

### Формирование столбиковых наноструктур при анодировании двухслойной системы Al/Nb

Анодный оксид ниобия (АОН) является перспективным материалом, а разработка новых методов его получения и всестороннее изучение является важной научной задачей. Поистине новым и перспективным методом формирования наноструктурированного с разными степенями окисления АОН является анодирование тонкой пленки ниобия через поры анодного оксида алюминия (АОА). Данный метод формирования разновалентных оксидов уже применялся для окисления других вентильных металлов и достаточно хорошо описан [1-4]. Однако исследованиям процесса формирования наноструктурированного АОН уделялось меньше внимания, а полученные результаты неоднозначны [5].

В данной работе исследованы морфологические и структурные характеристики наноструктурированного АОН, полученного методом электрохимического оксидирования (анодирования) ниобия через поры АОА разного диаметра, описан механизм ионпереноса и рассчитаны числа переноса в процессе роста оксида при разных напряжениях анодирования. В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки диаметром 100 мм *n*-типа проводимости (4,5 Ом·см) с кристаллографической ориентацией (100), на которые методом магнетронного распыления в вакууме были нанесены тонкопленочные системы Nb (снизу) – Al (200 нм-1,5 мкм). Анодирование всех экспериментальных образцов проводили в потенциостатическом режиме при строго контролируемых температуре, концентрации электролита и напряжениях. Режимы анодирования верхнего алюминия, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Режимы анодирования алюминия

Номер образца	Электролит	Формовочное напряжение, В
1	0.4М C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37
2	0.4М C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	53
3	0.4М Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	100
4	0.4М Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	150
5	0.4М C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	200
6	0.2М C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	250
7	0.2М C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	300

Кинетика анодирования, типовая для двухслойной системы Al/Nb, описана в работе [5].

Анодирование подслоя ниобия через поры сформированного АОА проводили при диаметре пор  $\sim 15$  нм, что соответствует формовочному напряжению анодирования алюминия 37В. Точки контроля и мониторинга морфологических параметров были – 100, 150, 200, 250, 300, 450В. Анодирование ниобия до напряжения 300В проводили в 1% водном растворе  $H_2C_2O_4$ , а свыше – в 0.5М водном растворе  $H_3BO_3$ . После анодирования с поверхности образцов удаляли АОА в 50% водном растворе  $H_3PO_4$  при температуре 50С°.

СЭМ наблюдения. На рис. 1 представлены изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) экспериментальных образцов на этапе анодирования верхнего алюминия, как описано в таблице 1, после удаления слоя АОА.

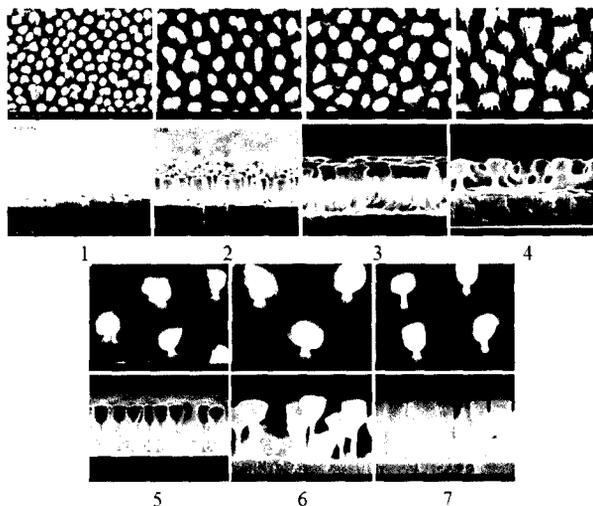


Рис. 1. Изображения поверхностей и сколов двухслойной системы Al/Nb на этапе анодирования Al, полученные на сканирующем электронном микроскопе (номера образцов в таблице 1 соответствуют номерам изображений)

Сравнительный анализ СЭМ изображений на рис. 1 позволяет сделать некоторые предположения о механизме роста и образования оксидных ниобиевых наностолбиков. Видно, что форма и размер поры/ячейки оказывает свое влияние на механизм образования, форму и размер оксидного наностолбика. Можно отметить две существенные

особенности, которые отличают ниобиевые столбики от танталовых. Во-первых, это образование нескольких (отчетливо видно на СЭМ изображениях 2-го и 3-го образцов, рис. 1) наноканалов, через которые и происходит заполнение пор АОА. Второй особенностью образования и роста АОН через матрицу АОА является необычная бокалообразная форма самих столбиков АОН, что не характерно, например, для столбиков оксида тантала или вольфрама, которые повторяют форму пор АОА. Вероятно, причина такой необычной формы кроется в том самом механизме зарождения и роста через образование нескольких наноканалов, данный вопрос будет рассмотрен в следующих работах.

