

*Наноэлектроника*  
*Практическое занятие 15*

к.т.н., доц. Марончук И.И.

**Тема 3.**  
**ТЕХНИЧЕСКИЕ**  
**СРЕДСТВА**  
**НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

**Методы получения тонких пленок**  
**Часть 3.**

**Целью является:** ознакомление с методами получения тонких пленок применяемых в наноэлектронике; рассмотрение подходов, объектов, механизмов тонкопленочных процессов; изучение принципов, основ, особенностей, аппаратного оформления, преимуществ и недостатков методов получения тонких пленок применяемых в наноэлектронике.

## СОДЕРЖАНИЕ

- Пленки пористых материалов
- Пленки пористого кремния
- Пленки пористого оксида алюминия.
- Контрольные вопросы

## Пленки пористых материалов.

Помимо золь-гель технологии получения тонких пленок можно привести массу примеров нанотехнологий. Например, нанопористые материалы получают методами электрохимического травления (рис.). Пленки анодного оксида алюминия с различным диаметром пор. Средний размер пор можно контролируемо варьировать с целью изменения характеристик конечного пористого материала. Упорядоченность расположения пор зависит, в первую очередь, от чистоты исходного материала. Оксид алюминия сам по себе не проявляет каких-либо магнитных или полупроводниковых свойств. В то же время он отличается очень высокой химической и термической устойчивостью. Это делает его превосходной инертной матрицей различных технически ценных наноконпозиционных материалов.

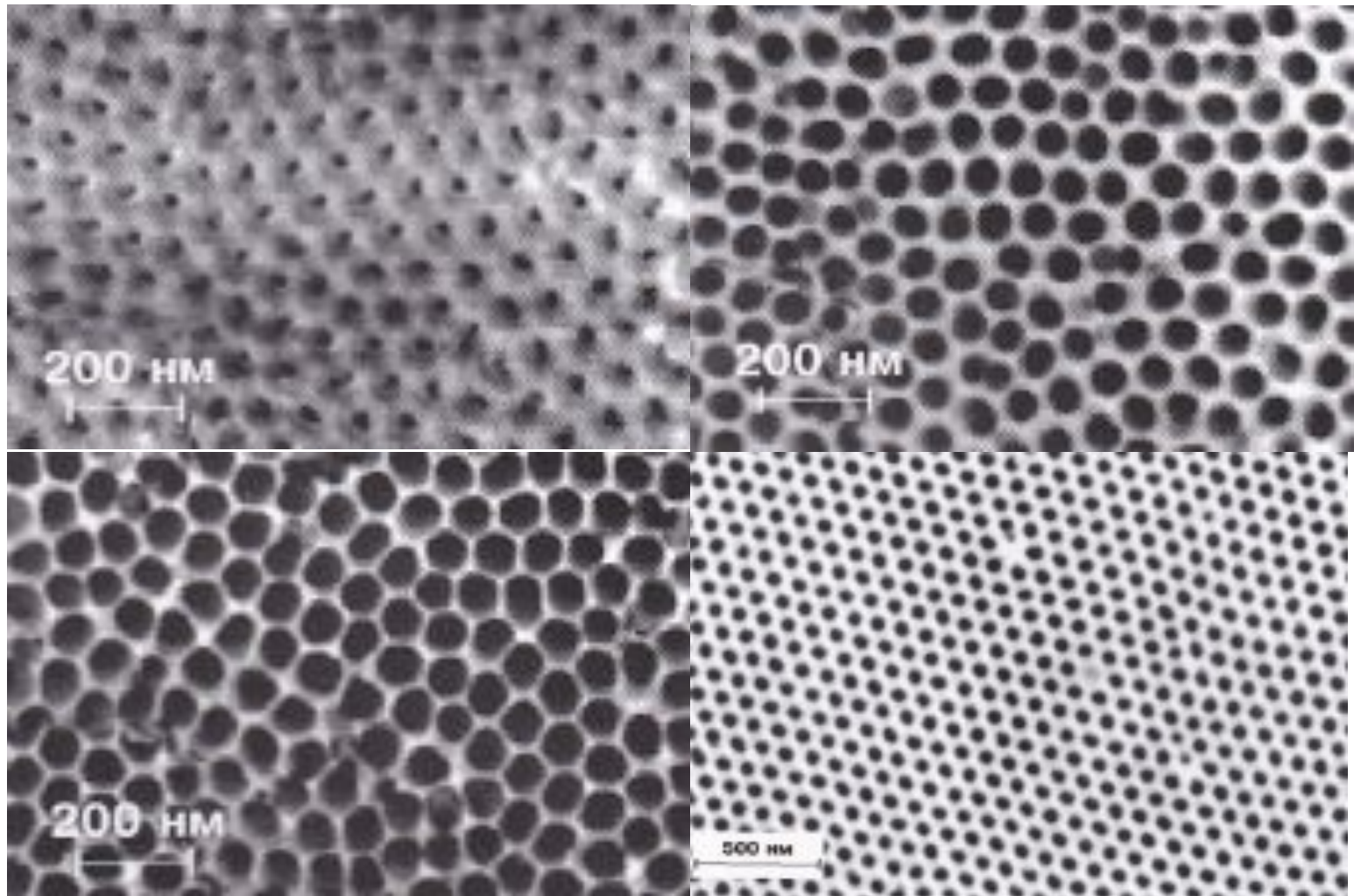
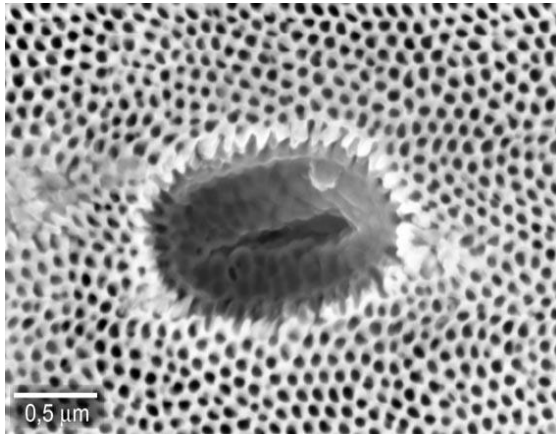


Рис. Пленки пористого оксида алюминия, полученные из обычного алюминия (слева), где поры расположены хаотично и высокочистого алюминия (справа), где поры расположены упорядочено.

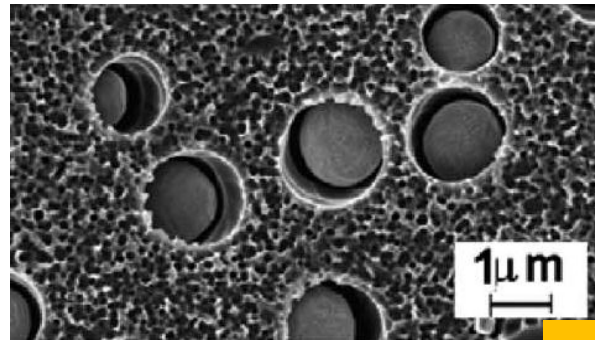
Помимо оксида алюминия электрохимическим путем получают и другие нанопористые материалы, например, пористый кремний. Нанопористый кремний можно использовать в качестве конструкционного материала, например, в процессе получения ячейки водородного топливного элемента. Для повышения эффективности работы ячейки в пористый материал можно инкорпорировать протонпроводящий золь. При этом согласно номенклатуре IUPAC (Международного Химического Союза) все пористые материалы делятся на 3 класса: микропористые ( $R < 2$  нм), мезопористые ( $2 < R < 50$  нм) и макропористые ( $R > 50$  нм).



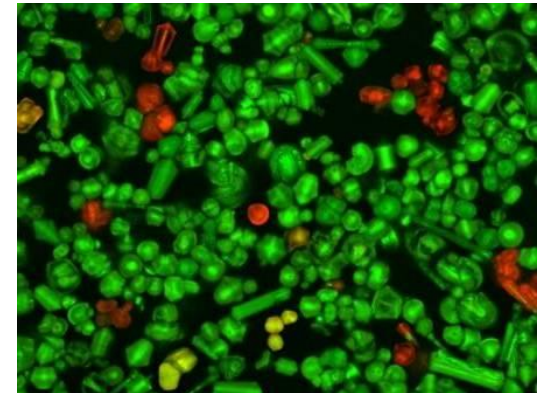
# Нанопористые материалы



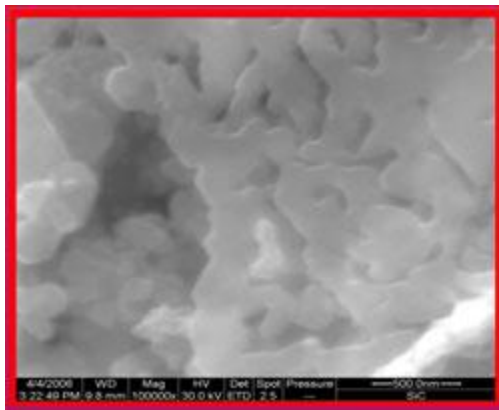
Пористый оксид алюминия



Пористый кремний

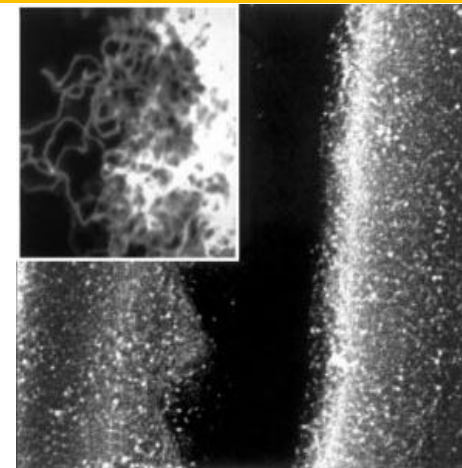
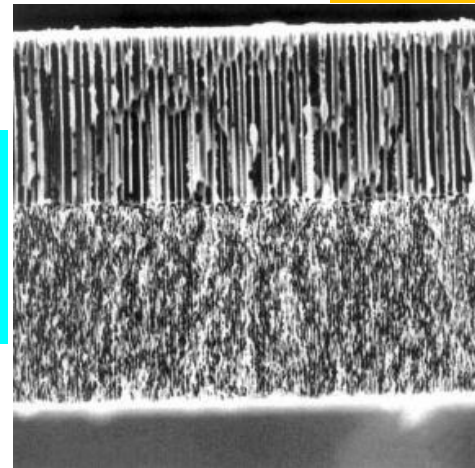


Пористый оксид кремния с флуоресцентными частицами



Пористый кремний с карбином

Пористый карбид кремния





## Пленки пористого кремния.

Впервые пористый кремний был получен в середине 1950-х годов А. Улиром в ходе исследования процессов анодной электрохимической обработки пластин монокристаллического кремния в электролитах на основе водных растворов плавиковой кислоты. Было обнаружено, что при определенных режимах обработки кремниевых пластин вместо ожидаемой электрополировки на их поверхности образуются цветные пленки. Однако длительное время пленки пористого кремния не изучались.

В 1990 году Л. Кэнхэм обнаружил достаточно эффективную фотолюминесценцию пористого кремния при комнатной температуре в видимой области спектра. Это открытие вызвало значительный интерес к изучению свойств пористого кремния. В настоящее время появилась возможность изготовления на основе слоев пористого кремния светоизлучающих структур, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, химических датчиков и других полупроводниковых приборов.

Ансамбли кремниевых наноструктур, состоящих из квантовых шнуров и квантовых точек, образуются в пористом кремнии, получаемом локальным анодным электрохимическим растворением монокристаллического кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты ( $HF$ ). Пористый кремний обладает уникальными физическими и химическими свойствами, которые определяются плотной сетью наноразмерных пор в кристаллической матрице и развитой внутренней поверхностью этих пор. Квантовое ограничение и поверхностные эффекты в наноструктурах пористого кремния приводят к тому, что этот материал, в отличие от монокристаллического кремния, ведет себя как прямозонный полупроводник, демонстрируя достаточно интенсивную фото- и электролюминесценцию. Это используется при создании светоизлучающих приборов, интегрированных с монокристаллическим кремнием.

