

## АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НИОБИЕВЫХ НАНОСЕТОК С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ ОСТРОВКАМИ

Туровец У. Е., Гога А. В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Минск, Республика Беларусь

Плиговка А. Н. – канд. техн. наук, с.н.с. НИЛ 4.10

Позняк А. А. – канд. физ.-мат. наук, доцент, с.н.с. НИЛ 4.10

Двухслойные системы Al/Nb (300/1500 нм) были проанодированы в водных растворах 0,4 М ортофосфорной, 0,2 и 0,4 М винной, 0,2 М лимонной кислот при постоянных анодных напряжениях 150, 200, 250 и 300 В, исследованы морфологические характеристики сформированных наноструктур и определены граничные условия формирования ниобиевых наносеток с полупроводниковыми островками на этапе анодирования. Установлено, что для формирования ниобиевой наносетки на этапе анодирования в 0,4 М ортофосфорной и 0,4 М винной кислоте требуется напылить не более ~75 нм ниобия, а для водных 0,2 М растворов винной и 0,2 М лимонной кислот – не более ~100 нм. Полученные результаты открывают возможности изготовления и применения ниобиевых наносеток в оптоэлектронных системах, биосенсорах, солнечной энергетике и др.

Формирование и исследование наноразмерных сеток в последнее десятилетие приобрело особую актуальность [1, 2]. Металлооксидные наносетки, сформированные методом электрохимического анодирования, известны уже несколько десятилетий. В частности, алюминиевые сетки, полученные в результате обрыва токоподвода в процессе пористого электрохимического анодирования пленки алюминия на диэлектрической подложки и последующего химического травления, существенным недостатком которых является плохо контролируемый процесс формирования, низкая воспроизводимость, а следовательно плохое качество и сильный разброс электрофизических параметров [3]. Также известен более совершенный метод, где анодируется подслой тантала через поры анодного оксида алюминия (АОА) [4]. Этот метод позволяет обеспечить высокое качество и воспроизводимость всех характеристик наносеток. Однако, данный метод имеет некоторые недостатки, в частности формирование наносеток происходит на этапе реанодирования, что ведет к некоторому усложнению и удорожанию процесса. Также до настоящего момента не были показаны возможности формирования наносеток на других вентильных металлах, кроме тантала.

В данной работе двухслойные системы Al/Nb были проанодированы в различных электролитах, исследованы морфологические характеристики сформированных наноструктур и определены условия формирования ниобиевых наносеток с полупроводниковыми островками на этапе анодирования.

Исходные образцы представляли собой двухслойные тонкопленочные системы Nb (снизу) 300 нм и Al (сверху) 1000 нм, сформированные напылением в вакууме на кремниевые пластины. Сначала потенциостатически анодировали верхний слой Al при постоянных анодных напряжениях 150, 200, 250 и 300 В в водных растворах 0,4 М ортофосфорной (ОФК), 0,2 и 0,4 М винной (ВК), 0,2 М лимонной (ЛК) для формирования пленок АОА с различным размером пор. Анодирование проводили при температуре 23 °С в специально разработанной фторопластовой электрохимической ячейке. Затем проводили травление АОА в 50% водном растворе ОФК в течение 1800 с при 50 °С. Морфологию сформированных наноструктур изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В процессе анодирования фронт барьерного слоя АОА движется от поверхности пленки к подслою ниобия. Когда барьерный слой достигает Nb, ионы кислорода через барьерный слой продолжают мигрировать к подслою ниобия и соединяться с ионами ниобия. В результате образуются сложносоставные островковые структуры (см. рисунок, а-в), основание которых представляет собой полупроводниковый состав NbO<sub>2</sub> [5]. Ранее установлено [5], что размер полупроводниковых островков и расстояние между ними определяется электролитом, температурой и напряжением анодирования.

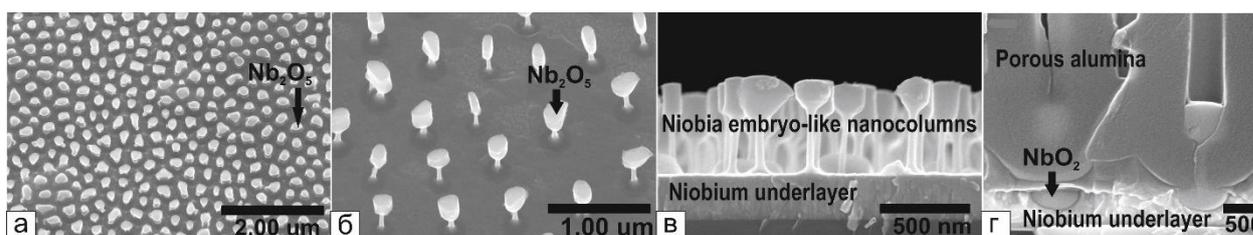


Рисунок – СЭМ микрофотографии анодированных систем Al/Nb а – 0,4 М ОФК, 150 В, поверхность после удаления АОА; б – 0,4 М ВК, 200 В, поверхность после удаления АОА; в – 0,2 М ВК, 250 В, скол после удаления АОА; г – 0,2 М ЛК, 300 В, скол с АОА

С помощью сканирующего электронного микроскопа показано, что полученные пленки состоят из регулярно расположенных зародышевых столбиков, основания которых - это полупроводниковые островки NbO<sub>2</sub> [5], отделенные друг от друга неокисленными областями металлического ниобия, который представляет собой сетку с низкоразмерными самоупорядоченными ячейками из сверхкоротких (133-360 нм) ниобиевых нанопроводников, закороченных через недоокисленную пленку ниобия (см. рисунок).