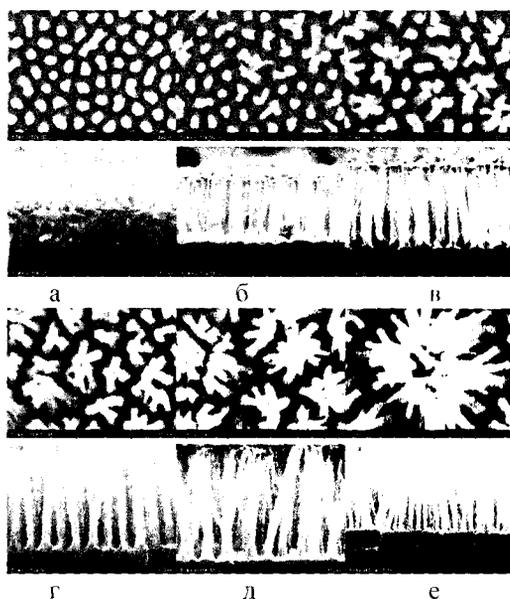


Рис. 2. Изображения поверхностей и сколов двухслойной системы Al/Nb на этапе анодирования ниобия через поры анодного оксида алюминия, полученные на сканирующем электронном микроскопе.  
а – 100В, 1%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; б – 150В, 1%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; в – 200В, 1%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  
г – 250В, 1%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; д – 300В, 1%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; е – 450В, 0,5М  $\text{H}_3\text{BO}_3$

В данной работе для анализа ионотеноса и расчета чисел переноса АОН использовали наноструктуры, сформированные при наименьшем диаметре пор АОА  $\sim 15$  нм, которому соответствует напряжение формовки 37В. СЭМ-изображения анодированной тонкой

пленки ниобия через матрицу АОА при разных напряжениях представлены на рисунке 2.

Механизм роста. Используя результаты анодирования тантала через поры АОА [2, 4, 5], стало возможным разработать механизм роста АОН, сформированного через поры АОА. В момент, когда барьерный слой АОА касается подслоя ниобия, начинается его локальное окисление благодаря встречной миграции катионов  $Nb^{5+}$ ,  $Al^{3+}$  и анионов  $O^{2-}$  по пути: подложка-барьерный слой-электролит-электрод и обратно. При этом локальное окисление подслоя ниобия в отличие от тантала начинается в нескольких точках, образуя тем самым до семи наноканалов в барьерном слое, через которые благодаря объемному росту АОН проникает в основание поры и там сливается в один оксидный столбик. Данная особенность впервые отмечена и характерна лишь для ниобия. После образования наноканалов начинается локальное окисление через них тонкой пленки ниобия, а окисление оставшегося у основания пор алюминия практически прекращается из-за высокой ионной проводимости барьерного слоя.

Слияние оксида, выходящего из наноканалов в барьерном слое, можно объяснить различием свойств внутреннего барьерного оксида и внешнего слоя стенок пор АОА. Более высокое ионное сопротивление внешнего слоя стенок пор АОА может быть объяснено присутствием в нем катионных вакансий, связанной воды и других структурных дефектов. После слияния АОН продолжает расти, заполняя поры АОА. Такой рост продолжается благодаря взаимной миграции ионов ниобия и кислорода сквозь высокопроводящий АОН, что способствует образованию дополнительных наноканалов в барьерном слое и увеличению диаметра уже существующих. В процессе окисления подслоя ниобия через поры АОА происходит постепенное доокисление участков алюминия под порами. Большой диаметр столбика ниобия, чем исходной поры АОА можно объяснить явлением замещения, которое происходит в результате роста и развития столбика ниобия, так же как и в случае с танталом [2]. Рост столбиков вдоль поры АОА конкурирует с расширением оснований столбиков, расстояние между которыми уменьшается до тех пор, пока они не сольются в сплошной оксидный слой. Отношения между этими конкурирующими явлениями, влияющими на развитие верхней и нижней частей пленки, определяет коэффициент объемного роста, числа переноса разных степеней окисления ниобия, которые могут быть комплексными значениями, и отношение ионных сопротивлений оксида ниобия и АОА, окружающего столбики.

Более глубокое понимание механизма роста и образования оксидных ниобиевых наноструктур через матрицу АОА дадут результаты расчета чисел переноса оксида ниобия при разных формовочных размерах пор и ячеек АОА.

Числа переноса. Определение чисел переноса для АОН, полученного анодированием ниобия через поры АОА основано на следующих утверждениях [2]. Во-первых, электролит для анодирования ниобия через поры АОА (1% водный раствор кислоты  $H_2C_2O_4$ , и 0,5М водный раствор  $H_3BO_3$ ) не растворяет ни АОА, ни АОН. Во-вторых, присутствие в АОН компонентов электролитов, если и будет, то незначительным и ими можно пренебречь. В-третьих, формирования АОН на границе раздела электролит/столбик ведет к заполнению поры АОА за счет прироста оксидного столбика; формирование АОН на границе раздела основание столбика/металлическая пленка ведет к расширению и слиянию оснований в непрерывный анодно-оксидный слой под пористым АОА. Это значит, что граница между верхней и нижней частью пленки может быть использована как метка, разделяющая оксиды, сформированные благодаря миграции катионов и анионов. Предполагая, что коэффициент переноса ниобия и оксида неизменны в верхней (оксидные столбики) и нижней (сплошной слой АОН) частями пленки, число переноса понов кислорода,  $t_o$ , может быть вычислено как

$$t_o = \frac{V_{low}}{V_{tot}} = \frac{V_{low}}{V_{low} + V_{up}} \cdot (h + N \cdot l \cdot \pi \cdot r^2)$$