Кремний является одним из немногих материалов полупроводниковой электроники, в котором возможно формирование наноразмерных пор. Поры удается создать и в других полупроводниках, а именно в *SiC*, *SiGe*, *GaAs*, *GaP*, *InP*. Однако проявления в них таких же, как в пористом кремнии наноструктурных эффектов, обнаружить не удалось.

Простейшая ячейка для проведения электрохимической обработки состоит из химически инертной ванны, наполненной раствором *HF*, в который помещают кремниевую пластину и платиновый электрод. Для инициирования электрохимического растворения на пластину кремния подают положительный (анодный) относительно платинового электрода потенциал. Процесс электрохимической обработки проводят при определенной плотности анодного тока, что позволяет получать требуемую пористость, толщину пористого слоя и обеспечить их воспроизводимость от процесса к процессу.

Если кремниевая пластина просто погружается в ванну на токоподводящем зажиме, остающемся над поверхностью электролита, то пористый слой образуется на обеих поверхностях и кромке пластины, контактирующих с электролитом. При этом имеет место неравномерное распределение плотности тока по поверхности пластины. Ее более глубоко погруженная часть находится под меньшим потенциалом, чем верхняя из-за резистивного падения напряжения в объеме самой пластины. В результате имеет место понижение плотности анодного тока от верхней части пластины к нижней, что приводит к соответствующей неравномерности свойств пористого слоя. Этот эффект наиболее сильно проявляется в слаболегированных высокоомных кремниевых пластинах. Формирование пористого слоя с лучшей однородностью и только с одной стороны достигается в электрохимической ячейке с плоским электрическим контактом по всей поверхности кремниевой пластины.

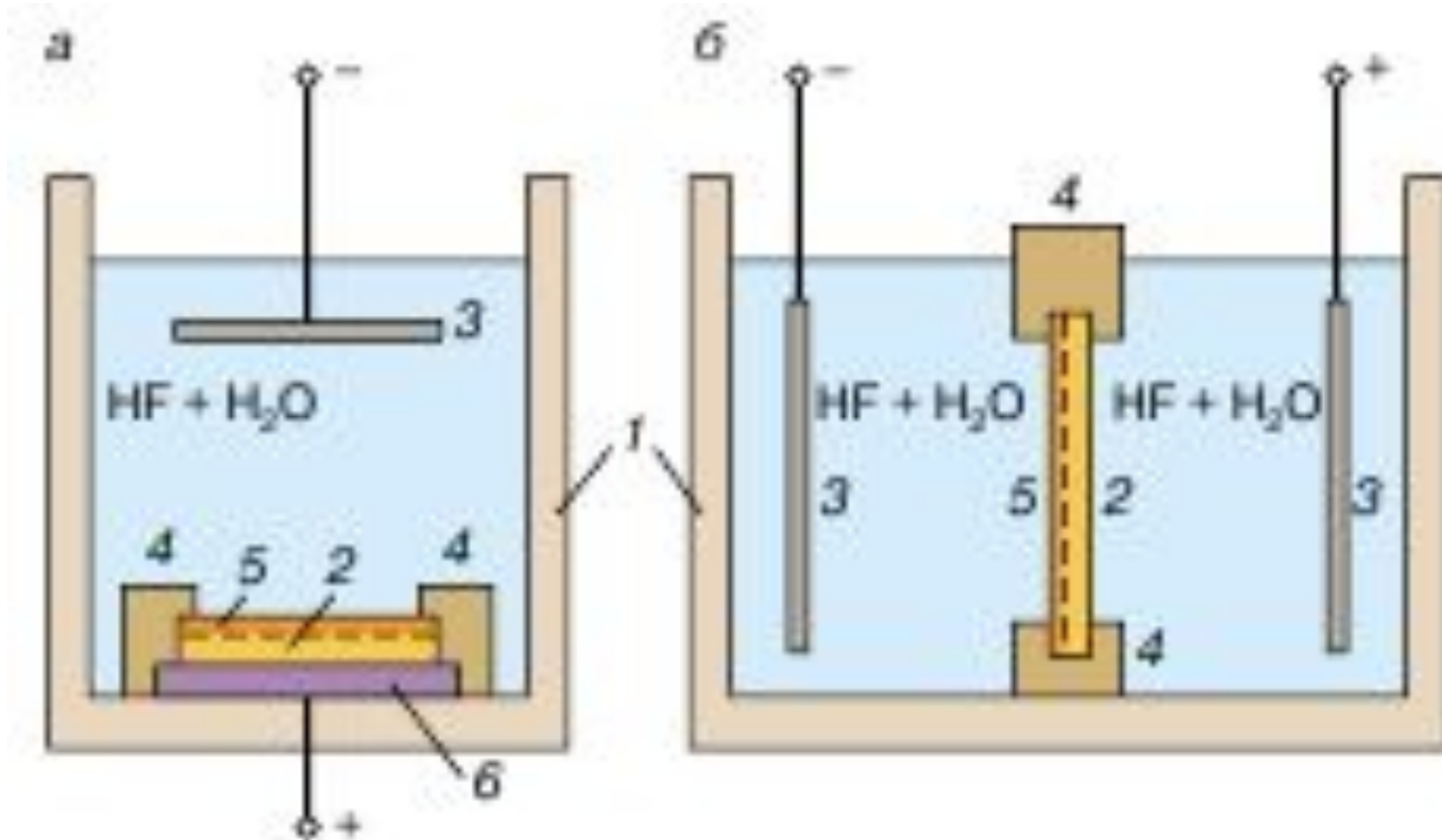


Рис. Электролитические ячейки для формирования слоев пористого кремния: а - ячейка вертикального типа, б - двухкамерная ячейка с жидкостным контактом к Si. 1 - фторопластовая ванна, 2 - кремниевая пластина, 3 - платиновый электрод, 4 - уплотнители, 5 - слой пористого кремния, 6 - металлический электрод

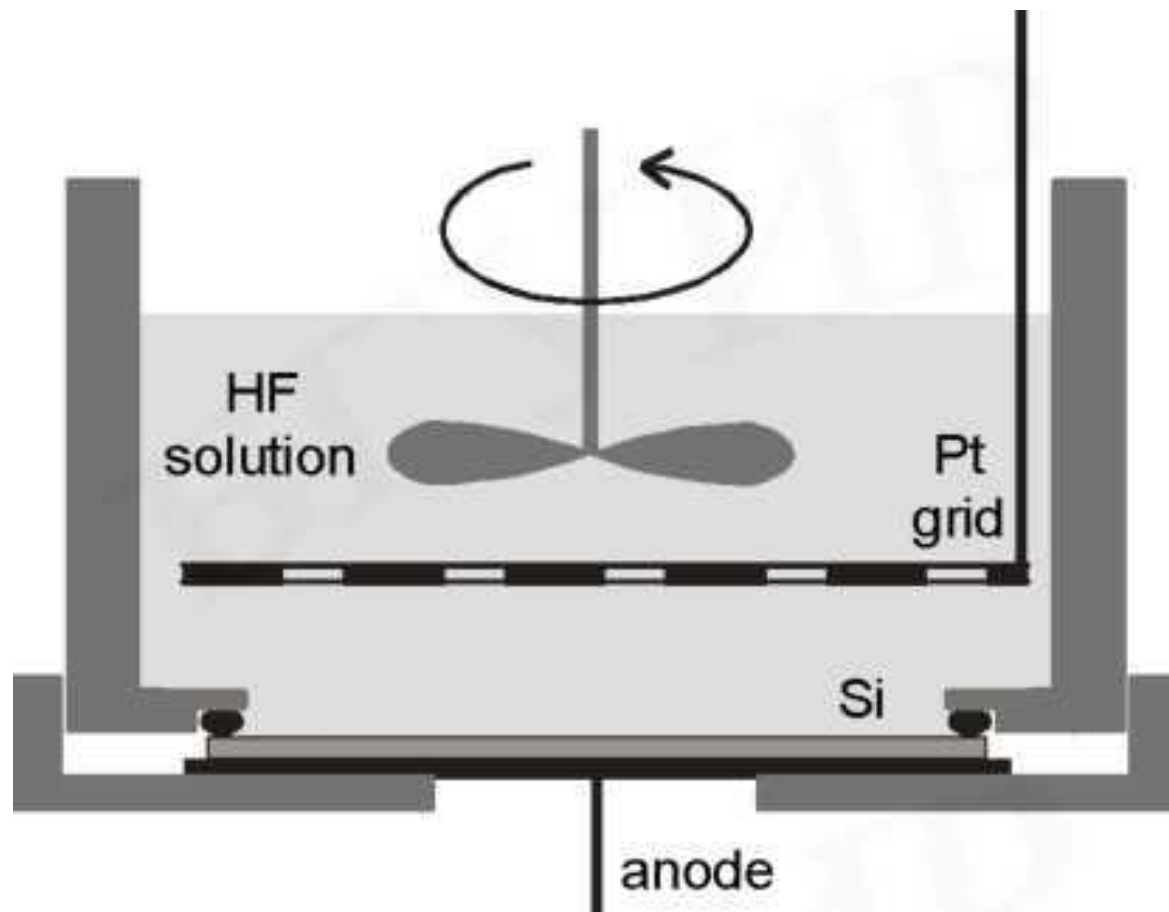
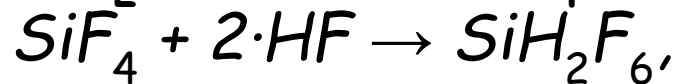
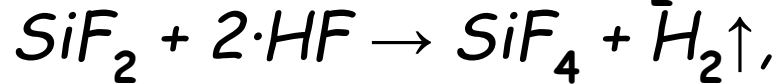


Рис. Принципиальное устройство однокамерной ячейки для электрохимического анодирования.

В ней с электролитом соприкасается только одна сторона кремниевой пластины, а металлический или графитовый токоподводящий контакт прижимается к ее обратной стороне. Для низкоомного кремния (сопротивление ниже нескольких  $\text{мОм} \cdot \text{см}$ ) достаточно хорошая однородность пористого слоя по анодируемой поверхности обеспечивается без специальной подготовки токоподводящей поверхности пластины. Для высокоомного кремния на токоподводящую поверхность осаждают пленку металла или подлегируют ее с целью улучшения электрического контакта и обеспечения равномерного протекания тока. Перемешивание электролита в процессе анодирования, удаляющее с поверхности пузырьки газообразных продуктов реакции, также улучшает однородность формируемого пористого слоя.



Химические превращения, ответственные за локальное электрохимическое растворение кремния в электролитах на основе HF, предполагают участие в них дырочно( $h^+$ ) - электронного( $e^-$ ) обмена, протекающего по следующей схеме:



где  $l$  - количество элементарных зарядов, участвующих в обмене на каждой ступени. Растворение кремния требует наличия в зоне реакции молекул HF (со стороны электролита) и дырок (в кремнии). Для создания достаточного количества электронов и дырок в кремнии его поверхность в процессе анодирования часто облучают светом. Это особенно актуально для кремния n-типа проводимости и слаболегированного (ниже  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) p-типа. Газообразный водород и растворимое соединение  $SiH_2F_6$  являются основными продуктами реакции.

При анодировании в чистых водных растворах HF пузырьки водорода прилипают к поверхности кремния, что приводит к неоднородности пористого слоя по глубине в различных местах поверхности пластины. Эффективному удалению пузырьков способствует введение в электролит смачивающих поверхностно-активных веществ. Такими свойствами обладает абсолютный этанол, который добавляют до концентрации не более 15 %. Другой подходящей добавкой является уксусная кислота, нескольких процентов которой достаточно для эффективного удаления пузырьков с поверхности анодируемой пластины кремния и регулирования pH электролита.

Свойства пористого слоя, такие, как пористость (доля пустот в слое), толщина, размер и структура пор, зависят от свойств кремния и условий анодирования. Наиболее значимыми факторами являются: тип проводимости, удельное сопротивление и кристаллографическая ориентация кремния, также как и концентрация HF в электролите, pH электролита и наличие в нем других соединений, температура, плотность анодного тока, освещенность анодируемой поверхности, перемешивание электролита и продолжительность анодной обработки. Оптимальное управление процессом формирования пористого слоя и воспроизводимость характеристик от процесса к процессу требуют тщательного контроля за этими факторами.

В одном из них каналы пор имеют более - менее упорядоченную деревообразную структуру, прорастающую от поверхности в объем. Такие поры обычно формируются в монокристаллическом кремнии с n-типом проводимости.

