

ФОРМИРОВАНИЕ АНОДНО-СТОЛБИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ Ta И Nb ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ СВЕРХРЕШЕТОК

Плиговка А.Н., Горох Г.Г.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013,РБ, г. Минск, ул. П.Бровки, 6, e-mail: pligovka@bsuir.by

Красители и пигменты способны формировать цвета благодаря тому, что они избирательно поглощают и отражают определенные длины волн видимого спектра света [1]. Структурные цвета, в отличие от цветов, полученных из красителей и пигментов, возникают из физического взаимодействия света с биологической наноструктурой [2]. Другими словами, структурные цвета являются следствием характеристики материала и не являются химическим свойством [3]. Мы можем наблюдать структурные цвета в живой природе, например, на павлиньих перьях, надкрыльях златки, крыльях некоторых бабочек и у многих других насекомых. В то время как красящие вещества и пигменты разрушаются и их оттенки цветов блекнут со временем, некоторые виды структурных окрасок могут сохраняться сотни, тысячи и даже миллионы лет после смерти организма.

Оптические сверхрешетки (ОС) или фотонные кристаллы – это диэлектрические материалы с высокой периодической структурой, имеющие способность ограничивать и контролировать распространение света благодаря существованию фотонных запрещенных зон, – полос частот, где распространение света в ОС запрещено. Если фотонная запрещенная зона сужается до видимого диапазона света между 380 и 780 нм, то видимый свет определенных длин волн не может распространяться в структуре ОС, селективно поглощаясь. Структурные цвета формируются на поверхностях ОС, что полностью отличается от традиционного получения цветов у пигментов и красителей, например, в текстиле.

Одной из задач современной науки является поиск и исследование новых материалов, наиболее подходящих для формирования ОС. Такие материалы должны обладать определенными свойствами, а именно: быть в первую очередь диэлектриками, быть дешевыми и доступными, а также обладать экономичной и воспроизводимой способностью к наноструктурированию. Как оказалось, для таких целей как нельзя лучше подойдут диэлектрики на основе вентильных металлов, например, Ta и Nb, которые можно наноструктурировать анодированием через маску анодного оксида алюминия (АОА), что является одним из самых дешевых и воспроизводимых способов наноструктурирования из всех известных в настоящее время. Уникальность такого подхода заключается в том, что периодичность и размерность пористого АОА совпадает с длиной волны видимого света, а простое изменение условий анодирования позволяет формировать ОС с требуемыми оптическими характеристиками.

В данной работе показано, как на основе двухслойных систем Al/Ta и Al/Nb методами магнетронного напыления, электрохимического анодирования и химического травления можно формировать ОС.

В качестве исходных образцов использовали двухслойные системы Al/Ta и Al/Nb, полученные методом магнетронного напыления на кремниевые пластины. Толщина слоев Ta и Nb составляла ~150 нм, толщина слоев Al ~1500 нм.

В качестве базового электролита для анодирования Al на подслое Ta и Nb был выбран 0,2 М водный раствор щавелевой кислоты [4]. Для плотного анодирования Ta и Nb через матрицу АОА использовали 0,5 М водный раствор борной кислоты. Для анодирования применяли специально разработанные электрохимические ячейки цилиндрического типа разного диаметра из фторопласта с токоподводом по кольцевому участку, который не подвергался воздействию

электролита во время анодирования. В качестве катода применяли спиральный вольфрамовый электрод.

Анодирование образцов проводили в следующей последовательности: сначала анодировали верхний слой алюминия до получения пористого АОА, а затем через поры АОА анодировали подслоем тантала, в результате чего образовывались периодические наноразмерные диэлектрические неоднородности (островки), окруженные самоорганизованной тонкой металлической сеткой [5]. Дальнейшее окисление пленки тантала осуществляли с помощью реанодирования до более высокого напряжения, в результате чего подслоем тантала и ниобия преобразовывался в наноструктурированную оксидную пленку, состоящую из двух частей: сплошного, равномерного слоя оксида тантала, расположенного под слоем пористого АОА, и наноразмерного столбикового оксида тантала и ниобия, расположенного в порах АОА [4]. Удаление АОА осуществляли в 50 % растворе ортофосфорной кислоты при температуре 50 °С в течение 30 мин. На рис.1 представлены изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, и 3D модели, сформированных анодно-столбиковых наноструктур на основе Ta и Nb.

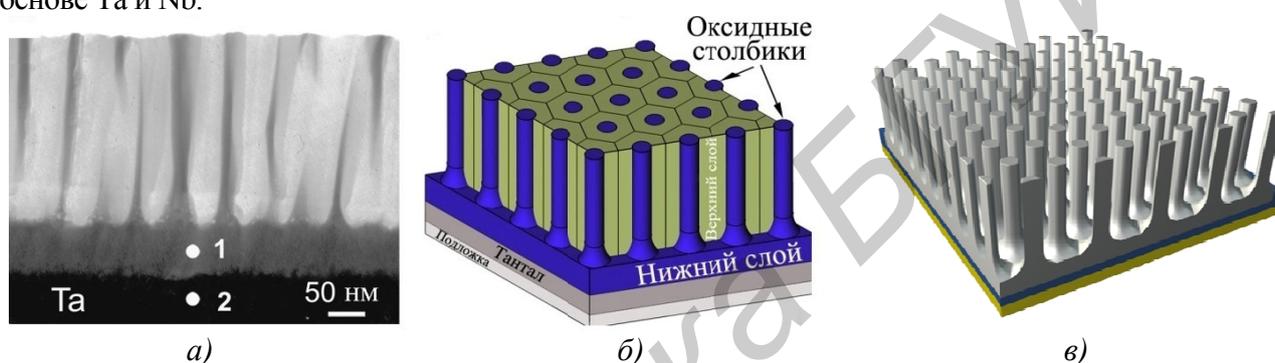


Рисунок 1 – Изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (а), и 3D модели, сформированных анодно-столбиковых наноструктур на основе Ta и Nb, в матрице АОА (б) и с удаленной матрицей АОА (в)

