

средств с использованием наноматериалов для повышения биодоступности и фармакокинетики действующих препаратов (нанотехнологии могут быть использованы для доставки терапевтических агентов через биологические барьеры, такие как гематоэнцефалический барьер); 2) нанотерапия на основе скрининга и улучшения терапевтических эффектов в биологических системах с помощью "сигнальных" наноматериалов; 3) новые биологические покрытия для имплантатов, которые улучшают их долговечность и срок службы, а также восстанавливают поврежденные ткани и органы; 4) отображение всех процессов в организме с использованием дендритных наноконъюгатов, квантовых точек, наночастиц золота и т. д. Успешная реализация этих задач может значительно улучшить качество медицинской помощи (так называемое "качество жизни"), предложить новые направления для лечения неизлечимых заболеваний и устойчивых патогенных микроорганизмов, вызвать рост экономически эффективной охраны здоровья в развивающихся странах. С другой стороны, эти цели должны быть достигнуты без нанесения вреда организму, что является темой для анализа в современной нанотоксикологии.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТОЛБИКОВО-МАТРИЧНЫХ НАНОСТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ АНОДИРОВАНИЕМ ДВУХСЛОЙНЫХ СИСТЕМ Al/Nb

А. Н. Плиговка, А. И. Захлебаева, А. А. Лозовенко,
Ю. В. Гайдукевич, Г. Г. Горох

Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, pligovka@bsuir.by

Исследована морфология и электрофизические свойства столбиков оксида ниобия, сформированных методом электрохимического анодирования систем Al/Nb. Определены удельные сопротивления, рассчитаны температурные коэффициенты сопротивления, установлен нелинейный и несимметричный характер вольт-амперных характеристик сформированных структур.

Введение. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости оксид ниобия в электронной промышленности широко используется вместо диоксида кремния в полупроводниковых приборах [1]. В оксидных ниобиевых столбиково-матричных наноструктурах (СМН) ниобий может находиться в четырех зарядовых состояниях: 0, 2+, 4+ и 5+, соответствующих фазам металлического Nb и оксидным соединениям NbO, NbO₂ и Nb₂O₅ соответственно [2]. Кроме того, существуют также многочисленные метастабильные оксиды NbO_x, где x принимает значения 0 < x < 1 и 2,0 < x < 2,5, а также различные полиморфные модификации Nb₂O₅ [3]. Монооксид ниобия (NbO) имеет типичные для металла характеристики [4–6] и характеризуется удельным сопротивлением порядка 21 мкОм·см при 25 °С [4, 6], которое уменьшается с понижением температуры до 1,8 мкОм·см при 4,2 К [6]. Несмотря на то, что NbO не нашел массового применения, более высокая, по сравнению с Nb, диффузия кислорода делает его подходящим материалом для использования в твердых электролитических конденсаторах [7–11]. Электрические характеристики диоксида ниобия (NbO₂) соответствуют переходу полупроводник–металл, где высокотемпературная фаза NbO₂ имеет величину проводимости, характерную для металлов (порядка 10³ См/см) [12]. Тем не менее, тетрагональная фаза NbO₂

обычно классифицируется как полупроводник *n*-типа, имеющий малую ширину запрещенной зоны (0,5–1,2 эВ) [13] и электросопротивление порядка 10⁴ Ω·см [5, 14–16]. Соединение пентаоксида ниобия (Nb₂O₅) характеризуется наиболее термодинамически стабильным состоянием. Nb в фазе Nb₂O₅ имеет зарядовое состояние 5+ и электронную структуру атома [Kr]4d⁰. Это означает, что все электроны 4d-уровня атома Nb связаны с электронами 2p-уровня атома O, чем объясняется более низкая электропроводность фазы Nb₂O₅ по сравнению с другими оксидами ниобия [11]. Из литературных источников известны несколько нестехиометрических соединений оксида ниобия, которые можно разделить на две группы: со стехиометрией между Nb и NbO, и со стехиометрией между NbO₂ и Nb₂O₅. Марукко [17] заключил, что единственными стабильными фазами оксида ниобия со стехиометрией между NbO_{2,4} и NbO_{2,5} являются Nb₂O₅, Nb₁₂O₂₉ и Nb₂₅O₆₂, где такие возможные варианты стехиометрического состава могут быть объяснены возникновением одиночных или двухзарядных вакансий кислорода в их структуре, приводящих к значительным изменениям электрического сопротивления фазы [2]. Таким образом, оксидные соединения ниобия могут проявлять от проводниковых до диэлектрических свойств в зависимости от соотношения оксидных фаз. И хотя СМН на основе оксида ниобия впервые были сформированы более шести лет назад [18], исследования электрофизических свойств таких наноструктур до сих пор не проводились.

