

УДК 621.382.23

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА АНОДНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА

ЛЕ ДИНЬ ВИ¹, О.В. КУПРЕЕВА¹, В.В. ДУДИЧ¹, В.А. ФИЛИПЕНЯ², С.К. ЛАЗАРУК¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

²Научно-технический центр «БМА» филиала «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл»

Поступила в редакцию 8 февраля 2019

Аннотация. Представлены результаты исследования поверхностного потенциала анодных алюмооксидных пленок и их зарядовых свойств. Показано, что поверхностный потенциал анодных алюмооксидных пленок сразу после окончания анодного процесса имеет положительное значение, но с течением времени этот потенциал уменьшается до нулевого уровня с последующим переходом в область отрицательных значений. Установлено, что отрицательное смещение поверхностного потенциала связано с отрицательным встроенным электрическим зарядом анодного оксида алюминия. Предложен механизм перехода от положительного встроенного электрического заряда к отрицательному внутри анодных оксидов. Установлено, что наибольшая плотность отрицательного заряда наблюдается в пленках, сформированных в электролитах на основе водных растворов лимонной и ортофосфорной кислот.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, встроенный электрический заряд, поверхностный потенциал.

Abstract. The surface potential of anodic alumina films and their charge properties have been studied. The surface potential of anodic alumina films after anodic process has positive values, but then this potential is decreased to zero level with subsequent transition to negative values. The negative displacement of the surface potential is associated with a negative built-in electric charge of aluminum anodic oxide. The mechanism of transition from the positive built-in electric charge to the negative one inside the anodic oxides is proposed. The highest density of the negative charge is observed in the films formed in electrolytes based on the aqueous solutions of the citric and phosphoric acids.

Keywords: anodic alumina, built-in electric charge, surface potential.

Doklady BGUIR. 2019, Vol. 123, No. 5, pp. 72-78

Effect of surface potential of anodic alumina film on their charge properties

Le Dinh Vi, O.V. Kupreeva, V.V. Dudich, V.A. Filipenya, S.K. Lazarouk

DOI: <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2019-123-5-72-78>

Введение

Пористый оксид алюминия, получаемый электрохимическим анодированием, привлекает внимание ученых из-за его уникальных структурных свойств, к которым прежде всего следует отнести самоорганизацию наноразмерной структуры типа «пчелиных сот» [1, 2]. При этом размеры формируемой структуры легко могут регулироваться режимами анодного процесса, а именно, выбором электролита и электрических параметров анодного процесса (анодного напряжения и плотности анодного тока).

Кроме уникальных структурных свойств, оксид алюминия обладает встроенным отрицательным электрическим зарядом, что может быть использовано в технологии интегральных схем, а также при создании мемристорных устройств [3–6]. Несмотря на огромное количество работ, посвященных исследованию электрофизических свойств этого материала, зарядовые

свойства анодного оксида алюминия изучены недостаточно. В частности, не ясна природа происхождения этого заряда, не изучена кинетика его изменения во времени. Кроме этого, недостаточно исследована связь зарядовых свойств с другими электрическими параметрами анодных оксидных пленок. В данной работе представлены результаты исследования поверхностного потенциала анодных алюмооксидных пленок и их зарядовых свойств. Особое внимание уделено условиям, обеспечивающим максимальную плотность отрицательного электрического заряда.

Методика эксперимента

В качестве исходных образцов использовали алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм, а также алюминиевые пленки толщиной 0,02–0,1 мкм, которые осаждались на кремниевые подложки магнетронным распылением алюминиевой мишени с содержанием примеси не более 0,1 ат. %.

Анодирование алюминия проводили в водных электролитах на основе лимонной, серной и ортофосфорной кислот. Концентрация составила 1 % для лимонной, 2 % для серной и 15 % для ортофосфорной кислот. Анодирование проводили в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока 10 мА/см^2 ($j_{\text{ф}}$), температура электролита поддерживалась $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Время анодирования для электролитов на основе лимонной кислоты определялось выходом на конечное напряжение формовки ($U_{\text{ф}}$), которое составляло от 50 до 250 В. Для электролитов остальных кислот время анодирования составляло 10–15 мин.

