

08
Столбиковые ниобиевые оксидные наноструктуры: механизм образования, микроструктура и электрофизические свойства

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

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь
e-mail: gorokh@bsuir.by

Поступило в Редакцию 28 марта 2019 г.
В окончательной редакции 28 марта 2019 г.
Принято к публикации 15 апреля 2019 г.

Исследованы морфология и микроструктура столбиковых ниобиевых оксидных наноструктур и установлены зависимости их морфологических размеров от напряжений анодирования (100–450 В) и диаметров пор (40–150 nm) анодного оксида алюминия. Исследованы особенности ионотеноса в процессе локального анодирования ниобия и рассчитаны числа переноса анионов электролита и катионов ниобия, предложен механизм образования и роста, исследован фазовый состав и электрофизические свойства столбиковых наноструктур.

Ключевые слова: столбиковые наноструктуры, оксид ниобия, анодирование, ионотенос, электрофизические свойства.

DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48339.146-19

Введение

Способ формирования низкоразмерных структур путем анодирования слоев вентильных металлов (Ti, Ta, Nb, Hf, Zr, W) через поры анодного оксида алюминия (АОА) известен довольно давно [1–3], однако получил интенсивное развитие в последние годы благодаря открывающимся перспективам применений систем таких наноструктур в новых элементах микро-, нано- и оптоэлектроники [4–8]. Создавая маску из АОА заданных размеров и подбирая специальные условия и режимы, можно создавать металлоксидные наноструктуры специфической формы (холмики, столбики, колонны с модулированным диаметром [9] и т.п.) и с разной степенью окисления металла. При этом первоначально низкоразмерные оксидные образования из вентильного металла формируются непосредственно под порами, но при определенных условиях могут частично или полностью заполнять поры. Следует отметить, что функциональные свойства наноструктур в первую очередь определяются их составом, а также условиями электрохимической и термической обработки. Оксиды каждого из перечисленных металлов обладают своими специфическими свойствами, но среди них выделяется оксид ниобия, обладающий уникальными электрофизическими свойствами. Соединения ниобия с кислородом, имеющие степени окисления +4, +3 и +2, крайне неустойчивы и атомы стремятся отдавать электроны, а в своей высшей степени окисления ниобий может входить как в состав анионов, так и в состав катионов [10,11]. Характер изменения химической связи удобно прослеживается на стадиях постепенного окисления ниобия. С ростом валентности ослабляется основной характер соединений ниобия и увеличивается устойчивость соединений и

тенденция к образованию координационных соединений. Оксиды NbO и Nb₂O — типичные металлические соединения, NbO — обладает металлической проводимостью, NbO₂ — полупроводник, Nb₂O₅ — неметаллический оксид и электрической проводимостью не обладает. Следовательно, по мере возрастания положительной степени окисления уменьшается доля металлической связи и увеличивается доля ковалентной. Наполовину занятые *d*-орбитали активно участвуют в образовании химической связи как металлического кристалла, так и неметаллических соединений и их комплексов [10,12,13]. В электрохимически образованных наноструктурах присутствуют одновременно все вышеперечисленные формы окислов ниобия и, как следует ожидать, в зависимости от электрохимической обработки степень окисления их может быть разная, следовательно, будут разными и их свойства. Поэтому, установив корреляцию между условиями формирования, составом и структурой ниобиевых металлоксидных наноструктур, можно будет прогнозируемо управлять их свойствами в процессе получения.

В настоящей работе приведены результаты исследований морфологических и структурных характеристик столбиковых ниобиевых оксидных наноструктур (СНОНС), полученных при анодировании тонкопленочной биметаллической системы Al/Nb в разных кислотных электролитах и реанодированных при различных напряжениях, описан механизм образования, и приведены результаты их электрофизических исследований.

1. Методика приготовления образцов и проведения исследований

В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки, на которые методом магнетронного

распыления в вакууме были нанесены Nb — 200 nm (снизу) — Al — 1.5 μm . Электрохимическое анодирование всех экспериментальных образцов проводили в потенциостатическом режиме в соответствии с типовой кинетикой [6] при температуре $291 \pm 0.5 \text{ K}$ в следующих электролитах при напряжениях: в водном растворе 0.4 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ при 37 V; в водном растворе 0.4 M H_3PO_4 при 150 V; в водном растворе 0.2 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при 250 V и в водном растворе 0.2 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при 300 V. Повторное высоковольтное анодирование (реанодирование) подслоя ниобия через поры АОА, сформированного при вышеуказанных условиях, проводили в водном растворе 0.2 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при напряжениях 100, 150, 200, 250, 300 V и в 0.5 M водном растворе H_3BO_3 при 450 V. Электрические режимы анодирования задавали с помощью системного источника питания постоянного тока Keysight N5752A, регистрацию и мониторинг *in situ* параметров процесса проводили с помощью цифрового мультиметра Keysight 34470A, соединенного посредством USB-интерфейса с персональным компьютером с установленным программным обеспечением Bench Vue. После реанодирования удаляли маску АОА в 50-% водном растворе H_3PO_4 при температуре 323 K.

Особенности зарождения и роста СНОНС в матрицах АОА проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в электронных микроскопах Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 20 kV и Hitachi S4-800 при ускоряющем напряжении 15 kV. Состав анодного оксида ниобия (АОН) исследовали методом инфракрасной спектроскопии, широко применяемой для анализа тонких пленок [14], в том числе АОН [15]. Регистрацию спектров отражения проводили на ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США) в диапазоне $2000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ и спектральной ширине щели не более 1 cm^{-1} в режиме отражения и многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Непосредственно перед регистрацией спектров образцы прогревали в термостате при 393 K для десорбции с их поверхности конденсированной влаги. Продувка кюветного отделения спектрофотометра сухим воздухом исключала искажение спектров из-за поглощения атмосферной влагой.

