

СТОЛБИКОВО-МАТРИЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТАНТАЛА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Плиговка А.Н.¹, Лозовенко А.А.¹, Горох Г.Г.¹, Шпилевский Э.М.²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, pligovkaandrei@gmail.com

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, eshpilevsky@rambler.ru

Методом электрохимического анодирования слоев тонкопленочной системы алюминия и тантала сформированы уникальные планарные анодно-оксидные пленки со столбиково-матричной наноструктурой. Исследованы их морфологические, структурные, электрофизические и микромеханические свойства. Установлено, что полученные наноструктуры состоят из сплошного слоя анодного оксида тантала (АОТ), расположенного под анодным оксидом алюминия (АОА), поры которого заполнены оксидными танталовыми столбиками. Показано, что можно подобрать такие режимы напыления и электрохимической обработки, при которых столбики будут полностью заполнять поры АОА, образуя планарную наноструктуру. Выявлены высокооборотные диэлектрические характеристики столбиково-матричных наноструктур в диапазоне частот до ~1 МГц. Установлено, что исследуемые пленки обладают высокими трибологическими и механическими характеристиками, и могут быть использованы в качестве упрочняющих покрытий изделий, подверженных ускоренному износу.

Оксиды тантала и алюминия уже всесторонне изучены, благодаря чему находят широкое применение как однослойные оксидные пленки, а также как композиционные структуры из слоев оксидов алюминия, тантала и других вентильных металлов,

которые получают анодным окислением, вакуумным напылением и термическим отжигом в среде кислорода. С распространением использования пористого анодного оксида алюминия в микроэлектронных технологиях, стали развиваться методы формирования наноструктур и наноструктурированных пленок с применением матриц из модифицированного АОА. Ярким примером такого наноструктурирования могут быть способы формирования наносеток [1, 2] и наностолбиков [3–5] из АОТ. Особый интерес представляют наностолбики АОТ с их уникальной возможностью заполнять поры АОА и управляемо варьировать их морфологически-структурными характеристиками, что позволяет формировать наноматериалы с высокими и контролируемыми электрофизическими и микромеханическими свойствами.

В данной работе с помощью методов вакуумного напыления и электрохимического анодирования были сформированы уникальные анодно-оксидные пленки со столбиково-матричной наноструктурой и исследованы их морфологические, структурные, электрофизические и микромеханические свойства.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований в качестве исходных образцов использовали двухслойные системы Al/Ta, напыленные на кремниевые пластины. Толщина слоев Ta составляла 22 до 150 нм, толщина слоев Al~1000 нм.

В качестве базового электролита для анодирования Al на подслое Ta был выбран 0,2 М водный раствор щавелевой кислоты (ЩК) [2, 4, 5]. Для плотного анодирования слоев Al использовали 0,5 М водный раствор борной кислоты (БК). 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.

Для исследования электрофизических характеристик столбиково-матричных наноструктур формировали тестовые МДМ-структуры. Нижнюю обкладку МДМ-структуры формировали предварительным напылением дополнительного

слоя алюминия толщиной 1000 нм. Анодирование образцов проводили в следующей последовательности: сначала анодировали верхний слой алюминия, как описано выше, 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 [1, 2]. Дальнейшее окисление пленки тантала осуществляли с помощью реанодирования до более высокого напряжения, в результате чего подслоем тантала преобразовывался в наноструктурную оксидную пленку, состоящую из двух частей: сплошного, равномерного слоя оксида тантала, расположенного под слоем пористого АОА, и наноразмерного столбикового оксида тантала, расположенного в порах АОА [3–5]. Ранее было установлено, что степень заполнения пор оксидом тантала зависит от напряжения реанодирования [5].

Первый этап анодирования проводили в гальваностатическом режиме. На этом этапе стационарное напряжение установилось на 53 В, что соответствует нормальному росту пленки с оптимальной толщиной и плотностью пор для данного электролита [4]. Затем сформированная пористая пленка была стравлена до оставшегося слоя алюминия. Второй этап анодирования текстурного остатка слоя алюминия проводили в $5 \cdot 10^{-4}$ М водном растворе ЩК, разворачивая напряжения от 0 до 45 В с постоянной скоростью развертки 1 В/с. На этом этапе верхняя часть слоя алюминия с отпечатками пор превратилась в плотный АОА, что подготавливает структуру для дальнейшего анодирования, ограничивая количество зарождающихся пор на алюминиевой поверхности вследствие формирования границы раздела пленка/металл [7]. Третий и последний этап анодирования проводится в 0,2 М водном растворе ЩК при напряжении 53 В до образования пористого АОА через весь оставшийся слой алюминия до подслоя тантала. Как только барьерный слой пористого АОА соприкасается с подслоем тантала, происходит его локальное окисление через поры АОА и продолжается до формирования массива наноструктурных танталовых оксидных островков на границе раздела. Далее образцы реанодировали в 0,5 М водном растворе БК, разворачивая напряжения при

постоянном токе со скоростью 0,1 В/с от нуля до более высокого значения (далее напряжение реанодирования E_r). Высоковольтное реанодирование двухслойной системы Al/Ta локально поглощает оставшийся металлический тантал под порами АОА с одновременным формированием оксидных со сплошным основанием наностолбиков, заполняющих поры матрицы АОА [5].