Вольт-временные и вольт-амперные характеристики анодных процессов регистрировались при помощи схемы измерений, блок-схема которой представлена на рис. 1, а. После завершения процесса анодирования в электролите продолжали регистрировать изменение электрического потенциала исследуемого оксида при отключении источника постоянного тока. Далее после прохождения нулевой точки потенциала исследуемого оксида проводили замену вольтметра на высокоомный вольтметр с внутренним сопротивлением более 1 ГОм, чтобы исключить влияние схемы на кинетику измерения потенциала анодной пленки.

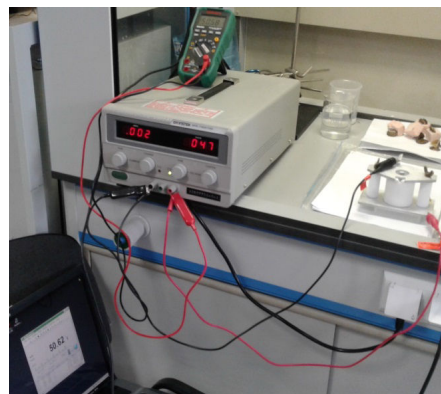
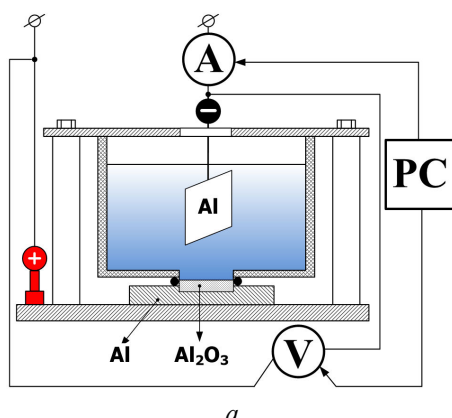


Рис. 1. Блок-схема эксперимента для *in situ* измерения электрического потенциала анодного оксида относительно контрольного алюминиевого электрода:

а – блок-схема эксперимента; б – фотография экспериментальной установки первой стадии измерения

Для исследования вольт-фарадных характеристик формируемых анодных оксидов использовали экспериментальные структуры на кремниевых подложках (КЭФ 4.5), на которых поверх пленки исследуемого оксида при помощи магнетронного осаждения с теневой маской формировали металлические (никелевые) контакты диаметром 0,3 мм.

Вольт-фарадные характеристики измеряли при помощи универсального измерителя 4275A LCR Meter на частоте 1МГц. Плотность зарядовых состояний оценивали по стандартной методике, приведенной в [7].

Результаты и обсуждения

На рис. 2 представлены временные зависимости разности потенциалов между алюминиевыми электродами, покрытыми анодными оксидными пленками, и контрольными алюминиевыми электродами без анодных оксидов. Отсчет времени начинался сразу после окончания анодного процесса, который проводили в 1 % водном растворе лимонной кислоты. Как видно из рис. 2, сразу после окончания процесса анодирования на алюминиевых электродах, покрытых анодными оксидами, имеется положительный электрический потенциал относительно контрольных алюминиевых электродов. Далее с течением времени наблюдается постепенное уменьшение этого потенциала с переходом в область отрицательных значений. Причем для оксидов большей толщины, сформированных при более высоких напряжениях формовки, переход к отрицательным значениям происходит быстрее, чем для анодных оксидов меньшей толщины. Если начальный электрический потенциал исследуемых образцов находился в диапазоне от +0,1 до 1,0 В, то конечный электрический потенциал этих же образцов уже находился в отрицательной области в диапазоне от -0,1 до -0,2 В.

