

УДК 544.6.076.32

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ НАНОСЕТЧАТЫХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ

А.А. СТЕПАНОВ, А.Г. СМИРНОВ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 5 июня 2012

Впервые разработана, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена концепция использования наносетчатых пленок алюминия в качестве прозрачных проводящих покрытий. Предлагаемый метод позволяет формировать однородные по площади наносетчатые пленки алюминия с прозрачностью до 85% и эффективным поверхностным сопротивлением менее 50 Ом/□.

Ключевые слова: наносетчатая пленка алюминия, электрохимическое анодирование, прозрачные покрытия, оптоэлектроника.

Введение

В настоящее время наблюдается чрезвычайно высокий интерес к прозрачным проводящим покрытиям, который можно объяснить резким увеличением объемов выпуска и областей применения современной электронной техники, включая все виды дисплеев, разнообразных приборов и систем на их основе, светоизлучающих и солнечных элементов, «умных окон» и др., в которых они являются важнейшей составной частью [1]. В связи с этим возникла потребность в прозрачных проводящих материалах с новыми эксплуатационными свойствами, технологичностью, структурой и морфологией.

Традиционно в качестве прозрачных тонкопленочных электродов используются легированные оксиды металлов. За более чем 80-летнюю историю их применения эти материалы достаточно хорошо изучены и усовершенствованы. В 1930-х годах ученые американской фирмы Corning впервые исследовали новые проводящие оксиды. Исследования в данном направлении были продолжены в 1940-х годах, причем ученые все больше склонялись к использованию смесей индия и олова (ITO) и отходили от легирования сурьмой из-за ее насыщенного темно-синего цвета. За последующие несколько десятилетий для изготовления тонкопленочных оксидов металлов стали применяться усовершенствованные методы осаждения, а использование ITO начало распространяться на производство разнообразных приборов и устройств электронной техники.

Открытие полиацетилена в начале 1970-х годов положило начало использованию проводящих полимеров, органического аналога оксидам металлов. Однако только спустя десятилетие в этих первоначально не проводящих органических материалах удалось обеспечить высокую проводимость благодаря применению специальных схем легирования. Легированные оксиды металлов и классы проводящих полимерных материалов доминировали в 20-м веке наряду с оксидами металлов, которые были наиболее применяемым классом материалов в то время. Сегодня наблюдается интенсивный поиск альтернативных материалов, которые должны заменить ITO и их аналоги, что связано, прежде всего, с резким ростом потребления и в то же время ограниченными объемами мировой добычи индия.

Для достижения этой цели предложены и интенсивно исследуются различные варианты технологий и материалов, среди которых можно выделить тонкие металлические пленки, ме-

таллические нанорешетки [2-5], пленки углеродных нанотрубок (УНТ) [6, 7], а в последнее время и пленки графена [8, 9]. Показано их успешное использование в качестве проводящих прозрачных электродов в органических светоизлучающих диодах и солнечных элементах [10-12]. Тем не менее, их эффективность с точки зрения поверхностного сопротивления и прозрачности все еще уступает пленкам ИТО, и задача поиска новых материалов и технологий их получения остается по-прежнему актуальной.

В данной работе впервые предложено, теоретически и экспериментально обосновано применение прозрачных проводящих наносетчатых пленок алюминия, формируемых низкотемпературным методом электрохимического анодирования, в качестве альтернативного варианта пленкам ИТО и их аналогам.

Теоретические и экспериментальные исследования

На ранних этапах исследований нами было установлено, что поверхность ячеек оксида алюминия на границе раздела оксид/металл представляет собой выпуклые полусферы с регулярной сотовой структурой, а поверхность алюминиевой пленки наследует «обратный» рельеф его поверхности [13]. Если процесс анодирования остановить в момент касания барьерным слоем прозрачной диэлектрической подложки, структура алюминиевой пленки приобретает вид, представленный на рис. 1,а. Из рисунка видно, что после селективного травления пористого оксида, оставшаяся пленка алюминия обладает наносетчатой морфологией с регулярной рельефной поверхностью. Данная структура обладает электрической проводимостью за счет алюминиевой наносетки и оптической прозрачностью за счет пор. Очевидно, что с увеличением времени анодирования диаметр пор будет увеличиваться, а толщина алюминия - уменьшаться (рис. 1,б) вплоть до разрывов и перехода наносетчатой пленки в структуру отдельных нанодоменов алюминия (рис. 1,в), при этом оптическая прозрачность и эффективное поверхностное сопротивление будут возрастать. При определении максимально допустимых размеров пор можно допустить, что размер ячеек пористого оксида алюминия в точности совпадает с ячейкой наносетки алюминия, что позволяет использовать установленные зависимости размеров структуры пористого оксида алюминия от режимов анодирования.

