

УДК 544.6; 537.312

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АНОДИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ Al/Ti

А.Н. ПЛИГОВКА, А.М. МОЗАЛЕВ

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

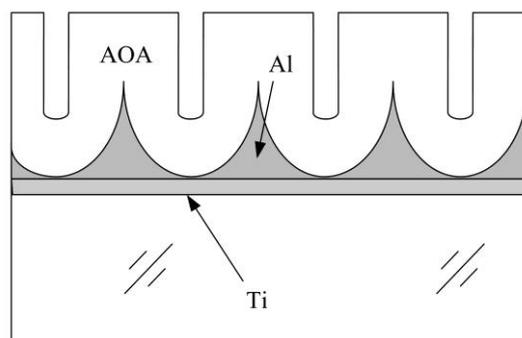
*Поступила в редакцию 7 апреля 2008*

Двухслойную тонкопленочную композицию Al/Ti формировали последовательным магнетронным напылением слоев Ti (40нм) и Al (400нм) на стеклянные пластины. Наноструктурированные металлоксидные пленки получали анодированием системы в трех различных электролитах при напряжениях 195, 80 и 25 В. Наночастицы металлов, остающиеся на границе раздела пленка/подложка, пробовали окислять с помощью высоковольтного реанодирования и термообработки. С помощью электронной микроскопии и электрических измерений установлено, что для образцов, полученных при 80 и 25 В частицы Al и Ti могут быть полностью окислированы, а для образцов, полученных при 195 В алюминий остается в виде наноразмерной сетки с контролируемым сопротивлением. Полученные пленки могут применяться в качестве диэлектрических темплатов, микрорезисторов и оптических покрытий.

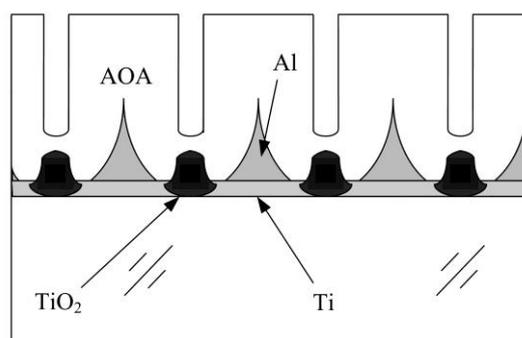
*Ключевые слова:* электрохимическое анодирование, анодный оксид алюминия, оксид титана, наноструктурные металлоксиды, газовые микросенсоры.

### Введение

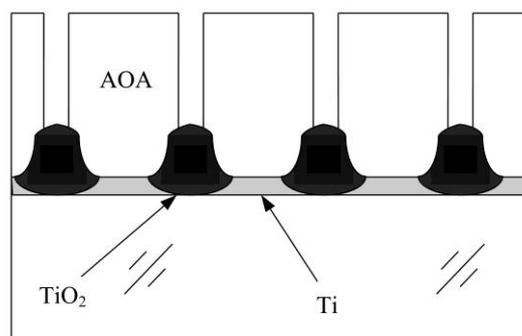
Анодный оксид алюминия (АОА) является перспективным материалом для микро-, нано- и оптоэлектроники, благодаря своей уникальной наноразмерной ячеисто-пористой структуре, диэлектрическим и оптическим свойствам [1]. Одним из активно развиваемых направлений является создание наноструктурных диэлектриков и композитных материалов с применением АОА. Недавно было предложено использовать пленки нанопористого АОА на подложках из окисленного кремния в качестве диэлектрических темплатов (templates) для нанесения на них газочувствительных слоев микросенсоров, например, оксида вольфрама, с целью многократного увеличения рабочей поверхности активного вещества и усиления его функциональных свойств [2]. Для этих и многих других применений пленки АОА не должны содержать участков алюминия, которые обычно остаются недоокисленными на границе раздела пленка/подложка после анодирования из-за неравномерности анодного окисления на различных участках поверхности образца и специфической морфологии АОА на границе раздела пленки с металлом (рис. 1,а). Такие алюминиевые включения могут образовывать непрерывный металлический слой между анодной пленкой и подложкой, который будет шунтировать высокое сопротивление анодного оксида алюминия, создавая паразитную электропроводность вдоль поверхности подложки и существенно ограничивая возможности практического использования таких структур.