Аналогичное поведение наблюдалось при исследовании вольт-временных характеристик пористых анодных оксидов, получаемых в электролитах на основе водных растворов серной и ортофосфорной кислот. Сразу после остановки анодного процесса разность потенциалов имела положительную полярность. Далее наблюдалось изменение полярности с положительной на отрицательную. Разница в поведении заключалась во времени, необходимом для достижения отрицательного смещения. Если для анодных оксидных пленок, сформированных в электролите на основе водного раствора серной кислоты, переход в область отрицательных значений происходил довольно быстро, то для пленок, полученных в электролите на основе ортофосфорной кислоты, для такого перехода потребовалось около часа. При этом для пленок, выращенных в ортофосфорной кислоте, отрицательное смещение в дальнейшем стабильно увеличивалось до -100 мВ и сохранялось на этом уровне при всех дальнейших измерениях, которые проводились в течение нескольких месяцев после формирования исследуемых пленок. В пленках, сформированных в электролитах на основе водного раствора серной кислоты исследуемый потенциал был нестабилен и неоднократно менял полярность при измерениях. При этом его среднее значение было близко к нулю.

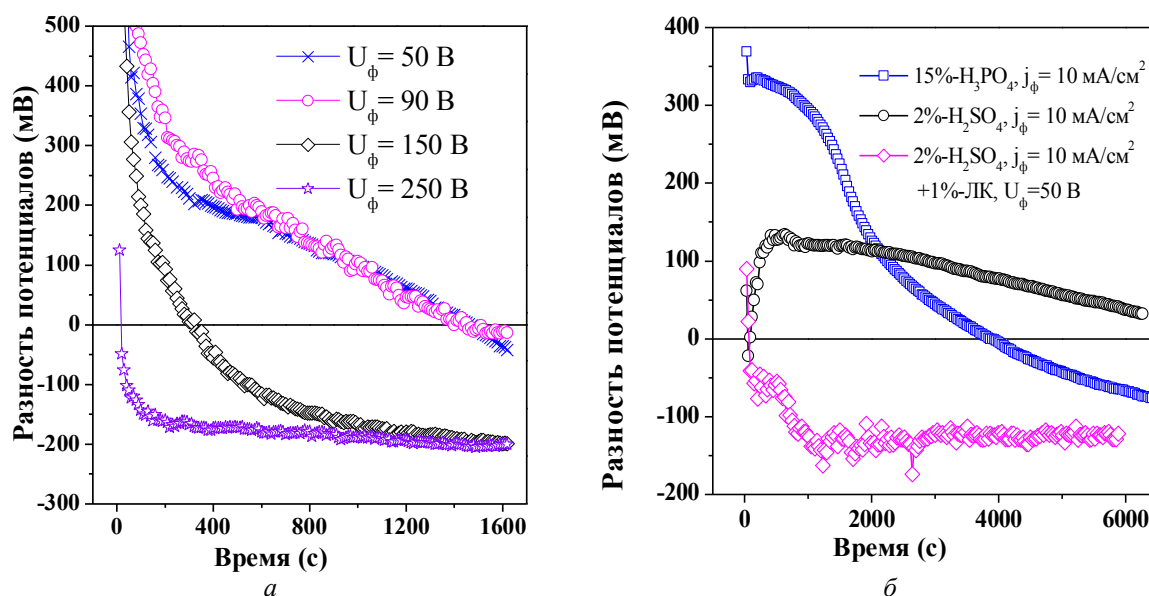


Рис. 2. Вольт-временные характеристики между контрольным алюминиевым электродом и исследуемыми образцами анодных оксидных пленок, выращенных в различных электролитах, после окончания анодного процесса. Режимы анодного окисления (состав электролита и электрические режимы) представлены на графиках: *a* – электролит – 1%-й водный раствор лимонной кислоты; *б* – электролиты для пористого анодирования

