

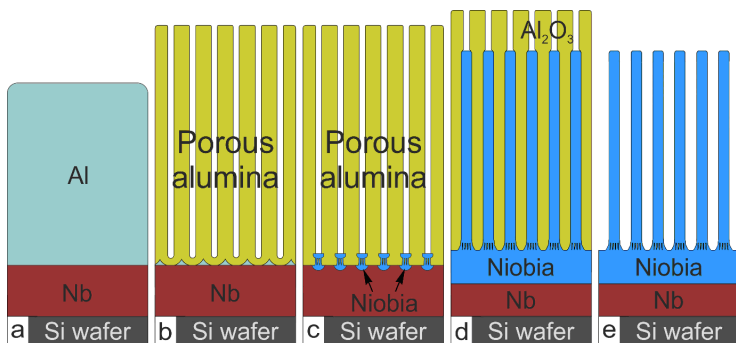
## **Наноструктурированные материалы, формируемые электрохимическим оксидированием двухслойных композиций вентильных металлов**

Поиск экономичных и доступных методов наноструктурирования материалов является актуальной задачей современной науки. Одним из таких методов является электрохимическое анодное оксидирование (анодирование) вентильных металлов через поры анодного оксида алюминия (АОА). Получение пористого АОА методом электрохимического анодирования – хорошо известный и достаточно широко изученный процесс, применяя который возможно создавать высокоупорядоченные массивы нанометровых пор с заданной морфологией [1, 2]. Это позволяет использовать данный материал в качестве основы, либо же нанотрафарета для структурирования других материалов, например таких, как оксиды вентильных металлов [3–5], полимеры [6, 7], перовскиты [8, 9], полупроводники [10, 11], и благородные металлы [12–14]. Наноструктурирование вентильных металлов анодированием через поры АОА в последнее десятилетие активно изучается благодаря работам Мозалева [3–5, 15–17] и других исследователей [18–21]. Обобщение результатов, полученных в данном направлении исследований, позволяет выделить самостоятельный тип наноструктурированных материалов – столбиково-матричные наноструктуры (СМН), которые можно сформировать электрохимическим анодированием двухслойных композиций вентильных металлов.

В данной работе представлен краткий обзор литературы о формировании, свойствах и строении наноструктурированных материалов, получаемых путём электрохимического анодирования двухслойных композиций вентильных металлов, – алюминия в сочетании с танталом, ниобием, вольфрамом и гафнием.

СМН, формируемые оксидированием подслоев тантала [5, 15], ниобия [4, 19], вольфрама [17] и гафния [3, 16] через поры АОА, представляют собой столбики оксидов перечисленных металлов в порах АОА на общем оксидном основании, как показано на рисунке 1, *e*, – где также представлен процесс их формирования, на котором остановимся более подробно. Исходной системой для формиро-

вания описанных наноматериалов является двухслойная система металлов на кремниевой, стеклянной или любой другой планарной подложке, как видно из рисунка 1, *a*. Сверху в такой системе всегда расположен слой алюминия, толщина которого должна составлять не менее 1 мкм. Данное требование обусловлено тем, что при меньших ее значениях начинает значительно снижаться степень организованности пор АОА, что не позволяет сформировать упорядоченную и воспроизводимую морфологию СМН. Следующий этап (рисунок 1, *b*) должен обеспечивать процесс формирования АОА с порами заданного диаметра и степени упорядоченности. Эта стадия определяет диаметр будущих металлооксидных столбиков, их периодичность и степень организованности. На данном этапе для анодирования алюминия обычно используют водные растворы серной, щавелевой, ортофосфорной, винной, яблочной или лимонной кислот по причине их экономичности и экологичности. Кроме того, процессы формирования пористого АОА в электролитах на основе данных кислот достаточно неплохо изучены, что дает возможность управлять морфологией СМН с высокой точностью. Перечисленные кислоты позволяют изготовить растворы для формирования пор АОА в диапазоне от 5 до 200 нм.