Оже-профили регистрировали на электронном спектрометре, оснащенном анализатором электронов типа цилиндрическое зеркало [16]. Энергия зондирующего электронного луча составляла 3 keV, напряжение модуляции 5 V. Интенсивность оже-пиков dN/dE для соответствующих химических элементов (алюминия, ниобия, кремния и кислорода) измеряли при модулирующем напряжении 2.5 V в энергетическом диапазоне 30–600 eV, регистрируя следующие характерные оже-линии: 51 eV — LMM-переход в окисленном алюминии; 68 eV — LMM-переход в металлическом (не окисленном) алюминии; 203 eV — KLL-переход в ниобии; 510 eV — KLL-переход в кислороде [17]. Профилирование осуществляли с помощью ионного травления пленки анодного оксида алюминия пучком ионов Ar^+ с энергией 2 keV.

Фазовый состав и микроструктуру СНОНС определяли на основании анализа дифракционных данных, полученных на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки $60^\circ/\text{h}$ с использованием базы данных „ICSD-PDF2“ (Release 2000), программ „POWDERCELL“ и „FULLPROF“.

Вольт-амперные характеристики измеряли с применением специализированного зондового устройства, присоединяемого к верхнему алюминиевому контакту и к подложке. Электрические режимы задавали при ступенчатом увеличении напряжения от 20 до 125 V с помощью источника Keysight 34401, регистрацию вольт-амперных характеристик проводили с помощью параметрического анализатора Keysight B2901A, при этом управление процессом измерений осуществляли с помощью USB-интерфейса в программной среде EasyEXPERT group+. Измерения проводили при температурах в диапазоне от 293 до 353 K.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Исследование морфологии столбиковых наноструктур

На рис. 1, *a–d* представлены СЭМ изображения ниобиевых наноструктур, образованных в различных по своей природе электролитах при напряжениях анодирования алюминия, после того как матрица АОА была удалена. Анализ изображений показал, что природа электролита и электрические режимы анодной поляризации оказывают влияние на процесс зарождения, форму и размер образовавшихся СНОНС. Замечено, что особенностью ниобиевых наноструктур в начальный период роста является их бокалообразная форма. При этом ножка бокала образована из изогнутых и искривленных жгутов, которые, соединяясь и заполняя нижнюю часть поры, образуют чашу. Высота ножек бокала соответствует толщине барьерного оксидного слоя (БОС) АОА, а диаметр чаши на треть превосходит диаметр поры. Предположительно количество ответвлений в ножке такого бокала соответствует координационному числу в поре, т.е. количеству соседних (смежных пор) в АОА. В процессе анодирования, когда барьерный слой АОА достигает ниобия, начинается его локальное окисление ниобия благодаря встречной миграции катионов Nb^{5+} , Al^{3+} и анионов O^{2-} по пути: подложка–БОС–электролит–электрод и обратно. При этом из-за специфических свойств ниобия его локальное окисление начинается не только у основания полусферической оксидной ячейки АОА, но и на стыке ячеек в нескольких точках, образуя тем самым до семи наноканалов в барьерном слое, через которые благодаря высокой пластичности и текучести под воздействием электрического поля, а также за счет объемного роста в результате присоединения кислорода, постепенно окисляемый ниобий проникает в основание поры и там сливается в одну столбиковую ниобиевую оксидную наноструктуру.