Особое внимание заслуживает кривая, которая описывает поведение поверхностного потенциала оксида, полученного при двустадийном анодировании. На первой стадии анодный оксид формировали в электролите на основе водного раствора серной кислоты, затем на второй стадии проводили анодную обработку в электролите на основе водного раствора лимонной кислоты с достижением напряжения формовки в 50 В. При этом между пористым оксидом, сформированным на первой стадии, и алюминием формировали слой оксида барьерного типа. Поведение поверхностного потенциала в этом случае практически полностью повторяет поведение кривых, соответствующих оксидам, выращенным в водном растворе лимонной кислоты при одной стадии анодирования. На основании этого можно сделать вывод, что поведение вольт-временных характеристик, характеризующих поверхностный потенциал анодных оксидных пленок в основном определяется слоем анодного оксида, расположенного около алюминиевой поверхности. Именно этот слой оксида формируется на завершающей (второй) стадии анодирования, и именно внутри этого оксида происходят физические процессы, ответственные за поведение электрического потенциала всего анодного оксида. Верхний слой оксида, который был сформирован на первой стадии анодирования в водном растворе серной кислоты, также влиял на поведение исследуемого потенциала, но это влияние незначительно, о чем свидетельствует небольшая разница между вольт-временными кривыми анодных оксидов, выращенных в лимоннокислом электролите в одну стадию (рис. 2, а), и кривыми анодных оксидов, выращенных в две стадии (рис. 2, б).

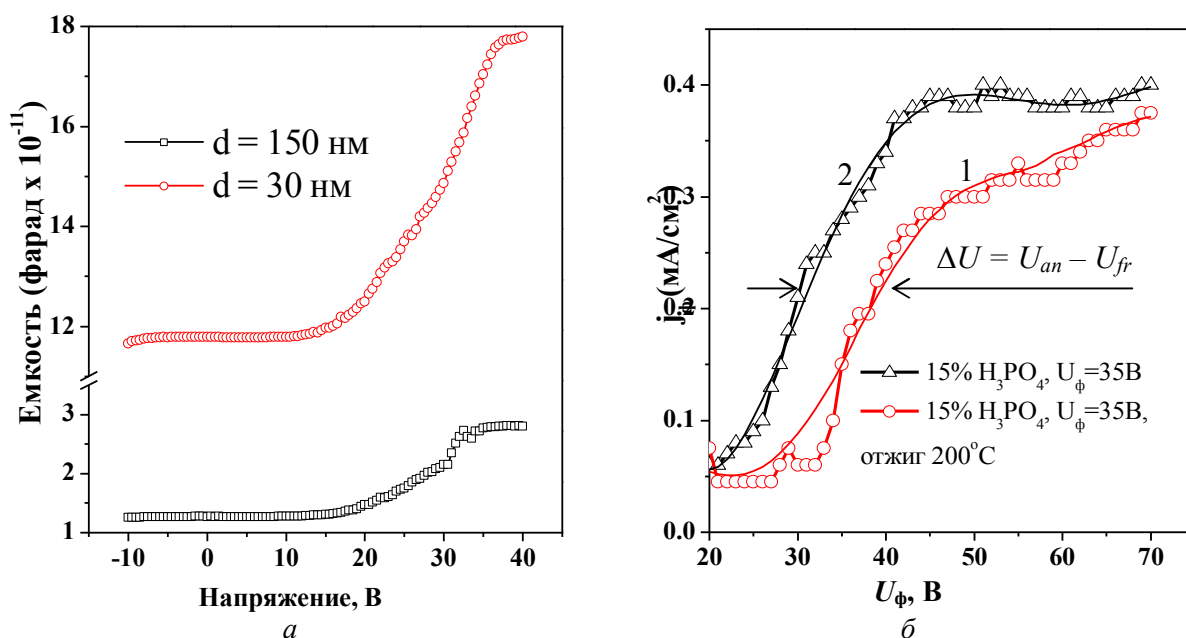


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики анодных оксидов алюминия различной толщины на кремниевых подложках *n*-типа проводимости (алюмооксидные пленки формировались в 1 % водном растворе лимонной кислоты) (а) и вольт-амперные характеристики анодного оксида алюминия при повторном анодировании исследуемых пленок (б)

