

06
Морфология и состав дефектированных массивов ниобиевых оксидных неоднородностей, сформированных анодированием двуслойной системы Al/Nb

© А.Н. Плиговка,¹ П.А. Юнин,² А.В. Гога,¹ С.А. Королев,² Г.Г. Горох,¹ Е.В. Скороходов²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

² Институт физики микроструктур РАН,
603087 Нижний Новгород, Россия
e-mail: pligovka@bsuir.by

Поступило в Редакцию 28 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2020 г.

Принято к публикации 28 апреля 2020 г.

Работа посвящена рентгеноструктурному исследованию дефектированных массивов ниобиевых оксидных неоднородностей (НОН) и наностолбиков оксида ниобия, сформированных электрохимическим анодированием. Полученные результаты позволили сделать предположение о вероятностном наличии значительного количества NbO, NbO_{0.7}, Nb₂O₅ и небольшого количества NbO₂, и Al в составе дефектированных НОН и присутствие всех перечисленных веществ в составе наностолбиков оксида ниобия кроме NbO_{0.7}, но в меньших количествах. Сравнительный анализ состава НОН и наностолбиков позволяет выделить, вероятно, значительное количество Nb_{0.94}O_{0.06}, Nb₆O в дефектированных наностолбиках, чего не было обнаружено у НОН.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, электрохимическое анодирование, оксид ниобия, наностолбики оксида ниобия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.21883/JTF.2020.11.49974.149-20

Введение

Исследование процессов электрохимического анодного окисления (анодирования) вентильных металлов через поры анодного оксида алюминия (АОА) весьма актуально, так как анодирование позволяет создавать массивы равномерно гексагонально-упакованных наноструктурированных оксидных неоднородностей, морфологией, составом и физическими свойствами которых можно управлять, изменяя режимы анодирования [1–5]. Реанодирование таких неоднородностей приводит к формированию полноценных наностолбиков оксида ниобия [6]. Подобные массивы наностолбиков можно формировать также из анодного оксида тантала, гафния и вольфрама [7–9]. Исследования показали [10], что ниобиевые оксидные неоднородности (НОН) обладают различной морфологией в отличие, например, от неоднородностей оксида тантала, которые во всех установленных ранее режимах анодирования имеют одинаковую шарообразную форму [2]. Из работы [11] видно, что НОН отличаются не только размером, но также формой и характером расположения. Основные работы [2,6] на эту тему, посвящены исследованию морфологии и состава столбиков оксида ниобия, при этом состав самих НОН мало изучен. Результаты исследования НОН методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) представлены в работе [11]. НОН формировали анодированием в 0.8 М водном растворе винной кислоты при

напряжении формовки 200 В. Форма таких НОН была кубкообразной, что является типичным для данного режима [10]. Исследование показало присутствие Nb, O, Al и C в составе рассмотренных образований. Глубоким профилированием были определены пики Nb 3d, Al 2p, O 1s и C 1s. Пик углерода исчезал сразу после начала распыления Ar⁺, что указывает на отсутствие включенных частиц, содержащих углерод, в составе НОН. В начале распыления Ar⁺, измеренный спектр Nb 3d состоял из двойного пика (3d_{5/2} и 3d_{3/2}), соответствующего состоянию Nb⁵⁺. Через 3 мин на низкоэнергетическом крае пика Nb₂O₅ появлялось плечо, которое затем развивалось в дополнительный двойной пик с энергиями связи 201.5 и 204.3 eV, которые являются типичными энергиями связи для электронов 3d_{5/2} и 3d_{3/2} в состоянии Nb⁰. Во время распыления положение пика металлического ниобия практически не изменялось, а его интенсивность увеличивалась, достигая максимума при времени распыления, превышающем 100 мин. Два пика существуют одновременно, пока пик оксида ниобия V не становится неясным (10 мин); однако плечо на границе высоких энергий пика металлического ниобия оставалось в течение 20 мин распыления Ar⁺. Это указывает на переход от стехиометрического Nb₂O₅ на поверхности к металлическому ниобию с одновременным существованием как металла, так и оксида ниобия V во время распыления. Описанная эволюция двух пиков также предполагала наличие субоксидов ниобия