(a)



(b)



(c)

Рис. 1. Изображение поперечных сечений системы Al/Ti на стадиях (a) анодирования слоя Al, (b) анодирования подслоя Ti и (c) высоковольтного реанодирования

В данной работе для получения полностью диэлектрических нанопористых пленок АОА, свободных от каких-либо металлических включений, мы использовали, во-первых, подслой вентильного металла (Ti), во-вторых, дополнительное высоковольтное реанодирование и, в-третьих, термообработку реанодированной системы Al/Ti в кислороде. Чтобы оценить влияние параметров ячеисто-пористой структуры АОА (размеров и удельного числа пор) на количество и морфологию металлических включений, пленки АОА формировали в трех электролитах при существенно различных анодных напряжениях. Процессы на границе раздела Al/Ti в зависимости от типа электролита и стадии анодной и термической обработки изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электрофизических измерений.

#### Методика приготовления и исследования образцов

В качестве диэлектрических подложек использовали стеклянные пластины толщиной 1 мм. Двухслойную тонкопленочную систему Al/Ti формировали с помощью последовательного магнетронного напыления пленок Ti толщиной 40 нм и Al толщиной

400 нм. На рис. 1 представлено схематическое изображение основных стадий процесса приготовления экспериментальных образцов. Сначала анодируется верхний слой Al до поверхности подслоя Ti для получения пленки пористого АОА (рис. 1,а). Затем анодируется подслоем Ti через поры в оксиде алюминия, при этом титан окисляется локальным образом под основаниями оксидных ячеек АОА, в результате чего в слое титана формируются наноразмерные столбики анодного оксида титана (АОТ). Аналогично ситуации с алюминием, неизбежно остаются недоокисленными участки подслоя титана вокруг столбиков АОТ, которые образуют непрерывную сетку с невысоким электронным сопротивлением (рис. 1,б), также шунтирующую диэлектрический АОА. Чтобы ликвидировать недоокисленные участки алюминия и частично доокислить подслоем титана, используется высоковольтное реанодирование до напряжения, существенно превышающего напряжения формовки пористого АОА (рис. 1,с). Для полного окисления участков титана, все еще остающихся после реанодирования, образец подвергается термообработке в среде влажного кислорода при температуре, достаточной для образования оксидных соединений титана [3].

Анодирование образцов размером 2x2 см проводили в специально разработанной электрохимической ячейке цилиндрического типа из фторопласта с токоподводом по кольцевому участку поверхности пленки вокруг области взаимодействия с электролитом. Таким образом, анодируемая поверхность представляла собой круг диаметром 1,5 см. В качестве катода применяли спиральный вольфрамовый электрод. Перемешивание и поддержание температуры электролита проводили с помощью термостатированной магнитной мешалки. В качестве источника тока для анодной обработки образцов использовали модернизированный потенциостат П-5827М. Контроль и мониторинг электрических параметров процессов проводили с помощью цифровых измерительных приборов В7-16А и В7-54/2, соединенных с персональным компьютером (программное обеспечение Agilent Vee Pro 7) через general purpose interface bus (GPIB, IEEE 488). По окончании анодирования образцы промывали в проточной дистиллированной воде, сушили на центрифуге и в термостате при 393 К в течение 20 мин. Были приготовлены образцы следующих трех типов.