Другой тип структуры пористого слоя характеризуется хаотическим расположением пересекающихся пор, что типично для пористых слоев в p-типе монокристаллического кремния. Кроме того, в сильнолегированном кремнии (удельное сопротивление материала ниже  $0,05 \text{ Ом-см}$ ) обоих типов проводимости поры представляют собой каналы диаметром порядка  $10 \text{ нм}$ , идущие практически перпендикулярно поверхности. В них пористость может достигать  $60 \%$ . В слаболегированном кремнии ситуация несколько иная. Пористый слой, сформированный в p-кремнии и в n-кремнии при подсветке, состоит из сети хаотично расположенных пор диаметром  $2-4 \text{ нм}$ . Достижимая пористость в этом случае выше. Поры в n-кремнии, проанодированном в темноте, выглядят как параллельно расположенные цилиндры. Пористость таких слоев обычно ниже  $10 \%$ .

Влияние кристаллографической ориентации проявляется только в монокристаллическом кремнии с n-типом проводимости, в котором поры растут вдоль главных кристаллографических направлений. В других же случаях пористые слои, сформированные в аморфном, поликристаллическом и монокристаллическом кремнии с одним и тем же типом проводимости и одинаковой концентрацией основных носителей заряда, имеют одинаковые свойства, хотя их поведение при анодировании различно.

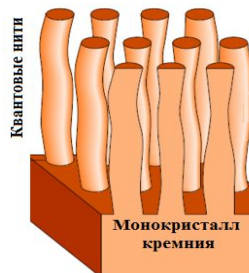
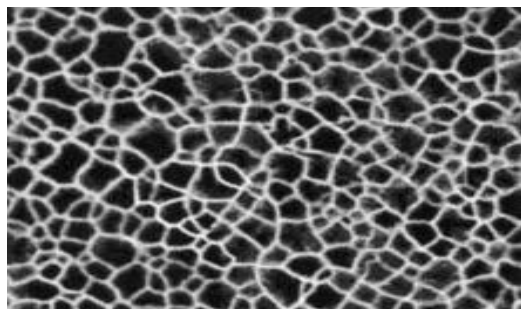
Пористость увеличивается при увеличении плотности тока от 10 до 200 мА/см. Повышение концентрации HF в электролите снижает пористость. Толщина пористого слоя - от десятков нанометров до десятков микрометров, линейно зависит от продолжительности анодной обработки. Тонкопленочные маски из  $Si_3N_4$  или других устойчивых к HF материалов используют для локального формирования областей пористого кремния в монокристаллической подложке по требуемому рисунку.

Кремний в промежутках между порами сохраняет свою исходную кристаллическую структуру. Так, поры сами по себе и их пересечения создают различные наноструктуры в виде нанокристаллических кластеров и шнуров. Они произвольно распределены по толщине пористого слоя, хотя их интегральная концентрация и распределение по размерам определяются свойствами исходного кремния и условиями анодной обработки. Выделение каких-либо наноструктур из пористого слоя невозможно. **Все они действуют в ансамбле.** Поэтому практическое применение пористого кремния ограничено оптическими и оптоэлектронными приборами, работа которых основана на статистическом поведении ансамблей квантово-размерных частиц монокристаллического кремния.

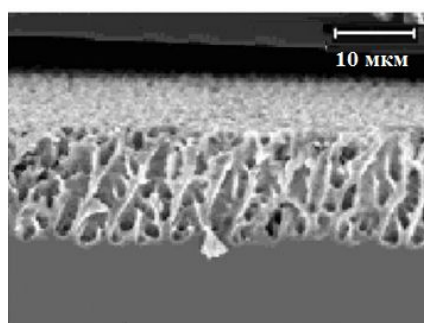
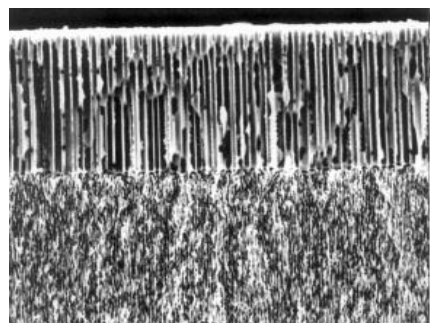
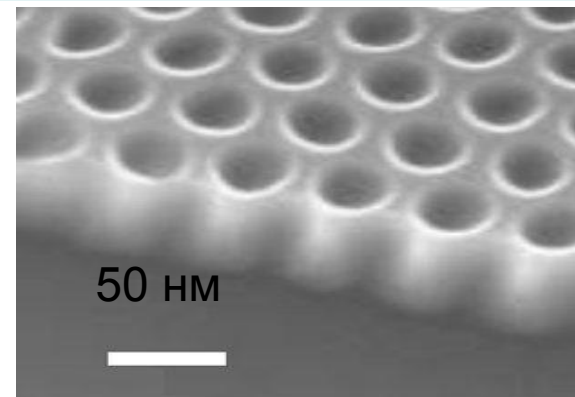
# Пористый кремний

Неупорядоченная структура

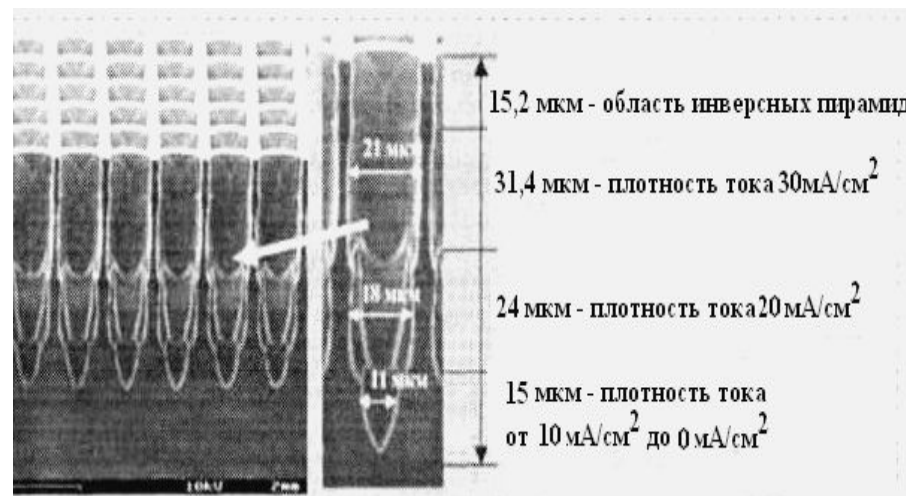
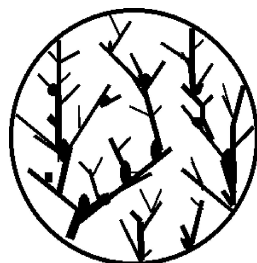
Вид сверху



Упорядоченная структура



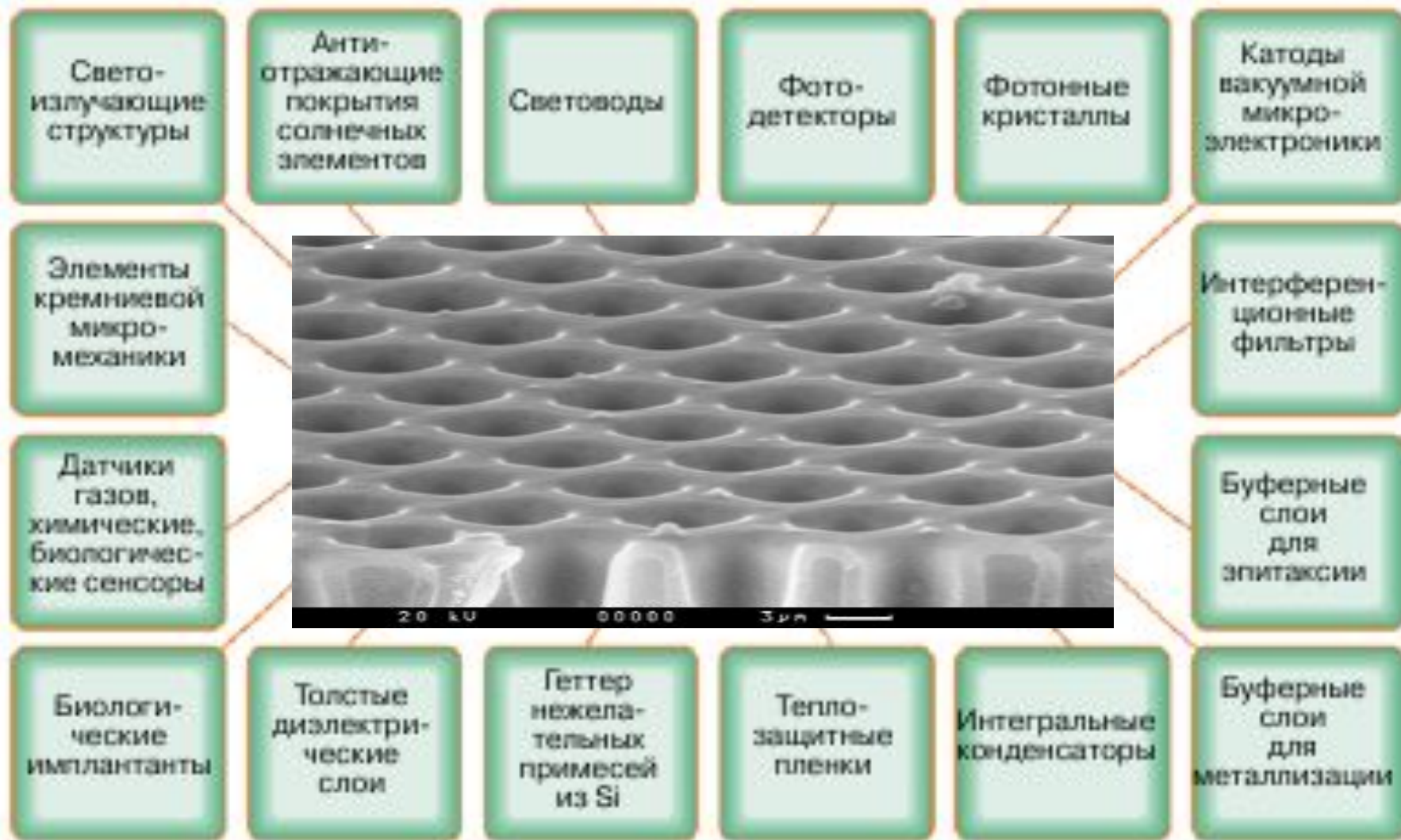
Вид сбоку



Образование заданного профиля пор



# Основные области применения пористого кремния



# Пленки пористого оксида алюминия.

Пористый анодный оксид алюминия обладает уникальной «собственной» структурой, позволяющей изготавливать столбиковые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие элементы с нанометровыми размерами, которые невозможно получить и воспроизвести известными методами микрообработки, в частности, литографии. Особенности структуры являются: равномерное распределение микроскопических пор с диаметром от субмикронного до нанометрового диапазона; расположение вертикально направленных пор с высоким аспектовым отношением (до 1000) на почти одинаковом расстоянии друг от друга; высокая воспроизводимость геометрических параметров структуры на образцах большой площади; возможность управления геометрическими размерами пор и ячеек пористого оксида путем изменения состава электролита и режимов электрохимической обработки.

Оборудование для получения анодных оксидов алюминия включает двухэлектродную ячейку с термостатированием и мешалкой, а также систему синхронного контроля за электрическими параметрами анодирования. Электрохимическая ячейка аналогична той, которая используется для анодирования кремния. Но так как используются неагрессивные электролиты, ячейка может быть изготовлена из стекла или металла, а катод из графита или любого, не растворяющегося в электролите металла или сплава, например, тантала, титана, алюминия, ниобия, стали.

Образование анодных оксидов из тонких пленок или массивного алюминия в жидких электролитах при электрохимическом анодном окислении (оксидировании) происходит в результате встречной миграции ионов  $Al^{+3}$  и  $O^{-2}$  в электрическом поле большой напряженности.

Сложный процесс пористого анодного окисления алюминия целесообразно разделить на три стадии:

1) протекание реакции передачи кислорода от анионов или молекул раствора на анодируемый металл и возникновение первичного соединения алюминия с кислородом;

2) формирование сплошной тонкой оксидной пленки барьерного типа;

3) рост утолщенной пленки пористого типа.