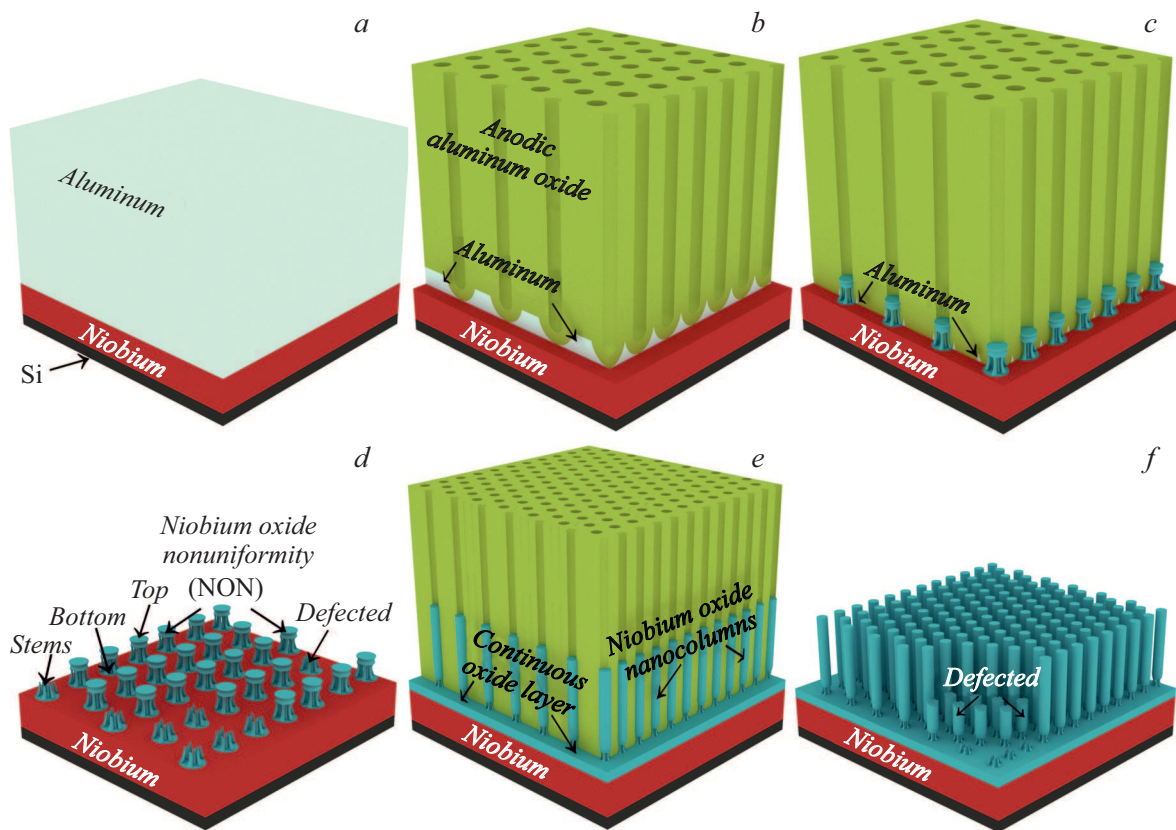


Рис. 1. Принципиальная схема, показывающая основные этапы формирования ниобиевых оксидных неоднородностей и наностолбиков анодированием двухслойной системы Al/Nb на Si-подложке: *a* — распыление двухслойной системы Al/Nb на Si подложку; *b* — анодирование Al с образованием пористого анодного оксида алюминия (AOA); *c* — анодирование подслоя Nb через поры AOA; *d* — удаление пористого AOA химическим травлением и механическое дефектирование ниобиевых оксидных неоднородностей; *e* — ре-анодирование подслоя Nb через поры AOA до более высокого напряжения; *f* — удаление пористого AOA химическим травлением и механическое дефектирование наностолбиков оксида ниобия. *c* — ниобиевые оксидные неоднородности (NON), сформированные анодированием в водном 0.4 М растворе H_3PO_4 при напряжении 100 V; *f* — наностолбики оксида ниобия, сформированные анодированием в водном 0.4 М растворе $C_2H_2O_4$ при напряжении 37 V и ре-анодированные в растворе 0.5 М H_3BO_3 и 0.05 М $Na_2B_4O_7$ до напряжения 190 V.