Каждый тип наносетки, полученный при различных условиях анодирования, имеет свои морфологические параметры, определяющиеся высотой и диаметром полупроводниковых островков, межостровковым расстоянием, которые представлены в таблице. Для формирования полноценной наносетки, – без шунтирования через неокисленную пленку ниобия, требуется выбрать такую толщину исходного ниобия, при которой после анодирования полупроводниковые островки коснулись кремниевой пластины, то есть произошло полное локальное окисление ниобиевой пленки под порами АОА. Для этого требуется, чтобы толщина ниобиевой пленки была равна или меньше высоты полупроводникового островка. Из таблицы видно, что для формирования ниобиевой наносетки на этапе анодирования в 0,4 М растворе ОФК и 0,4 М растворе ВК требуется напылить не более ~75 нм исходного ниобия, а для водных растворов 0,2 М ВК и 0,2 М ЛК не более ~100 нм. При нарушении этих условий в сторону увеличения толщины пленки ниобия, наносетка сформируется зашунтированной, как это показано на рисунке, г. При значительном уменьшении толщины исходной пленки ниобия объем полупроводникового NbO<sub>2</sub> островка останется прежним, однако фронт окисления будет ограничен диэлектрической подложкой, вследствие чего изменится форма полупроводникового островка и межостровковое расстояние, что окажет существенное влияние на электрофизические параметры формируемых наносеток.

Таблица – Морфологические параметры анодированных систем Al/Nb

Электролит	Напряжение анодирования, В	Высота островков, нм	Диаметр островков, нм	Межостровковое расстояние, нм
0,4 М Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> (ОФК)	150	76	184	133
0,4 М С <sub>4</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>6</sub> (ВК)	200	75	256	260
0,2 М С <sub>4</sub> Н <sub>6</sub> О <sub>6</sub> (ВК)	250	103	269	358
0,2 М С <sub>6</sub> Н <sub>8</sub> О <sub>7</sub> (ЛК)	300	107	273	360

Таким образом, в работе представлены исследования, позволяющие определить граничные условия, при которых на этапе анодирования в водных растворах 0,4 М ОФК, 0,2 и 0,4 М ВК, 0,2 М ЛК при постоянных анодных напряжения 150, 200, 250 и 300 В формируются ниобиевые наносетки с заданными морфологическими и электрофизическими параметрами. Данные результаты открывают возможности высоко воспроизводимого изготовления и применения ниобиевых наносеток в оптоэлектронных системах [3], био- и электрохимических сенсорах [2, 6], солнечной энергетике [1] и др. Одним из перспективных применений может быть использование ниобиевых наносеток в качестве прозрачного электрода, например, в холодных эмиссионных катодных системах. Для этого, потребуется определить, при каких условиях анодирования ниобиевая наносетка будет обладать минимальным сопротивлением, близким к значению объемного сопротивления ниобия, при одновременной высокой степени оптической прозрачности. Для достижения высокой прозрачности ниобиевых наносеток потребуется разработать методику механического или ультразвукового удаления полупроводниковых островков.

В дальнейших работах планируется провести исследования зависимости электрофизических характеристик ниобиевых наносеток от условий анодирования и реанодирования. Разработать методики удаления полупроводниковых NbO<sub>2</sub> островков и провести исследования влияния наличия островков на электрофизические характеристики ниобиевых наносеток.

#### Список использованных источников:

1. Metal Nanogrid for Broadband Multiresonant Light-Harvesting in Ultrathin GaAs Layers / Inès Massiot [et al.]. DOI: 10.1021/ph500168b.
2. Nanogrid electrochemical sensor for detection of biochemical species by electrochemical impedance spectroscopy [Electronic resource]: pat. US20180017518A1, USA : G01N27/3278 ; publ. date: 18.01.2018. – Mode of access: <https://patents.google.com/patent/US20180017518A1/en>. – Date of access: 20.03.2019.
3. Transparent conductive nanoporous aluminium mesh prepared by electrochemical anodizing / A. Hubarevich [et al.]. DOI 10.1002/pssa.201532198.
4. The growth and electrical transport properties of self-organized metal/oxide nanostructures formed by anodizing Ta-Al thin-film bilayers / A.Mozalev [et al.]. DOI: 10.1007/s10853-005-1620-9.
5. Formation–structure–properties of niobium-oxide nanocolumn arrays via self-organized anodization of sputter-deposited aluminum-on-niobium layers / A.Mozalev [et al.]. DOI: 10.1039/c4tc00349g.
6. Low-Cost and Rapid Fabrication of Metallic Nanostructures for Sensitive Biosensors Using Hot-Embossing and Dielectric-Heating Nanoimprint Methods / Lee KL [et al.]. DOI: 10.3390/s17071548.