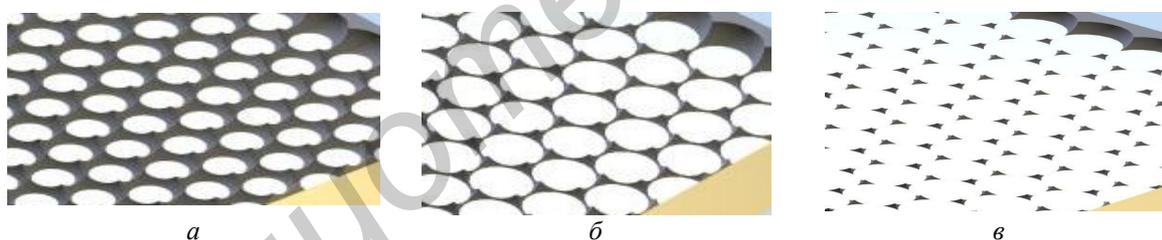


Рис. 1. Наносетчатая пленка алюминия в момент времени t_1 , t_2 и t_3 , причем $t_1 < t_2 < t_3$

Известно, что основным параметром самоупорядоченности структуры пористого оксида алюминия является напряжение анодирования U [14]. Как показано на рис. 2, размер ячеек пропорционален приложенному напряжению с коэффициентом пропорциональности k , равным приблизительно $2,5 < k \text{ (нм/В)} < 2,8$, то есть $D_c = kU$. Это соотношение справедливо и для наносетчатой пленки алюминия.

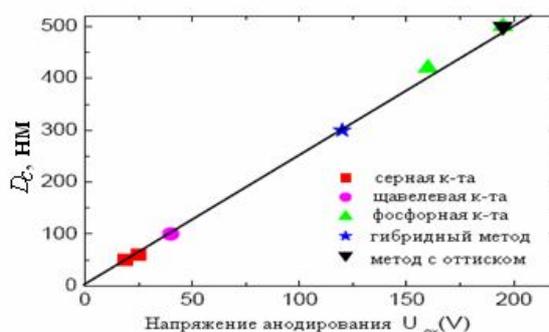


Рис. 2. Зависимость размеров ячеек D_c от напряжения анодирования

Другим фактором, влияющим на самоупорядоченность структуры, является тип и концентрация электролита, которые для заданного напряжения выбираются таким образом, чтобы обеспечивать рост самоорганизующихся пор. Обычно анодирование алюминия проводится в водных растворах серной кислоты в диапазоне напряжений 5-40 В. Для анодирования при напряжениях от 30 до 80 В используются водные растворы щавелевой кислоты, от 80 до 200 В – фосфорная кислота. Данные ограничения обусловлены значениями проводимости и рН используемых электролитов. Таким образом, из сказанного выше следует, что размер пор алюминиевой наносетки может варьироваться в пределах от 15 до 500 нм.

Для теоретического исследования зависимости оптического пропускания и эффективного поверхностного сопротивления от размеров пор наносетчатой алюминиевой пленки нами задана ее модель в виде полых полусфер с плотной гексагональной упаковкой, расположенных в алюминиевой пленке с толщиной, равной радиусу полусферы. Данная модель является приближением структуры «пористый оксид алюминия – алюминий» в тот момент времени, когда доньшки пор касаются диэлектрической подложки. Дальнейший процесс анодирования соответствует увеличению размера полусфер при заданном расстоянии между ними. Практический интерес представляет структура, которая обладает конечным электрическим сопротивлением и максимальной оптической прозрачностью. Из представленной геометрии структуры следует, что конечное электрическое сопротивление будет существовать при условии, что конечный радиус полусфер не превысит более чем в $\sqrt{2}$ раз их первоначальное значение.

С использованием пакета для моделирования FDTD Solutions LUMERICAL [15] нами исследованы модели наносетчатых алюминиевых пленок с размером ячеек D_c 200 и 400 нм для расчета их оптического пропускания и пакет COMSOL Multiphysics [16] – для расчета поверхностного сопротивления. Значения для действительной n' и мнимой k частей коэффициента преломления $n=n'+ik$ для алюминия заимствованы из [17].

