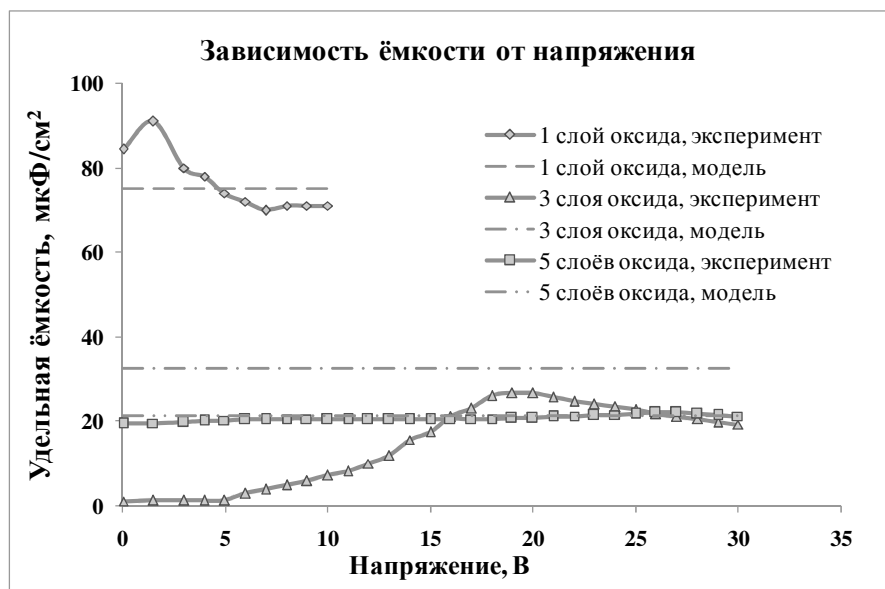


Рисунок 19 – Сравнение значений ёмкости, полученных в ходе эксперимента, с теоретически рассчитанными значениями

оценена толщина плёнки: 10-20 нм.

Испытания образцов на диэлектрическую прочность показали, что образцы незначительно отличаются друг от друга по этому параметру. Электропрочность практически всех образцов ~ 3 В. Из всех образцов выделяются только однослойные неотожжённые (как с «толстым», так и с «тонким» первым слоем) и контрольный образцы. При этом неотожжённые однослойные образцы с «тонкой» плёнкой оксида показали самую высокую электропрочность ($\sim 3,2$ В), а образцы с «толстой» плёнкой – самую низкую (обрыв кривой напряжения от времени до 0,5 В через 20-30 с после начала измерения). Диэлектрическая прочность контрольного образца (2,6 В) тоже оказалась ниже, чем у общей массы образцов.

При измерении ёмкости (см. рисунок 20) оказалось, что для неотожжённых образцов во-первых – велик разброс по значениям, особенно для одно- и трёхслойных, во-вторых – наблюдается тенденция к росту ёмкости с увеличением кратности нанесения, т.е. толщины оксида, в то время как отождённые образцы показали близкую друг к другу ёмкость и небольшой разброс значений, но заметна общая тенденция к снижению ёмкости с ростом числа слоёв. Для отождённых образцов разброс значений ёмкости компенсирован залечиванием дефектов при отжиге.

Четвёртая часть главы посвящена описанию экспериментов по изготовлению образцов плёнок оксида церия из раствора с концентрацией металла 1 г/кг на поверхности гладкой алюминиевой фольги 1050А, и измерена электропрочность полученных плёнок в зависимости от числа слоёв (толщины) осаждённой плёнки и наличия/отсутствия дополнительного отжига.

Были изготовлены три пары образцов плёнок оксида церия на гладкой алюминиевой фольге: по одному, по три и по пять слоёв плёнки. После изготовления половина образцов была подвергнута отжигу на воздухе с целью кристаллизации плёнки. Далее образцы были испытаны на диэлектрическую прочность.