*Образец I.* Исходную систему Al/Ti анодировали в 0,4 М водном растворе винной кислоты ( $C_4H_6O_6$ ) при  $T=293$  К в потенциостатическом режиме при величине анодного напряжения  $E_a=195$  В, получаемом плавной разверткой от нуля с постоянной скоростью 2,0 В/с. Анодирование прекращали после снижения анодного тока до величины, составляющей 5% от значения, зафиксированного на участке стационарного роста АОА. Реанодирование проводили в 0,5 М  $H_3BO_3$  при  $T=293$  К в потенциостатическом режиме при  $E_a=630$  В, получаемом разверткой от 195 В со скоростью 0,5 В/с. Анодную поляризацию выключали после 15 мин стабилизации напряжения.

*Образец II.* Анодирование верхнего алюминия проводили в 0,4 М растворе малоновой кислоты ( $C_3H_4O_4$ ) при  $E_a=80$  В, получаемом плавной разверткой от нуля с постоянной скоростью 1,0 В/с. Реанодирование проводили, начиная с напряжения 70 В. В остальном методика приготовления была аналогична указанной для образца I.

*Образец III.* Анодирование пленки алюминия проводили в 0,1 М водном растворе серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) при  $T=286$  К в потенциостатическом режиме при  $E_a=25$  В, получаемом плавной разверткой от нуля с постоянной скоростью 0,5 В/с. Реанодирование осуществляли от начального напряжения 25 В. Остальные условия соответствовали описанным для образца I.

Все образцы после реанодирования подвергались термической обработке для окисления остатков металлического титана в муфельной печи с продувкой влажного кислорода при  $T=745$  К в течение 90 мин.

Анализ получаемых образцов на разных стадиях их приготовления проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-806, наблюдая поверхности и поперечные сколы при ускоряющем напряжении 30 кВ. Перед СЭМ наблюдениями на все образцы напыляли слой золота не более 2–3 нм для уменьшения заряда диэлектриков под воздействием электронного луча. Удельное поверхностное сопротивление, создаваемое непрерывными участками недоокисленного алюминия и/или титана на границе раздела пленка/подложка, измеряли четырехзондовым методом с помощью автоматизированной установки после селективного химического растворения слоя АОА.

## Результаты и их обсуждение

*СЭМ наблюдения.* На рис. 2 представлены микрофотоснимки поверхности образцов I и II, на которых отчетливо видна пористая структура АОА с размерами пор, пропорциональными напряжению формовки соответствующих анодных пленок. В случае образца I (рис. 2, *a*), в порах АОА видны верхушки столбиков АОТ, так как длина пор практически равна размерам оксидных ячеек. На рис. 3 представлено электронномикроскопическое изображение поперечного скола образца I, на котором видна ячеисто-пористая структура АОА и области недоокисленного алюминия на границе раздела  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ . Микроизображения образца II не представлены, потому что размеры пор были слишком малы для наблюдения в данном электронном микроскопе.

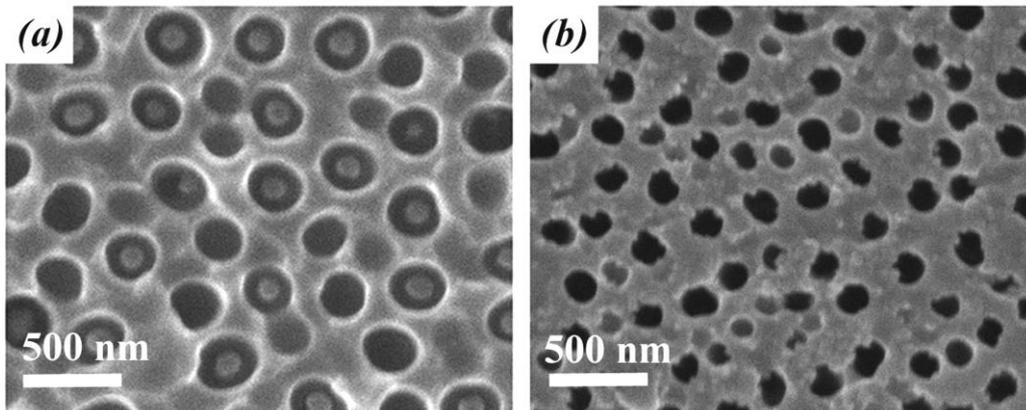


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов, полученных анодированием системы  $\text{Al}/\text{Ti}$  в (*a*) 0,4 М винной кислоте при 195 В — образец I, (*b*) 0,4 М малоново́й кислоте при 80 В — образец II