где  $V_{low}$  – удельный объем на единицу площади сплошного слоя АОН, сформированного под порами АОА, т.е. ниже метки (нижняя часть пленки);

$V_{up}$  – удельный объем на единицу площади столбикового АОН, сформированного в порах АОА, т.е. выше метки (верхняя часть пленки);

$V_{tot}$  – весь объем, сформированного АОН на единицу площади (нижняя и верхняя части пленки);

$h$  – толщина нижней части пленки;

$N$  – количество оксидных столбиков на единицу площади;

$l$  – высота оксидных столбиков;

$r$  – радиус оксидных столбиков.

Были проведены измерения морфологических параметров ниобиевых наноструктур на разных этапах формирования и проведены расчеты чисел переноса (таблица 2).

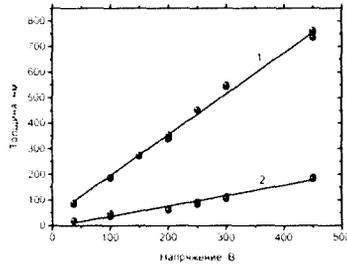


Рис. 3. Зависимости изменения толщины столбикового слоя и нижнего сплошного слоя от напряжения анодирования ниобия через поры анодного оксида алюминия.  
1 – верхний столбиковый слой; 2 -- нижний сплошной слой

Таблица 2

Морфологические параметры оксидных ниобиевых наноструктур при разных напряжениях

Напряжение, В	$h$ , нм	$N$ , шт/нм <sup>2</sup>	$l$ , нм	$r$ , нм	$t_O$	$t_N$
37	20	$1.39 \cdot 10^{-4}$	80	21	0.56	0.44
100	40	$1.4 \cdot 10^{-4}$	191	21,5	0.50	0.5
200	65	$1.38 \cdot 10^{-4}$	348	20,8	0.49	0,51
250	91	$1.35 \cdot 10^{-4}$	440	20,5	0.52	0.48
300	110	$1.42 \cdot 10^{-4}$	548	21,4	0.5	0.5
450	185	$1.4 \cdot 10^{-4}$	750	21	0.56	0.44

Как видно из таблицы 2, числа переноса кислорода  $t_O$  и ниобия  $t_N$  не зависят от напряжения анодирования и составляют для кислорода и ниобия 0.5. Некоторое отклонение от 0.5 в ту или другую сторону может быть связано с погрешностью измерений и степенью воспроизводимости условий формирования наноструктур. Также очевидно, что количество столбиков на единицу площади не будет зависеть от напряжения анодирования через поры АОА, и является величиной, определяемой режимом анодирования верхнего алюминия, в частности, напряжением формовки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы были сформированы уникальные оксидные столбиковые наноструктуры с разной геометрией методом

последовательного анодирования сначала верхнего алюминия, а затем ниобия через сформированные поры АОА при разных напряжениях. Все полученные структуры были исследованы СЭМ, были рассчитаны и проанализированы их морфологические характеристики и числа переноса. Обнаружено, что сформированные оксидные наноструктуры обладают своеобразной формой, не характерной для наноструктур других вентильных металлов, полученных таким же методом, например, тантала или вольфрама [2, 4]. Впрочем, присутствует и существенное отличие в механизме формирования столбиков АОН – это образования нескольких наноканалов в барьерном слое, в то время как при формировании столбиков оксида тантала всегда образуется лишь один наноканал. Измерения морфологических характеристик и расчет чисел переноса показали, что высота столбиков и толщина нижнего сплошного слоя АОН прямо пропорциональна напряжению анодирования. В то же время числа переноса никак не зависят от напряжения анодирования и составляют для кислорода и ниобия 0.5, что полностью соответствует классической теории ионпереноса и литературным данным.

### Список литературы

1. *Mozalev A., Mozaleva I., Sakairi M., Takahashi H.* Anodic film growth on Al layers and Ta-Al metal bilayers in citric acid electrolyte. *ElectrochimicaActa*. 2005. V. 50. P. 5065–5075.
2. *Mozalev A., Smith A. J., Borodin S., Plihanka 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 V. 54. P. 935–945.
3. *Mozalev A., Sakairi M., Takahashi H.* Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers // *Journal of The Electrochemical Society*. 2004. V. 151. № 11. P. F257–F268.
4. *Mozalev A., Khatko V., Bittencourt C., Hassel A. W., Gorokh G., Llobet E., Correig X.* Nanostructured Columnlike Tungsten Oxide Film by Anodizing Al/W/Ti Layers on Si Nanostructured Columnlike // *Chemistry of Materials*. 2008. V. 20. № 20. P. 6482–6493.
5. *Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H.* Nucleation and growth of nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film // *ElectrochimicaActa*. 2003. V. 48. P. 3155–3170.