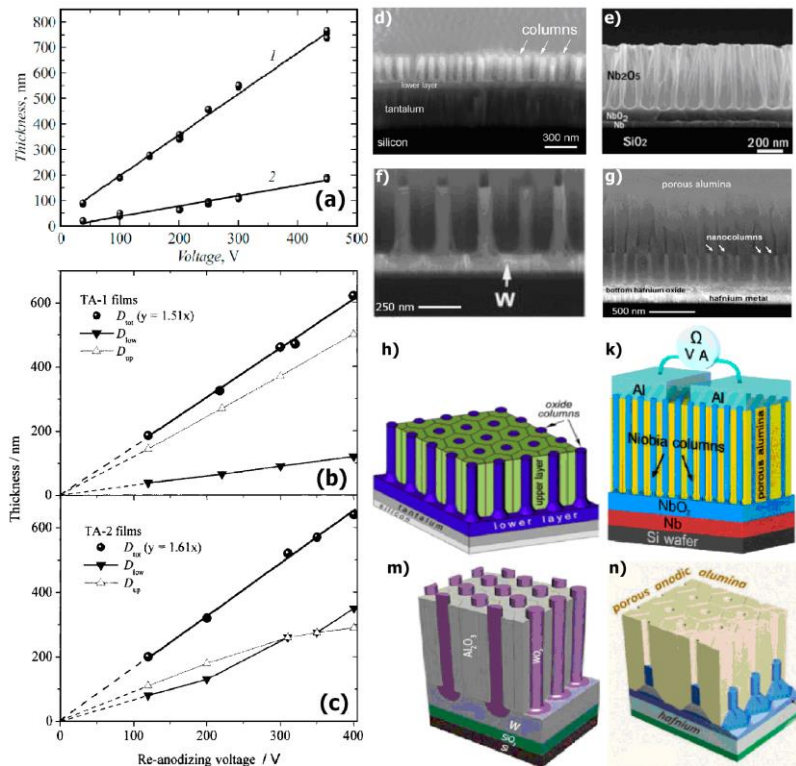
*a* – двухслойная композиция вентильных металлов на кремниевой подложке; *b* – полное оксидирование верхнего алюминия до формирования пористого АОА; *c* – образование и развитие зародышей СМН вентильных металлов на примере ниобия; *d* – рост СМН вентильных металлов на примере ниобия реанодированием подслоя ниобия через поры АОА; *e* – удаление пористого АОА

Рис. 1. Процесс формирования СМН [19]

В момент соприкосновения барьерного слоя АОА и подслоя вентильного металла, например ниобия, начинается локальное окисление последнего под каждой из пор АОА, как показано на рисунке 1, *с*. Анионы кислорода из электролита через пору и наноканалы в барьерном слое мигрируют к подслою вентильного металла при встречной миграции ионов вентильного металла. Вследствие объемного роста, оксид вентильного металла, который в процессе окисления либо продавливает (в случае тантала [22] и вольфрама), либо заполняет наноканалы барьерного слоя без его разрушения (в случае ниобия и гафния), выходит в поры АОА, наполняя их и частично смешиваясь с внешним дефектным оксидным слоем, как показано на рисунке 1, *д*. Такое наполнение поры АОА оксидом вентильного металла вследствие оксидирования в растворах электролитов для плотного анодирования было названо реанодированием [22]. Увеличение геометрических размеров в процессе реанодирования преимущественно происходит в направлении оси поры. Вследствие данного процесса, оксид вентильного металла, представляющий собой твердый электролит, который наполняет поры АОА повторяя его морфологию, в результате образует столбики анодного оксида вентильного металла, окружённые матрицей АОА, или, другими словами, СМН. Было установлено [15], что высота столбиков и сплошного оксидного слоя, на котором они расположены, определяется напряжением реанодирования, как видно из рисунка 2, *а-б*. Если провести сравнительный анализ высоты СМН ниобия [21], сформированных при напряжении анодирования 37 В (рисунок 2, *а*), и тантала [22], сформированных при напряжении анодирования 53 В (рисунок 2, *б*), а также СМН тантала [22] в расширенных до этапа реанодирования химическим травлением порах (рисунок 2, *с*) при одном и том же напряжении реанодирования, видно, что высота столбиков оксида ниобия практически не отличается, на основании чего можно сделать выводы, что напряжение анодирования или диаметр столбиков, как и их материал не влияет, или влияет на их высоту незначительно.