В настоящей работе путем анодирования тонкопленочных биметаллических структур Al/Nb, напыленных на кремниевые подложки, были сформированы СМН на основе оксида ниобия. Изготовлены элементы металл-СМН-металл, и изучены их характеристики в широком диапазоне температур, напряжений и токов, установлен полупроводниковый характер сформированных СМН. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованы морфологические свойства сформированных СМН.

Экспериментальная часть. В качестве экспериментальных образцов использовали двухслойные системы Al/Nb толщиной 1500/300 нм, напыленные на Si пластины *n*-типа проводимости (4–40 Ω·см) диаметром 100 мм и толщиной 500 мкм. Электрохимическое анодирование образцов проводили в специально сконструированной цилиндрической двухэлектродной ячейке из политетрафторэтилена. Пластины горизонтально помещали в ячейку и прижимали

политетрафторэтиленовым кольцом, в результате чего на поверхности алюминия для анодирования оставалась площадь 67 см². Электрические режимы анодирования задавали с помощью программируемого источника питания Keysight N5751A.

При анодном окислении алюминия на всю толщину до слоя ниобия толщина сформированного пористого анодного оксида алюминия (АОА) составляет 2175 нм, поскольку в выбранных условиях анодирования соответствующее значение соотношения толщин неокисленного и окисленного слоя (Pilling–Bedworth ratio) для Al/Al₂O₃ составляет 1,45 [19].

Анодирование напыленных слоев Al/Nb проводили в две последовательные стадии. На первой стадии слой алюминия анодировали до полного окисления в 0,4 моль·дм⁻³ водном растворе щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении 37 В в течение 15 мин, значение тока стационарного роста анодного оксида составляло 450 мА. Далее процесс поддерживали в режиме стабилизации по напряжению, при этом значение тока анодирования снижалось. На данном этапе барьерный слой сформированного АОА касается подслоя ниобия, после чего начинается локальное окисление ниобия через поры оксида алюминия, которое продолжается до тех пор, пока на поверхности границы раздела не образуется массив наноразмерных бугорков оксида ниобия. Механизм роста столбиков анодного оксида ниобия более подробно описан в работе [20]. На второй стадии образец анодировали в 1%-м растворе лимонной кислоты в потенциодинамическом режиме с разверткой напряжения со скоростью 0,1 В·с⁻¹ от нуля до напряжения реанодирования. Как сообщалось ранее [21], в результате высоковольтного реанодирования проанодированной системы Al/Nb происходит локальное окисление металлического ниобия под порами АОА с образованием проникающих в поры наностолбиков анодного оксида ниобия (АОН), при этом степень заполнения пор столбиками АОА прямо зависит от величины напряжения реанодирования. Одним из путей формирования планарных СМН является химическое травление пористого АОА до вершук наностолбиков, при этом длительность травления определяется диаметром оксидной ячейки АОА и не зависит от толщины пористого оксида. Для вскрытия вершук наностолбиков АОА матрицу АОА толщиной 2175 нм с диаметрами оксидных ячеек 90 нм химически травляли в горячем водном фосфорно-хромовом растворе (далее – селективный травитель

[22]) в течение 360 с. Полное удаление матрицы АОА для исследований на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) проводили в 50%-м водном растворе ортофосфорной кислоты при температуре 50 °С в течение 600 с.

Для изготовления измерительных элементов на поверхность анодированных образцов напыляли слой алюминия толщиной 500 нм, после чего с помощью фотолитографии и химического травления формировали массивы контактных площадок размером 1×1 мм с расстоянием между ними 1 мм. Для проведения измерений использовали два типа СМН – сформированные при напряжении реанодирования 300 В (СМН₃₀₀) и 450 В (СМН₄₅₀). Схемы измерения электрофизических характеристик элементов представлены на рис. 1.