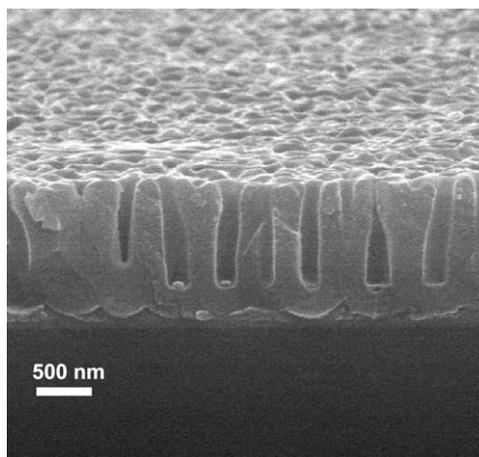


Рис. 3. Микрофотография поперечного скола образца I

На рис. 4 представлены СЭМ изображения поверхности образца I, полученные после селективного удаления слоя пористого АОА, на стадиях анодирования алюминия (195 В), частичного анодирования подслоя  $\text{Ti}$ , полного анодирования  $\text{Ti}$ , реанодирования и отжига. Из рис. 4, *a* видно, что поверхность образца покрыта полусферическими углублениями с размерами около 500 нм. Так как размер углублений соответствует диаметру оксидных ячеек, получаемых в виннокислом электролите, то следует полагать, что мы видим поверхность недоокисленного алюминия. Внутри углублений на рис. 4, *b* имеются шарообразные выступы, представляющие собой области зарождающегося АОТ. В результате реанодирования (рис. 4, *c*), а затем и отжига поверхность столбиков АОТ существенно расширяется, т.е. растет доля анодного оксида титана, а остающиеся участки металлического титана, соответственно, сокращаются. Количество алюминия также уменьшается, но даже после отжига отчетливо

наблюдаются тонкие участки металла (предположительно, алюминия) вокруг столбиков АОТ (рис. 4,с).

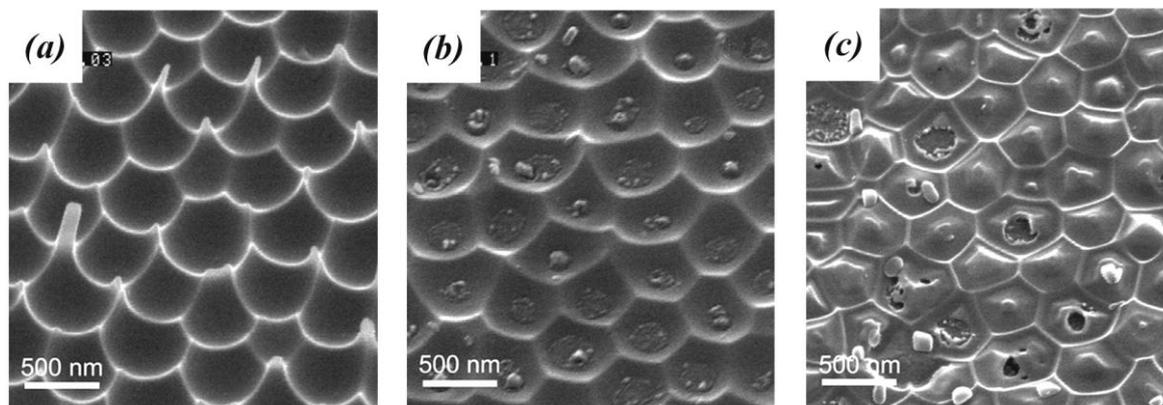


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образца I с удаленным слоем анодного оксида алюминия (АОА) на стадии (а) анодирования Al, (б) анодирования подслоя Ti, (с) реанодирования и отжига