Реакция, протекающая на аноде (Al), зависит от потенциала электрода, температуры и pH среды, который, в свою очередь определяется используемым электролитом.

Вследствие большого разнообразия полиморфных и гидратных форм оксида алюминия анодный  $Al_2O_3$  имеет переменный состав. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что анодный  $Al_2O_3$  представляет собой рентгеноаморфное твердое вещество, состоящее из гидратированного оксида алюминия  $Al_2O_3 \cdot (H_2O)_n$ , где  $n = 0 \div 3$ , развитая внутренняя поверхность которого адсорбирует анионы и катионы использованного электролита.

В зависимости от условий синтеза, в частности, от используемого электролита, могут образовываться два типа анодных плёнок (рис.). Барьерный тип пленок может быть получен в не растворяющих оксид электролитах ( $5 < \text{pH} < 7$ ), например, в растворах борной кислоты. Пленки пористого типа образуются в слабо растворяющих электролитах, таких как серная, фосфорная и щавелевая кислоты.

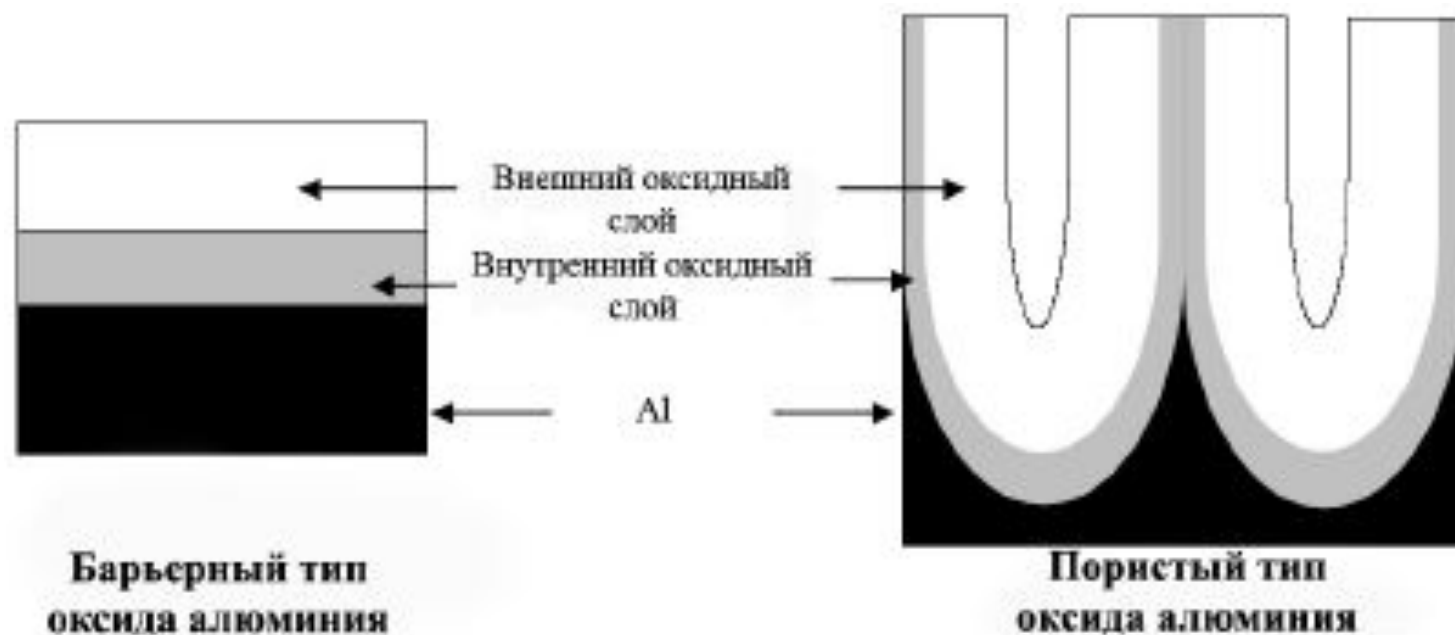


Рис. Схематическое изображение пленок оксида алюминия.

Оба типа оксидных пленок алюминия состоят из двух частей: внутреннего и внешнего слоя (рис. выше).

Внутренний слой представляет собой чистый оксид алюминия, в то время как внешний содержит примеси различных ионов.

Экспериментально доказано, что толщина оксидного слоя барьерного типа фактически полностью определяется величиной приложенного напряжения, и лишь слабо зависит от используемого электролита и температуры.

Максимальная толщина пленки оксида алюминия барьерного типа, достигнутая при напряжении 500-700 В, составляет ~1 мкм. Выше определенной напряженности электрического поля наблюдается пробой диэлектрической пленки.

В случае образования пленок пористого типа возможно получить более толстые оксидные пленки, чем покрытия барьерного типа, их толщина зависит от времени анодирования.

Наиболее важными параметрами, влияющими на толщину пористой пленки, являются температура, время электролиза, плотность тока и используемый электролит. Например, при низких температурах ( $0 < T < 5^\circ\text{C}$ , т.н. «жесткие» условия анодирования) образуются толстые и плотные пленки, в то время как при высокой температуре ( $60 < T < 75^\circ\text{C}$ , «мягкие» условия анодирования) – тонкие и неплотные оксидные покрытия, не защищающие алюминий от дальнейшего окисления. При повышении температуры плотность тока возрастает, однако это не приводит к значительному увеличению скорости роста пленки, так как скорость растворения оксида на границе раздела оксид/электролит также увеличивается. При слишком высокой температуре скорость растворения оксида становится больше, чем скорость его образования, что в итоге приводит к сглаживанию неровностей поверхности алюминия (т.н. электрохимическая полировка).

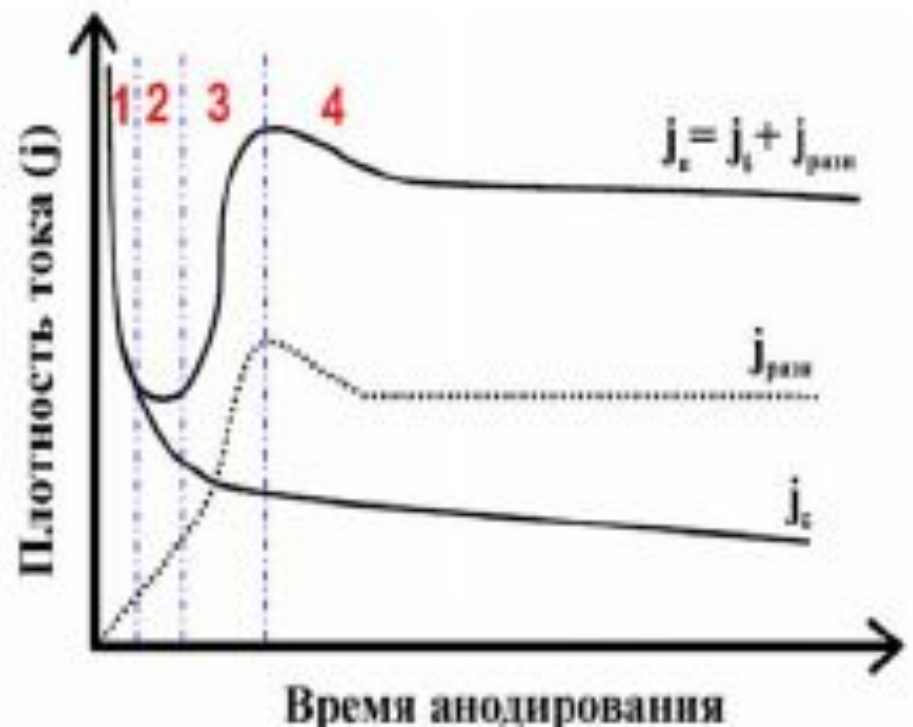


На рис. представлена зависимость плотности тока от времени при постоянном напряжении, соответствующая процессу образования барьерного и пористого типов оксида алюминия. В случае образования пленки барьерного типа плотность тока  $j_b$  экспоненциально уменьшается с течением времени:

$$j_b = j_0 \exp(\beta E),$$

где  $j_0$  и  $\beta$  - константы, зависящие от температуры и химической природы материала, а  $E=U/d$  - напряженность электрического поля.

Рис. Кинетика изменения плотности тока при постоянном потенциале на начальном этапе процесса анодирования



Лимитирующей стадией формирования пленки является транспорт ионов через оксидный слой: увеличение толщины оксидного покрытия барьерного типа приводит к уменьшению  $E$  и прекращению роста пленки.

При образовании пленки пористого типа на первом этапе плотность тока  $j_p$  быстро уменьшается (в области 1  $j_p$  и  $j_b$  ведут себя идентично), проходит через минимум (область 2), увеличивается до максимального значения (область 3), и выходит на стационарный режим в области 4. Плотность тока  $j_p$  можно представить как сумму  $j_b$  и гипотетической плотности тока  $j_{разн}$  ( $j_{разн} = j_p - j_b$ ), соответствующей току образования пор. При этом  $j_b$  определяется используемым электролитом и величиной приложенного напряжения, в то время как  $j_{разн}$  зависит от электролита, напряжения и температуры. Механизм образования пор схематически представлен на рис. Можно выделить 4 этапа формирования пористой структуры, соответствующие четырем стадиям, обозначенным на предыдущем рис.

В начале окисления поверхность алюминия покрывается пленкой непроводящего оксида алюминия ( $\Omega = 10^{10} - 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) барьерного типа (стадия 1 на рис.); при этом напряженность электрического поля оказывается неравномерна по всей поверхности образца (стадия 2 на рис.), а локализация силовых линий на точках поверхности, максимально близких к проводящей подложке алюминия, приводит к усиленному растворению формирующегося оксида в этих местах за счет увеличения напряженности электрического поля и/или локального разогрева (стадия 3 на рис.)

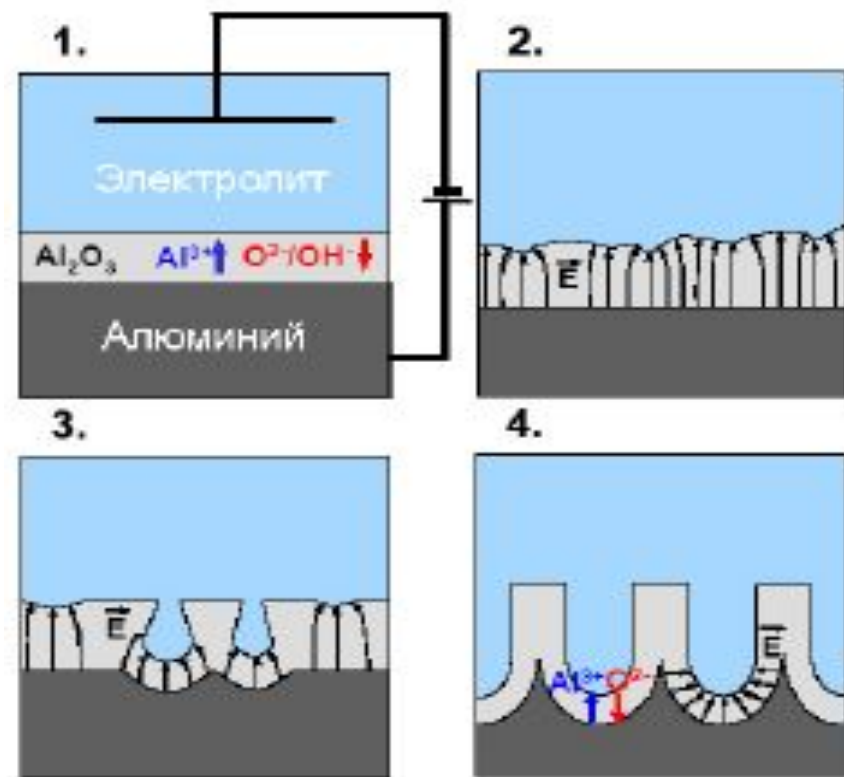


Рис. Механизм формирования пористой оксидной пленки. 1. Образование пленки оксида барьерного типа. 2. Неравномерное распределение напряженности электрического поля по пов. оксидной пленки. 3. Растворение оксида за счет локализации силовых линий и/или локального разогрева. 4. Установившийся режим роста пор.