На рисунках 2, *д-г* представлены изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) СМН, сформированных на основе тантала (рисунок 2, *д*) [5], ниобия (рисунок 2, *е*) [4], вольфрама (рисунок 2, *ф*) [17] и гафния (рису-

нок 2, г) [16]. Более детальный анализ дополнительных СЭМ СМН из других работ позволяет выделить различие в морфологии СМН для каждого из металлов, что отражено на схематических трехмерных изображениях, рисунки 2,  $h-n$ .



$a$  – СМН на основе ниобия, сформированных при напряжении 37 В [21];  
 $b$  – СМН на основе тантала, сформированные при напряжении 53 В [22];  
 $c$  – СМН на основе тантала, сформированные при напряжении 53 В со значительным расширением пор АОА химическим травлением [22];  
 $d, h$  – СМН на основе тантала [5];  $e, k$  – СМН на основе ниобия [4, 19];  
 $f, m$  – СМН на основе вольфрама [17];  $g, n$  – СМН на основе гафния [16]

Рис. 2. Зависимость высоты СМН от напряжения реанодирования ( $a-b$ ), сканирующая электронная микроскопия СМН ( $d-g$ ) и трехмерные схематические изображения СМН ( $h-n$ )

Из рисунков 2,  $h-n$  видно, что основные различия СМН находятся в области барьерного слоя АОА, на границе столбик анодного оксида вентильного металла – сплошной оксидный слой, на котором расположены столбики СМН. Столбиковая часть СМН – часть, расположенная непосредственно в поре АОА, представленных оксидов мало чем отличаются на первый взгляд. Существует вероятность присутствия незначительных отличий в высоте и диаметре столбиковой части или концентрации кислорода в них, однако работы по сравнительному анализу характеристик столбиков СМН различных оксидов на данный момент не проводились и публикации, посвящённые данному аспекту, отсутствуют.

В заключении следует отметить, что целью данного обзора было провести предварительное ознакомление читателей, в том числе и научных работников, со столбиково-матричными наноструктурами, формируемыми электрохимическим анодированием двухслойных композиций вентильных металлов. В работе описан общий процесс формирования СМН на примере двухслойной системы алюминий/ниобий. Описаны основные морфологические особенности и их зависимость от условий формирования. Выделены особенности СМН на основе тантала, ниобия, вольфрама и гафния. Сравнительный анализ графиков зависимости высоты СМН от напряжения реанодирования позволяет сделать вывод о том, что для СМН тантала и ниобия высота различается несущественно при одном и том же напряжении реанодирования. Данная работа позволит инженерам-нанотехнологам и исследователям расширить свой кругозор и предлагает новый инструментарий в области наноструктурирования с использованием пористого анодного оксида алюминия.

### **Список литературы**

1. Singh, M. Highly ordered anodic porous alumina membrane and its surface modification approaches for biomedical application / M. Singh, G. Das. // IOSR Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 7, Iss. 1. – P. 17–34.
2. Lee, W. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures / W. Lee, S.-J. Park. – Chem. Reviews. – 2014. – V. 114, Iss. 15. – P. 7487–7556.