в составе пленки. Кроме того, появление и эволюция пика металлического ниобия предполагали присутствие неокисленного металлического ниобия вокруг оснований НОН. Относительно медленное увеличение интенсивности пика Nb^0 в начале распыления Ar^+ могло быть объяснено покрытием пленки ниобия остаточным алюминием, который одновременно распылялся пучком Ar^+ . Начальный спектр распыления состоял из двух различных симметричных пиков: первый при 72.2 eV, связанный с состоянием Al^0 (более высокая интенсивность), и второй с 74.8 eV (более низкая интенсивность), который относится к состоянию Al^{3+} . После первого цикла распыления интенсивность обоих пиков увеличивалась в одинаковой степени, но затем в паре начинал доминировать пик Al^0 . Пик Al^{3+} резко ослабевал и полностью исчезал после 20 min распыления. И наоборот, пик металлического алюминия усиливался со временем распыления и после достижения максимума постепенно уменьшался, тем не менее, не исчезая совсем в течение 180 min после распыления Ar^+ . Очевидно, что сильный

и длинный профилированный пик Al^0 обусловлен большим количеством металлического алюминия, окружающего НОН. Относительно короткий профиль глубины для пика Al^{3+} подразумевает, что оксид алюминия находился только во внешней части НОН (скорее всего, в верхушках — рис. 1). Измеренный спектр O 1s образца, не обработанного Ar^+ , состоял из симметричного пика с энергией 531.8 eV, который мог быть связан с кислородом, связанным в AOA. Во время распыления Ar^+ положение пика O 1s постепенно смещалось в сторону более низких энергий, и после 18 min пик регистрировался при 530.7 eV, что характеризовало этот пик как соответствующий кислороду, связанному в оксиде ниобия. Это хорошо соответствует профилю глубины пика Al^{3+} , идентифицированного в составе НОН, и подтверждает предположение о внешнем расположении алюминия в структуре верхушки НОН. Таким образом, анализ литературных данных позволяет оценить поверхностный состав НОН, однако в литературных источниках не было найдено информации о внутреннем составе

НОН. Такие исследования можно провести, одновременно используя два приема: нарушив целостность НОН, дефектировав их с одной стороны и применив рентгенодифракционный метод исследования [12] с другой.

Целью настоящей работы явилось исследование методом рентгенофазового анализа (РФА) [13,14] состава механически дефектированных массивов ниобиевых оксидных неоднородностей, сформированных методом электрохимического анодирования двухслойной системы Al/Nb.

1. Экспериментальная часть

Процесс формирования НОН представлен на рис. 1. Исходные образцы представляли собой 100 mm кремниевые пластины (*n*-типа, $4 \Omega \cdot \text{cm}$), на которые методом магнетронного распыления наносили двухслойные системы Al/Nb (1500/300 nm), как показано на рис. 1, *a*. Предварительно перед процессом анодирования пластину Si разрежали на образцы площадью $3 \times 3 \text{ cm}$. Непосредственно сам процесс анодирования проводили в цилиндрической двухэлектродной ячейке из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Ячейка для анодирования состояла из электролитической ванны со встроенным анодом, которая прижимала образец кремниевой пластины с напыленными металлами, — экспериментальный образец, к основанию ячейки, тем самым исключая менисковый эффект и паразитное окисление кремния. Катод, располагавшийся в электролите, был выполнен из нержавеющей стали. Экспериментальный образец был индивидуально размещен в анодной ячейке и прижат со стороны алюминия кольцом ПТФЭ, так что круглая область площадью 2.83 cm^2 находилась в контакте с анодирующим раствором, в то время как обратная кремниевая сторона была полностью изолирована от электролита. Сначала анодировали алюминий до полного его прокисления, как показано на рис. 1, *b*, в 0.4 M водном растворе H_3PO_4 при напряжении 100 V. Анодирование проводили в потенциостатическом режиме, о достижении барьерным слоем АОА подслоя ниобия свидетельствовало начало падения тока на кинетической зависимости. На следующем этапе в процессе плавного падения анодного тока происходил процесс анодирования подслоя ниобия через поры АОА до образования НОН, как показано на рис. 1, *c*. Для проведения сравнительного анализа состава были сформированы наностолбики анодного оксида ниобия в 0.4 M водном растворе щавелевой кислоты при напряжении 37 V с последующим высоковольтным ре-анодированием до напряжения 190 V в растворе 0.5 M H_3BO_3 и 0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, как показано на рис. 1, *e*. Процесс формирования наностолбиков данного типа подробно описан в работе [6]. Режимы анодирования задавали с помощью источника питания Keysight N5752A, регистрацию и мониторинг *in situ* параметров проводили с помощью Keysight 34470A. В процессе анодирования поддержива-