На этапе анодирования напряжение сначала разворачивают от 0 до 53 В, а затем стабилизируют в течение примерно 14 мин. Наноструктурированная отпечатками оксидных ячеек (ОЯ) и покрытая слоем плотного АОА поверхность алюминия в электролите представляет собой конденсаторную структуру, через которую ток на начальном этапе развертки потенциала не течет, но при напряжении более 40–43 В, вследствие электрохимического растворения плотного оксида у оснований ОЯ и возрастающего числа туннелирующих анионов электролита сквозь утончающийся плотный оксид, происходит рост пористого АОА с центрами ОЯ в местах отпечатков. Плотный оксид в данной системе сужает области вероятного зарождения пор, значительно снижает вероятность появления поверхностных морфологических дефектов и улучшает регулярность структуры приповерхностного слоя пористого АОА [4]. После стабилизации напряжения на 53 В происходит постепенное возрастание и восстановление анодного тока в системе, сопровождающееся ростом упорядоченного пористого АОА. Примерно через 2 мин барьерный слой АОА достигает пленки тантала, и при снижении тока до 5 мкА/см² процесс анодирования прекращается.

На этапе реанодирования в начале развертки напряжения реанодирования ионный ток не течет через сформированный слой пористого АОА вследствие наличия потенциального барьера, создаваемого танталовыми оксидными nanoостровками. Однако, когда напряжения реанодирования E_r достигает 45 В, ионный ток через оксидные островки начинает расти. Далее, примерно через 8 мин анодный ток стабилизируется на значении 160 мкА/см². При этом напряжение реанодирования E_r равняется, например, 450 В, а анодирование продолжается в потенциостатическом режиме, пока ток не упадет до значения 20 мкА/см² [4]. Параметры сформированного высокоупорядоченного пористого АОА представлены в таблице 1.

Таблица 1. Морфологические параметры пористого АОА

Напряжение анодирования, В	53
Описанный диаметр ячейки $d_{я}$, нм	125
Описанный диаметр поры $d_{п}$, нм	20
Удельная плотность ячеек (пор) на $см^2$	$7,2 \cdot 10^9$

Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические изображения матриц АОА с заполненными порами столбиками АОТ, а также их схематическое изображение представлены на рис. 1.

Все изображения скола можно условно разделить на четыре части: верхний слой анодного оксида h_{up} , состоящий из пор АОА, заполненных наноразмерными столбиками АОТ, слой сплошного АОТ h_{low} , слой непроанодированной пленки Та и кремниевая подложка. Графики зависимости толщины h_{up} , h_{low} и общей толщины сформированной диэлектрической пленки $h_{tot} = h_{up} + h_{low}$ от E_r представлены в работе [5].

Из рис. 1, а видно, что металлический тантал поликристаллический, с характерными для магнетронного напыления пленок стержнеобразными зернами. На рис. 1, б представлены изображения с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) нарезанных на ультрамикротоме и специально приготовленных пленок со столбиково-матричной наноструктурой на поверхности алюминиевой фольги. Напыленный алюминий был полностью проанодирован. Темная полоса между металлическим Та и АОА, очевидно, плотный АОТ. Оксидные столбики, отличающиеся по цвету, выходят из темной полосы и заканчиваются у поверхности АОА, полностью заполняя поры. Полоса и столбики представляют собой области, состоящие из оксида Та, определяемые значительным рассеиванием электронов, что и выделяет столбики из АОА.

Некоторые столбики выглядят разорванными или неравномерными по толщине вдоль пор АОА – это последствия приготовления образцов для ПЭМ. Схематический вид планарной пленки с наноразмерной столбиково-матричной внутренней структурой представлен на рис. 1, г.

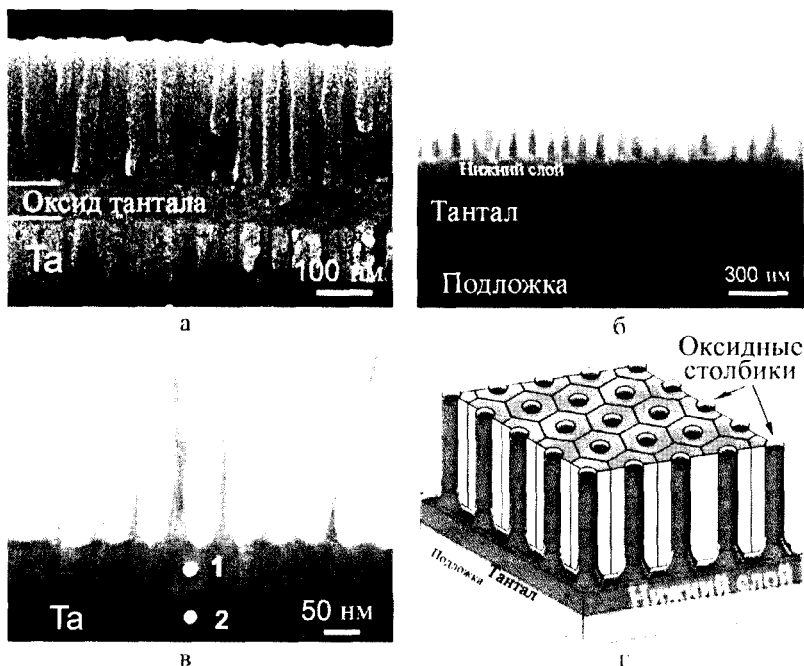


Рис. 1. Изображения столбиково-матричных наноструктур, сформированных методом анодирования двухслойной системы Al/Ta в 0,2 М растворе щавелевой кислоты и реанимированной в 0,5 М растворе борной кислоты: *а* – сканирующая электронная микроскопия; *б*, *в* – просвечивающая электронная микроскопия; *г* – 3D модель

Из электронных микроизображений рис.1 и других многочисленных изображений образцов после реанодирования, не представленных в этой работе, видно, что средний диаметр столбиков (диаметр эквивалентной окружности) составил 50 нм, что в 2,5 раза больше чем средний размер пор для данного АООА (20 нм). Ранее были представлены результаты [5] о соотношении размеров пленок со столбиково-матричной наноструктурой и напряжений реанодирования, однако не были определены

соотношения толщин исходных металлов для формирования полностью беспористых планарных структур.