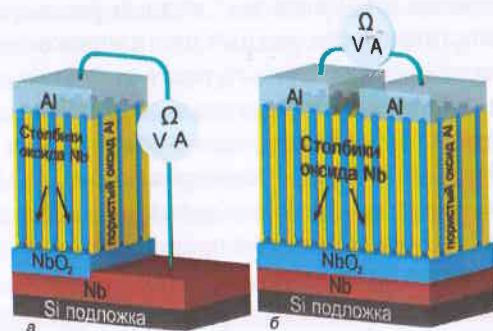


Рис. 1. Схематические 3D изображения схем измерения электрофизических характеристик СМН

Первая схема измерения имеет следующую структуру: верхняя контактная площадка 1×1 мм – СМН – нижняя контактная площадка, представляющая собой неокисленный подслоя ниобия (рис. 1, а). Структура второй схемы измерения следующая: верхняя контактная площадка 1×1 мм – СМН – верхняя контактная площадка 1×1 мм (рис. 1, б). С использованием программируемого источника питания Keysight N5751A измеряли следующие параметры СМН: вольт-амперные характеристики (ВАХ) при увеличении напряжения в диапазоне от минус 20 до 20 В при температуре от 20 до 80 °С, ВАХ на пробой и значения сопротивления при температуре от 20 до 80 °С. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) наноструктур определяли по измеренным значениям сопротивлений в диапазоне температур 20–80 °С по методике, описанной в [23].

Обсуждение результатов. На рис. 2 показаны поверхности и поперечные сколы двух типов СМН, сформированных по методике, описанной в экспериментальной части, полученные с помощью СЭМ.

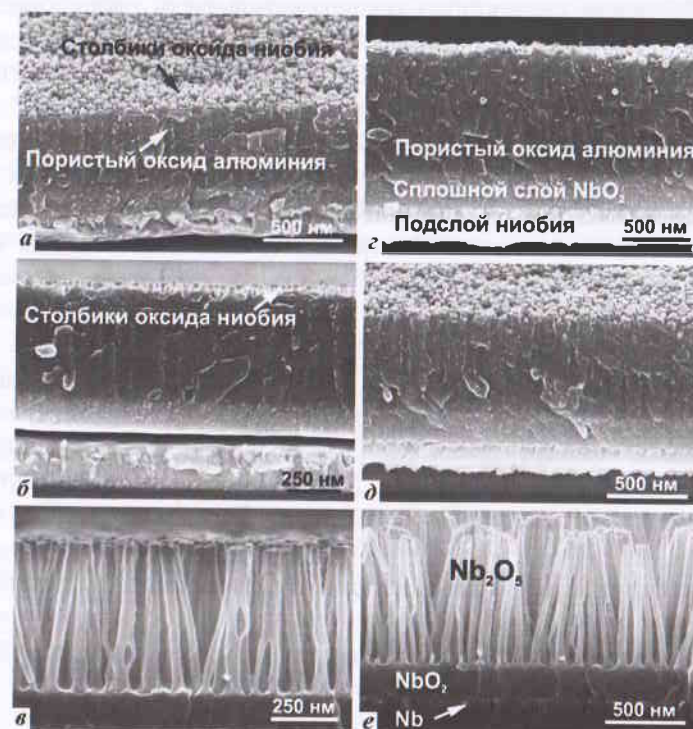


Рис. 2. СЭМ изображения СМН оксида ниобия на Si подложке, сформированные анодированием двухслойной системы Al/Nb при 37 В в 0,4 моль·дм⁻³ H₂C₂O₄ с последующим реанодированием подслоя Nb в 1% C₆H₈O₇ при 23 °С при 300 В (а–в) и при 450 В (г–е); сколы структур, приведенные на изображениях (в) и (е), были получены после растворения АОА

Наличие наноразмерных столбиков, проходящих через всю толщину слоя АОА, подтверждается СЭМ изображениями сколов сформированных структур, приведенных на рис. 2, а, б, г, д. На структурах, приведенных на изображениях, можно выделить три слоя: столбики АОН, выступающие на поверхность АОА; верхний оксидный слой, содержащий столбики АОН, проникающие в поры АОА; и нижний слой сплошного оксида ниобия, расположенный между верхним сло-

ем АОН и металлическим слоем ниобия. При этом металлический слой ниобия является поликристаллическим, в основном состоящий из стержнеподобных зерен, характерных для магнетронного распыления. Все СМН имели следующую последовательность слоев (рис. 2): Si подложка – слой металлического Nb – слой сплошного оксида Nb – столбики АОН, проникающие в АОА – столбики АОН, выступающие из АОА.