ли комнатную температуру (23°C) с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Удаление пористого АОА проводили в 50% водном растворе H_3PO_4 при температуре 50°C в течение 30 min.

Исследование морфологии проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 50VP. Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Discover. Анализ осуществлялся тета-2тета сканированием с использованием позиционно-чувствительного детектора LynxEye, излучение — $\text{Cu } K_\alpha$.

Рентгенографические методы анализа широко используются для изучения структуры, состава и свойств различных материалов. Широкому распространению рентгенографического анализа способствуют его объективность, универсальность, быстрота многих его методов, точность и возможность решения разнообразных задач, часто не доступных для других методов исследования. С помощью рентгенографического анализа, в частности, исследуют: качественный и количественный минералогический и фазовый состав материалов (РФА), являясь во многих случаях единственным методом контроля фазового состава. РФА основан на том, что каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную, неповторимую картину расположения дифракционных максимумов и их интенсивностей [15–18]. Для изучения внутреннего состава НОН и наностолбиков проводили механическое дефектирование — целенаправленное частичное разрушение наноструктур для обеспечения гарантированного доступа детектирующего излучения к их внутренней структуре (рис. 1, *d, f*). В определенной мере такой прием являлся, вероятно, избыточным, поскольку рентгеновское излучение обладает высокой проникающей способностью. Именно эти обстоятельства обусловили применение метода исследования, основанного на дифракции рентгеновских лучей [19], позволяющего достоверным, простым, недорогим и доступным способом проанализировать образцы НОН, получая интегральную картину их фазового состава на большую глубину [14].

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2, *a* представлено СЭМ-изображение поверхности под углом НОН, сформированных в 0.4 M водном растворе H_3PO_4 при напряжении 100 V и с удаленным пористым АОА. Из рис. 2, *a* видно, что вся поверхность равномерно покрыта механически дефектированными НОН одинаковой формы, размера и периодичности. Все НОН состоят из основания (*bottom*), находящегося в пленке Nb, верхушки (*top*), располагавшейся в поре АОА до его удаления, и стеблей (*stems*), соединяющих основание и верхушку, располагавшуюся в барьерном слое АОА до его удаления. Описанные НОН обладают уникальными морфологическими особенностями, которые отличают их от других типов НОН, представленных в работах [11,12]: во-первых, стебли НОН расположены