Отрицательный электрический потенциал на поверхности оксида алюминия объясняется наличием отрицательных зарядов как внутри оксида, так и на его поверхности [7]. Чтобы оценить плотность этих зарядовых состояний были проведены измерения вольт-фарадных характеристик анодных оксидов алюминия на кремниевых подложках *n*-типа проводимости. На рис. 3, а представлены вольт-фарадные характеристики анодного оксида алюминия, сформированного в водном растворе лимонной кислоты при различных напряжениях формовки. Как видно из рисунка, изменение емкости происходит при положительных напряжениях смещения, что свидетельствует об отрицательном электрическом заряде в сформированных анодных оксидах. Для расчета плотности зарядовых состояний использовались следующие формулы:

$$C_{fb} = \frac{C_{ox} \cdot C_{sfb}}{C_{ox} + C_{sfb}}, \quad (1)$$

где C_{fb} – емкость плоских зон; C_{ox} – емкость оксидного слоя; C_{sfb} – емкость пространственного заряда, обеспечивающего условия плоских зон;

$$C_{sfb} = \frac{\sqrt{2}A \cdot \epsilon_o \cdot K_{si}}{\lambda}; \quad (2)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T \cdot \epsilon_o \cdot K_{si}}{q^2 \cdot N_{sob}}}, \quad (3)$$

где λ – длина волны Дебая; A – площадь затвора (см^2); ϵ_o – диэлектрическая проницаемость в свободном пространстве ($8,854 \cdot 10^{-14}$ Ф/см); K_{si} – диэлектрическая постоянная кремния (11,7); k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/°К); T – температура (°К); q – заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); N_{sob} – концентрация примеси подложки (см^3);

$$Q_{ss} = \frac{C_{ox}}{A} (\Phi_w - \Phi_f - V_{fb}), \quad (4)$$

где Q_{ss} – плотность поверхностного заряда на единицу площади; V_{fb} – напряжение плоских зон, определяется, как напряжение смещения, которое обеспечивает значение емкости плоских зон; Φ_w – работа выхода металла (Ni); Φ_f – потенциал Ферми кремния.

Как показали расчеты, плотность зарядовых состояний в исследуемых оксидных пленках находится в диапазоне от $1,2 \cdot 10^{-7}$ до $2,3 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² и суммарный заряд имеет отрицательную полярность, что свойственно анодному оксиду алюминия [3].

В работе [8] для оценки плотности зарядовых состояний была предложена методика исследования вольт-амперных характеристик анодного оксида алюминия при повторном анодировании исследуемых пленок. При этом повторный анодный процесс проводили как на свежеприготовленных анодных пленках, так и на анодных пленках, отожженных при температуре 200°С в течение часа. На рис. 3, б представлены вольт-амперные характеристики анодных пленок, сформированных в ортофосфорной кислоте, подвергнутых повторному анодному процессу. Кривая 1 соответствует анодным пленкам после отжига, кривая 2 – неотожженным пленкам. В данном случае ΔV определялось по изменению среднего анодного напряжения в переходной области, как это показано на рис 3, б. Плотность заряда определялась по формуле

$$Q_{ss} = \frac{\epsilon \epsilon_o (U_{an} - U_{fr})}{d}, \quad (5)$$

где $\epsilon = 8$, $\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹; U_{an} – среднее напряжение переходной области для отожженных пленок, U_{fr} – среднее напряжение переходной области для неотожженных пленок; d – толщина барьерного слоя (35 нм).

Для исследуемых пленок плотность заряда находится в диапазоне от 10^{-7} до $2 \cdot 10^{-6}$ Кл/см². Данные значения меньше аналогичных, полученных по методике вольт-фарадных измерений. Наблюдаемое расхождение можно объяснить тем, что вторая методика позволяет оценить плотность подвижных зарядовых состояний, в то время как классическая методика вольт-фарадных измерений оценивает суммарно как неподвижные встроенные зарядовые состояния, так и подвижные заряды. Следует отметить, несмотря на то, что две методики определения плотности заряда дают расхождение в количественных оценках, качественно обе методики показывают наличие отрицательного электрического заряда в исследуемых анодных оксидных пленках.

