

Особенности электрохимического анодного окисления композиций Al-V-Cu на кремнии

В настоящее время в мире становятся актуальными исследования нитевидных проводящих наноструктур [1]. Нанопровода могут служить активными элементами генераторов СВЧ-диапазона [2], а наиболее перспективным вариантом их создания является синтез в шаблонах матриц пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Исследования показали, что массивы нанопроводов наиболее воспроизводимо формируются на металлическом подслое, в частности, на меди [3]. Однако при непосредственном анодировании плёнки алюминия напыленной на медный подслоя происходит плохо контролируемый процесс растворения барьерного оксидного слоя, что может привести к отслоению ПАОА. Для обеспечения адгезии плёнки анодного оксида алюминия (АОА) к меди, было предложено использовать буферный подслоя ванадия [4]. В работе исследованы процессы анодного окисления тонкоплёночной системы Al-V-Cu и предложена методика формирования пористых матриц АОА с металлическим контактом у основания пор.

Исследование процессов анодирования Al-V-Cu проводили по кинетикам (рисунок 1), снятыми во время анодирования напыленной на Si подложку трехслойной системы Al-V-Cu с толщинами слоёв 1,5, 0,05 и 1 мкм соответственно. Исходная структура показана на рисунке 2, а. Анодирование осуществлялось в одну стадию в потенциостатическом режиме при напряжении 40 В и в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока 4 mA/cm^2 в 0,4 М водном растворе щавелевой кислоты при температуре $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ во фторопластовой ячейке. Регистрацию и мониторинг *in situ* электрических параметров процесса анодирования проводили с помощью мультиметра *Keysight 34470 A*, соединённого с персональным компьютером с установленным программным обеспечением *BenchVue 2017*.

На кинетике анодирования в потенциостатическом режиме выделяются две области: 1 – область стационарного анодирования алюминия, с относительно неизменной плотностью тока; 2 – область

экспоненциального роста плотности тока, сопровождающаяся неконтролируемым растворением барьерного оксидного слоя, подслоя ванадия и бурным выделением кислорода на медном подслое, с последующим отделением пористой плёнки оксида алюминия.

Кинетика анодирования в гальваностатическом режиме имеет вид, указанный на рисунке 1, б. На графике можно выделить 6 стадий:

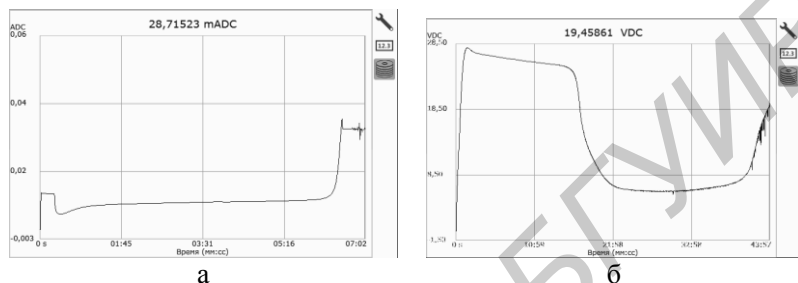


Рис. 1. Кинетики анодирования тонкоплёночной системы Al-V-Cu а – потенциостатический режим, $E_a = 40$ В; б – гальваностатический режим, $j = 4$ мА/см²

а) быстрый рост напряжения, обусловленный нарастанием на поверхности металла плотного барьерного слоя; стадия завершается достижением максимально возможной при данных условиях толщины барьерного слоя, соответствующей максимуму напряжения на временной диаграмме (рисунок 2, б);

б) спад напряжения, происходящий вследствие зарождения пор в барьерной плёнке;

в) практически постоянное во времени значение напряжения, рост пористой части плёнки, тогда как толщина барьерного слоя остаётся практически постоянной (рисунок 2, в);

г) резкий спад напряжения, обусловленный электрохимическим растворением барьерного оксидного слоя (рисунок 2, г);

д) установление стационарного уровня напряжения, соответствующего окислению ванадия (рисунок 2, д);

е) рост напряжения с сильными флуктуациями, стадия окисления меди (рисунок 2, е).