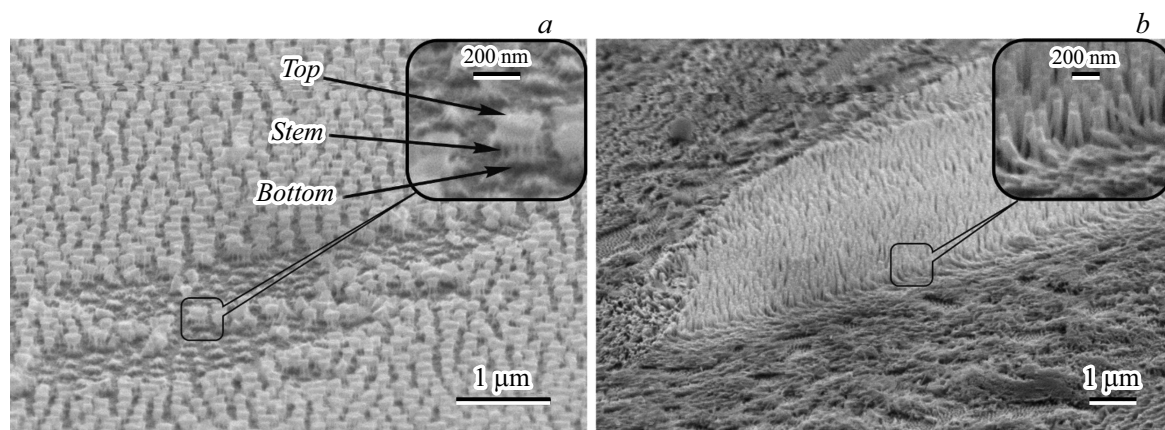


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия: *a* — дефектированных ниобиевых оксидных неоднородностей, сформированных анодированием двухслойной системы Al/Nb в водном 0.4 М растворе H_3PO_4 при напряжении 100 В и *b* — дефектированных наностолбиков оксида ниобия, сформированных анодированием двухслойной системы Al/Nb в водном 0.4 М растворе $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ при напряжении 37 В и ре-анодированных в растворе 0.5 М H_3BO_3 и 0.05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до напряжения 190 В. На изображениях представлены наноструктуры после удаления пористого анодного оксида алюминия.

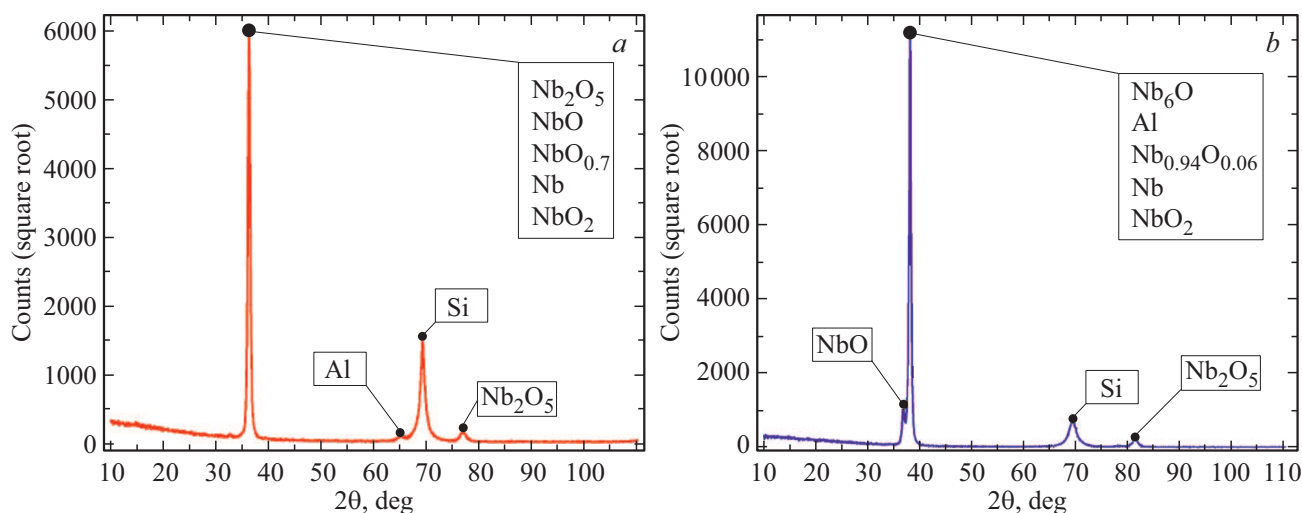


Рис. 3. Рентгеноструктурный анализ: *a* — дефектированных ниобиевых оксидных неоднородностей, сформированных анодированием двухслойной системы Al/Nb в водном 0.4 М растворе H_3PO_4 при напряжении 100 В, и *b* — дефектированных наностолбиков оксида ниобия, сформированных анодированием двухслойной системы Al/Nb в водном 0.4 М растворе $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ при напряжении 37 В и ре-анодированных в растворе 0.5 М H_3BO_3 и 0.05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до напряжения 190 В.