Сравнительный анализ изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе, позволяет сделать некоторые предположения о механизме роста и образования анодно-столбиковых наноструктур. На рис. 2 представлены изображения анодно-столбиковых наноструктур, полученные на сканирующем электронном микроскопе, в случае тантала (рис. 2, а) – с частично удаленным АОА и в случае ниобия (рис. 2, б, в) – с полностью удаленным АОА. Из рис. 2 видно, что форма и размер поры/ячейки АОА не просто оказывает влияние на форму и размер оксидного наностолбика, но является определяющей в образовании и росте анодно-столбиковых наноструктур. Зарождение столбика происходит на границе раздела (вентильный металл)/(барьерный слой АОА), – на этом этапе, очевидно, и закладывается вся дальнейшая программа роста наностолбика. В частности, можно отметить две существенные особенности, которые отличают ниобиевые столбики от танталовых. Во-первых, это образование нескольких (отчетливо видно на изображениях рис. 2, а и б) наноканалов, через которые и происходит заполнение пор АОА. Второй особенностью образования и роста ниобиевого оксида через матрицу АОА является необычная бокалообразная форма самих наностолбиков, что не характерно, например, для столбиков оксида тантала или вольфрама, которые повторяют форму пор АОА. Такое поведение наностолбиков ниобия может быть объяснено, например, повышенной текучестью.

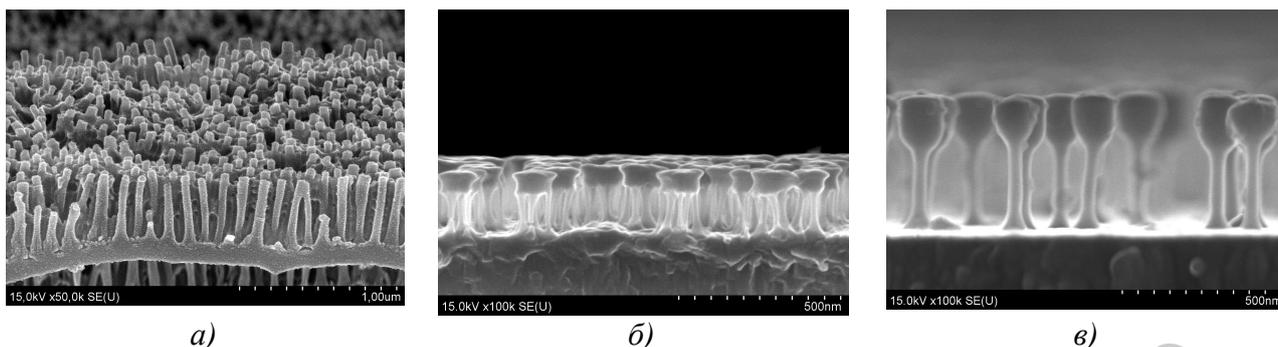


Рисунок 2 – Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе, анодно-столбиковых наноструктур тантала (а) и ниобия (б, в)

Установлено [4, 5], что диаметры наностолбиков могут управляемо варьироваться от 70 до 400 нм, высота – от 80 нм до 1500 нм, а период расположения на подложке – от 100 до 600 нм, причем взаимное соотношение перечисленных параметров может быть управляемо изменено даже в пределах одного и того же образца. Диапазон физических размеров наностолбиков из анодного оксида тантала и ниобия может быть расширен как в сторону больших, так и в сторону меньших величин, предположительно от 5 нм до 1500 нм, обеспечивая, таким образом, принципиальную возможность использования данных структур в УФ, видимом и ИК диапазонах. Удачным дополнением танталу и ниобию могут стать также анодные оксиды некоторых других вентильных металлов, например, титана, гафния или циркония, имеющих потенциально высокую диэлектрическую проницаемость и, следовательно, показатель преломления. Второе важное преимущество перечисленных оксидов состоит в том, что все они могут быть сформированы в порах АОА методами высоковольтного анодирования соответствующих двухслойных композиций: Al/Nb, Al/Ti, Al/Hf, Al/Zr, то есть без применения сложных и дорогостоящих вакуумных методов осаждения или золь-гель технологии.

Комбинируя операции вакуумного напыления тонких пленок вентильных металлов, фотолитографии, наноиндентации и последовательного анодирования, будет возможно создать микро- и наноструктуры с полной трехмерной запрещенной фотонной зоной в виде многослойных периодических сочетаний наноструктур и воздушных промежутков.

[1] Zollinger H. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. John Wiley & Sons. 2003.

[2] Nassau K. The fifteen causes of color: the physics and chemistry of color. Color Res Appl 1987; 12:4–26.

[3] McPhedran RC, Nicorovici NA, McKenzie DR. Structural colours through photonic crystals. Phys B Condens Matter 2003; 338:182–5.

[4] Mozalev A., Smith A.J., Borodin S., Plihaika A., Hassel A.W., Sakairi M., Takahashi H. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si. Electrochimica Acta 2009; 54: 935–945.

[5] Плиговка А.Н., Горох Г.Г. Особенности ионотранспорта при анодировании ниобия через поры анодного оксида алюминия. Наноструктуры в конденсированных средах: Сб. научн. ст. Минск 2014; 310–319.