По изображениям, приведенным на рис. 2, было установлено, что СМН имеют различную толщину и состоят из упорядоченных оксидных ячеек диаметром ~90 нм, содержащих в центре пору диаметром ~15 нм, каждая из которых содержит наностолбики оксида ниобия средним диаметром 43 нм. Высота наностолбиков составляет порядка 518 нм для СМН₃₀₀ и 766 нм для СМН₄₅₀. Толщина сплошного слоя оксида ниобия составляет порядка 142 нм для СМН₃₀₀ и 225 нм для СМН₄₅₀. Толщина верхней части наностолбиков, выступающей над АОА, составляет порядка 40 нм, что связано с процессом селективного травления. При травлении АОА травитель проникает в поры анодного оксида, и травление происходит не только на поверхности СМН, но и в порах АОА по всем направлениям. При этом толщина барьерного слоя составляет 40 нм, что соответствует высоте, на которую выступают столбики оксида ниобия из АОА. Измеренные морфологические параметры СМН сведены в таблицу. Небольшие отклонения значений параметров могут быть вызваны ошибкой измерений и особенностями формирования.

Морфологические параметры СМН оксида ниобия, сформированных при напряжениях 300 и 450 В

Морфологические параметры	СМН ₃₀₀	СМН ₄₅₀
Толщина АОА, нм	518	766
Средний диаметр оксидных ячеек АОА, нм	90	90
Средний диаметр пор АОА, нм	15	15
Толщина металлического слоя Nb, нм	234	222
Толщина сплошного слоя оксида Nb (H_{low}), нм	142	225
Высота столбиков оксида Nb (H_{up}), нм	551	811
Высота столбиков оксида Nb, выступающих над АОА, нм	39	40
Средний диаметр столбиков оксида Nb, нм	43	43

На рис. 3, а приведены ВАХ для СМН₃₀₀, полученные с использованием схемы измерения первого типа (рис. 1, а). Протекание тока происходило по следующему пути: контактная площадка – наностолбики оксида Nb – сплошной слой оксида Nb – подслой металлического Nb – электрод. Как видно, ВАХ структур имеют нелинейный и несимметричный характер, при этом повышение температуры приводит к увеличению значения тока. Такое поведение ВАХ может указывать на образование металл-полупроводник или *p-n*-перехода. ВАХ образцов СМН₄₅₀ (рис. 3, б) измеряли по второй схеме (рис. 1, б). При таком типе подключения можно предположить, что два перехода соединяются последовательно. Полученные кривые, как видно, имеют нелинейный, но симметричный характер, что подтверждает полупроводниковый характер СМН.

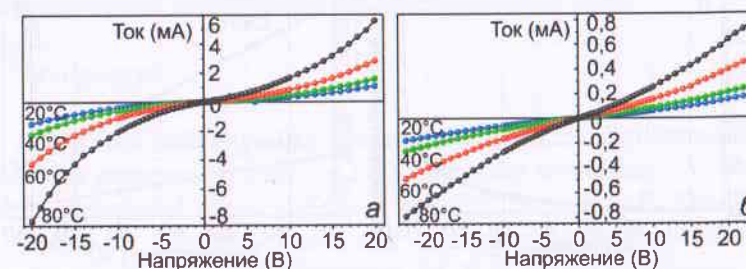


Рис. 3. ВАХ СМН, сформированных при 300 В (а) и 450 В (б), снятые при увеличении напряжения в диапазоне от -20 до 20 В при температуре от 20 до 80 °С с использованием схемы измерения, приведенной на рис. 1, а для СМН₃₀₀ и на рис. 1, б для СМН₄₅₀

На рис. 4, а приведена ВАХ на пробой для СМН₄₅₀, полученная с использованием первой схемы измерения (рис. 1, а) при $T = 23$ °С. Как видно из рис. 4, а, характеристика носит экспоненциальный характер. При достижении напряжением значений 65–70 В, протекающий через структуру ток начинает резко возрастать, после чего происходит пробой. Значение сопротивления, измеренного повторно, находится в пределах 2–6 Ом, что соответствует сопротивлению конденсатора металл–диэлектрик–металл после пробоя [24].