Пленки алюминия толщиной 200 нм получали методом магнетронного распыления алюминиевой мишени чистотой 99,99 % на стеклянную подложку размером 60×48 мм при рабочем давлении в камере 0,1 Па и остаточном давлении – не более 0,003 Па. Поскольку подложки разогревались только за счет воздействия ионного источника, температура процесса не превышала 120 °С. Электрохимическое анодирование проводили в ячейке погружного типа с перемешиванием электролита с помощью магнитной мешалки. Ширина алюминиевого держателя совпадала с шириной анодируемых образцов, что позволило обеспечить дополнительный равномерный теплоотвод. Для исключения отсечки на границе раздела воздух – электролит алюминий покрывали химическим лаком.

Проводили одностадийное анодирование в 0,3 М водном растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме с рабочим напряжением 40 В и в 0,04 М водном растворе щавелевой кислоты при напряжении 80 В при температуре 11 °С. Время окончания процесса анодирования контролировали по характерному уменьшению тока на конечной стадии. Пористый оксид алюминия травили в селективном травителе $\text{CrO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ в течение 10 мин при температуре 70 °С, затем образцы промывали дистиллированной водой в ультразвуковой ванне СТ-400D и просушивали в течение часа при $T=75$ °С.

Для процесса анодирования использовали источник постоянного тока Gwinstek GPR-30H10D, регистрацию электрических параметров процесса осуществляли с помощью цифрового мультиметра MAS-345, подключенного к персональному компьютеру с целью автоматизации процесса записи временных зависимостей тока и обеспечения воспроизводимости результатов. Коэффициент пропускания наносетчатых пленок алюминия измеряли спектрометром Ocean Optics HR 2000, а их эффективное поверхностное сопротивление – 2-х зондовым методом мультиметром MAS-345. Морфологию поверхности наносетчатой пленки исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA-55WDS.

Для исследования однородности и критических разрывов наносетки использовали жидкокристаллическую ячейку, в которой общим электродом является стандартная пленка ИТО, а в качестве контр-электрода используется исследуемая наносетчатая алюминиевая пленка. Однородное «включение» всей области ЖК-ячейки служит доказательством отсутствия критических разрывов наносетчатой алюминиевой пленки по всей тестируемой области [18].

Результаты и их обсуждение

Результаты моделирования оптического пропускания и поглощения для наносетчатых алюминиевых пленок с размером ячеек $D_c = 200$ нм и диаметрами полусфер 228 нм, 256 нм, 284 нм представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что максимальный коэффициент пропускания наносетчатых алюминиевых пленок в видимом диапазоне составляет более 90 %, при этом остальная часть света не отражается и не рассеивается, а поглощается наносетчатой пленкой, что может быть связано с формой исследуемой структуры и использовано практически при создании высокоэффективных антиотражающих покрытий.

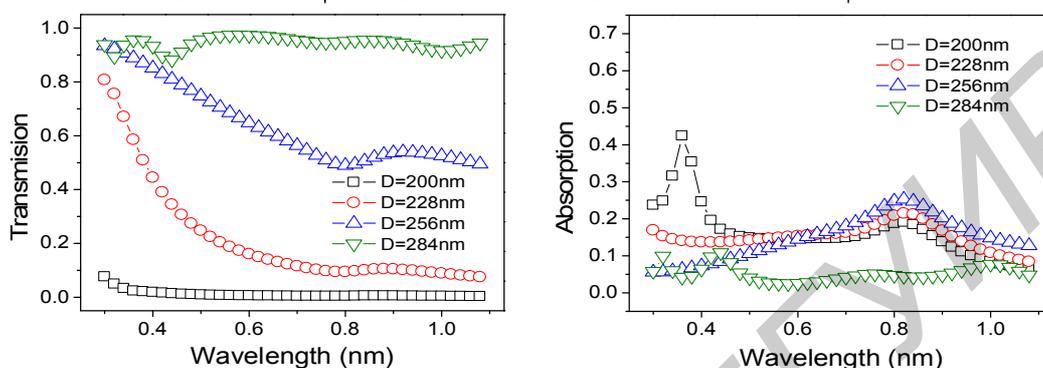


Рис. 3. Оптическое пропускание и поглощение наносетчатой пленки алюминия для $D_c = 200$ нм

На рис. 4 изображены результаты моделирования оптического пропускания для наносетчатых алюминиевых пленок с размером ячеек $D_c = 400$ нм и диаметрами полусфер 456 нм, 512 нм и 568 нм. Из рисунка видно, что кривые оптической прозрачности имеют ярко выраженные минимумы и максимумы, которые, возможно, связаны с наличием плазмонных эффектов, зависящих от соотношения размеров и формы рельефа в наносетчатой пленке с длинами волн.