Однако ввиду конкуренции соседних точек растворения оксида не все зародившиеся поры в дальнейшем продолжают свой рост, что приводит к некоторому уменьшению плотности тока (стадия 4 на рис.). В конечном итоге  $j_p$  приходит к равновесию, соответствующему равномерному росту пор. Часто наблюдаемое на практике медленное уменьшение плотности тока в процессе установившегося роста пор связано с ограниченной диффузией ионов электролита в каналах пористой пленки.

## Самоорганизация пористой структуры оксида алюминия

В процессе длительного анодного окисления происходит самоупорядочение пор, движущей силой которого считается механическое напряжение, вызванное силами отталкивания между соседними порами, которое будет обсуждаться детально ниже. Исследования процесса анодного окисления алюминия показали, что упорядоченная структура пор формируется лишь при определенных условиях.

Например, оксид алюминия с расстоянием между порами равным 50, 65, 100, 420 и 500 нм образуется при напряжении 19 и 25 В в серной кислоте, при 40 В - в щавелевой, при 160 и 195 В - в фосфорной (рис.)

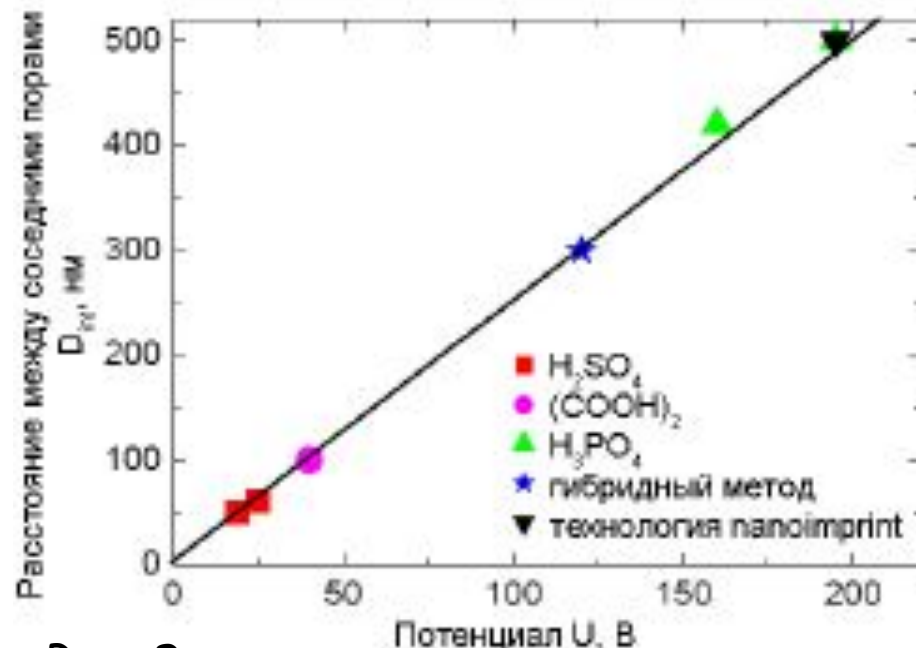


Рис. Зависимость расстояния между соседними порами от потенциала анодирования

Расстояние между соседними порами  $D_{int}$  пропорционально напряжению с коэффициентом пропорциональности  $k$ , где  $2.5 \leq k \text{ (нм/В)} \leq 2.8$ :

$$D_{int} = kU.$$

Схема получения оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор приведена на рис.

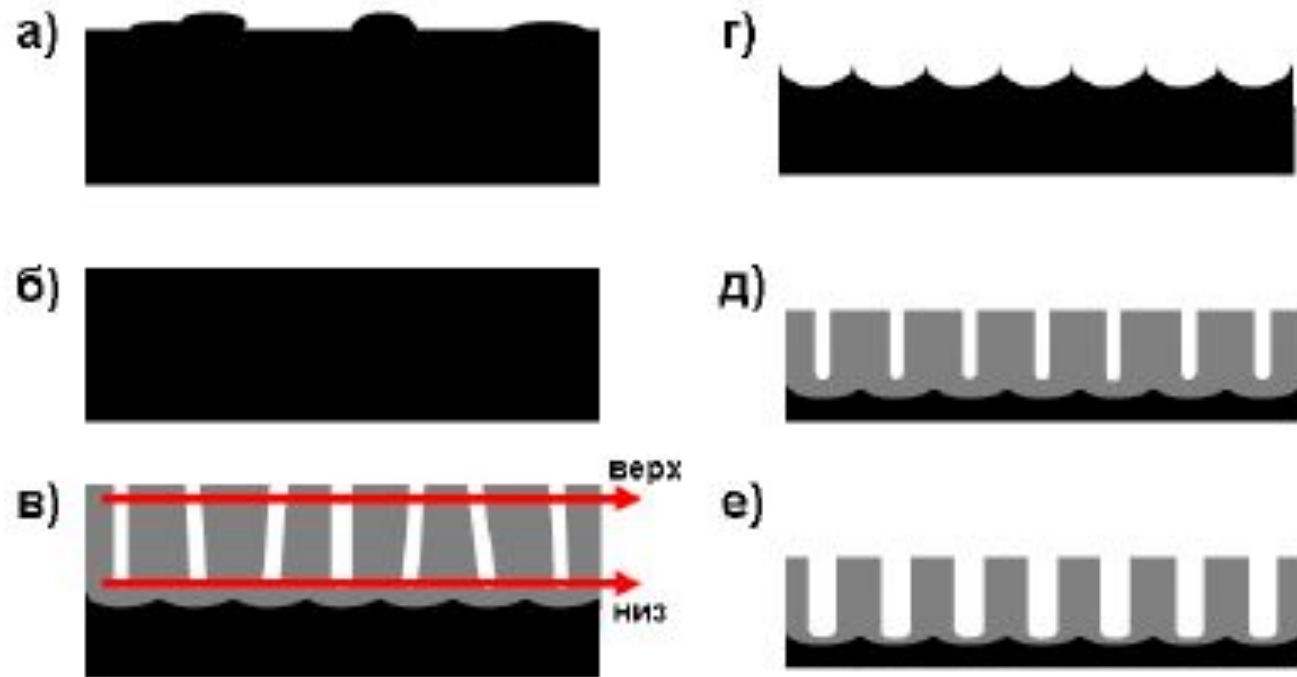


Рис. Двухстадийная методика получения оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор.

На первой стадии поверхность высокочистого Al (не менее 99,99 %) очищают с помощью ацетона, а также путем травления в смеси кислот HF/HNO<sub>3</sub>/HCl. Затем алюминиевую подложку подвергают отжигу в течение 3 часов при 500 °C для роста зерен металлического алюминия (рис. а)). Размер зерен Al после рекристаллизационного отжига может составлять более 5 мкм. Увеличение размера зерен в исходной пластинке алюминия приводит к увеличению размеров областей упорядочения (доменов) в пористой пленке. Для уменьшения шероховатости поверхности алюминия обычно проводят механическую или электрохимическую полировку в смеси, содержащей 1/4 HClO<sub>4</sub> + 3/4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Полировка, как и большой размер зерен, способствует получению упорядоченной пористой структуры оксида алюминия с большим размером доменов. После предварительной подготовки поверхности проводится первое анодное окисление алюминия.

После первого анодного окисления пленку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  растворяют в смеси  $\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ , не затрагивая слоя  $\text{Al}$ , чтобы получить реплику нижней части оксидной пленки, имеющей упорядоченную структуру. В результате последующего (второго) анодного окисления при тех же условиях, что и при первом окислении, удастся получить пленку оксида алюминия с высокой степенью упорядочения пор. При необходимости поры можно равномерно расширить химическим травлением, например, в 0.5 - 1М фосфорной кислоте.

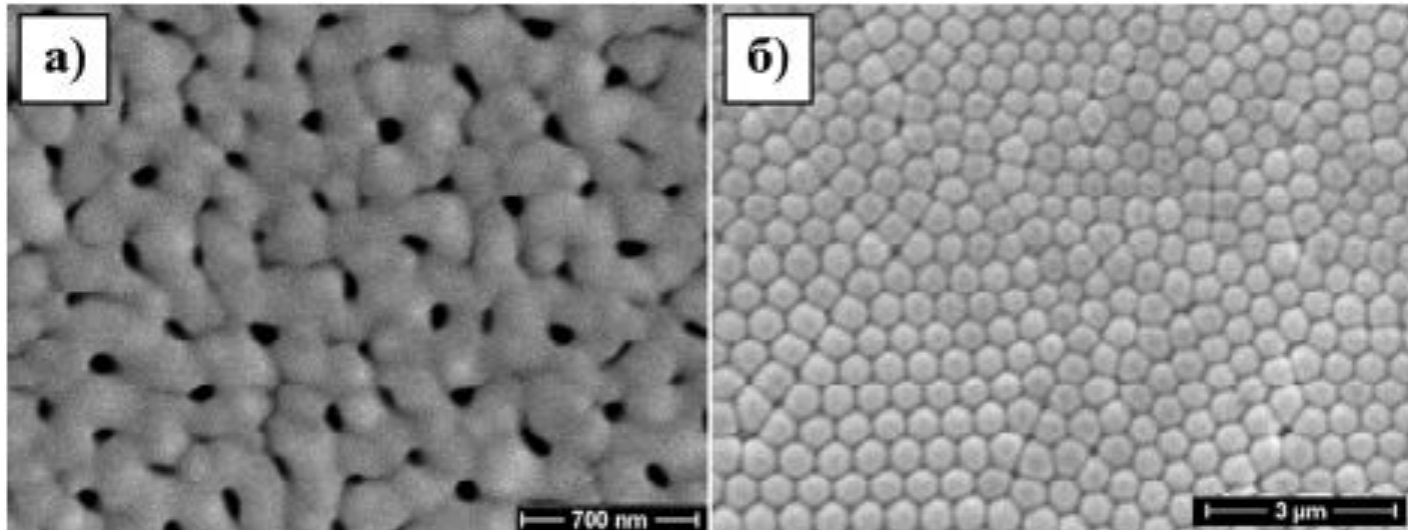


Рис. Данные сканирующей электронной микроскопии пористой пленки после первого анодного окисления при 195 В в 0,1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : а) поверхность оксидной пленки; б) нижняя часть мембраны (микрофотография получена после селективного растворения алюминия)

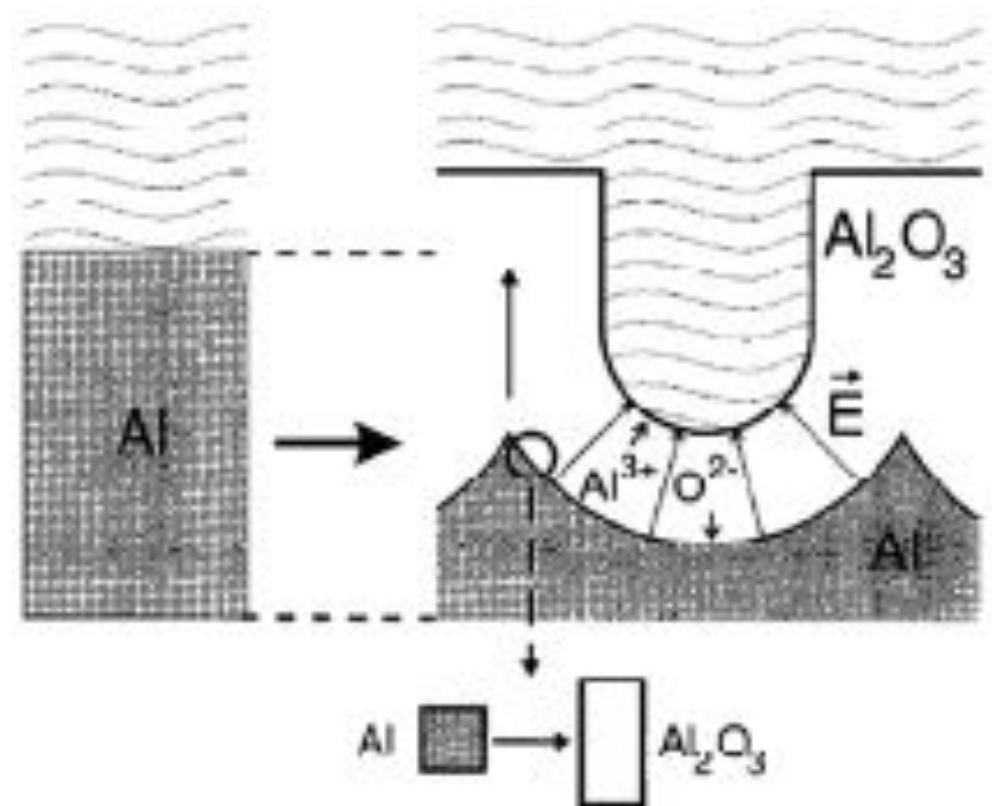


На начальной стадии процесса образующиеся поры малоупорядочены (рис. а)). Однако в результате сил отталкивания между соседними порами в ходе длительного первого окисления происходит самоупорядочение пористой структуры. В результате этого на границе раздела оксид/металл образуется периодическая структура с плотнейшей гексагональной упаковкой пор в  $Al_2O_3$  (рис. б)).