На рис. 5 представлены микрофотоснимки поверхности образца II (малоновокислый электролит), полученные на стадии неполного анодирования подслоя Ti при 80 В (рис. 5,а) и реанодирования системы до 630 В (рис. 5,б). В обоих случаях снимки получены после селективного химического растворения пленки АОА. Из рис. 5,а видно, что поверхность пленки титана покрыта полусферическими углублениями с размерами около 200 нм, имеющими по краям заостренные выступы-окантовки. Очевидно, что выступы-окантовки представляют собой области недоокисленного алюминия. Внутри многих углублений имеются области зарождающегося АОТ. После реанодирования (рис. 5,б) поверхность пленки титана равномерно покрыта более широкими, систематически расположенными выступами АОТ размером около 70 нм, разделенными плоскими участками, не содержащими следов металлического алюминия. Вероятно, области вокруг выступов АОТ представляют собой участки неокисленного подслоя титана. Таким образом, окантовки металлического алюминия вокруг оксидных ячеек малоновокислого АОА были полностью окислены на стадии высоковольтного реанодирования. Однако определить степень реанодирования подслоя титана по результатам СЭМ не представляется возможным из-за недостатка информации о доли оксида титана внутри подслоя (см. далее результаты электроизмерений).

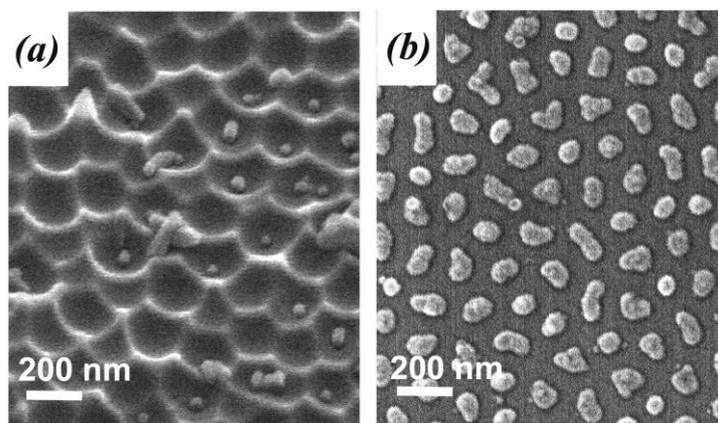


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образца II с удаленным АОА на стадии (а) частичного анодирования Ti, (б) реанодирования и отжига

На микрофотоснимках поверхности образца III (не показаны), полученных на стадии анодирования подслоя Ti при 25 В и реанодирования системы до 630 В, было видно, что поверхность пленки титана равномерно покрыта выступами АОТ размером примерно 60 нм (что также сравнимо с размером соответствующей оксидной ячейки), вокруг которых просматривались окантовки оставшегося недоокисленным алюминия. После реанодирования

поверхность пленки титана оказалась покрытой более широкими выступами АОТ размером примерно 70–75 нм, разделенными значительно более тонкими промежутками шириной вплоть до 5 нм. Участков алюминия вокруг оксидных выступов не наблюдалось. Промежутки вокруг выступов представляли собой области недоокисленного подслоя титана. Можно предположить, что остатки металлического алюминия были окислены на стадии высоковольтного реанодирования. Аналогично образцу II, степень реанодирования подслоя титана была неочевидной из результатов СЭМ, но может быть оценена далее по данным электроизмерений.