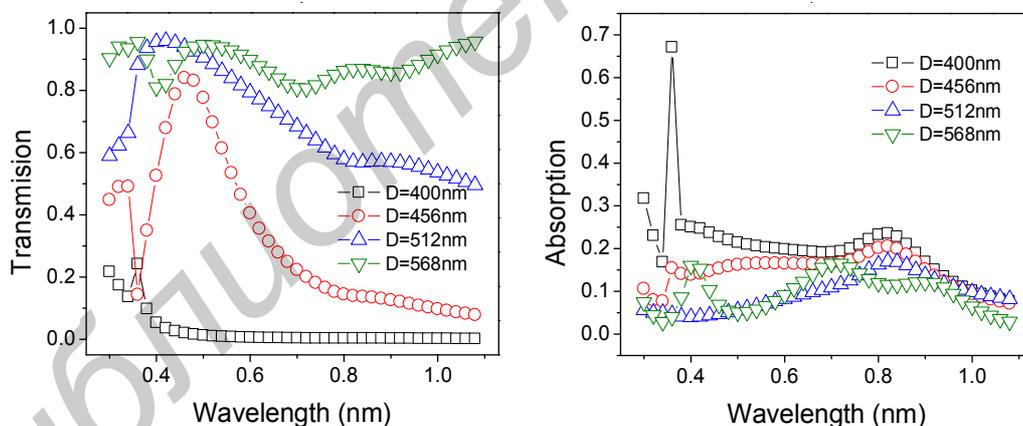


Рис. 4. Оптическое пропускание и поглощение наносетчатой пленки для $D_c = 400$ нм

Результаты моделирования эффективного поверхностного сопротивления наносетчатых алюминиевых пленок с размером ячеек $D_c = 200$ нм и 400 нм и радиусами полусфер 114 нм, 128 нм, 142 нм и 228 нм, 256 нм, 280 нм соответственно, представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что с уменьшением толщины пленки эффективное поверхностное сопротивление увеличивается экспоненциально и может составлять для пленок с прозрачностью 70 – 90 % и размером ячеек 200 нм от 10 до 1000 Ом/ \square , для пленок с ячейкой 400 нм – от 4,5 до 250 Ом/ \square .

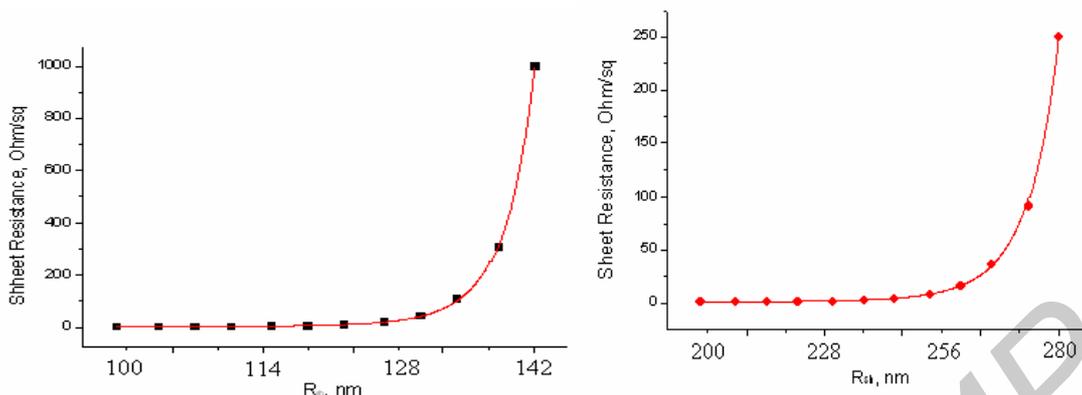


Рис. 5. Поверхностное сопротивление наносетчатой пленки для $D_c = 200$ нм и 400 нм

В соответствии с описанными в предыдущем разделе режимами осаждения алюминиевой пленки на стеклянную подложку, анодирования и селективного травления, нами получены пленки алюминия с размерами зерен 114-165 нм и наносетчатые алюминиевые пленки с размерами ячеек от 100 нм до 250 нм. Морфология поверхности осажденной пленки алюминия и наносетчатой пленки изображены на рис. 6.