## Модель механических напряжений

В настоящее время основной теорией, объясняющей образование гексагонально упорядоченной структуры пор при длительном анодировании алюминия, является модель механических напряжений (рис.).

Рис. Объемное расширение алюминия при анодном окислении. Пунктиром обозначена толщина Al до окисления



Основными положениями, рассматриваемыми в данной теории, являются следующие:

1. Окисление происходит на границе раздела металл/оксид главным образом за счет миграции кислородсодержащих ионов ( $O_2^-$  или  $OH^-$ ) из электролита.
2. Растворение (уменьшение толщины) оксидного слоя происходит в основном ввиду гидратации формирующегося оксида алюминия.
3. В случае роста оксидной пленки барьерного типа (без образования пор) все ионы  $Al^{3+}$  достигают границы раздела оксид/электролит и вносят вклад в рост оксида. Напротив, при образовании пористого оксида алюминия часть ионов  $Al^{3+}$ , диффундирующих через оксидный слой, переходит в раствор, не внося вклад в рост оксидной пленки.

4. В результате равновесия между растворением оксида на границе раздела оксид/электролит и образованием оксида на границе металл/оксид происходит рост пор перпендикулярно поверхности алюминия.

5. Окисление металлического алюминия до оксида приводит к увеличению объема элементарной ячейки (в расчете на один атом Al) приблизительно в два раза.

6. Объемное расширение при образовании оксида на границе раздела оксид/металл приводит к возникновению сжимающих напряжений в плоскости пленки, которые и являются движущей силой упорядочения пор. Расширение в вертикальном направлении способствует росту стенок пор вверх.

Согласно исследованиям, степень объемного расширения материала зависит от напряжения анодирования и влияет на взаимное расположение пор, то есть определяет образование самоупорядоченной или хаотичной структуры. В случае максимальных значений объемного расширения поры не образуются (почти весь алюминий при окислении вносит вклад в рост оксидной пленки). Напротив, при малых механических напряжениях (что эквивалентно тому, что большая часть ионов алюминия перешла в раствор электролита) сила, способствующая упорядочению, оказывается слишком мала, вследствие чего образуется разупорядоченная пористая структура. Экспериментальные данные показывают, что оптимальными условиями формирования самоупорядоченной пористой структуры оксида алюминия является степень объемного расширения материала равная 1,2. Даже незначительное отклонение от этого эмпирически найденного значения приводит к резкому уменьшению размеров областей с упорядоченным расположением пор.

## Правило 10% пористости

Структура пористого оксида алюминия была детально изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рис. приведены микрофотографии высокоупорядоченной пористой структуры оксида алюминия, полученного окислением алюминия в  $H_2SO_4$ ,  $(COOH)_2$  и  $H_3PO_4$ , соответственно.

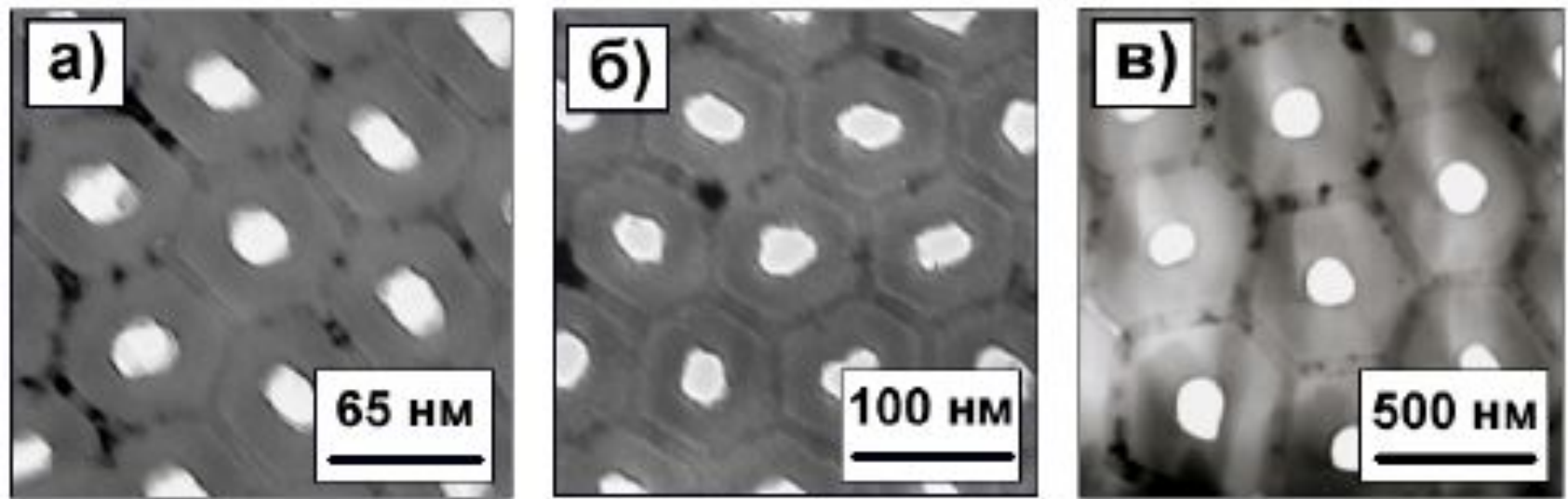


Рис. Просвечивающая электронная микроскопия пленок пористого оксида алюминия с самоупорядоченной структурой, полученных при а) 25 В в 0,3М  $H_2SO_4$ , б) 40 В в 0,3М  $(COOH)_2$ , в) 195 В в 0,1М  $H_3PO_4$

На всех фотографиях отчетливо видно, что стенки между порами состоят из темного внутреннего слоя и более светлого внешнего. Данный контраст объясняют различием в химическом составе слоев: внешний слой оксида загрязнен посторонними ионами, в то время как внутренний слой представляет собой плотный слой чистого оксида алюминия. Математическая обработка полученных изображений свидетельствует, что отношение радиуса пор  $r$  к расстоянию между центрами соседних пор  $D_{int}$  является постоянной величиной (см. табл.).

Таблица. Структурные параметры пленок оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор.

Электролит	Напряжение анодирования, В	Расстояние между порами $D_{int}$ , нм	Толщина внутреннего оксидного слоя $D_{внутр}$ , нм	Диаметр пор $D_p$ , нм	Пористость $P$ , %
0,3 $H_2SO_4$	25	66	7.2	24	12
0,3 $(COOH)_2$	40	105	9.1	31	8
0,1 $H_3PO_4$	195	500	54	158.4	9

Пористость ( $P$ ) пленок оксида алюминия с гексагональным расположением пор можно рассчитать исходя из геометрических соображений по формуле:

$$P = \frac{V_{\text{пор}}}{V} = \frac{S_{\text{пор}} \cdot H}{S \cdot H} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{r}{D_{\text{int}}} \right)^2.$$

Нетрудно заметить, что из экспериментально наблюдаемого постоянства отношения  $(r/D_{\text{int}})$  в пленках оксида алюминия с упорядоченной структурой следует постоянство пористости. Для часто используемых пар напряжение-электролит эта величина составляет около 10% (см. табл.). Следует отметить, что несколько большая пористость пленок, полученных в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $P > 10\%$ ), связана с химическим травлением пор в кислоте в процессе синтеза. Для сравнения: пористость в условиях образования неупорядоченной структуры оказывается значительно большей или много меньшей, чем 10%.



Как уже отмечалось,  $D_{int}$  линейно зависит от используемого напряжения. Тогда с учетом выражения выше, выражение может быть переписано в следующем виде:

$$D_{int} = kU.$$

$$U = \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3P}} * \frac{r}{k}},$$

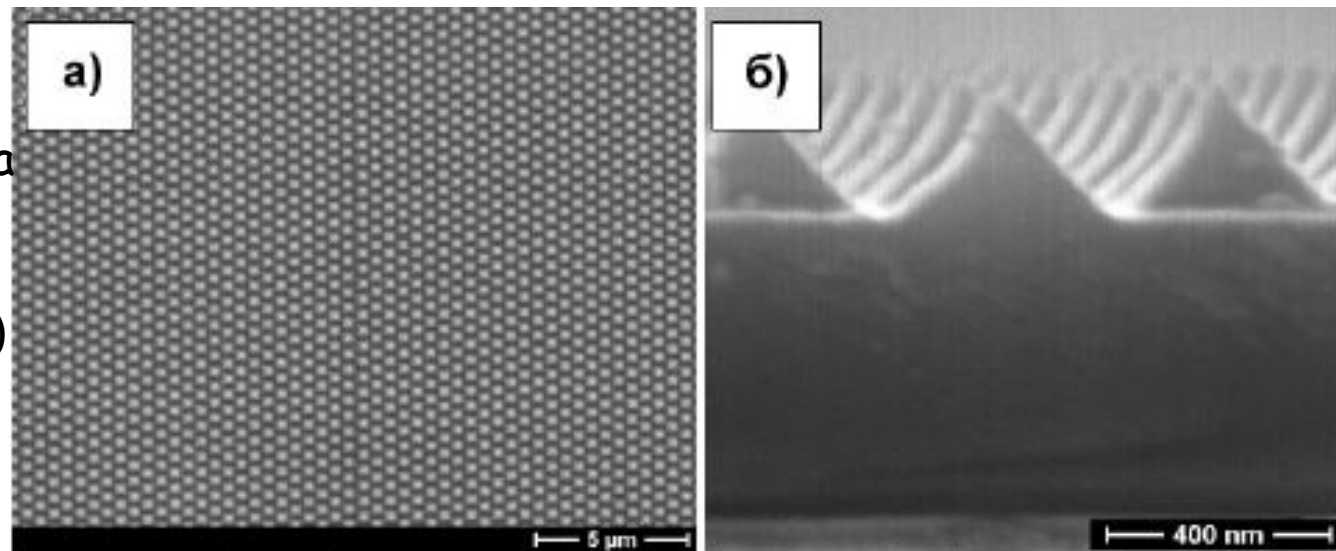
где в оптимальных условиях образования самоупорядоченной пористой структуры можно считать  $P = 10\%$ . Таким образом, при заданном радиусе пор, зависящем от pH используемого электролита, процессу самоупорядоченного роста пор соответствует определенное напряжение анодирования.

Следует отметить, что часто используемые электролиты для окисления алюминия ( $H_2SO_4$ ,  $(COOH)_2$  и  $H_3PO_4$ ) обеспечивают различные значения pH, а, следовательно, и режимы окисления для получения высокоупорядоченной пористой структуры оксида алюминия должны быть различными. Варьируя концентрацию электролита и, соответственно, pH раствора, можно влиять на параметры пористости пленок  $Al_2O_3$ . Например, увеличение концентрации электролита в 10 раз приводит к 20%-ому уменьшению расстояния между порами ( $D_{int}$ ).

# Применение технологии «nanoimprint» для получения бездефектных пористых структур $Al_2O_3$

Идея создания бездефектных пористых структур  $Al_2O_3$ , впервые высказанная в 1997 году, заключается в предварительном нанесении на ровную поверхность алюминия небольших углублений, в которых и происходит образование пор при дальнейшем его окислении. Для получения таких углублений применяется специальный штамп с периодическими выступами (рис.), изготовленный с помощью рентгеновской или электронной литографии, которые позволяют получить высокое разрешение (до 25 нм).