На рис. 4, б приведены зависимости сопротивлений СМН от температуры. Измерения сопротивлений СМН₃₀₀ проводили по первой схеме (рис. 1, а), СМН₄₅₀ – по второй (рис. 1, б). Начальные сопротивления для СМН₃₀₀ и СМН₄₅₀ составляли 60 и 120 кОм соответственно,

ТКС структур имели отрицательный и линейный характер. Удельное сопротивление R_H наностолбиков АОН определяли исходя из морфологических параметров структур, указанных в таблице, и начальных сопротивлений R по формуле

$$R_H = \frac{R}{H_{low} + H_{up}} \quad (1)$$

Значения H_{low} , H_{up} приведены в таблице и в [25]. Рассчитанные по (1) значения R_H составляют $87 \text{ кОм}\cdot\text{нм}^{-1}$ для СМН_{300} и $116 \text{ кОм}\cdot\text{нм}^{-1}$ для СМН_{450} . Вычисленные ТКС имеют отрицательные значения и составляют $-1,39 \cdot 10^{-2}$ и $-1,28 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$ для СМН_{300} и СМН_{450} соответственно.

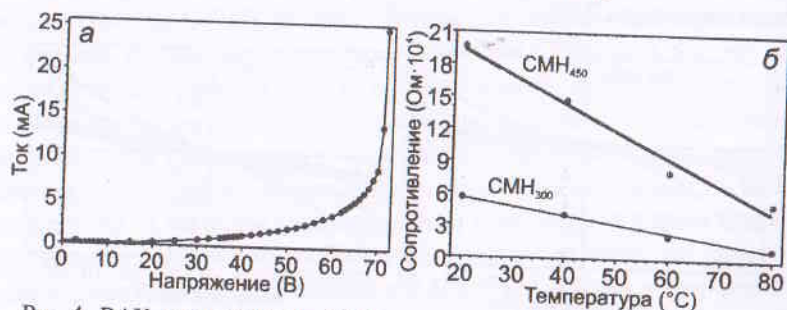


Рис. 4. ВАХ на пробой для СМН_{450} в диапазоне напряжений от 0 до 70 В, измеренные по первой схеме (а) и температурные зависимости сопротивления СМН_{300} и СМН_{450} , полученные по первой и второй схеме измерения соответственно (б)

Заключение. В данной работе путем анодирования, реанодирования и химического травления напыленных на кремниевые пластины Al/Nb слоев было сформировано два типа столбиковых наноструктур на основе АОН. Первый тип наноструктур получали реанодированием подслоя ниобия при напряжении 300 В (СМН_{300}), высота сформированных при этом столбиков составляла 551 нм, а толщина сплошного слоя оксида ниобия – 142 нм. Столбики АОН второго типа высотой 811 нм получали реанодированием подслоя ниобия при напряжении 450 В (СМН_{450}), при этом толщина сплошного слоя оксида ниобия составляла 225 нм. Средний диаметр сформированных столбиков АОН для двух типов структур составлял порядка 43 нм. Химическим травлением АОА в селективном растворе были сформированы СМН с вы-

ступающими из пор столбиками на высоту 40 нм. Изготовлены измерительные элементы с Al контактными площадками размером $1 \times 1 \text{ мм}$ и толщиной 500 нм и исследованы их электрофизические характеристики по двум схемам измерения (рис. 1). Полученные ВАХ имеют нелинейный и несимметричный характер, а повышение температуры приводит к увеличению значения тока, что указывает на образование металл–полупроводник или *p-n*-перехода в структурах. Удельное сопротивление сформированных структур составило 87 и 116 $\text{кОм}\cdot\text{нм}^{-1}$, расчетные ТКС – минус $1,39 \cdot 10^{-2}$ и минус $1,28 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$ для СМН_{300} и СМН_{450} соответственно.

Авторы благодарят сотрудника НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» Жигулина Дмитрия за подготовку СЭМ изображений наноструктур и инженера НИЛ 4.10 НИЧ БГУИР Александру Метлу за компьютерное моделирование измерительных схем.