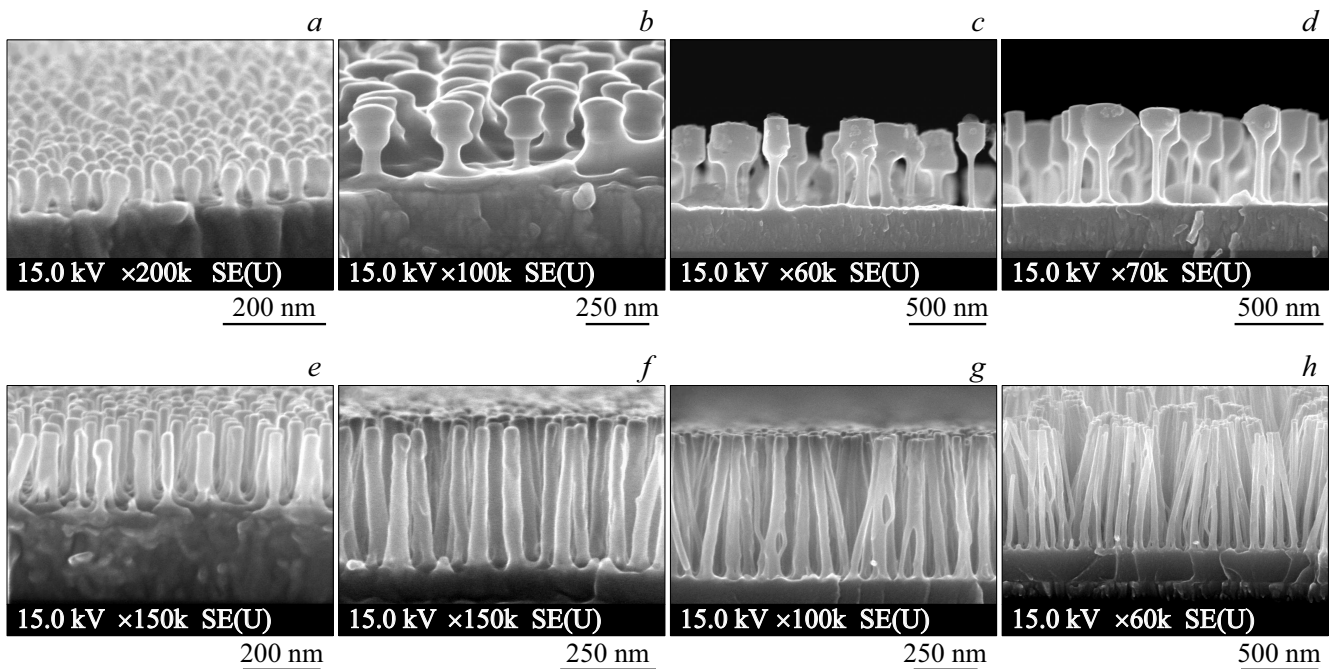


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поперечных сечений СНОНС, сформированных: *a* — в 0.4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 В; *b* — в 0.4 М растворе ортофосфорной кислоты при напряжении 150 В; *c* — в 0.2 М растворе винной кислоты при напряжении 250 В; *d* — в 0.2 М растворе лимонной кислоты при напряжении 300 В; а также СНОНС, сформированные в 0.4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 В и реанодированных при напряжении: *e* — 100, *f* — 200, *g* — 300, *h* — 450 В.

Рост СНОНС продолжается благодаря взаимной миграции ионов ниобия и кислорода сквозь проводящий оксид ниобия, что способствует увеличению диаметров наноканалов в БОС и их слиянию. В процессе роста напряжения анодирования и окисления ниобия происходит постепенное доокисление участков алюминия под порами. Диаметры столбиков ниобия становятся больше размера, чем исходные поры в АОА, что можно объяснить явлением замещения в процессе роста столбиков ниобия, как и в случае с танталом [18]. Рост столбиков вдоль пор АОА конкурирует с расширением оснований столбиков, расстояние между которыми уменьшается до тех пор, пока они не сольются в сплошной оксидный слой. Соотношения между этими конкурирующими явлениями, влияющими на развитие верхней и нижней частей пленки, определяются коэффициентом объемного роста, числами переноса разных степеней окисления ниобия, которые могут быть комплексными значениями, и отношением ионных сопротивлений анодного оксида ниобия (АОН) и АОА, окружающего столбики. Более глубокое понимание механизма роста и образования оксидных ниобиевых наноструктур через матрицу АОА дали результаты расчета чисел переноса столбиков АОН, сформированных в 0.4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 В и реанодированных при напряжениях: 100, 200, 300 и 450 В, изображения которых приведены на рис. 1. Морфологические параметры этих нанострук-

тур, измеренные по микрофотографиям, представлены в таблице.

Напряжение, В	H , nm	N , nm^{-2}	L , nm	R , nm	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

тур, измеренные по микрофотографиям, представлены в таблице.

Определение чисел переноса для СНОНС было проведено при следующих утверждениях [18]: 1) электролиты для анодирования не растворяют ни АОА, ни СНОНС; 2) в СНОНС отсутствуют компоненты из электролита; 3) при реанодировании прирост АОН ведет к заполнению поры, а у основания пор — к образованию под пористым АОА непрерывного слоя АОН. Таким образом, 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) части пленки, число пе-

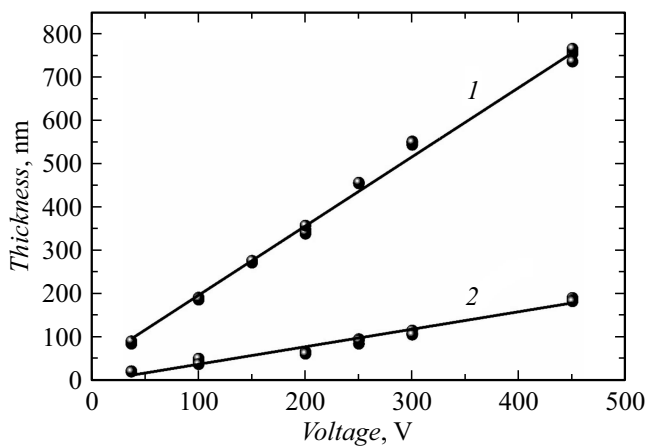


Рис. 2. Зависимости изменения толщины верхнего столбикового слоя (1) и нижнего сплошного слоя анодного оксида ниобия (2) от напряжения реанодирования ниобия сквозь поры АОА.

переноса ионов кислорода, t_O , может быть вычислено как:

$$t_O = \frac{V_{low}}{V_{tot}} = \frac{V_{low}}{V_{low} + V_{up}} = \frac{h}{(h + Nl\pi r^2)}, \quad (1)$$

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.

Исходя из результатов, приведенных в таблице, можно заключить, что 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. Удельное количество столбиков, диаметры пор и радиусы столбиков не зависят от напряжения реанодирования, и определяются напряжением формовки, которое составляло 37 В. Высота столбиков и толщина нижнего сплошного оксидного слоя увеличиваются пропорционально росту напряжения реанодирования (рис. 2).

2.2. Исследование структуры и состава металлоксидных столбиковых пленок

Методом оже-электронной спектроскопии было исследовано содержание кислорода в СНОНС и его отношение с ниобием от вершин столбиков к их основанию. На рис. 3 приведен профиль распределения Nb и O в СНОНС, сформированных в 0.4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 В и реанодированных

при 450 В. Из профиля видно, что у вершешек СНОНС концентрации O и Nb соответственно равны 6.7 и 0.7 из 9 относительных единиц (концентрацией кремния можно пренебречь). По мере приближения к середине столбика концентрация кислорода в структурах уменьшается, а у сплошного оксидного слоя концентрации O и Nb примерно сравниваются. В сплошном слое под столбиковыми структурами концентрация ниобия растет, а кислорода соответственно уменьшается, пока пленка не переходит в металлический ниобий [19]. Относительная концентрация ниобия в сплошном слое достигает величины 5.2, а кислорода 1.2, что примерно соответствует соотношению 1 к 0.23 [19].