*Электрические измерения.* В таблице представлены результаты измерений удельного поверхностного сопротивления  $R$  образцов на разных стадиях их анодной и термической обработки. Для всех образцов прослеживается характерная тенденция возрастания  $R$  на стадиях реанодирования и термообработки. Максимальная величина  $R$  достигается в образце III, что объясняется минимальными размерами оксидных ячеек (70 нм) и, следовательно, металлических окантовок вокруг них (не более 10 нм). Величина  $R$  для образца II на стадии анодирования оказалась довольно мала, но резко увеличилась в результате реанодирования и стала неконтролируемо высокой после 90-минутного отжига. На основании измерений и СЭМ наблюдений образцов II и III можно сделать вывод, что в этих образцах алюминиевые окантовки вокруг столбиков АОТ окисляются или становятся незаметными на стадии реанодирования, а металлические остатки подслоя титана окончательно окисляются в результате последующего отжига. В отличие от двух предыдущих, образец I продемонстрировал минимальное сопротивление на стадии анодирования, которое мало изменилось после реанодирования и достигло лишь 100 Ом/кв в результате отжига. Из рис. 4 и таблицы следует, что алюминиевые окантовки вокруг оксидных ячеек образца I остаются недоокисленными даже после отжига реанодированной системы Al/Ti из-за недостаточной толщины подслоя и большой разницы в величинах ионного сопротивления АОА и АОТ [3, 4].

#### Зависимость удельного поверхностного сопротивления системы Al/Ti от стадии обработки

Стадии формирования образцов	Удельное поверхностное сопротивление, Ом/кв.		
	Обр. I	Обр. II	Обр. III
анодирование	5,0	3,0·10	5,0·10 <sup>3</sup>
реанодирование	1,0	7,5·10 <sup>5</sup>	1,0·10 <sup>6</sup>
отжиг	1,0·10 <sup>2</sup>	3,0·10 <sup>7</sup>	∞

*Механизм роста анодных оксидов.* На основании полученных в работе данных были разработаны модельные представления о механизме модификации границы раздела Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti при анодной и термической обработках. Когда барьерный слой растущей пленки АОА достигает подслоя Ti, ионы кислорода O<sup>2-</sup> мигрируют внутрь через барьерный слой и инжектируются в растущие области оксида титана. Одновременно с этим происходит диссоциация барьерного слоя на границе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti из-за стимулированного электрическим полем распада Al-O связей [3]. Ионы кислорода, освобожденные из растворенной части барьерного слоя оксида алюминия, также инжектируются в растущие области оксида титана, а образующиеся ионы алюминия Al<sup>3+</sup> выходят в электролит через остаток барьерного слоя. При этом слой титана продолжает окисляться с формированием оксида на границе TiO<sub>2</sub>/Ti. Окантовки алюминия вокруг оксидных ячеек АОА не подвергаются существенному изменению, потому что ионное сопротивление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно превышает таковое для TiO<sub>2</sub>.

При последующем реанодировании из-за ограниченной толщины титана столбики АОТ расширяются, "поглощая" металлический титан из интервалов вокруг них. Одновременно с этим происходит постепенное окисление алюминиевых окантовок из-за высокого перенапряжения, создаваемого в процессе развертки до величины свыше 600 В. Оба процесса продолжают до тех пор, пока электрическое сопротивление остающейся наноразмерной сетки титана и алюминия не станет сравнимым с ионным сопротивлением анодных оксидов в структуре пленки. Важно отметить, что в случае виннокислого электролита при реанодировании имеет место частичное смешение растущего оксида титана с расположенным выше оксидом алюминия в барьерном слое вокруг первоначально сформированного столбика АОТ. Это происходит в результате миграции ионов Ti<sup>4+</sup> из подслоя титана сквозь оксид

алюминия в нижней части барьерного слоя под действием высокого электрического поля из-за большой подвижности катиона титана в оксиде алюминия и ввиду меньшего ионного сопротивления АОТ по сравнению с АОА. При этом часть оксида алюминия, вероятно, растворяется, уступая место растущему оксиду титана, а другая часть претерпевает сжатие в результате высокой пластичности аморфного АОА, что может сопровождаться изменением его плотности. Оба явления приводят к образованию областей смешанных оксидов алюминия и титана с преобладанием оксида титана. Форма таких областей напоминает "палатки", основания которых занимают большую часть поверхности подслоя титана, как видно из рис. 4,с.

