

Столбиковые ниобиевые наноструктуры: механизм образования, микроструктура и электрофизические свойства

Г.Г. Горох *, А.Н. Плиговка, А.А. Лозовенко

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

*gorokh@bsuir.by

Исследована морфология и микроструктура столбиковых ниобиевых наноструктур и установлены зависимости их морфологических размеров от напряжений анодирования (37 — 450 В) и диаметров пор (15 — 100 нм) анодного оксида алюминия. Исследованы особенности ионотеноса в процессе локального анодирования ниобия и рассчитаны числа теноса анионов электролита и катионов ниобия, предложен механизм образования и роста, исследован фазовый состав и электрофизические свойства столбиковых наноструктур.

Введение

Объектом данного исследования являются массивы металлоксидных ниобиевых столбиковых наноструктур (НСН), получаемые электрохимическим анодированием пленки ниобия сквозь маску предварительно сформированного слоя пористого анодного оксида алюминия (АОА) [1]. Исходя из параметров нанопористой структуры АОА, можно управляемо создавать НСН с диаметрами в пределах 10 – 300 нм и высотой до 1 мкм [2]. Проводя соответствующую термохимическую обработку можно создавать НСН с разными степенями окисления, и, следовательно, электрофизическими свойствами, в которых могут проявляться разнообразные квантово-механические явления, открывающие перспективы создания на их основе новых нано- и оптоэлектронных элементов и приборов [3,4]. В работе исследованы морфологические и структурные характеристики НСН, полученного при анодировании тонкопленочной биметаллической системы Al/Nb в разных электролитах и реанодированных при различных напряжениях, описан механизм образования, и приведены результаты электрофизических исследований.

Экспериментальная часть

В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки, на которые методом магнетронного распыления в вакууме были нанесены Nb — 200 нм (снизу) и Al — 1,5 мкм. Электрохимическое анодирование всех экспериментальных образцов проводили в потенциостатическом режиме по типовой кинетике [5] при строго контролируемых

температуре, концентрации электролита и напряжениях. Повторное анодирование (реанодирование) подслоя ниобия через поры АОА, сформированного при напряжении 37 В, проводили в 1 % водном растворе $H_2C_2O_4$ при напряжениях 100, 150, 200, 250, 300 В, и в 0,5 М водном растворе H_3BO_3 при 450 В. После анодирования с поверхности образцов удаляли АОА в 50 % растворе H_3PO_4 при температуре 50 °С.

Электронно-микроскопические исследования НСН проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в электронных микроскопах Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 20 кВ и Hitachi S4-800 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Результаты и их обсуждение

Анализ СЭМ изображений НСН, сформированных в различных по своей природе электролитах (рис. 1), показал, что форма и размер поры/ячейки АОА оказывает непосредственное влияние на процесс зарождения, форму и размер НСН. При достижении барьерного слоя АОА Nb 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 Nb начинается в нескольких точках, образуя наноканалы в барьерном слое, через которые окисляемый Nb проникает в основание поры, а затем сливается в цельное металлоксидное образование, по форме напоминающее бокал (рис. 1б). В процессе высоковольтного реанодирования, благодаря взаимной миграции Nb^{5+} и O^{2-} НСН продолжают расти, заполняя поры

АОА, что способствует слиянию наноканалов в барьерном слое и образованию сплошного оксидного слоя под АОА.

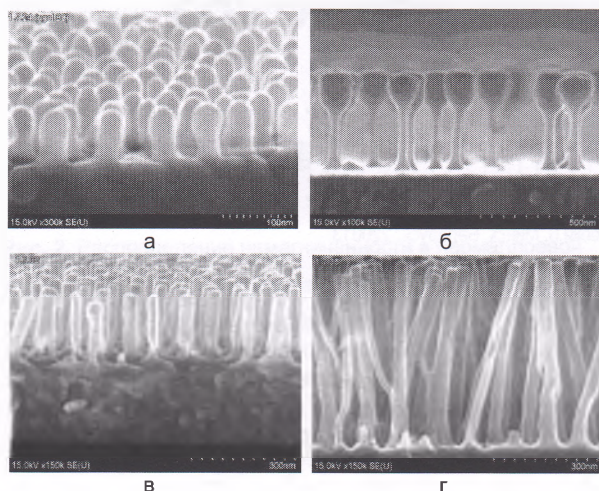


Рис. 1. СЭМ изображения НСН, сформированных в: а) - 0,4 М $C_2H_2O_4$ (37 В); б) -0,2 М $C_4H_6O_6$ (250 В); в) -0,4 М $C_2H_2O_4$ (37 В) и реанодированных при -100 В; г) -0,4 М $C_2H_2O_4$ (37 В) и реанодированных при -450 В