3. The growth and unique electronic properties of the porous-alumina-assisted hafnium-oxide nanostructured films / M. Bendova [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 327. – P. 135029-1–135029-12.
4. Formation–structure–properties of niobium-oxide nanocolumn arrays via self-organized anodization of sputter-deposited aluminum-on-niobium layers / A. Mozalev [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – № 2. – P. 4847–4860.
5. Growth of multioxide planar film with the nanoscale innerstructure via anodizing Al/Ta layers on Si / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54, Iss. 3. – P. 935–945.
6. Effect of Nonsolvent on the Formation of Polymer Nanomaterials in the Nanopores of Anodic Aluminum Oxide Templates / C-W. Lee [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2012. – V. 33, Iss. 16. – P. 1381–1387.
7. Fabrication of Polymer Nanopeapods in the Nanopores of Anodic Aluminum Oxide Templates Using a Double-Solution Wetting Method / J-T. Chen [et al.] // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47, Iss. 15. – P. 5227–5235.
8. A non-catalytic vapor growth regime for organohalide perovskite nanowires using anodic aluminum oxide templates / M. Tavakoli [et al.] // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9, Iss. 18. – P. 5828–5834.
9. Parallelized Nanopillar Perovskites for Semitransparent Solar Cells Using an Anodized Aluminum Oxide Scaffold / H.-C. Kwon [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – V. 6, Iss. 20. – P. 1601055.
10. Lan, L. High-Performance Indium–Gallium–Zinc Oxide Thin-Film Transistors Based on Anodic Aluminum Oxide / L. Lan, J. Peng // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2011. – V. 58, Iss. 5. – P. 1452–1455.
11. Electrochemical Fabrication of CdS Nanowire Arrays in Porous Anodic Aluminum Oxide Templates / D. Routkevitch [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1996. – V. 100, № 33. – P. 14037–14047.
12. Preston, C.K. Optical Characterization of Anodic Aluminum Oxide Films Containing Electrochemically Deposited Metal Particles. 1. Gold in Phosphoric Acid Anodic Aluminum Oxide Films / C.K. Preston, M. Moskovits // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1993. – V. 97, № 32. – P. 8495–8503.

13. Comparative Study of Loading of Anodic Porous Alumina with Silver Nanoparticles Using Different Methods / S. Thorat [et al.] // *Materials*. – 2013. – V. 6, № 1. – P. 206–216.
14. Zhao, W.-B. Photochemical synthesis of Au and Ag nanowires on a porous aluminum oxide template / W.-B. Zhao, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – V. 258, Iss. 1–2. – P. 176–180.
15. Mozalev, A. Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers / A. Mozalev, M. Sakairi, H. Takahashi // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151, № 11. – P. 473–478.
16. Hafnium-oxide 3-D Nanofilms via the Anodizing of Al/Hf Metal Layers / A. Mozalev [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2018. – V. 30, № 8. – P. 2694–2708.
17. Metal-substrate-supported tungsten-oxide nanoarrays via porous-alumina-assisted anodization: from nanocolumns to nanocapsules and nanotubes / A. Mozalev [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4, Iss. 21. – P. 8219–8232.
18. Pligovka, A. Niobium oxide nanocolumns formed via anodic alumina with modulated pore diameters / A. Pligovka, A. Zakhlebayeva, A. Lazavenka // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 987. P. 012006 (5 pages).
19. Pligovka, A. Anodic Niobia Column-like 3-D Nanostructures for Semiconductor Devices / A. Pligovka, A. Lazavenka, G. Gorokh. // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. – 2019. – V. 18. – P. 790–797.
20. Морфология и состав дефектированных массивов ниобиевых оксидных неоднородностей, сформированных анодированием двухслойной систем Al/Nb / А. Плиговка [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2020. – №. 11. – в печати.
21. Горох, Г.Г. Столбиковые ниобиевые оксидные наноструктуры: механизм образования, микроструктура и электрофизические свойства / Г.Г. Горох, А.Н. Плиговка, А.А. Лозовенко // *Журнал технической физики*. – 2019. – Т. 89, Вып. 11. – С. 1747–1755.
22. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48. – P. 3155–3170.