на значительном равноудаленном расстоянии друг от друга; во-вторых, диаметр НОН соизмерим с их высотой. Исследования, проведенные ранее, показывают [10,11], что все другие известные условия формирования не позволяют получить НОН с такими морфологическими особенностями.

На рис. 2, *b* представлено СЭМ-изображение поверхности под углом наностолбиков оксида ниобия, сформированных в 0.4 М водном растворе $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ при напряжении 37 В и последующем ре-анодировании до напряжения 190 В в растворе 0.5 М H_3BO_3 и 0.05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Перед СЭМ-наблюдениями проводили удаление пористого АОА. Из рис. 2, *b* видно, что вся поверхность равномерно покрыта механически дефектированными

наностолбиками одинаковой формы и размерами. Форма столбиков полностью соответствует описанной ранее в работе [6].

На рис. 3, *a* представлены результаты РФА дефектированных НОН. Предварительно проводилось полное удаление пористого АОА. Проведенные исследования показали наличие одного сильного пика вблизи 36° , который может быть отнесен к сильно текстурированным фазам NbO, NbO_{0.7}, Nb₂O₅. Существование Nb₂O₅ в НОН было показано ранее в работах [1,2]. Однако присутствие оксидов NbO_{0.7} и NbO в предыдущей работе [11], где был исследован состав НОН методом РФС, обнаружено не было. Кроме этих фаз, связанных с сильными пиками на дифрактограммах, в НОН

присутствуют слабо текстурированные фазы в малых количествах: NbO_2 , Nb_4O_5 и Al. Наличие Al может быть связано с неполным его удалением после химического растворения пористого АОА, а также с присутствием его в верхушке НОН. Как ранее показано [2], попадание алюминия в верхушки НОН происходит в процессе высоковольтного ре-анодирования, когда внешний разрезанный дефектный слой поры АОА смешивается с текучим анодным оксидом ниобия, заполняющим пору. Однако, как можно предположить на основании представленных результатов, алюминий с высокой степенью вероятности появляется в верхушках НОН и на стадии анодирования. Присутствие NbO_2 в спектре НОН также довольно типично, что также было показано ранее [2], сплошной оксидный слой наностолбиков, который развивается из основания НОН полностью состоит из NbO_2 . Среди указанных фаз обнаружено небольшое количество Nb_4O_5 , присутствие которого обнаружено впервые. Как видно из рис. 2, а, дефектирование НОН преимущественно приводит к отделению верхушек НОН от их оснований через разрушения стеблей. И вероятностные результаты появления на спектрах новых оксидных форм морфологически могут располагаться только на сломах стеблей НОН.

На рис. 3, б представлены результаты рентгеноструктурного анализа дефектированных наностолбиков анодного оксида ниобия. Перед анализом проводилось полное удаление пористого АОА. На представленном спектре пик 36° также присутствует, но с более слабой интенсивностью. Это указывает также о вероятном наличии оксидов ниобия, свойственных НОН: NbO , Nb_2O_5 , $\text{NbO}_{0.7}$, NbO_2 , но в меньших количествах. При этом возникает сильный пик на $38\text{--}39^\circ$. Он может быть связан с $\text{Nb}_{0.94}\text{O}_{0.06}$, Nb_6O , что является типичным для ре-анодированных наноструктур, как показано в работах [2,10]. По причине того, что верхушка столбика гипертрофирована и имеет вытянутую форму, в процессе дефектирования могло произойти ее разрушение в любой части, не только у основания, как для НОН, поэтому однозначно сделать вывод о том, что появление новых оксидов связано с их наличием в стеблях или в гипертрофированных верхушках, не представляется возможным.

Заключение

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы. Состав и морфология дефектированных НОН, формируемых анодированием, значительно отличаются по морфологии и составу от столбиков оксида ниобия, которые образуются реанодированием НОН. В первом случае присутствует значительно количество Nb_2O_5 , NbO и $\text{NbO}_{0.7}$, а также в небольших количествах NbO_2 , что полностью коррелирует с литературными данными. В свою очередь, в дефектированных наностолбиках оксида ниобия обнаружено значительное количество

$\text{Nb}_{0.94}\text{O}_{0.06}$, Nb_6O и в небольших количествах NbO , Nb_2O_5 , $\text{NbO}_{0.7}$, NbO_2 , что ожидаемо подтверждается литературными данными для ре-анодированных наноструктур.