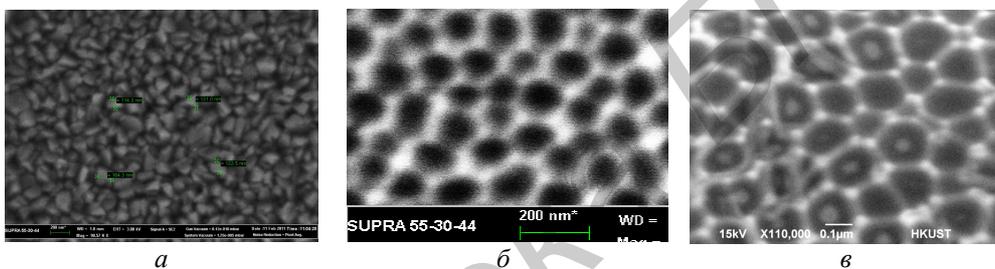


Рис. 6. Морфология поверхности осажденной пленки алюминия и наносетчатой пленки

Эффективное поверхностное сопротивление пленок полученных при напряжении анодирования 40 В (рис. 6,б) варьировалось в пределах от 20 до 100 Ом/□. Оптическое пропускание таких пленок составило 60-65% (рис. 7). Пленки полученные при напряжении анодирования 80 В (рис. 6,в) имеют средний размер ячеек 200 нм и обладают эффективным поверхностным сопротивлением от 4,5 до 50 Ом/□. Оптическое пропускание таких пленок варьируется в пределах от 75 до 85% (рис. 8).

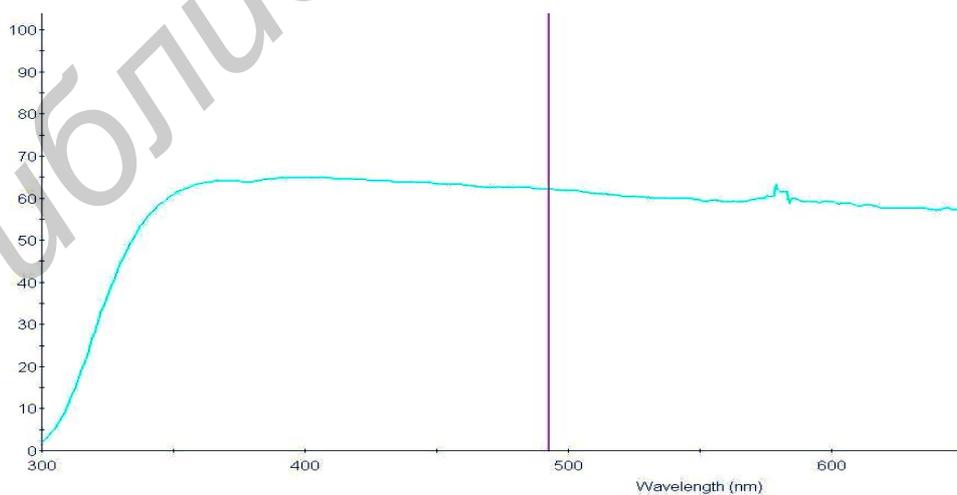


Рис. 7. Спектр пропускания наносетчатой пленки алюминия, сформированной при напряжении анодирования 40 В

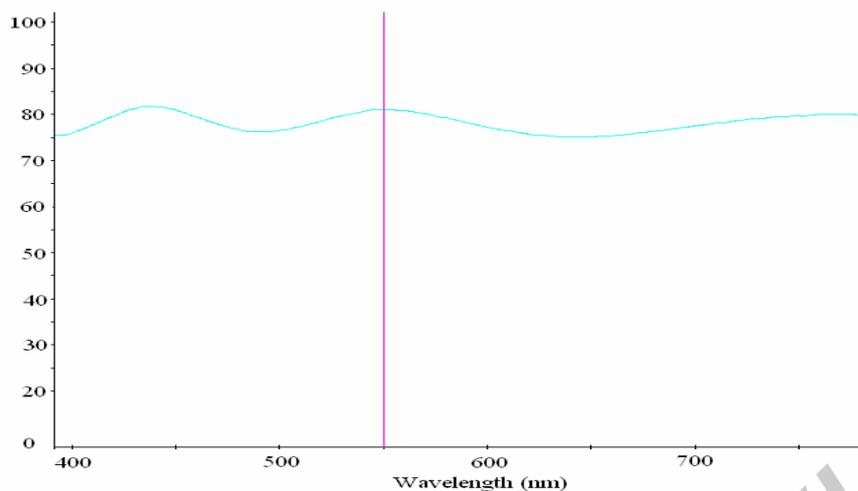


Рис.8 Спектр пропускания наносетчатой пленки алюминия, сформированной при напряжении анодирования 80 В