На рис. 2 представлены зависимости толщины Al от толщины Ta и их зависимость от напряжения реанодирования, при которых без дополнительных операций в результате реанодирования можно сформировать полностью диэлектрическую планарную беспористую структуру.

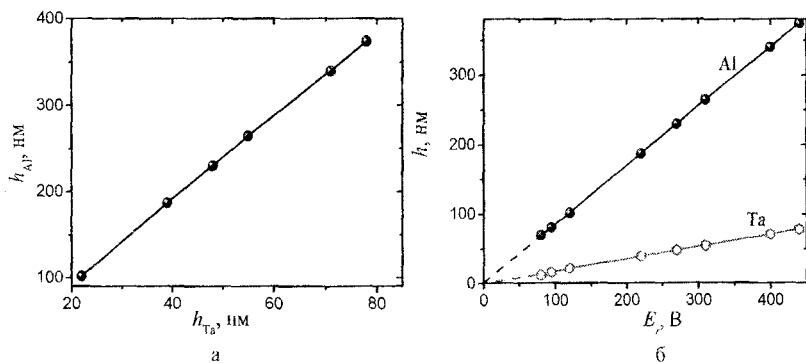


Рис. 2. Графики зависимости толщин Al от толщины Ta (а) и зависимости толщин Al и Ta от напряжения реанодирования (б)

Таким образом, определены условия формирования планарных беспористых пленок со столбиково-матричной наноструктурой (рис. 2, а):

$$h_{Al}=4,8 \cdot h_{Ta}-3 . \quad (1)$$

Толщину напыленного алюминия и тантала можно рассчитать в соответствии с графиком на рис. 2, б через напряжения реанодирования:

$$h_{Al}=0,85 \cdot E_r-3, \quad (2)$$

$$h_{Ta}=0,18 \cdot E_r-1 . \quad (3)$$

Исследования электрофизических характеристик

Для проведения экспериментальных исследований электрофизических свойств пленок со столбиково-матричной наноструктурой на основе двухслойной системы Al/Ta были сформированы тестовые МДМ-структуры, часть из которых подвергалась высокотемпературному (750 К) отжигу. В результате было сформировано 3 типа тестовых МДМ-структур, 1-й и 2-й тип был изготовлен на основе пластины с исходной толщиной подслоя тантала 70 нм, но 2-й тип подвергался высокотемпературному отжигу (750 К), а 3-й тип формировали на основе пластины с толщиной подслоя тантала 55 нм, и также с последующим отжигом.

В общем случае величина тока утечки сквозь тестовый МДМ-структуры складывается из нескольких составляющих [7]:

$$I_y = I_{\text{деф}} + \sigma \cdot E \cdot S + I_{\text{инж}}, \quad (4)$$

где $I_{\text{деф}}$ – ток, протекающий по дефектным участкам оксидного диэлектрика, занимающего малую площадь по сравнению с площадью поверхности пленки S ; σ – удельная электрическая проводимость однородного оксида; E – средняя напряженность электрического поля в диэлектрике, соответствующая рабочему напряжению конденсатора; $I_{\text{инж}}$ – инжекционный ток в диэлектрике, обусловленный поставкой неравновесных носителей заряда в диэлектрик из электродов.

При режиме работы, не предполагающем инжекцию из электродов, величина I_y определяется главным образом проводимостью оксидного слоя, т.е. второй составляющей в правой части формулы. Принято считать, что ответственным за электрическую проводимость анодных оксидов тантала и алюминия является прыжковый электронный перенос, осуществляемый посредством термически активированных перескоков носителей заряда между разновалентными катионами основы, создающими в запрещенной зоне диэлектрика глубокие локализованные состояния [8]. В результате электрохимического растворения барьерного слоя в АОА в процессе роста АОТ на границе раздела Al/Ta столбики оксида тантала проникают в нижние части пор, заполняя пространство, освобождаемое растворяющимся оксидом алюминия в области барьерного слоя. В

результате возникающих напряжений формируется система кольцевых наноразмерных каналов на границе раздела Ta_2O_5/Al_2O_3 , в которых могут присутствовать кислотные остатки, адсорбированные из электролита анодирования после отмывки и сушки образцов. Эти участки могут образовывать цепочки с повышенной проводимостью, не проявляющие себя при сравнительно низкой напряженности поля между обкладками. При дальнейшей нагрузке конденсатора, то есть при возрастании напряженности электрического поля упомянутые участки начинают вносить вклад в увеличение электропроводности данной оксидной системы за счет роста величины I_y в формуле. Также известно, что фактором, влияющим на электронную проводимость в такой системе, является степень отклонения состава оксидного соединения от стехиометрического [8]. Так как области столбиков АОТ включают соединения из системы Ta-O со степенью окисления тантала, отличной от 5+ [4], с повышением концентрации низковалентных катионов тантала плотность и степень заполнения локализованных состояний увеличиваются, что приводит к дальнейшему повышению тока через диэлектрик.