Проведенные исследования показали, что сразу после окончания процесса анодного окисления поверхностный потенциал анодных оксидных пленок имеет положительный знак, что свидетельствует о преобладании в нем положительных зарядов. По времени имеет место снижение этого потенциала до нуля с последующим переходом в область отрицательных значений. Механизм перехода положительного встроенного электрического заряда на отрицательный заряд внутри анодных оксидов схематично представлен на рис. 4.

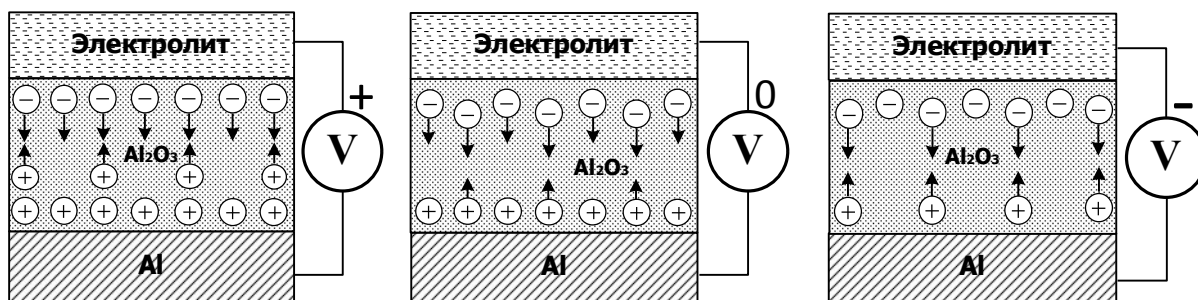


Рис. 4. Механизм перехода положительного встроенного электрического заряда на отрицательный заряд внутри анодных оксидов

Как показано на рис. 4, *а*, общее количество положительных зарядов, которые переносятся положительно заряженными ионами алюминия Al^{3+} , превосходит количество отрицательных зарядов, которые в основном переносятся ионами кислорода O^{2-} , OH^- либо анионными комплексами электролита. Далее после анодного процесса внутри оксида имеет место движение разнозаряженных ионов навстречу друг другу с последующим взаимодействием и образованием нейтральной оксидной молекулы. При этом необходимо учитывать, что размер атома кислорода меньше аналогичного размера атома алюминия, то есть он более подвижен. Поэтому путь ионов кислорода до взаимодействия с ионами алюминия будет больше, что схематично показано на рис. 4, *а*. Процесс образования новых оксидных молекул сопровождается движением более подвижных ионов кислорода, что приводит к компенсации положительного заряда (рис. 4, *б*), а потом и к появлению отрицательного встроенного заряда, который сохраняется в анодном оксиде алюминия с течением времени (рис. 4, *в*). Чем больше толщина оксида, тем больше величина встроенного отрицательного электрического заряда. Различная плотность заряда в анодных оксидах, полученных в разных электролитах, может быть объяснена различной подвижностью анионных комплексов. Как показали эксперименты, проведенные авторами, наибольшая плотность отрицательного заряда наблюдалась в анодных пленках, сформированных в водных растворах лимонной и ортофосфорной кислот.

Заключение

Таким образом, исследования показали, что поверхностный потенциал, измеряемый в пористых анодных оксидах сразу после окончания анодного процесса, имеет положительное значение. С течением времени происходит уменьшение этого потенциала до нулевого уровня с последующим переходом в область отрицательных значений. Полученные закономерности наблюдаются в анодных оксидных пленках, сформированных в различных электролитах на основе водных растворов серной, ортофосфорной и лимонной кислот. Данный эффект объясняется взаимодействием подвижных ионов внутри анодных оксидов, оставшихся после завершения анодного процесса. Конечный переход поверхностного потенциала в область отрицательных значений объясняется более высокой подвижностью отрицательно заряженных ионов, что подтверждается измерениями конечной плотности зарядовых состояний в исследуемых оксидах. Показано, что наибольшая плотность отрицательного заряда наблюдается в пленках, сформированных в электролитах на основе водных растворов лимонной и ортофосфорной кислот.