Наибольшую электропрочность показал пятислойный образец с кристаллизованной плёнкой оксида церия (22,8 В), а далее, в порядке убывания, – трёхслойный (15,8 В) и од-

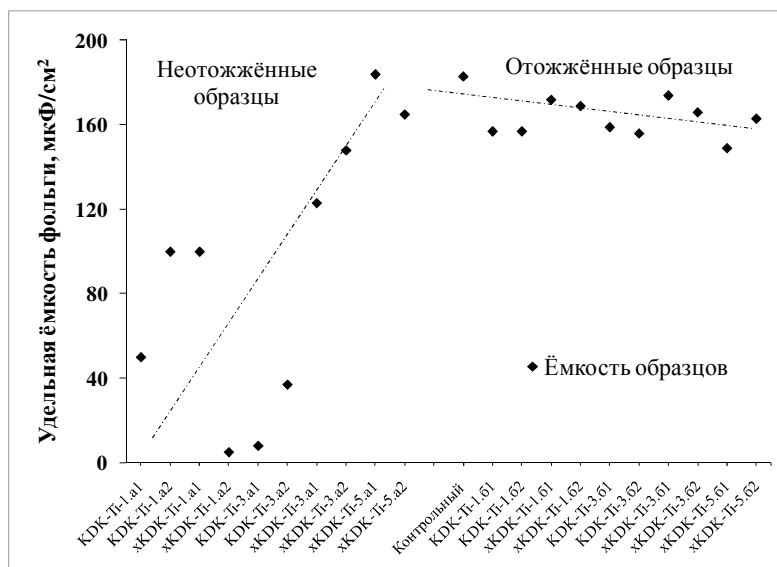


Рисунок 20 – Сводка разброса по ёмкости

нослойный (10,4 В). Для образцов с аморфной плёнкой оксида – наоборот, электропрочность убывает с ростом числа слоёв, и самый электропрочный образец – однослойный (10,9 В), а диэлектрическая прочность трёхслойного и пятислойного (5,6 и 1,8 В соответственно) – даже ниже, чем у контрольных образцов чистой фольги (6,9-7,1 В). Это должно быть связано с недоокисленностью осаждаемого оксида церия, т.е. на поверхности фольги образовалось большое количество оксида Ce_2O_3 , который обладает электронной проводимостью, а не ожидаемого изолятора CeO_2 . Причина образования Ce_2O_3 в том, что при пиролизе в атмосфере аргона осаждаемый материал испытывает сильный недостаток кислорода, который осаждаемый оксид восполняет за счёт кислорода оксида, который находился до этого на поверхности. Таким образом, осаждаемый оксид церия растворяет плёнку оксида алюминия, которая находилась на поверхности фольги. Поэтому электропрочность трёх- и пятислойного неотожжённых образцов ниже, чем электропрочность чистой фольги и снижается с ростом числа слоёв.

Отжиг на воздухе приводит к тому, что весь нестехиометричный оксид церия доокисляется и становится полноценным диэлектриком, и чем толще плёнка полученного диэлектрика на поверхности фольги, тем выше её диэлектрическая прочность.

В пятой части главы описываются результаты проверки возможности низкотемпературного (ниже 600 °С) синтеза структур типа перовскит.

Одной из возможностей создания условий, при которых перовскиты могут образовываться при низких температурах, является нанесение аморфной плёнки смеси оксидов, в соотношении, необходимом для образования перовскитов, из которой при отжиге будут в первую очередь, в силу высокой энергетики аморфной плёнки, образовываться именно высокотемпературные фазы.