В процессе отжига в кислороде имеет место диффузия атомов кислорода через поры и сквозь систему анодных оксидов к металлическому титану, который окисляется до диэлектрической двуокиси титана. Возможно, что остатки алюминия также могут быть частично термически окислены из-за своей низкой размерности или могут оказаться изолированными в виде наноразмерных участков, не образующих непрерывной пленки с электронной проводимостью. Для полного понимания этих процессов и управления их протеканием требуются дополнительные аналитические исследования и электрофизические измерения.

### **Заключение**

В результате проведенной работы было установлено, что комплексная обработка тонкопленочной системы Al/Ti, включающая анодирование в растворах малоновой и серной кислот, высоковольтное реанодирование и отжиг, позволяет получить полностью электроизоляционные слои нанопористых АОА, свободные от металлических включений на границе с диэлектрическим основанием. В случае системы, анодированной в растворе винной кислоты, алюминий остается в виде сплошной наноструктурной сетки, имеющей контролируемое электрическое сопротивление в зависимости от стадии обработки, что обусловлено недостаточной толщиной подслоя Ti (40 нм) и сравнительно большими размерами ячеек (500 нм) и пор (80 нм) в АОА.

В настоящее время нами исследуется возможность практического применения полученных наноструктурных пленок в качестве диэлектрических темплатов для нанесения активного слоя тонкопленочных газовых сенсоров [2, 5, 6] и для получения резистивных элементов гибридных интегральных микросхем [7]. В перспективе, комбинации сверхтонких сеток металлов и диэлектриков с периодическим низкоразмерным структурированием и разнообразными оптическими свойствами могут найти применение в изделиях и устройствах интегральной оптики и нанофотоники [8].

Авторы выражают благодарность Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы.

## **THE FORMATION AND PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED METAL-OXIDE FILMS BASED ON THE ANODIZED Al/Ti COMPOSITIONS**

A.N. PLIHAUKA, A.M. MOZALEV

### **Abstract**

Al/Ti bilayer specimens were formed by a sequential magnetron sputtering of Ti(40nm) and Al(400nm) layers onto glass substrates. Nanostructured metal-oxide films were grown by anodizing the metal bilayers in three different electrolytes at 195, 80, and 25 V. A high-voltage reanodizing followed by annealing was tried to oxidize Al and Ti nanoparticles remaining at the film/substrate interface. Electron microscopy and resistivity measurements have shown that the metallic nanoparticles can be fully oxidized in the 80-V and 25-V specimens while they always remain in the

195-V specimen as a self-organized nanosized grid with controlled resistivity. Potential applications of these films are as nanoporous dielectric templates, microresistors, and optical coatings.

### Литература

1. *Mozalev A., Magaino S., Imai H.* // *Electrochim. Acta.* 2001. № 46/18. P. 2825–2834.
2. *Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., et al.* // *Electrochim. Acta.* 2006. № 4. P. 1771–1780.
3. *Tatarenko N., Mozalev A.* // *Electrochim. Acta.* 2001. № 45/6. P. 1009–1016.
4. *Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H.* // *Electrochim. Acta.* 2003. № 48. P. 3155–3170.
5. *Khatko V., Gorokh G., Mozalev A., et al.* // *Sens. Actuators B: Chem.* 2006. № 118. P. 255–262.
6. *Stankova M., Vilanova X., Calderer J. et al.* // *Sens. Actuators B: Chem.* 2006. № 113. P. 241.
7. *Mozalev A., Gorokh G., Sakairi M., Takahashi H.* // *J. Mater. Sci.* 2005. № 40. P. 6399–6407.
8. *Слепцов В.В., Данцигер М.* // *Наука в России.* 2005. № 2. С. 55–59.