В СНОНС, сформированных в виннокислом электролите при 250 В, соотношение ниобия и кислорода несколько другое. Концентрация ниобия 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 присутствие кремния из подложки уже заметно. После реанодирования при 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% (рис. 4).

Методом ИК-спектроскопии определены типы оксидов, из которых состоят СНОНС (рис. 5). Характер полос поглощения пленочного оксида (верхняя кривая), существенно отличающихся от ярко выраженных и узких полос и столбикового оксида (нижняя кривая), свойственных упорядоченной кристаллической струк-

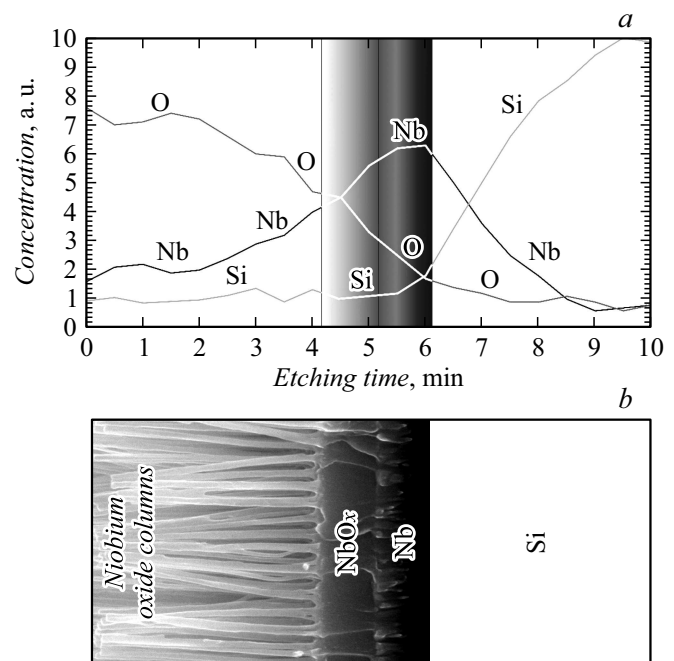


Рис. 3. Оже-профиль СНОНС, сформированных при напряжении 37 В и реанодированных при 450 В (а); изображение исследуемой структуры (б).

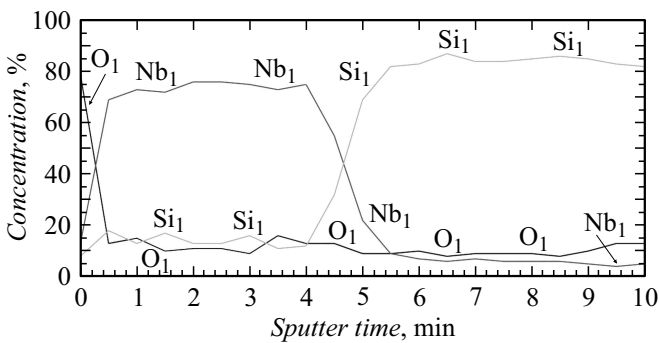


Рис. 4. Оже-профиль СНОНС, сформированных в 0.2 М растворе винной кислоты при напряжении 250 В и реанидированных при 450 В.

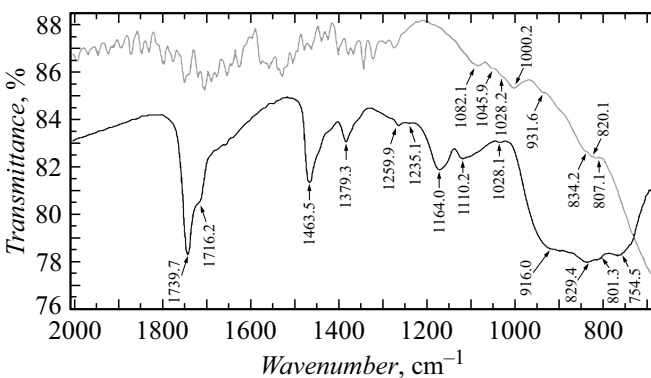


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения СНОНС, сформированных в 0.2 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 В.

туре, свидетельствует о преимущественно аморфном строении оксида под столбиками.

В результате анализа спектров и соотношения полос поглощения в спектрах экспериментальных образцов можно полагать, что СНОНС, сформированные в растворе щавелевой кислоты, состоят по меньшей мере из трех окисных фаз в системе Nb–O из пяти известных: NbO, NbO₂, Nb₂O₅, преимущественно с пониженным содержанием кислорода (NbO), причем Nb₂O₅ присутствует в двух известных модификациях: α-Nb₂O₅ и β-Nb₂O₅ [21]. При этом в оксиде, сформированном при 37 В, интенсивность полос поглощения, соответствующих низким формам оксидов, намного выше. Повышение напряжения формовки при реанидировании до 450 В приводит к увеличению количества Nb₂O₅, о чем свидетельствует усиление интенсивности полосы поглощения с $\nu_{\max} = 1110 \text{ cm}^{-1}$ [22]. Наблюдается увеличение поглощения (в сравнении с другими полосами) при волновых числах 829 и 801 cm^{-1} , постепенно накладывающийся друг на друга и превращающийся в одну широкую полосу поглощения примерно при 916–754 cm^{-1} . Содержание NbO₂ в составе СНОНС слабо меняется, однако локализация полосы поглощения с $\nu_{\max} = 1164 \text{ cm}^{-1}$ в реанидированных образцах может

свидетельствовать о возрастании в составе оксидных столбиков более упорядоченной двуокиси. При этом количество аморфной пятиокиси также растет [23]. Можно предположить, что повышение напряжения формовки столбикового оксида приводит к образованию заметного количества трехвалентной окиси ниобия в его составе. Кроме этого увеличивается содержание оксида Nb, имеющего поглощение примерно при 1128 cm^{-1} (возможно интенсивность полосы растет вследствие кристаллизации Nb₂O₅).