Согласно результатам количественного и качественного рентгеновского фазового анализа образцов после нанесения и отжига, в системе Pb-Zr-O после нанесения при 550 °С образовалась фаза PbZrO_3 , но определить её количество (~15 вес.%) оказалось возможно только после 4-х часового отжига при 600 °С. Остальную массу образца составлял диоксид циркония ZrO_2 . В образце системы Pb-Ti-O обнаруживаются две фазы: TiO_2 (со структурой рутила) и PbTi_3O_7 , в примерно равных долях, соотношение между которыми практически не меняется в ходе термообработок. Кроме того, судя по виду спектра, сразу после нанесения при температуре 550 °С, в образце присутствует аморфная фаза, количество которой может достигать до 40-50 вес.%. В обеих системах явно виден недостаток свинца, что, по-видимому, связано с ошибками определения концентраций исходных растворов при синтезе и/или переходом свинца в твёрдый раствор на основе оксида титана или оксида циркония в ходе осаждения.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения диэлектрических пленок оксидов металлов на поверхности травленной алюминиевой фольги пиролизом при 450-550°С в инертной атмосфере солей карбоновых кислот, наносимых на поверхность фольги в виде растворов их карбоксилатов.

2. Получены образцы диэлектрических плёнок оксидов Ti, La, Pb, Cd, Mn, Zr и Y с разным числом слоёв плёнки на поверхности травленной алюминиевой фольги KDK при использовании растворов с расчетной концентрацией металла 1 г/кг. Зависимость ёмкости и электропрочности ряда образцов (с оксидами Cd, Mn и Zr) от числа слоёв носит немонотонный характер (причём, как с минимумами, так с максимумами значений). Ёмкость полученных образцов лежит в интервале от 40 до 240 мкФ/см², электропрочность – в интервале 0,5 до 2 В, за исключением оксида Ti, образцы которого имеют электропрочность от 2 до 8 В. Для оксидов Ti и Y электропрочность монотонно растёт, а ёмкость – монотонно убывает с ростом числа слоёв.

3. По результатам измерения ёмкости полученных образцов проведены оценки толщины осаждённых плёнок, которые составили 1,6-8,3 нм для оксидов La, Pb, Cd, Mn, Zr, Y и 5,9-16,2 нм для оксида Ti. При этом величина удельной поверхности чистой фольги оценивается в 30 см²/см². Столь малые, близкие к периоду решётки оксидов, значения толщины, следующие из сделанных оценок, свидетельствуют о несплошностях сформированных плёнок, что объясняет низкие значения их электропрочности и немонотонность зависимостей ёмкости и электропрочности ряда образцов от числа слоёв.

4. Показано, что диэлектрические плёнки оксида Y, формирующиеся на поверхности травленной алюминиевой фольги KDK при использовании раствора с более высокой расчетной концентрацией металла – 5 г/кг, обладают, по сравнению с раствором 1 г/кг, близкими значениями ёмкости от 20 до 90 мкФ/см², при более высоких показателях электропрочности - от 11 до 30 В. Последнее указывает на формирование плёнок с лучшими показателями сплошности покрытия поверхности фольги оксидом, что подтверждается данными электронной микроскопии.

5. Предложена модель описания пор в поверхности фольги (с учётом заполненности пор оксидом по мере нанесения плёнок), в виде полых пирамид, вершины которых уходят внутрь поверхности. На основе предложенной модели сделаны оценки ёмкости изготовленных образцов с оксидом иттрия, показавшие хорошее согласие с экспериментом.

6. Показано, что дополнительный отжиг на воздухе плёнок оксидов металлов на поверхности травленной алюминиевой фольги KDK, полученных методом пиролиза солей карбоновых кислот из раствора, приводит к значительному окислению поверхности самой фольги, и как следствие – уменьшению разбросов значений ёмкости и электропрочности. При этом ёмкость неотожжённых образцов оксида Y, полученных при использовании раствора с расчетной концентрацией металла 5 г/кг, убывает с ростом числа слоёв, а электропрочность – растёт, а ёмкость и электропрочность отожжённых – практически одинаковы для разного числа слоёв и составляют примерно 20-25 мкФ/см² и 21-23 В соответственно. В то же время ёмкость неотожжённых образцов оксида Ti, полученных при использовании раствора с расчетной концентрацией металла 7 г/кг, меняется в интервале от 3 до 180 мкФ/см², т.е. имеет большой разброс значений, и характеризуется тенденцией к увеличению ёмкости с ростом числа слоёв. Ёмкость отожжённых образцов Ti, полученных при этой концентрации, лежит в достаточно узком интервале от 150 до 180 мкФ/см², и для них наблюдается тенденция к снижению ёмкости с ростом числа слоёв. Электропрочность

всех образцов с оксидом Ti, полученных при этой концентрации, составляет около 3 В для обоих вариантов их изготовления.