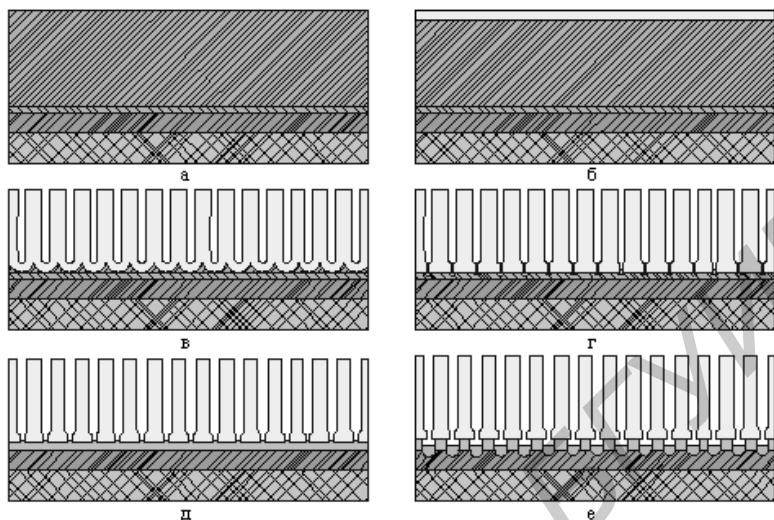


Рис. 2. Стадии анодирования трехслойной пленочной системы Al-V-Cu

Анализ кинетик и визуальный контроль экспериментальных образцов позволил определить оптимальную методику анодирования системы Al-V-Cu для создания пористой структуры с удаленным барьерным слоем и медным подслоем у основания пор. Во время анодирования визуально было обнаружено, что в местах некачественного напыления и/или дефектов плёнки алюминия возможно локальное ускорение анодирования, связанное с увеличением плотности тока в дефектной области и последующим шунтированием тока на медный подслой, которое сопровождается бурным выделением кислорода с поверхности образца и последующим отслаиванием пористого оксида алюминия от подложки. Чтобы избежать данного эффекта и равномерно окислять плёнку алюминия, было решено на порядок уменьшить ток анодирования в момент резкого спада напряжения (начало стадии 4).

На этом этапе анодирования утоняется барьерный слой АОА, происходит локальное растворение слоя ванадия под каждой порой и формирование каналов к медному подслою. Процесс растворения ванадия контролировали визуально, наблюдая за изменением цвета образца с серебристого на чёрный (рисунок 3, а). Момент макси-

мального почернения образца соответствует достижению оптимальных параметров АОА, обладающего сквозными порами, достигающими подслоя меди. При дальнейшем окислении образца по мере расширения каналов в подслое ванадия, изменяется цвет с чёрного на тёмно-бурый и, по мере их расширения и слияния, на медно-красный (рисунок 3, б). Подслоем ванадия к этому моменту полностью растворяется, а плёнка АОА отслаивается.

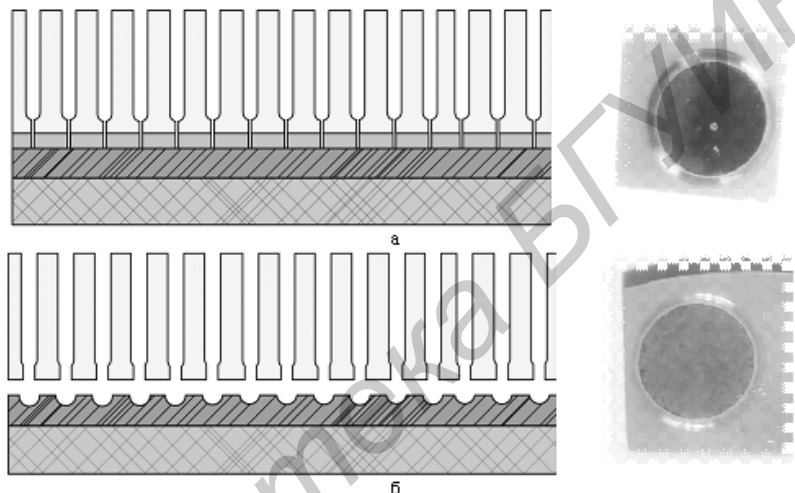


Рис. 3. Схематическое изображение и внешний вид проанодированных экспериментальных образцов на разных этапах растворения ванадия

Полученные образцы были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа *Hitachi S-806*. На рисунке 4 представлены электронно-микроскопические изображения, которые наглядно демонстрируют степень растворения подслоя ванадия на разных этапах анодирования трехслойной системы Al-V-Cu. Микротография скола образца чёрного цвета (рисунок 4, а) соответствует достижению оптимальных параметров АОА, обладающего сквозными порами и каналами к медному подслою. Данный образец готов к дальнейшему электрохимическому синтезу массивов наноструктур в матрице АОА. На рисунке 4, б показано полное раство-

рение подслоя ванадия и отслаивание плёнки ПАОА после избыточно продолжительного анодирования системы.