Дополнительные эксперименты показали, что повторное анодирование двухслойной пленочной системы Al/Ta до сравнительно более высоких напряжений (реанодирование), равно как и увеличение толщины диэлектрика, приводят к заметному снижению тока утечки. Вероятно, при реанодировании имеет место сужение или полная блокировка кольцевых наноканалов проводимости на границе раздела Ta_2O_5/Al_2O_3 из-за дальнейшего роста и расширения оксида тантала в порах АОА, а также из-за уменьшения доли субоксидов тантала в составе композиционного диэлектрика. Максимальные напряжения пробоя наблюдались у тестовых МДМ-структур на основе образцов 1-го и 2-го типов и достигали 300 В. Это связано, вероятно, с уменьшением инжекционного тока, протекающего по каналам повышенной проводимости в барьерном слое Al_2O_3 , благодаря уплотнению пленки из-за замещения большей части оксида алюминия в барьерном слое на оксид тантала, локализованный в основаниях пор. Кроме этого, за счет планаризации границы раздела Ta_2O_5/Al_2O_3 вследствие полного окисления заостренных выступов алюминия вокруг оксидных ячеек повышается ее структурная

однородность, что также усложняет условия протекания инжекционного тока.

Зависимости изменения диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ от частоты f для тестовых МДМ-структур со столбиково-матричными диэлектриками представлены на рис. 3.

Кривые 2 и 3 описывают зависимости пленок, подвергнутых высокотемпературному отжигу. Во всем диапазоне частот у всех типов диэлектриков отмечается слабая дисперсия диэлектрической проницаемости ε — монотонное снижение диэлектрической проницаемости в пределах 10 % с последующим возрастанием на частоте около 500 кГц (рис. 3, а), при этом второй и третий тип диэлектриков показывает практически одинаковые значения ε — небольшое различие может быть объяснено погрешностями измерений, в то время как ε первого диэлектрика на всех частотах больше примерно на 20–30 %.

Так же и $tg\delta$ (рис. 3, б) первого типа диэлектрика имеет существенные отличия на всех частотах, а особенно в диапазоне 0–500 кГц, где его значения существенно ниже. При этом неизменное приближение к нулю отмечается в диапазоне частот 500–900 кГц, а в диапазоне от 0 до 500 кГц диэлектрик показывает стабильное поведение $tg\delta$, на этом участке зависимость $tg\delta(f)$ практически линейная. Очевидно, что такие «провалы» $tg\delta$ могут быть только на резонансной частоте конденсатора.

Зависимости изменения собственной индуктивности L_c и эквивалентного сопротивления R_c от частоты для разных диэлектриков с разной площадью обкладок тестовых МДМ-структур представлены на рис. 4. Из графиков видно, что для всех размеров обкладок МДМ-структур индуктивность ведет себя практически одинаково на всех частотах, лишь самые большие обкладки 1000 на 1000 мкм показывают некоторое отличие на низкой частоте.

Емкость рассчитывается как

$$C_1 = \varepsilon_0 \cdot 12,1 \cdot \frac{1 \text{ мм} \cdot 1 \text{ мм}}{670 \text{ нм}} = 160 \text{ пФ}, \quad C_2 = \varepsilon_0 \cdot 9,6 \cdot \frac{1 \text{ мм} \cdot 1 \text{ мм}}{670 \text{ нм}} = 127 \text{ пФ},$$

$$C_3 = \varepsilon_0 \cdot 9,1 \cdot \frac{1 \text{ мм} \cdot 1 \text{ мм}}{410 \text{ нм}} = 197 \text{ пФ}.$$

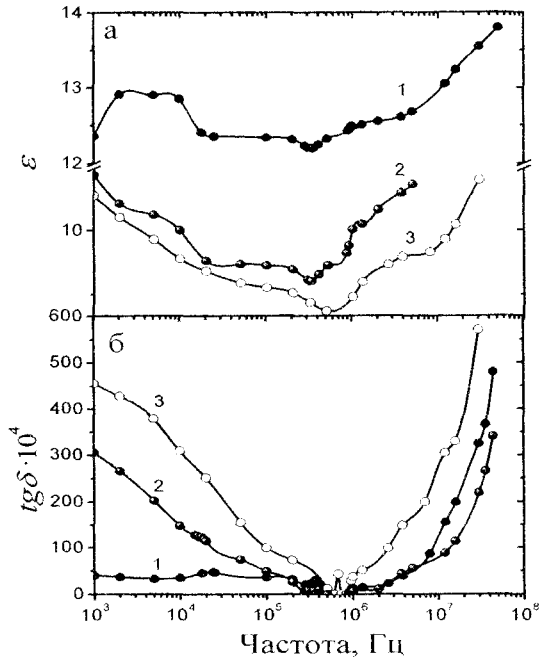


Рис. 3. Диэлектрические характеристики трех типов тестовых МДМ-структур со столбиково-матричными пленками

Резонансную частоту МДМ-конденсатора рассчитываем по формулам

$$f_{p1} = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{7,7 \cdot 10^{-4} \text{ Гн} \cdot C_1}} = 455 \text{ кГц}, \quad f_{p2} = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{7,7 \cdot 10^{-4} \text{ Гн} \cdot C_2}} = 510 \text{ кГц},$$

$$f_{p3} = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Гн} \cdot C_3}} = 535 \text{ кГц}.$$