Полученные данные расширяют представления о наноструктурированных оксидах ниобия и позволяют в будущем использовать их для построения новейших приборов нелинейной оптики и нанозелектроники.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Оргкомитету XXIV Международного симпозиума „Нанозелектроника“ за возможность представить результаты исследований. Авторы благодарят У. Туровец из Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (БГУИР) за помощь с компьютерным моделированием схемы формирования ниобиевых оксидных неоднородностей и доцента БГУИР А.А. Позняка за ценные обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь „Конвергенция-2020“ (задание 3.03) и научно-технической программы Союзного государства „Технология-СГ“ (задание 2.3.2.1) с использованием оборудования ЦКП „Физика и технологии микро- и наноструктур“ при ИФМ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Surganov V., Gorokh G.* // Symposium on Design, Test, Integration, and Packaging of MEMS/MOEMS. 2000. Vol. 4019. DOI: 10.1117/12.382321
- [2] *Mozalev A., Vázquez R.M., Bittencourt C., Cossement D., Gispert-Guirado F., Liobel E., Habazaki H.* // J. Mater. Chem. C. 2014. Vol. 2. N 24. P. 4847–4860. DOI: 10.1039/c4tc00349g
- [3] *Pligovka A., Lazavenka A., Zakhlebayaeva A.* // Proc. of the 18th Int. Conf. on Nanotechnology (IEEE-NANO). Cork, Ireland, 2018. DOI: 10.1109/NANO.2018.8626387
- [4] *Pligovka A., Zakhlebayaeva A., Lazavenka A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2018. Vol. 987. N 1. P. 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/987/1/012006
- [5] *Плиговка А.Н., Горох Г.Г.* // Сб. науч. ст. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова, 2014. С. 310–319.
- [6] *Pligovka A., Lazavenka A., Gorokh G.* // IEEE Tr. Nanotechnol. 2019. Vol. 18. N 125. P. 790–797. DOI: 10.1109/TNANO.2019.2930901
- [7] *Mozalev A., Smith A.J., Borodin S., Plihaika A., Hassel A.W., Sakairi M., Takahashi H.* // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. N 3. P. 935–945. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.08.030

- [8] *Mozalev A., Bendova M., Gispert-Guirado F., Llobet E.* // Chem. Mater. 2018. Vol. 30. N 8. P. 2694–2709. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00188
- [9] *Mozalev A., Khatko V., Bittencourt C., Hassel A.W., Gorokh G., Liobel E., Correig X.* // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. N 20. P. 6482–6493. DOI: 10.1021/cm801481z
- [10] *Горох Г.Г., Плиговка А.Н., Лозовенко А.А.* // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 11. С. 1747–1755. [*Gorokh G.G., Pligovka A.N., Lozovenko A.A.* // Tech. Phys. 2019. Vol. 64. N 11. P. 1657–1665. DOI: 10.1134/S1063784219110124]
- [11] *Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H.* // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. N 20. P. 3155–3170. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00345-1
- [12] *Порай-Кoшиц М.А.* Основы структурного анализа химических соединений: Учеб. пособие. М.: Высш. школа, 1989. С. 192.
- [13] *Уманский Я.С., Чириков Н.В.* Физическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1994. Т. 4. С. 377–378.
- [14] *Крылов В.Д.* Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 242–243.
- [15] *Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вязущих веществ: Учеб. пособие. М.: Высш. школа, 1981. С. 335.
- [16] *Жарский И.М., Новиков Г.И.* Физические методы исследования в неорганической химии: Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. вузов. М.: Высш. школа, 1988. С. 271.
- [17] *Сайфуллин Р.С.* Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. С. 240.
- [18] *Бобкова Н.М.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебник. Минск: Высш. школа, 2007. С. 301.
- [19] *Колтаков А.В.* Физическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 671–674.