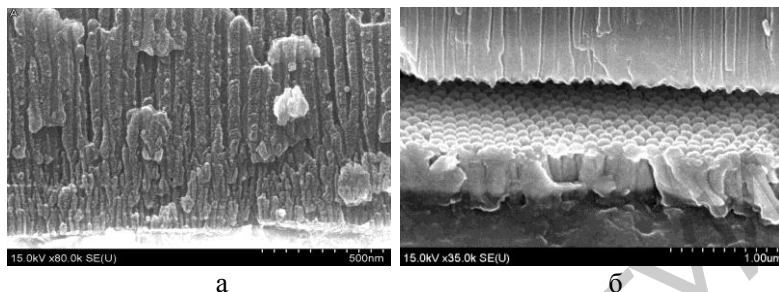


Рис. 4. Микрофотография скола анодированной системы Al-V-Cu

В результате проведенных исследований была разработана методика формирования проницаемых пористых матриц с металлическим подслоем. Определены оптимальные условия равномерного анодирования плёнки алюминия и растворения барьерного оксидного слоя. Уменьшение плотности тока анодирования на порядок позволило избежать эффекта неконтролируемого растворения барьерного оксидного слоя и подслоя ванадия. Проведены электронно-микроскопические исследования созданных темплейтов. Полученные темплейты могут быть использованы для синтеза массивов нанопроводов из различных материалов.

Список литературы

1. Kuo, С.-Н. Room temperature-synthesized vertically aligned InSb nanowires: electrical transport and field emission characteristics [Electronic resource] / С.-Н. Kuo, J.-М. Wu, S.-J. Lin // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – Mode of access : <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/69>. – Date of access : 01.10.2017.
2. Обухов, И. А. Нанопровод как активный элемент генератора СВЧ излучения / И. А. Обухов, Е. А. Смирнова // *Нано- и микросистемная техника*. – 2016. – Т. 18. – № 8. – С. 509–514.

3. Синтез нанопроводов InSb в модифицированных матрицах анодного оксида алюминия / Г. Г. Горох [и др.] // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2012) : материалы 22-й Междунар. Крымск конф., Севастополь, Украина, 10–14 сент. 2012 г. : в 2 т. / редкол. : П. П. Ермолов [и др.]. – М. [и др.], 2012. – Т. 2. – С. 655–658.
4. Плазмохимическое проявление резиста на основе аморфного оксида ванадия [Электронный ресурс] / А. А. Величко [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 50–52. – Режим доступа: <https://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=21624>. – Дата доступа: 1.10.2017.

© М. М. Муртазин, М. Ю. Нестерова, С. Н. Грушевская,
А. В. Введенский

Анодное оксидообразование на Ag-Zn сплавах с вакансионно-дефектным поверхностным слоем

Введение

Оксиды металлов являются перспективными материалами для ряда современных полупроводниковых технологий. Область применения определяется набором структурно-чувствительных параметров оксида. Анодное окисление позволяет контролировать свойства получаемых оксидов, поддерживая определенный режим. Один из возможных вариантов управления свойствами оксидной фазы – использование в качестве подложки вакансионно-дефектного серебра, полученного в результате предварительного селективного растворения (СР) цинка из Ag-Zn сплавов. Цель данной работы – установить характер влияния вакансионной дефектности поверхности сплавов Ag-Zn на кинетику анодного формирования оксида Ag(I) и его свойства.

Селективное растворение Ag-Zn сплавов

Исследованные сплавы системы Ag-Zn содержат от 5 до 30 ат. % цинка и представляют альфа-фазу твердых растворов замещения. Области потенциалов анодного селективного растворения цинка из