7. Показано, что при осаждении плёнок оксида церия методом пиролиза солей карбоновых кислот из раствора с концентрацией металла 1 г/кг на поверхности гладкой алюминиевой фольги 1050А, для неотожжённых образцов электропрочность меняется в интервале от 1,8 до 10,9 В и с увеличением числа слоёв убывает, а для отожжённых – растёт с числом слоёв от 10,4 В до 22,8 В.

8. Показана возможность низкотемпературного синтеза структур типа перовскит в системах Pb-Zr-O и Pb-Ti-O с использованием метода пиролиза солей карбоновых кислот путём осаждения на подложку аморфной плёнки смеси оксидов, из которой при отжиге, в силу высокой энергетики аморфной плёнки, в первую очередь выделяются высокотемпературные фазы. При температуре 550 °С системе Pb-Zr-O получен перовскит PbZrO₃, а в системе Pb-Ti-O – PbTi₃O₇.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

По результатам выполненных исследований опубликованы следующие печатные работы:

1. Страумал П.Б., Кречетов И.С. Получение и исследование нанокристаллических плёнок электролитов на базе двуокиси церия и циркония, предназначенных для использования в плёночных оксидных топливных элементах // 62-е Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции.– М., 2007.– С. 180-181.

2. Кречетов И.С. Исследования в области нанесения диэлектрических тонких плёнок на конденсаторную фольгу // 63-е Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции.– М., 2008.– С. 196.

3. Мятнев А.А., Рязанцев С.Н., Кречетов И.С. Нанесение диэлектрических наноплёнок на пористую поверхность анодной конденсаторной фольги // Нано- и микросистемная техника.– 2009.– № 3.– С. 23-29.

4. И.С. Кречетов, А.А. Мятнев, П.А. Петренко. Получение наноплёнок оксидов металлов на поверхности катодной конденсаторной фольги и измерение их диэлектрических параметров // III Международный форум по нанотехнологиям RUSNANOTECH 2010.– 2010.

5. A. Myatiev, I. Krechetov. Low-temperature synthesis of perovskites PbTiO₃ and PbZrO₃ // Defect and diffusion forum.– 2011.– V. 309-310.– P. 271-274.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Меркулов В.И. Основы конденсаторостроения: Учебное пособие.– Томск: Изд. ТПУ, 2001.

2 Семенов Б.Ю. Силовая электроника для любителей и профессионалов.–

М.: СОЛОН-Р, 2001.

3 ОАО «Электонд». Алюминиевые травленные и формованные фольги. Каталог.– Са-
рапул, 2010.

4 KDK Corporation. Aluminum Foil For Aluminum Electrolytic Capacitors. Online Cata-
logue.– <http://www.kdk.com/e/productinfo/>.

5 Myatiev A.A. New advances in surface physics, chemistry, and mechanics: materials
with deposited oxide films. Findings, effects, and applications.– Moscow, 2000.

6 Hendriks M.G.H.M. Solid state supercapacitors based on metal/yttria-stabilised zirconia
composites.– Enschede, The Netherlands, 2001.

7 David P. Norton // Materials Science and Engineering R.– 2004.– 43.– 139-247.

8 Федоров П.И. Титана оксиды // Химическая энциклопедия.– Т. 4 / Н.С. Зефилов,
Н.Н. Кулов, Ю.А. Золотов и др.–М.: Большая Российская Энциклопедия, 1995.–
С. 593-594.