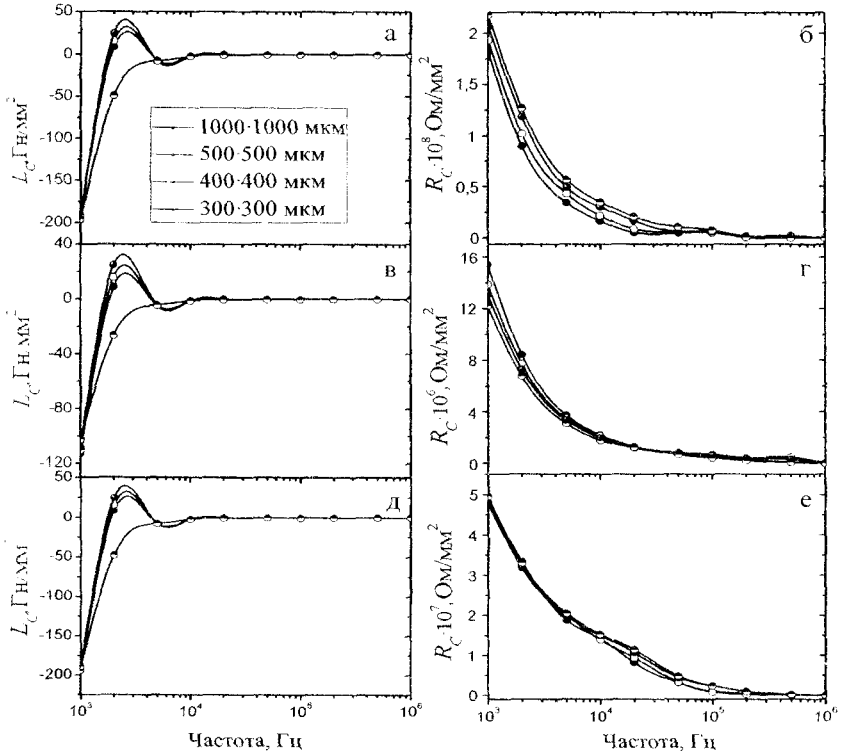


Рис. 4. Зависимость собственной индуктивности L_C (а, в, д) и эквивалентного сопротивления R_C (б, г, е) для трех типов МДМ-структур со столбиково-матричными пленками: а, б – 1-й тип МДМ; в, г – 2-й тип МДМ; д, е – 3-й тип МДМ

Таким образом, рассчитанные значения резонансных частот полностью совпадают с экспериментальным. Можно сделать вывод, что данные диэлектрики в качестве конденсаторных можно использовать на частотах до 500 кГц, далее, на частотах примерно 500 кГц – 1 МГц такой диэлектрик будет вести себя как эквивалентное сопротивление, а сверх 1 МГц – как катушка индуктивности. Такое поведение подтверждается и зависимостями изменения импеданса $|Z|$ и угла сдвига фаз между напряжением и

током α^0 от частоты для разных площадей обкладок тестовых тестовых МДМ-структур, представленных на рис. 5.

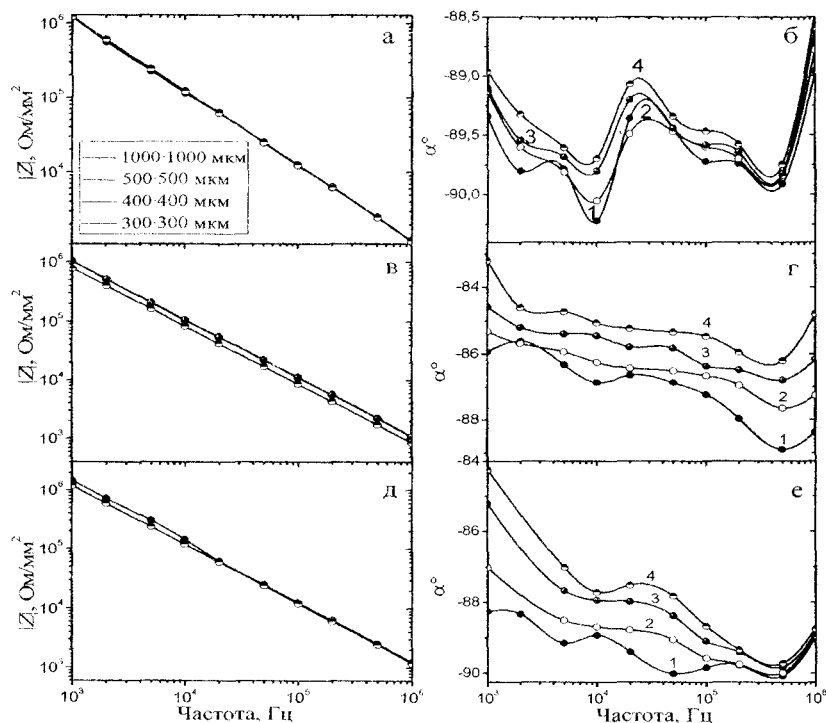


Рис. 5. Зависимость импеданса $|Z|$ (а, в, д) и угла сдвига фаз между напряжением и током α (град) (б, г, е) от частоты для трех типов МДМ-структур а, б – 1-й тип МДМ; в, г – 2-й тип МДМ; д, е – 3-й тип МДМ

Анализ всех статических характеристик тестовых МДМ-структур и их частотных и температурных зависимостей, полученных в данной работе, позволяет сделать предположения о механизме поляризации диэлектриков со столбиково-матричной наноструктурой в переменных электромагнитных полях. Известно, что пористый АОА имеет квазиаморфную структуру, то есть состоит из преимущественно аморфной матрицы Al_2O_3 с

включениями микрокристаллических фаз в системе Al-O различных структурных модификаций. В составе выращенного в щавелевом электролите АОА, представляющего собой типичный ионный диэлектрик, кроме основных компонентов в виде ионов алюминия и кислорода присутствуют примеси, встроенные в результате миграции под действием электрического поля анионов электролита анодирования или их производных, протонов и отрицательно заряженных комплексов алюминия [6, 7].