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы микроструктура, элементный и фазовый составы СНОНС. На рис. 6 представлены рентгенодифрактограммы образцов СНОНС, сформированных в 0.2 М растворе щавелевой кислоты при 37 В и реанидированных при 100 и 300 В, отожженных при 400 °С (рис. 6, a, b) и при 800 °С (рис. 6, c, d). Обнаружено, что большинство оксидных фаз для образцов, отожженных при 400 °С, обладают моноклинной кристаллической решеткой. Для большинства оксидных фаз характерно количественное увеличение при увеличении напряжения анодирования, что объясняется увеличением объема окисленной металлической пленки ниобия и перенапряженностью поля в столбиковой наноструктуре, которое приводит к перераспределению кислорода и образованию дополнительных оксидных фаз [24]. Однако существуют отличия — пики 34.6° и 41.7° соответствуют оксидным фазам NbO₂ и Nb₂O₅ не идентифицируются у образцов 100 В и отличаются максимальной интегральной интенсивностью у образцов 300 В. Данная особенность может быть связана с перераспределением кислорода, которое приводит к распаду одной фазы и образованию другой вследствие повышения напряжения анодирования [25]. При этом можно предположить, что у образцов с напряжением 100 В объем оксидных фаз в целом небольшой, а три самых больших пика на углах 2θ — 38.6° и 82° отвечают за кремний и металлический ниобий.

На рис. 6, c, d представлены дифрактограммы для образцов, сформированных при напряжениях 100 и 300 В, и отожженных в вакууме при температуре 800 °С. Для этих дифрактограмм характерны следующие особенности. На спектрах пропадают пики (37.44°, 69.38°, 82.28°), характерные для металлического ниобия. Данную особенность можно объяснить тем, что при температуре выше 600 °С оксидные группы начинают распадаться и весь кислород, находящийся в приграничном оксидном слое, начинает проникать в металлическую пленку ниобия и ее окислять с образованием оксидной фазы NbO [26,27]. Данный процесс продолжается до тех пор, пока металлическая пленка не окислится полностью. Металлический ниобий в СНОНС при температуре 550–600 °С еще присутствует, по мере нагрева происходит термическое окисление ниобия и интегральная интенсивность пика, характерного металлическому ниобию при температуре 400 °С, уменьшается и полностью исчезает при 800 °С. При этом появляются новые