Литература

1. Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering / S. Venkataraj [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 502, Iss. 1–2. – P. 228–234.
2. Nico, C. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects // C. Nico, T. Monteiro, M. P. F. Graça // *Progress in Materials Science*. – 2016. – Vol. 80. – P. 1–37.
3. Formation–structure–properties of niobium-oxide nanocolumn arrays via self-organized anodization of sputter-deposited aluminum-on-niobium layers / Mozalev A. [et al.] // *J. of Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2, Iss. 24. – P. 4847–4860.
4. Pollard E. R. Electronic properties of niobium monoxide: Ph.D. thesis – MIT, Cambridge, Massachusetts, USA, 1968.
5. Electronic structure of niobium oxides / E. Z. Kurmaev [et al.] // *J. of alloys and compounds*. – 2002. – Vol. 347, Iss. 1–2. – P. 213–218.
6. Superconductivity in the TiO and NbO systems / J. K. Hulm [et al.] // *J. of Low Temperature Physics*. – 1972. – Vol. 7, Iss. 3–4. – P. 291–307.
7. Qiu, Y. The stabilization of niobium-based solid electrolyte capacitors / Qiu Y., Smyth D., Kimmel J. // *Active and passive electronic components*. – 2002. – Vol. 25, Iss. 2. – P. 201–209.
8. G. B Patent 2 454 049 (A). 2009. Ceramic powder for use in forming an anode of an electrolytic capacitor.

9. U.S. Patent 7 760 487. 2010. Doped ceramic powder for use in forming capacitor anodes.

10. Sintered NbO powders for electronic device applications / C. Nico [et al.] // *J. of Physical Chemistry C*. – 2001. – Vol. 115, Iss. 11. – P. 4879–4886.

11. Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅ / M. R. N. Soares // *J. of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31, Iss. 4. – P. 501–506.

12. Janninck, R. F. Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide / R. F. Janninck, D. H. Whitmore // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – Vol. 27, Iss. 6–7. – P. 1183–1187.

13. Electronic and optical properties of NbO₂ / A. O'Hara [et al.] // *Journal of Applied Physics*. 2014. – Vol. 116. – Iss. 21. – P. 213705.

14. Rimai, D. S. Pressure dependences of the elastic constants of semi-conducting NbO₂ at 296 K / D. S. Rimai, R. J. Sladek // *Physical Review B*. – 1978. – Vol. 18, Iss. 6. – P. 2807.

15. Zhao, Y. Optical and dielectric properties of a nanostructured NbO₂ thin film prepared by thermal oxidation / Y. Zhao, Z. Zhang, Y. Lin // *J. of Physics D: Applied Physics*. – 2004. – Vol. 37, No. 24. – P. 3392.

16. Janninck, R. F. Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide / R. F. Janninck, D. H. Whitmore // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – Vol. 27, Iss. 6–7. – P. 1183–1187.

17. Marucco, J. F. Electrical resistance and defect structure of stable and metastable phases of the system Nb₁₂O₂₉–Nb₂O₅ between 800 and 1100°C / J. F. Marucco // *J. of Chemical Physics*. – 1979. – Vol. 70, No. 2. – P. 649–654.

18. Mozalev, A. The superhydrophobic properties of self-organized microstructured surfaces derived from anodically oxidized Al/Nb and Al/Ta metal layers / A. Mozalev, H. Habazaki, J. Hubálek // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 82. – P. 90–97.

19. Surganov, V. Volume growth of anodic oxide and rate of electrochemical anodization of aluminium in oxalic acid electrolyte / V. Surganov, A. Mozalev, I. Mozaleva, // *Russ. J. Appl. Chem.* – 1995. – Vol. 68. – P. 1638–1642.

20. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2003. – Vol. 48, Iss. 20–22. – P. 3155–3170.

21. Pligovka, A. A. Niobium oxide nanocolumns formed via anodic alumina with modulated pore diameters / A. Pligovka, A. Zakhlebayaeva, A. Lazavenka // *J. of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 987, No. 1. – P. 012006.

22. Wood G. C. *Oxides and Oxide Films: Vol. 2* / Ed. J. W. Diggle // New York: Marcell Dekker, 1987. – 41 p.

23. Maissel L. I., Glang R. *Handbook of thin film technology: Vol. 2* // New York: McGraw-Hill, 1970. – 21 p.

24. Dielectric characteristics of thin film capacitors based on anodized Al/Ta layers / A. N. Pligovka [et al.] // *Proc. Int. Crimean Conf. Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo)*. Sept. 2010. – P. 880–881.

25. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si / A. Mozalev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54, Iss. 3. – P. 935–945.