Можно предположить, что определенные части оксидных ячеек пористого АОА, примыкающие к порам, обладают ионной структурой со сравнительно неплотным расположением ионов вследствие нарушения даже близкого порядка в расположении ионов Al и O, наличия легирующих примесей и определенного рода дефектов (анионные или катионные вакансии). Присутствие выступов с выраженными максимумами на кривых $\varepsilon(f)$ и $tg\delta(f)$ при разных температурах и $tg\delta(T)$ (рис. 6, а, в) у структур с неотожженным диэлектриком (МДМ первого типа) свидетельствует о присутствии в механизме поляризации МДМ-структур релаксационной составляющей [9]. Исходя из этого можно утверждать, что механизм поляризации пористых АОА наряду с электронной и ионной включает ионно-релаксационную составляющую, во всяком случае, для неотожженных пленок, возникающую из-за смещения слабо связанных ионов под действием поля на расстояния, превышающие межатомные. С увеличением температуры растет количество ионов, участвующих в поляризации, вследствие усиления их хаотического теплового движения ($tg\delta(T)$ на рис. 7, а, б).

Затем, достигнув максимального значения, $tg\delta$ начинает уменьшаться, так как усиленное тепловое движение включенных в состав пленки ионов начинает препятствовать их перемещению под действием электрического поля, после чего преобладающим видом поляризации в диэлектрике остается лишь электронная поляризация [9, 10].

Преобладающее влияние ионно-релаксационного механизма на поляризацию столбиково-матричных диэлектриков выражается также и в положительных величинах температурного коэффициента ε для всех типов пленок. Ионная поляризуемость

диэлектриков приводит к увеличению рассеяния электрической энергии в МДМ-структурах при повышении температуры, что проявляется в характерном линейном росте $tg\delta$, обусловленном началом активации процесса поляризации анодно-оксидных диэлектриков вследствие усиления свободной ориентации ионов под действием поля [10].

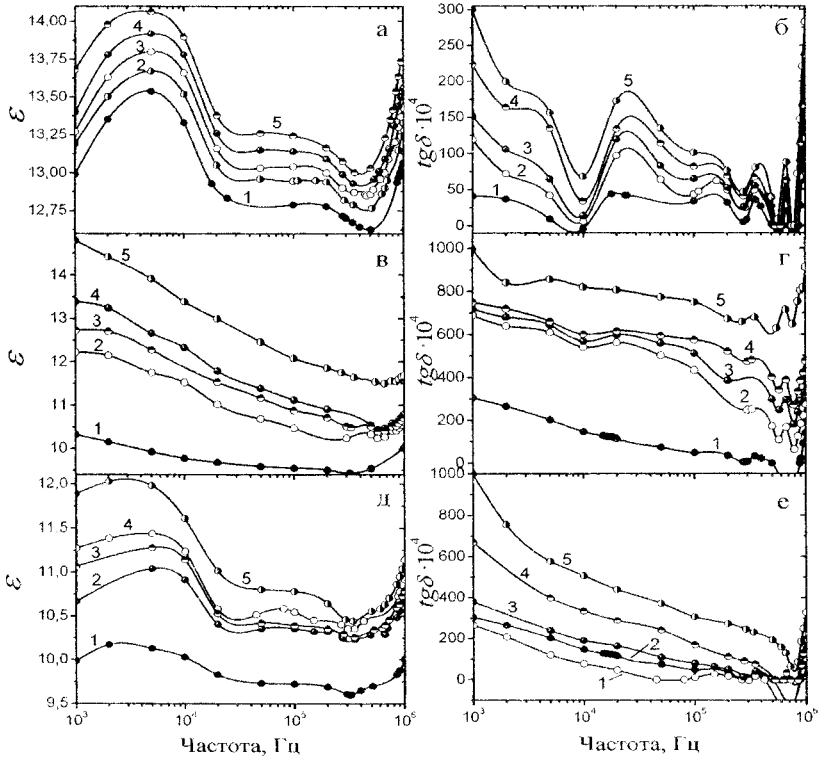


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (а, в, д) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ (б, г, е) от частоты при разных температурах для трех типов тестовых МДМ-структур: первый тип – а, б; второй тип – в, г; третий тип – д, е: 1 – 20 °C; 2 – 50 °C; 3 – 100 °C; 4 – 150 °C; 5 – 200 °C