Список литературы

1. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications / C.T. Sousa [et al.] // Applied Physics Reviews. 2014. Vol. 1, No. 031102. P. 1–22.
2. Effect of flattened surface morphology of anodized aluminum oxide templates on the magnetic properties of nanoporous Co/Pt and Co/Pd thin multilayered films / T.N. Anh Nguyen [et al.] // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 427. P. 649–655.
3. Курносков А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. М.: Высш. школа, 1979. 367 с.
4. Formation and disruption of current paths of anodic porous alumina films by conducting atomic force

- microscopy / K. Oyoshi [et al.] // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 257. P. 837–841.
5. Structural analysis of anodic porous alumina used for resistive random access memory / Jeungwoo Lee [et al.] // *Science and Technology of Advanced Material*. 2010. Vol. 11. No. 025002.
 6. Formation of an Array of Memristor Structures Using a Self-Assembly Matrix of Porous Anodic Aluminum Oxide / A.N. Belov [et al.] // *Nanotechnologies in Russia*. 2018. Vol. 13. P. 34–37.
 7. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х кн. Кн. 1. М.: Мир, 1984. 456 с.
 8. Stored charge and its influence on properties of anodic alumina films / I. Vrublevsky [et al.] // *Current Nanoscience*. 2018. Vol. 14. P. 1–10.

References

1. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications / C.T. Sousa [et al.] // *Applied Physics Reviews*. 2014. Vol. 1, No. 031102. P. 1–22.
2. Effect of flattened surface morphology of anodized aluminum oxide templates on the magnetic properties of nanoporous Co/Pt and Co/Pd thin multilayered films / T.N. Anh Nguyen [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 427. P. 649–655.
3. Kurnosov A.I., Judin V.V. *Tehnologija proizvodstva poluprovodnikovyh priborov i integral'nyh shem*. M.: Vyssh. shkola, 1979. 367 s. (in Russ.)
4. Formation and disruption of current paths of anodic porous alumina films by conducting atomic force microscopy / K. Oyoshi [et al.] // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 257. P. 837–841.
5. Structural analysis of anodic porous alumina used for resistive random access memory / Jeungwoo Lee [et al.] // *Science and Technology of Advanced Material*. 2010. Vol. 11, No. 025002.
6. Formation of an Array of Memristor Structures Using a Self-Assembly Matrix of Porous Anodic Aluminum Oxide / A.N. Belov [et al.] // *Nanotechnologies in Russia*. 2018. Vol. 13. P. 34–37.
7. Зи С. *Физика полупроводниковых приборов: в 2-х кн. Кн. 1*. М.: Мир, 1984. 456 с. (in Russ.)
8. Stored charge and its influence on properties of anodic alumina films / I. Vrublevsky [et al.] // *Current Nanoscience*. 2018. Vol. 14. P. 1–10.

Сведения об авторах

Лазарук С.К., д.ф.-м.н., профессор, заведующий НИЛ 4.12 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Ле Динь Ви, аспирант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Купреева О.В., научный сотрудник НИЛ 4.12 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Дудич В.В., магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Филипеня В.А., ведущий инженер научно-технического центра «БМА» филиала «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл».

Адрес для корреспонденции

20013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
e-mail: levi.ntv@gmail.com; serg@nano.bsuir.edu.by
Ле Динь Ви

Information about the authors

Lazarouk S.K., D.Sci, professor, head of SRL 4.12 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Le Dinh Vi, PG student of micro- and nanoelectronics department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Kuprueva O.V., researcher of SRL 4.12 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Dudich V.V., master student of micro- and nanoelectronics department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Filipenya V.A., leading engineer of scientific and technical center «BMA» of branch «Belmicrosystems» of OJSC «Integral».

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarusian state university
of informatics and radioelectronics
e-mail: levi.ntv@gmail.com; serg@nano.bsuir.edu.by
Le Dinh Vi