Таким образом, представленные результаты подтверждают, что предложенная нами модель адекватно описывает структуру, морфологию и электрофизические свойства наносетчатой алюминиевой пленки. Проведенное численное моделирование позволило установить количественные зависимости между характеристическими параметрами, свойствами наносетчатой алюминиевой пленки и параметрами анодирования. Это позволяет определить оптимальные режимы формирования для получения прозрачных проводящих пленок с заданными свойствами, необходимыми для конкретных применений.

Заключение

Предложена модель наносетчатой пленки алюминия и получены путем численного моделирования зависимости оптического пропускания и эффективного поверхностного сопротивления от характеристических параметров сетчатой структуры. Исследована низкотемпературная технология формирования наносетчатых алюминиевых пленок методом электрохимического анодирования пленок алюминия, осажденных магнетронным распылением на стеклянные подложки с последующим химическим селективным травлением анодного оксида алюминия. Приведены результаты исследований морфологии и структуры наносетчатых пленок алюминия от напряжения и времени анодирования. Предлагаемый метод позволяет формировать однородные по площади наносетчатые пленки алюминия с прозрачностью до 80 % и поверхностным сопротивлением менее 50 Ом/□.

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND ELECTRICAL PROPERTIES OF TRANSPARENT NANOMESHY ALUMINUM FILMS

A.A. STSIAPANAU, A.G. SMIRNOV

Abstract

Nanomeshy aluminum film is the promising alternative to a tin-doped indium oxide film (ITO) as transparent conductive electrodes. In this paper we describe the fabrication of a nanomeshy aluminum film by electrochemical anodization of aluminum deposited by magnetron sputtering on a glass substrate. The process of anodization is strictly controlled by the characteristic changes of process parameters, followed by selective chemical etching of aluminum oxide.

We proposed the model for a nanomeshy Al film and calculated numerically the dependences of their optical transmittance and surface resistance on the characteristic dimensions of the network structure. The proposed method allows fabricating the uniform and stable nanomeshy aluminum film with transparency up to 80% with less than 50 Ohm/□ resistance.

Список литературы

1. *Ginley D.S., Hosono H., Paine D.C.* Handbook of Transparent Conductors. NY., 2010.
2. *Kang M.G., Kim M.S., Kim J.S. et. al.* // Adv. Mater. 2008. №20. P. 4408.
3. *Kang M.G., Guo L.J.* // Adv. Mater. 2007. №19. P. 1391.
4. *Kang M.G., Guo L.J.* // J. Vacuum Sci. Technol. 2007. №25. P. 2637.
5. *Tvingstedt K., Inganas O.* // Adv. Mater. 2007. №19. P. 2893.
6. *Hecht D.S., Grüner G.* Flexible Electronics. NY., 2009.
7. *Hecht D.S.* Properties and applications of carbon nanotube films: A revolutionary material for transparent and flexible electronics. VDM, 2008.
8. *Grüner G.* // J. Mater. Chem. 2006. №16. P. 3533.
9. *Geim A.K., Novoselov K.S.* // Nat. Mater. 2007. №6. P. 183.
10. *Zhu Y.W., Cai W.W., Piner R.D., et. al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. P. 95.
11. *Hong W.J., Xu Y.X., Lu G.W., et. al.* // Electrochem. Commun. 2008. №10. P. 1555.
12. *Wang X., Zhi L.J., Mullen K.* // Nano Lett. 2008. №8. P. 323.
13. *Smirnov A., Stsiapanau A., Abubakar S., et. al.* // Proc. SID Symposium «Display Week». 2011. P. 1385-1387.
14. *Сокол В.А.* Анодные оксиды алюминия. Мн., 2011.
15. Официальный сайт разработчика пакета для моделирования [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.lumerical.com>.
16. Официальный сайт разработчика пакета для моделирования [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.comsol.com>.
17. *Rakić A.D.* // Appl. Opt. 1995. P. 4755-4767.
18. *Степанов А.А., Смирнов А.Г. Муха Е.В. и др.* // Материалы 19-го Международного симпозиума «Перспективные технологии дисплеев и полупроводниковой осветительной техники». 2011. P. 140-144.