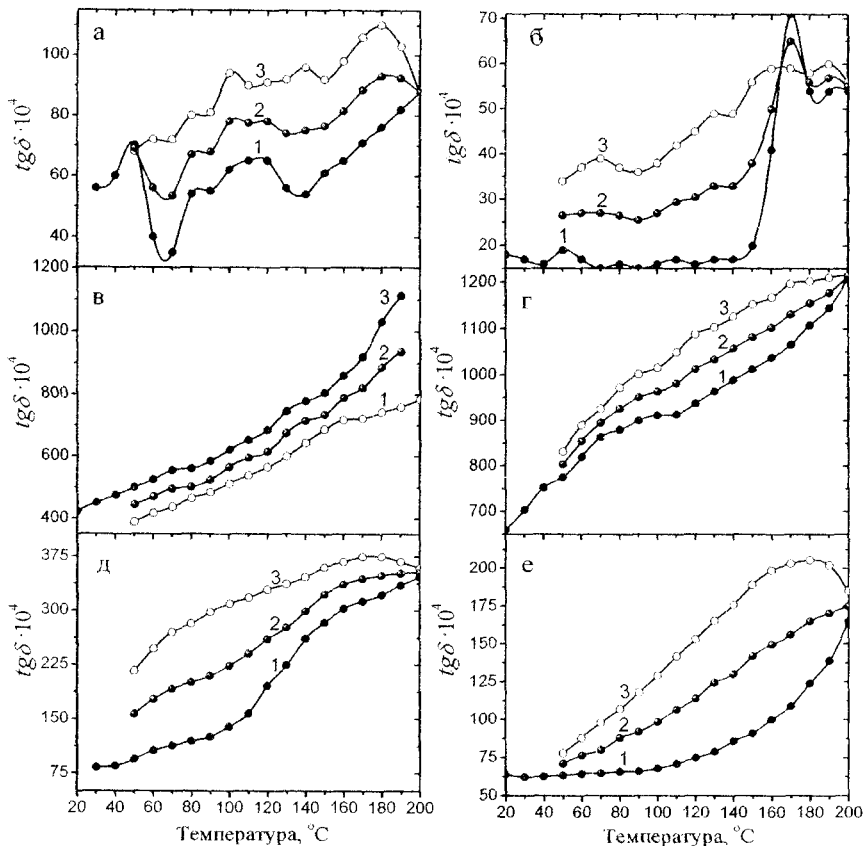


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ трех типов (1 – а, б; 2 – в, г; 3 – д, е) тестовых МДМ-структур от температуры при частоте 20 ГГц (а, в, д) и 400 ГГц (б, г, е): 1 – нагревание; 2 – усредненное значение; 3 – остывание

Характерным образом релаксационная составляющая поляризации влияет и на поведение частотных зависимостей диэлектрических потерь. Проведенные расчеты показывают, что время релаксации для столбиково-матричных пленок составляет примерно 100 нс. При этом существенный сдвиг

поляризационного максимума в область более низких частот не наблюдается, что говорит о структурности диэлектрика.

Исследование микромеханических характеристик

Трибологические и механические свойства столбиково-матричных анодных оксидных композитных пленок проводили с использованием NanoScratchTester (NST) и UltraNanoHardnessTester (UNHT) CSM Instruments. Скрепитестером путем линейного царапания кантилевером ST-322 с алмазным наконечником радиусом 2 мкм,двигающимся вдоль поверхности структуры со скоростью 0,01 мм/с, при возрастающей нагрузке на конце кантилевера от 0,1 до 50 мН со скоростью 1 мН/с проводили измерения зависимостей силы трения, коэффициента трения, устойчивости поверхности, глубины проникновения кантилевера относительно исходной толщины пленки от нагрузки. Полученные зависимости силы трения, коэффициента трения и глубины проникновения кантилевера от приложенной нагрузки приведены на рис. 8.

Результаты исследований показали высокую механическую прочность композитных матрично-столбиковых анодных оксидных пленок: при максимальной нагрузке 50 мН глубина проникновения алмазной иглы диаметром 2 мкм не превысила 20% от 1,5 мкм пленки после первого прохода и 50% после шестого прохода. Показана нелинейная зависимость силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения кантилевера от прикладываемой нагрузки, при этом коэффициент трения слабо изменяется при нагрузках до 20 мН.

Наноиндентирование осуществлялось с применением трехгранных алмазных инденторов Берковича. Опыты проводились при максимальных нагрузках $P_{\max}=10, 30$ и 50 мН. Процедура заключалась в нагружении индентора до P_{\max} со скоростью 20 мН/мин и выдержке в течение 30 с и последующей разгрузке.

Для каждого значения P_{\max} для исследуемого образца выполнялось по 5 уколов для определения среднего значения микротвердости и модуля упругости. Анализ диаграмм наноиндентирования (рис. 9) проводили по методике Оливера–

Фарра [11]. Данные по средним значениям микротвердости и модуля упругости представлены в таблице 2.