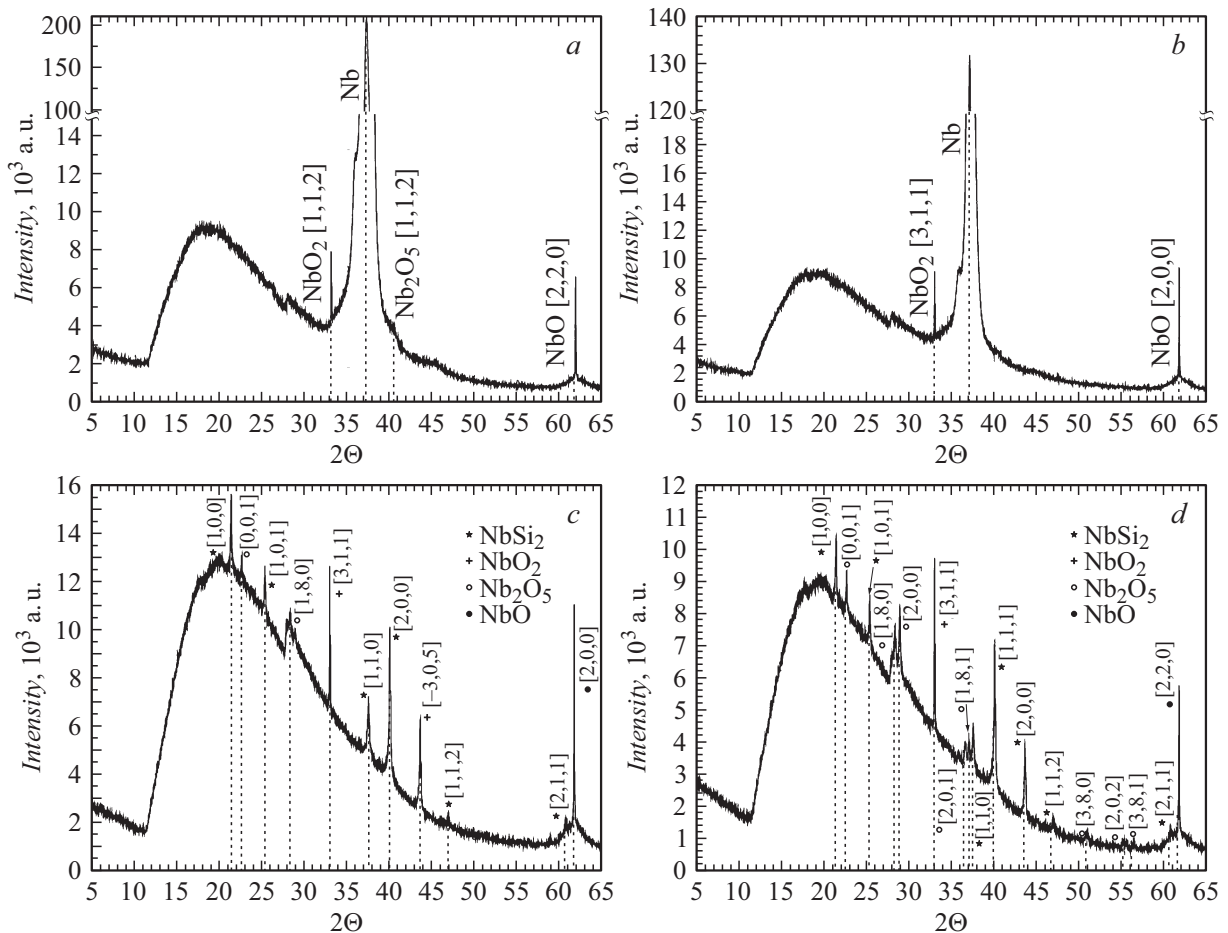


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы СНОНС, сформированных в 0.2М растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 V и реанодированных при 100 V (a, c) и 300 V (b, d), и отожженных при 400°C (a, b) и при 800°C (c, d).

модификации оксидных фаз Nb_2O_5 с пиками 22.7°, 28.4°, 36.8° и 54.2°, а также NbO_2 с пиком 43.8°.

Для всех образцов характерно появление дисилицида ниобия при температуре вакуумного отжига выше 800°C. Это можно объяснить образованием NbSi_2 на границе раздела кремниевая подложка/ниобий под воздействием высокой температуры [20] и специфическими свойствами ниобия (хорошая адгезия ниобия к кремнию, наличие свободного кислорода, высокая подвижность и др.).

Анализ элементного и фазового составов наностолбиков оксида ниобия, состоящих из смеси твердого раствора $\alpha\text{-Nb(O)}$ с ОЦК-решеткой и трех устойчивых модификаций оксидов: NbO , NbO_2 и Nb_2O_5 , с преимущественным содержанием последней фазы на вершине столбиков, а также характер его видоизменения от вершин до основания, позволяет прогнозировать и создавать заранее распределенные заданным образом центры роста массивов металлоксидных наноструктур. Полученные данные позволяют установить корреляцию между условиями формирования, структурой и свойствами наноструктурированного АОН, и могут быть использованы для моделирования выходных характеристик нанострук-

турированного материала на основе наностолбиков из оксида ниобия. Данные о кристаллической структуре ниобиевых столбиков важны с точки зрения электропроводности и стабильности их электрофизических свойств во времени.

2.3. Исследование электрофизических характеристик СНОНС

Исследование электрофизических характеристик СНОНС проводили на образцах, сформированных в 0.2М растворе щавелевой кислоты при 37 V и реанодированных при 300 и 450 V. После чего приготовленные структуры подвергались химическому травлению в растворе на основе смеси хромовой и ортофосфорной кислот (так называемый „селективный травитель“ [2]) при температуре 323 K в течение 12 min. В результате этой процедуры с образцов была удалена часть матрицы АОН, поры которой не были заполнены АОН, и при этом оголились верхушки столбиков (рис. 7, a, b). Средние диаметры СНОНС были равны ~ 40 nm. Толщина столбикового слоя составляла около 800 nm. Толщина сплошного слоя металлоксида

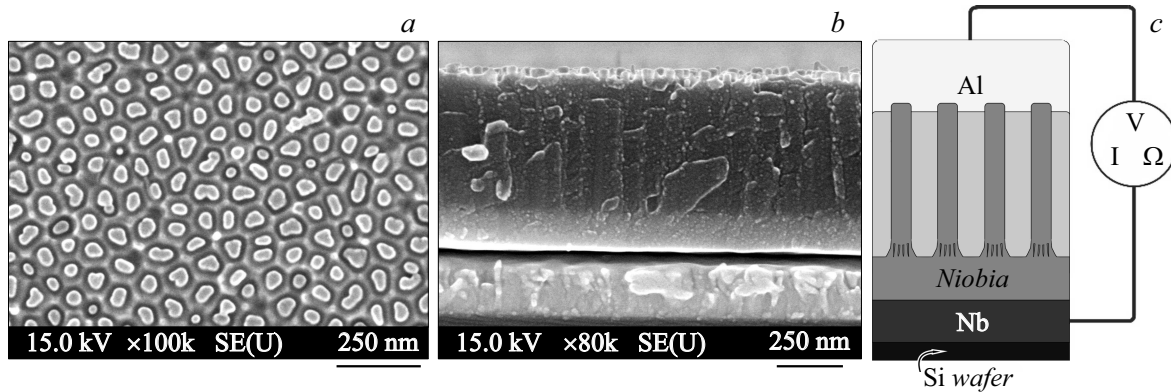


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения поверхности (a) и поперечного сечения (b) структуры с СНОНС в матрице АОА; схематичное изображение структуры для измерения ВАХ (c).