Рис. Микрофотографии штампа, содержащего пирамиды  $Si_3N_4$  (высота 260 нм, расстояние между соседними пирамидами 500 нм): а) вид сверху, б) поперечное сечение



Несмотря на то, что литографические технологии характеризуются низкой производительностью и высокой стоимостью, возможность многократного использования штампа делает данный метод в целом достаточно технологичным и экономичным. Следует помнить, что расстояние между соседними порами зависит от напряжения ( $D_{int} = kU$ , где  $2,5 \leq k \text{ (нм/В)} \leq 2,8$ ). Таким образом, анодное окисление алюминия с отпечатанными углублениями на поверхности следует проводить при напряжении  $U = D_{int}/k$ .

Микрофотографии пленки пористого  $Al_2O_3$ , полученной с применением описанной методики, приведены на рис. На сегодняшний день технология «nanoimprint» позволяет получать упорядоченные пористые структуры с различной упаковкой (гексагональной, тетрагональной, а также более сложной) и различным поперечным сечением пор (круглым, квадратным, ромбическим и т.д.)

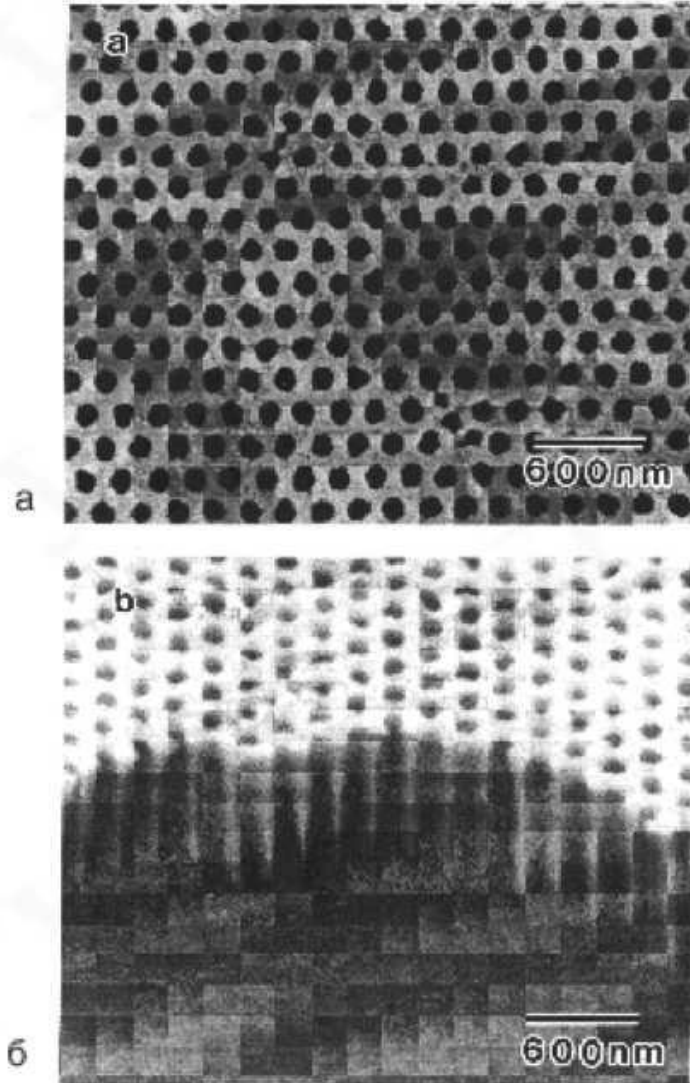
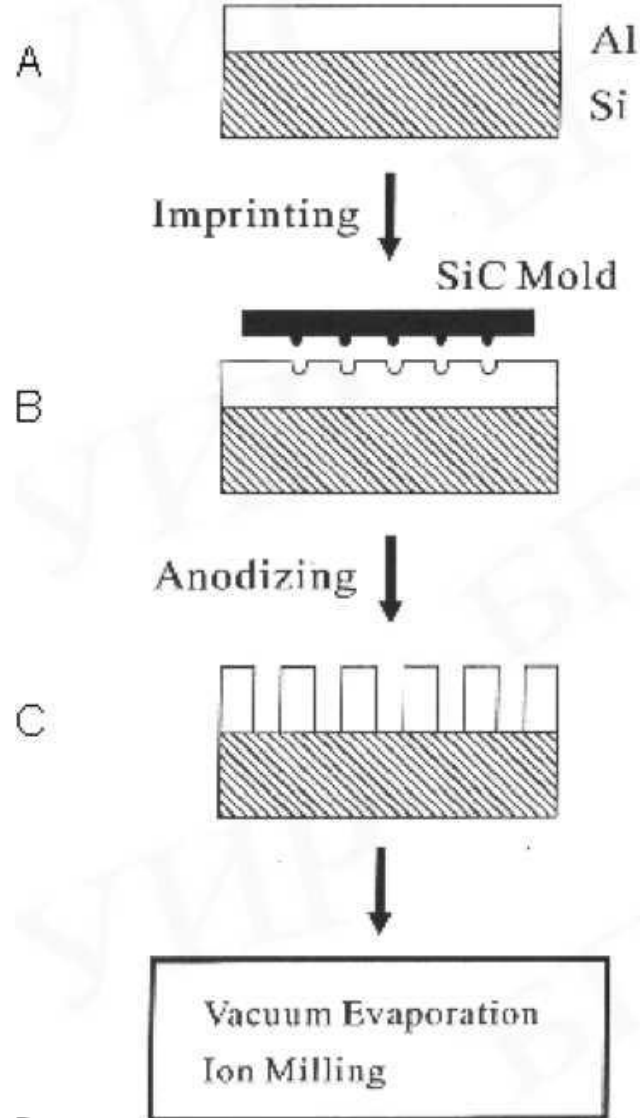


Рис. Формирование пористого оксида алюминия с регулярными порами, зарождающимся в местах контакта пленки *Al* с *SiC*-штампом (A, B, C) и РЭМ-фотографии пористого оксида алюминия, сформированного этим методом: а - вид сверху; б - поперечное сечение (скол).

Как уже говорилось, пористый оксид алюминия с регулярной структурой используют для формирования металлических и полупроводниковых наноточек и нанонитей. Возникающая в результате реализации эффекта самоорганизации и последующей электрохимической обработки сеть ячеек правильной гексагональной формы с управляемо варьируемым размером может быть использована в качестве масок для массивов мезоскопических структур. В качестве примера на рис. приведены фотографии наноточек, изготовленных из пленки *Ag*, осажденной на *Si* через пористый оксид алюминия, предварительно подвергнутый электрохимической полировке. Такой оксид использовался как естественная маска, а сам процесс в литературе называют естественной литографией. Геометрические параметры маски (толщина, диаметр пор и расстояние между ними) и режим осаждения пленки серебра подбирали так, чтобы при селективном травлении оксида серебро оставалось только в порах матрицы (по аналогии с обратной «взрывной» литографией).

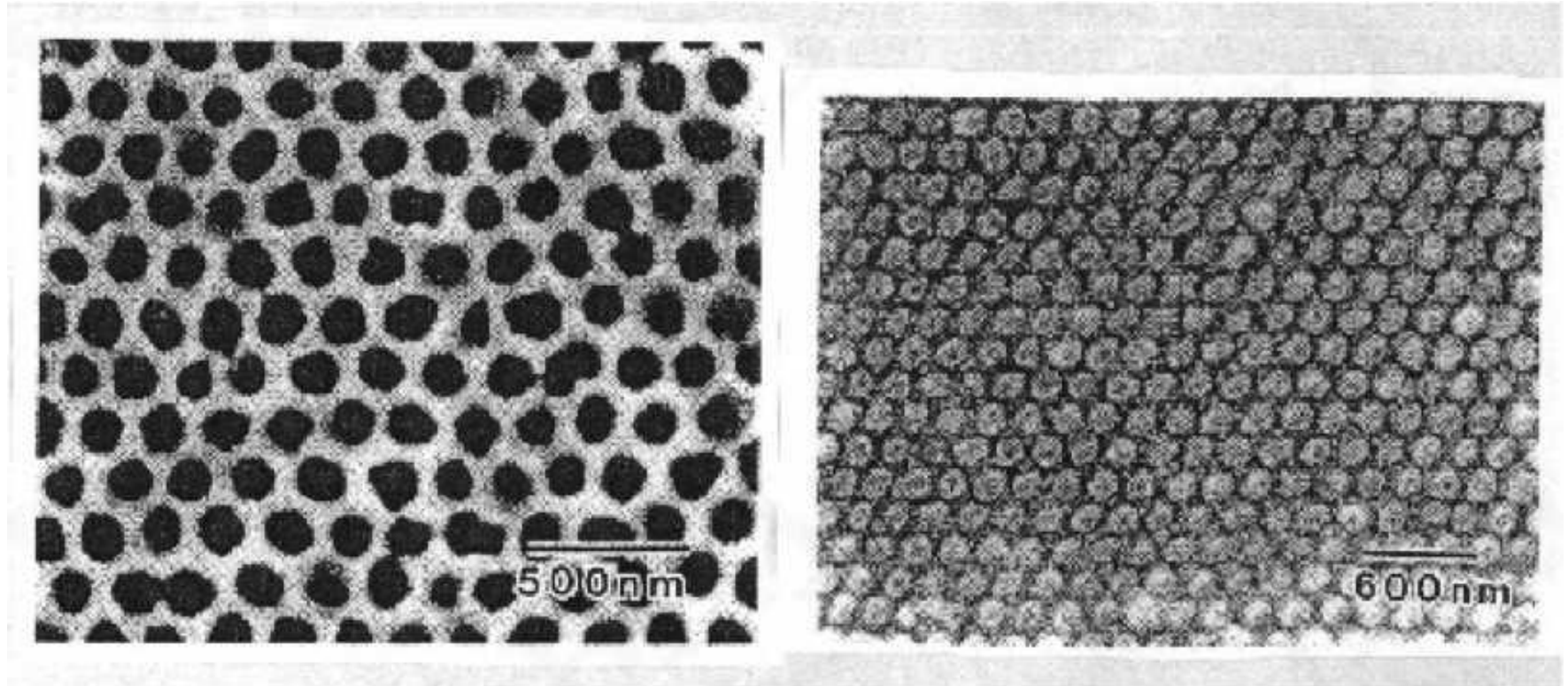
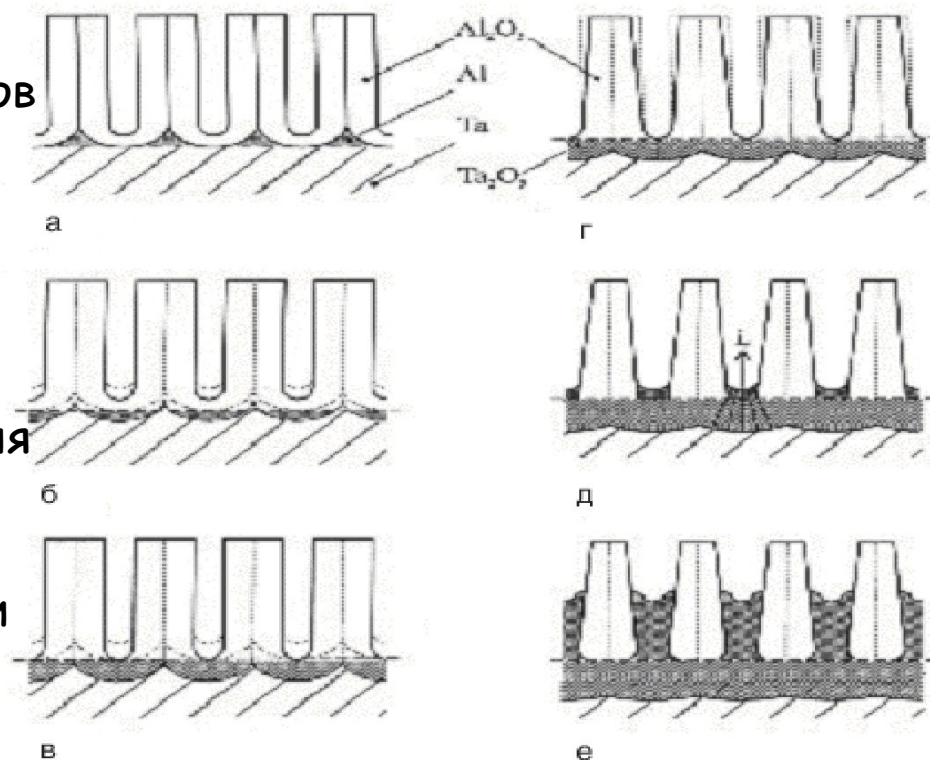


Рис. РЭМ-фотографии сетки из пористого оксида алюминия (а) и Ag-точек на поверхности кремниевой подложки, сформированных осаждением пленки серебра через маску из пористого оксида алюминия (б).