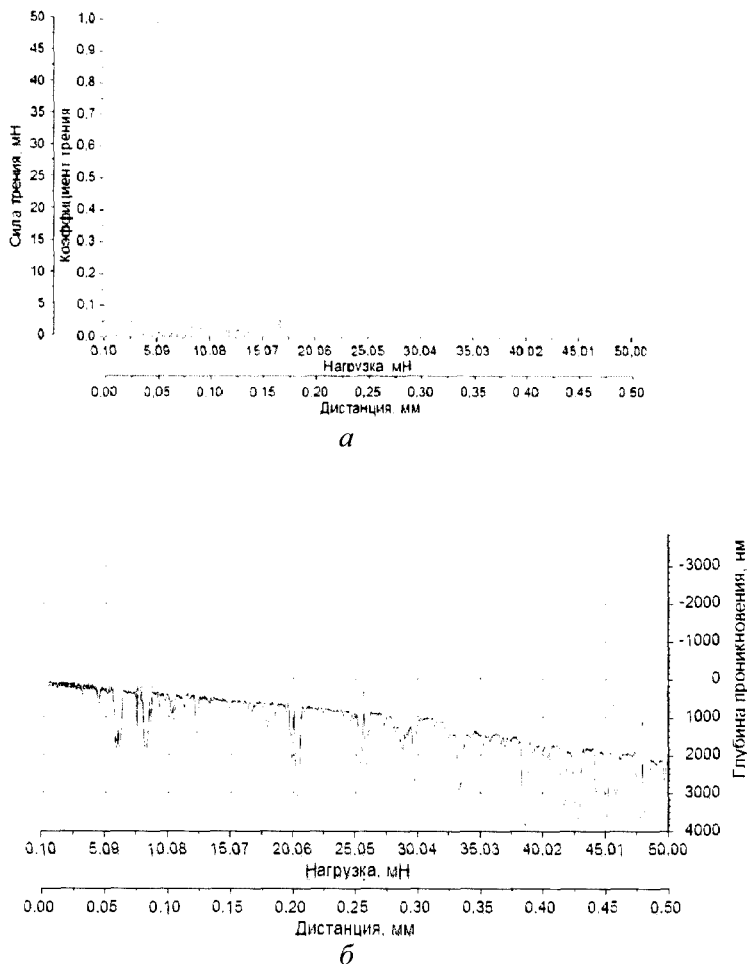
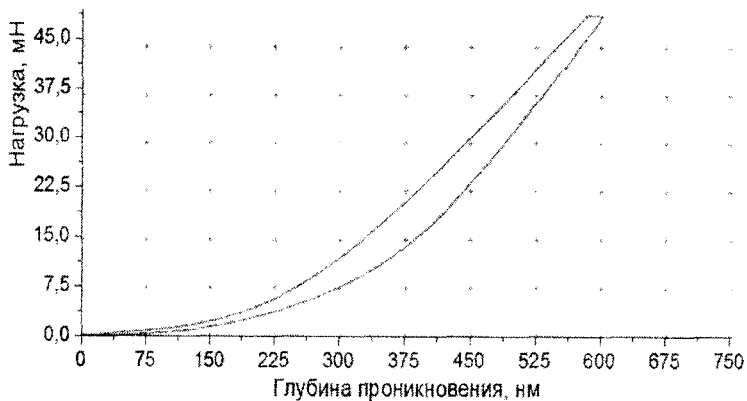
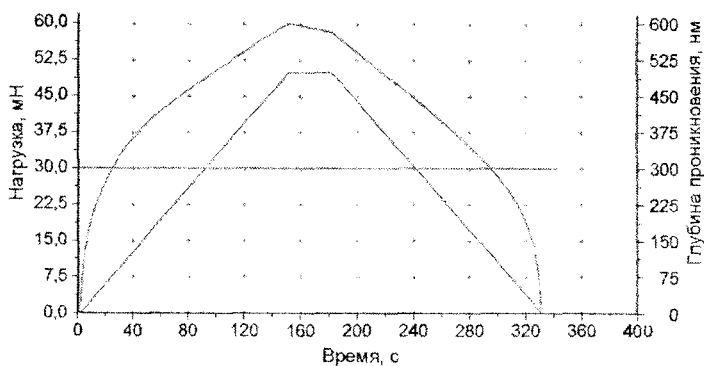


Рис. 8. Зависимость силы трения, коэффициента трения (а) и глубины проникновения кантилевера (б) от приложенной нагрузки после шестого прохода



a



б

Рис. 9. Кинетика индентирования (*a*) и P-h диаграмма (*б*) анодированной системы Ta/Al

Заключение

Методами вакуумного напыления и электрохимического анодирования в 0,2 М растворе ЦЦК с последующим реанодированием до более высокого напряжения сформированы анодно-оксидные столбиково-матричные наноструктуры. Установлено, что столбиково-матричная пленка состоит из

сплошного слоя плотного АОТ, расположенного под слоем пористого АОА, поры которого заполнены столбиковым АОТ. Высотой АОТ можно управлять через изменение напряжения реанодирования. Определена зависимость между исходными металлическими пленками тантала и алюминия и напряжением реанодирования, при которых столбики АОТ полностью заполняют поры АОА, но не переполняют их, в результате чего получается планарная беспористая наноструктура. Исследованы электрофизические характеристики тестовых МДМ-структур со столбиково-матричными пленками. Результаты исследований показали высокую добротность структур в частотном и температурном диапазонах. Также были получены результаты исследования микромеханических характеристик столбиково-матричных наноструктур, которые оказались сопоставимы со свойствами специальной нанокерамики.

Таблица 2. Микротвердость (Н) и модуль упругости (E_p) композитной пленки при разных условиях индентирования

P_{max} , мН	Глубина, h, нм	H, МПа	E_p , ГПа
50	610	7056,2	93,5
30	460	4983,2	84,9
10	330	4630,7	87,0

Литература

1. Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48. Pp. 3155–3170.
2. Mozalev A., Gorokh G., Sakairi M., Takahashi H. The growth and electrical transport properties of self-organized metal/oxide nanostructures formed by anodizing Ta-Al thin-film bilayers // *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40. Pp. 6399–6407.
3. Mozalev A., Mozaleva I., Sakairi M., Takahashi H. Anodic film growth on Al layers and Ta-Al metal bilayers in citric acid electrolytes // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. Pp. 5065–5075.
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. Vol. 54. Pp. 935–945.

5. Mozalev A., Sakairi M., Takahashi H. Structure, Morphology and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. Pp. F257–F268.

6. Solovei D., Gorokh G., Mozalev A. The growth of porous alumina films of the ordered surface morphologies by multi-step anodizing process // 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Book of Abstracts. 2004. Vol. II. P. 1023.

7. Мозалев А.М., Плиговка А.Н., Крупко А.О. Высокочастотные интегральные конденсаторы с наноструктурными анодно-оксидными диэлектриками // *Нанотехника*. 2011. № 3. С. 65–73.

8. Ханин С.Д. Проблемы электрофизики металлоксидных конденсаторных диэлектриков // *Обзоры по электронной технике*. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. 1990. Вып. 1: *Электроника*. 57 с.

9. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / М.–Л.: Гос. изд-во технико-теоретич. лит-ры, 1947. – 257 с.

10. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М.: Мир. 1981. 527 с.

11. Oliver W.C., Pharr G.M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of materials research*. 1992. № 6. Pp. 1564–1583.