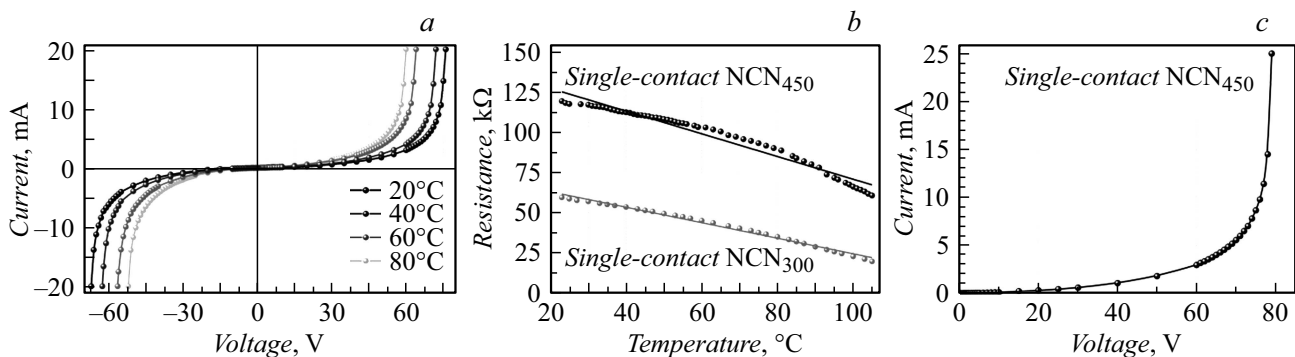


Рис. 8. ВАХ СНОНС в матрице АОА (a); температурные зависимости электрического сопротивления СНОНС, сформированных при 300 и 450 В (b); ВАХ СНОНС, сформированных при 450 В, измеренные при увеличении напряжения от 0 В до напряжения пробоя (c).

ниобия не превышала 225 нм, а не окисленный слой ниобия ~ 200 нм. Столбики выступали над поверхностью АОА примерно на 40 нм. На поверхности образцов были сформированы алюминиевые контакты толщиной $1 \mu\text{m}$ и площадью $1 \times 1 \text{mm}$. Полученная структура схематично показана на рис. 7, c.

На рис. 8, a представлены ВАХ при пропускании тока через массивы ниобиевых наностолбиков в порах АОА между контактами на ниобии у основания столбиков и на их поверхности на алюминии при различных температурах. ВАХ массивов СНОНС, 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 80°C. Повышение температуры приводило к снижению управляющих напряжений от 75 до 45–50 В при достижении тока отключения (65 мА). Наблюдаемые нелинейность ВАХ и их температурные зависимости могут быть связаны, как мы предполагаем, с наличием перехода металл-полупроводник на верхнем алюминиевом контакте [28], транспортными свойствами самих столбиков, которые носят диффузный характер и состоят из оксидов с разными типами проводимости, а также присутствия

контактного перехода сплошного слоя оксида ниобия и металлического ниобия. При этом следует учитывать, что переход NbO_2/Nb не резкий, а имеет определенную толщину. При обратном включении структуры внешний вид ВАХ мало отличается от прямого включения, здесь проявляются вентильные свойства оксида ниобия на границе раздела с металлом, обладающего разной электропроводностью в прямом и обратном включении. При обратном включении управляющие напряжения при максимальном токе примерно на 5 В были ниже, чем в прямом. Таким образом, характер токовой зависимости определяется как контактными явлениями на верхнем и нижнем контактах, так и неоднородностью распределения носителей заряда в самих столбиках [29].

Температурные зависимости, представленные на рис. 8, b, показывают линейное снижение сопротивления с ростом температуры в измеряемой системе с СНОНС, сформированными при 300 и 450 В. На внешний вид зависимости сопротивления в измеряемой системе, вероятно, оказывают влияние как верхний контакт металл-полупроводник, так и нижний контакт Nb/NbO_2 . Сопротивление массивов столбиков в матрицах АОА, сформированных при 300 В, при комнатной температуре составило около 60 кΩ, тогда как у СНОНС, реаноди-

рованных при 450 V, превышало $\sim 125 \text{ k}\Omega$. При нагреве до 80°C сопротивление у первых структур уменьшилось до $20 \text{ k}\Omega$, тогда как у СНОНС, сформированных при 450 V, уменьшилось до $65 \text{ k}\Omega$. Таким образом, относительное снижение удельного сопротивления значительно выше у структур, полученных реанодированием при 300 V. Рассчитанный температурный коэффициент электрического сопротивления представляется отрицательным, а его величина составляет: $-1.39 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ и $-1.28 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ для структур, сформированных при напряжениях 300 и 450 V соответственно.

Если сравнить фазовый состав в этих двух структурах, то количественное содержание Nb_2O_5 в столбиках, сформированных при 450 V, значительно больше, нежели в структурах, полученных при 300 V, где преобладает хорошо проводящий оксид NbO_2 . При сильном нагревании, так же как и при воздействии высоким электрическим полем в результате саморазогрева, можно заставить NbO_2 отдать свой кислород. При потере кислорода NbO_2 переходит в низший оксид NbO , который прекрасно проводит электрический ток. При длительном воздействии довольно быстро отщепляется и весь кислород, и в структурах может проявляться металлический тип проводимости. При ступенчатом увеличении напряжения без ограничения тока на обкладках структур, полученных при 450 V, при 80 V происходит пробой (рис. 8, с). При повторном включении сопротивление не превышает 2–6 Ω , что соответствует пробую подобной МДМ-структуры [30].

Заключение

Исследованы морфологические и структурные характеристики СНОНС, сформированных реанодированием при напряжениях 100–450 V через матрицы АОА с размерами пор 40–150 nm. Установлены зависимости изменения микрогеометрических размеров столбиковых наноструктур от напряжения реанодирования. Предложен механизм роста СНОНС и определены числа переноса ионов ниобия при его анодировании через поры АОА. Проведен анализ состава и микроструктуры ниобиевых столбиков и влияния на них условий формирования и термического отжига. Методом оже-электронной спектроскопии установлено, что в СНОНС концентрация ниобия от поверхности к основанию увеличивается от 60 до 80%, в то время как концентрация кислорода изменяется от 20 до 15%. После реанодирования концентрация ниобия возрастает от 20 до 50%, а кислорода уменьшается от 70 до 20%. Методом ИК-спектроскопии в составе СНОНС определены три окисные фазы в системе Nb-O: NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 , с преимущественным содержанием последней фазы на вершине столбиков, которая присутствует в двух модификациях: $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$. После реанодирования количество пятиоксида и двуоксида ниобия возрастает. СНОНС представляют собой металлооксидный полупроводник с экспоненциальной ВАХ.