На основании измеренных морфологических параметров наноструктур на разных этапах формирования были проведены расчеты чисел переноса кислорода t_O и ниобия t_N , результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Морфологические параметры НСН при разных напряжениях.

Е, В	h, нм	N, шт/нм ²	l, нм	r, нм	t _O	t _N
37	20	1,39·10 ⁻⁴	80	21	0,56	0,44
100	40	1,4·10 ⁻⁴	191	21,5	0,50	0,5
200	65	1,38·10 ⁻⁴	348	20,8	0,49	0,51
250	91	1,35·10 ⁻⁴	440	20,5	0,52	0,48
300	110	1,42·10 ⁻⁴	548	21,4	0,5	0,5
450	185	1,4·10 ⁻⁴	750	21	0,56	0,44

Как видно из таблицы 1, числа переноса кислорода t_O и ниобия t_N не зависят от напряжения анодирования и составляют для кислорода и ниобия около 0,5. Количество столбиков на единицу площади определяется количеством пор в АОА и зависит от напряжения анодирования алюминия (37 В). Высота столбиков и толщина сплошного оксидного слоя линейно зависят от напряжения реанодирования.

На основании проведенного анализа Оже-электронной спектроскопии установлено, что в НСН, сформированных в различных электролитах, соотношение Nb от поверхности к основанию увеличивается

от 60 до 80%, в то время как концентрация кислорода изменяется от 20 до 15 %, при этом в нижней части столбиков появляется кремний из подложки. После реанодирования при 300–450 В соотношение элементов кардинально изменяется: концентрация ниобия возрастает от 20 до 50 %, а кислорода уменьшается от 70 до 20 %, кремний по всей длине столбика присутствует в пределах 10 %.

Методом ИК-спектроскопии, установлено, что НСН состоят, по меньшей мере, из трех окисных фаз: NbO, NbO₂, Nb₂O₅, преимущественно с пониженным содержанием кислорода (вероятно, преимущественно NbO), причем пятиокись присутствует в двух известных модификациях: α-Nb₂O₅ и β-Nb₂O₅. При этом, повышение напряжения при реанодировании НСН до 450 В приводит к увеличению количества пятиокиси ниобия. Отжиг НСН при температурах выше 500°C приводит к появлению в аморфном оксиде кристаллических фаз в ряду оксидов NbO-NbO₂-Nb₂O₅. При этом концентрация низших оксидов заметно возрастает – β-NbO₂ (6,98 %) и NbO (15,61 %).

Вольтамперные характеристики массивов НСН в порах АОА между контактами у основания столбиков и на их поверхности, ограниченных контактным окном размером 1 мм×1 мм, имели экспоненциальную зависимость тока от изменяющихся напряжений при прямом и обратном включениях. Токи через нанопровода достигали 2 мА при 20 В и температуре 20°C, и увеличивались до 62 мА с ростом температуры до 220°C.

Полученные данные, позволяют установить корреляцию между условиями формирования, структурой и свойствами столбиковых наноструктур, и могут быть использованы для моделирования выходных характеристик наноструктурированного материала на основе НСН.

Литература

1. A. Mozalev, V. Khatko, G. Gorokh *et al.* // Chemistry of Materials, 20, 6482 (2008)
2. A. Mozalev, G. Gorokh, M. Sakairi, H. Takahashi // J. Mater. Sci., 40, 6399 (2005).
3. А.Н. Плиговка, Г.Г. Горох // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия / Изд-во ПетрГУ, 135 (2014).
4. G.G. Gorokh, A.N. Pligovka, A.A. Lozovenko // Proc. of 25th Int. Conf. "Microwave & Telecommunication Technology", Sevastopol, V.1, 791 (2015).