Температурный коэффициент электрического сопротивления у столбиковых ниобиевых оксидных наноструктур отрицательный и равен $\sim -1.4 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Полученные данные позволяют определять требуемые толщины всех слоев и режимы анодирования, чтобы воспроизводимо и контролируемо получать массивы столбиков АОН с требуемой микрогеометрией, структурой, составом и свойствами.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь „Конвергенция-2020“ (задание 3.3) и научно-технической программы Союзного государства „Технология-СТ“ (задание 2.3.2.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Vorobyova A.I., Sokol V.A., Outkina E.A. // Appl. Phys. A. Mater. 1998. Vol. 67. N 4. P. 487–492. DOI: 10.1007/s003390050808
- [2] Vorobyova A.I., Outkina E.A. // Thin Solid Films. 1998. Vol. 324. N 1–2. P. 1–10. DOI: 10.1016/s0040-6090(97)01194-2
- [3] Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Позняк А.А. // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 9. С. 1466–1469.
- [4] Sarganov V.F., Gorokh G.G. // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4019. P. 526–530. DOI: 10.1117/12.382321
- [5] Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H. // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 3155–3170. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00345-1
- [6] Mozalev A., Gorokh G.G., Sakairi M., Takahashi H. // J. Mater. Sci. 2005. Vol. 40. P. 6399–6407. DOI: 10.1007/s10853-005-1620-9
- [7] Mozalev A., Habazaki H., Hubálek J. // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 82. P. 90–97. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.065
- [8] Pytlíček Z., Bendová M., Prásek J., Mozalev A. // Sensor Actuat. B-Chem. 2019. Vol. 284. P. 723–735. DOI: 10.1016/j.snb.2019.01.009
- [9] Pligovka A., Zakhlebayaeva A., Lozovenko A. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. Vol. 987. P. 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/987/1/012006.
- [10] Albrecht S., Cymorek C., Eckert J. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2011. Vol. 24. P. 133–147. DOI: 10.1002/14356007.a17_251.pub2
- [11] Rani R.A., Zoolfakar A.S., O'Mullane A.P., Austin M.W., Kalantar-Zadeh K. // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2. N 38. P. 15683–15703. DOI: 10.1039/c4ta02561j
- [12] Ko E.I., Weissman J.G. // Catal. Today. 1990. Vol. 8. N 1. P. 27–36. DOI: 10.1016/0920-5861(90)87005-n
- [13] Oki C., Sajiki G., Sakida S., Benino Y., Nanba T. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2016. Vol. 124. N 12. P. 1221–1225. DOI: 10.2109/jcersj2.16180
- [14] Stuart B.H. Infrared Spectroscopy, Fundamentals and Applications. Wiley, 2004. 242 p.

- [15] *Larkin P.J.* Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier, 2011. 230 p.
- [16] *Брузгс Д., Сух М.П.* Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
- [17] *Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E.* Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1978. 240 p.
- [18] *Mozalev A., Smith A.J., Borodin S., Plihaika A., Hassel A.W., Sakairi M., Takahashi H.* // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 935–945. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.08.030
- [19] *Плиговка А.Н., Горюх Г.Г.* Наноструктуры в конденсированных средах. Сб. науч. ст. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова, 2014. С. 310–319.
- [20] *Ukegawa M., Yamauchi A., Kobayashi A., Kurokawa K.* // *Vacuum.* 2008. Vol. 83. N 1. P. 157–160. DOI: 10.1016/j.vacuum.2008.04.080
- [21] *Fielicke A., Meijer G., von Helden G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 3659–3667. DOI: 10.1021/ja0288946
- [22] *Francisco M.S.P., Gushikem Y.* // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 2552–2558. DOI: 10.1039/b200685e
- [23] *Jehng J.-M., Wachs I.E.* // *Chem. Mater.* 1991. Vol. 3. N 1. P. 100–107. DOI: 10.1021/cm00013a025
- [24] *Braga V.S., Garcia F.A.C., Dias J.A., Dias S.C.L.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 92. N 3. P. 851–855. DOI: 10.1007/s10973-006-8325-4
- [25] *Mozalev A., Vázquez R.M., Bittencourt C., Cossement D., Gispert-Guirado F., Llobet E., Habazaki H.* // *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2. N 24. P. 4847–4860. DOI: 10.1039/c4tc00349g
- [26] *Frevel L.K., Rinn H.W.* // *Anal. Chem.* 1955. Vol. 27. N 8. P. 1329–1330. DOI: 10.1021/ac60104a035
- [27] *Raba A.M., Bautista-Ruiz J., Joya M.R.* // *Mat. Res.* 2016. Vol. 19. N 6. P. 1381–1387. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2015-0733
- [28] *Yang L., Wang Z., Li D., Zhang Z.* // *Vacuum.* 2017. Vol. 140. P. 165–171. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.01.015
- [29] *Pligovka A., Lazavenka A., Zakhlebayeva A.* // *Proc. Int. Conf. Nanotechnology (IEEE-NANO).* At Cork, Ireland, 2019. P. 1–5. DOI: 10.1109/NANO.2018.8626387
- [30] *Pligovka A.N., Lufarov A.N., Nosik R.F., Mozalev A.M.* // *Proc. Int. Crimean Conf. Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo).* Sevastopol, Ukraine, 2010. P. 880–881. DOI: 10.1109/CRMICO.2010.5632734