На рис. приведена еще одна схема использования пористого оксида в качестве «естественной» маски при формировании столбиков, а на рис. ниже - фотографии столбиков, выращенных локально в отверстиях фоторезистивной маски диаметром 4 мкм. В зависимости от условий анодирования столбики могут иметь различную форму: цилиндрическую, с углублением в центре, конусообразную. Конусообразные столбики, плакированные металлом, например, титаном, вольфрамом или молибденом, могут быть использованы при изготовлении холодных катодов.

Рис. Схема формирования столбиков  $Ta_2O_5$  в матрице пористого оксида алюминия методом селективного двухступенчатого анодирования: а - пористое анодирование пленки алюминия; б, в - электрохимическое травление барьерного оксида алюминия на дне пор; г, д - электрохимическая полировка оксида  $Al_2O_3$ , е - высоковольтное анодирование пленки тантала через пористую матрицу в буферных электролитах.



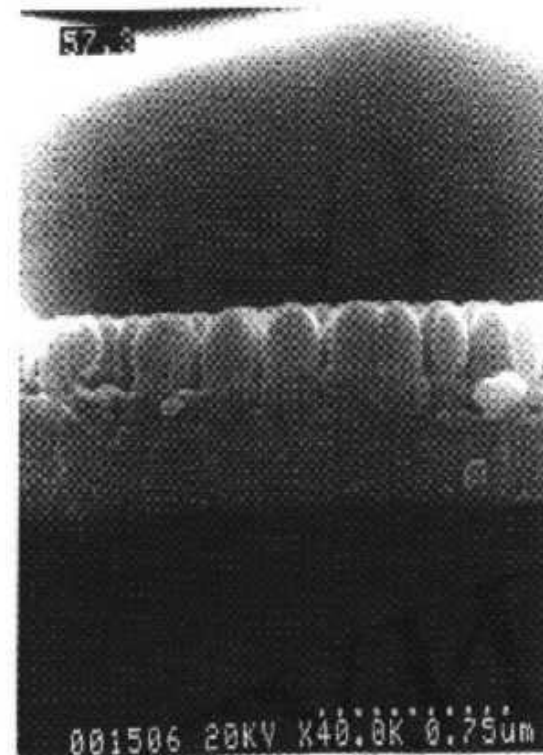
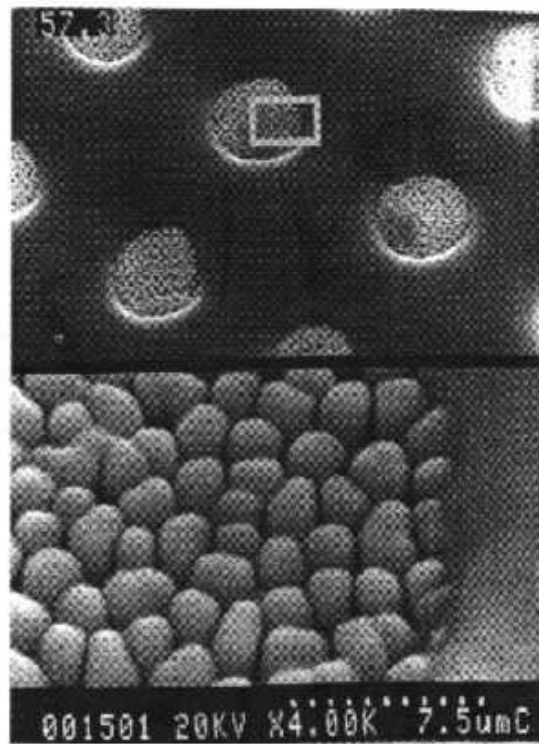
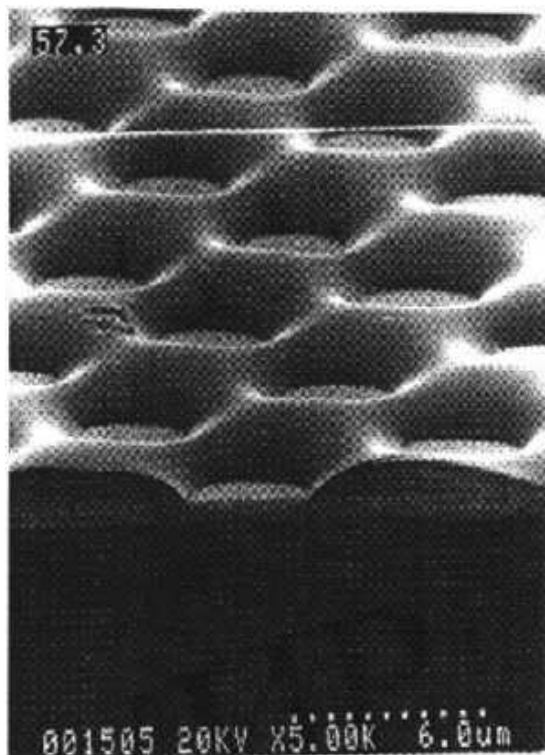


Рис. РЭМ-фотографии столбиковых микроструктур, локально сформированных в отверстиях фоторезистивной маски через пористый оксид алюминия.



Другой вариант предполагает избирательное электрохимическое осаждение металла, в частности никеля, в поры пористого оксида или пористой матрицы, изготовленной на его основе из специальных органических материалов.

Селективное осаждение никеля проводят с использованием Pt-микроэлектрода в при комнатной температуре. Максимальная высота Ni-столбиков составляет 10 мкм, диаметр - 70 нм. Каждая отдельная пора в пористой матрице  $Al_2O_3$  выступает в качестве индивидуальной нанометровой электрохимической ячейки, а протекающий ток ограничивается областью, непосредственно примыкающей к поверхности Pt-электрода. Такой пространственно ограниченный ток может быть ответственным за процесс селективного осаждения никеля с пространственным разрешением, идентичным размеру острия микроэлектрода.

В результате многочисленных операций получают конусообразные острия. При диаметре апертуры 160 нм диаметр острий автоэмиссионных катодов может составлять 5-35 нм.

Многочисленные исследования, которые ведутся в этом направлении, должны привести к созданию матриц эмиссионных катодов для широкоформатных индикаторов.

На рис. показан процесс формирования металлической решетки (сетки) с наноотверстиями (А-Ф), и РЭМ-фотографии Pt-сетки, изготовленной по этому маршруту [9]: сначала формируют пористый оксид алюминия с регулярной пористой структурой в течение 160 часов при 0 °С в 0,3-мольной щавелевой кислоте при постоянном напряжении 40 В (А). Длительный период анодирования при постоянном напряжении обеспечивает формирование почти идеальной упорядоченной структуры оксида, который в дальнейшем используется как маска.

Далее методом вакуумного осаждения создают тонкий слой металла (В), который служит катализатором или электродом при последующем заполнении пор полиметилметакрилатом (ПММА), содержащим 5 вес.% бензол-пероксида (С). Последний служит инициатором полимеризации ПММА в вакууме под действием ультрафиолетового излучения.

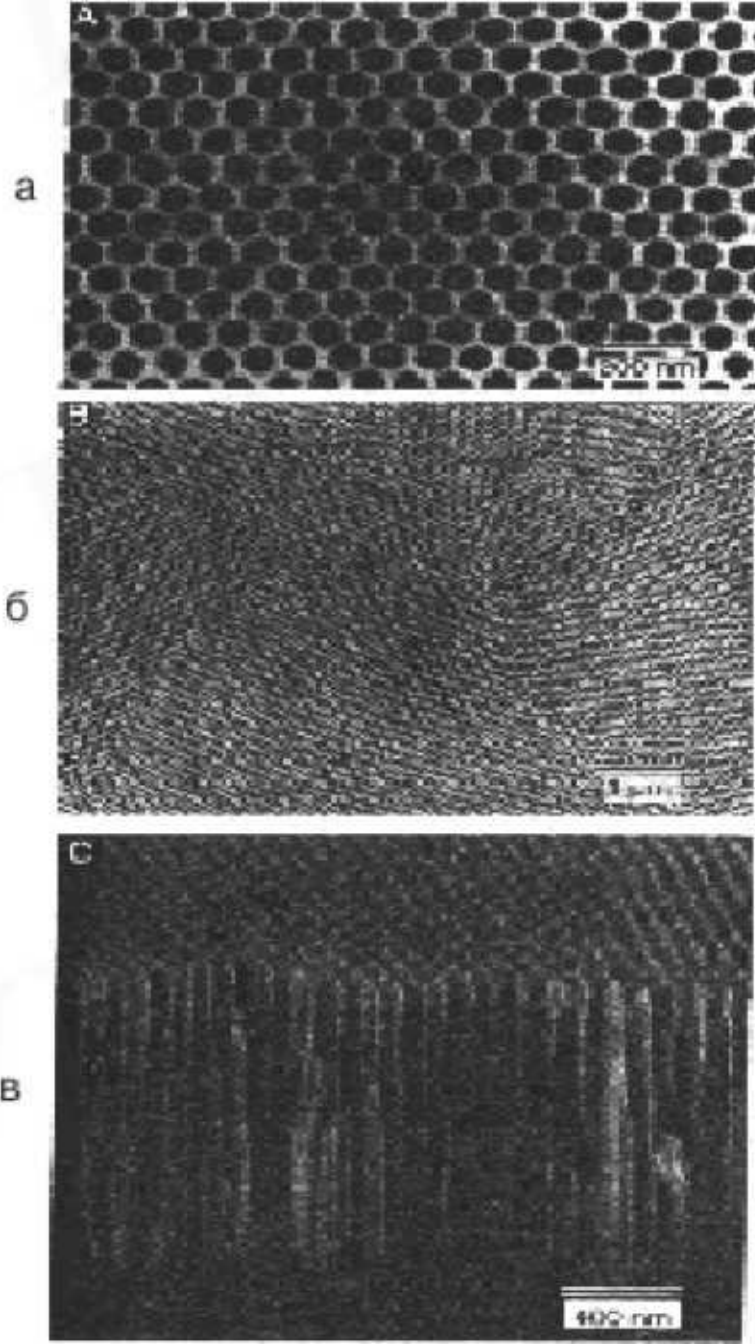
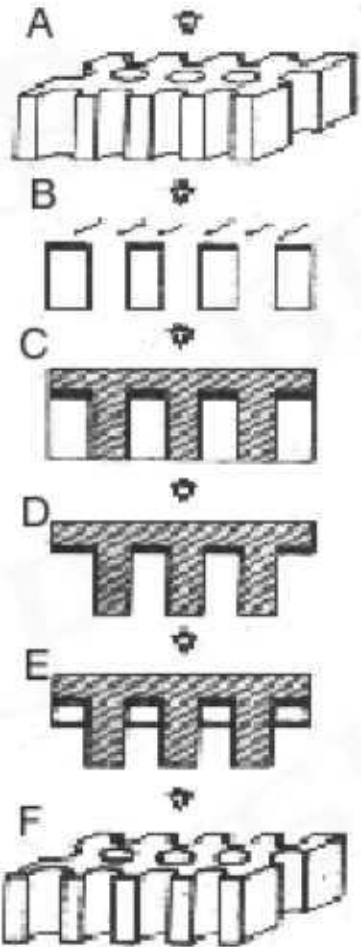


Рис. Процесс формирования металлической сетки с наноотверстиями (А-Ф) и РЭМ-фотографии платиновой сетки с наноотверстиями: а - вид сверху (большое увеличение); б - вид сверху (малое увеличение); в - поперечное сечение

Затем удаляют оксид алюминия в 10%-ном водном растворе  $\text{NaOH}$  (D) и проводят катодное осаждение платины в отверстия негативной маски из ПММА (E). После получения слоя платины нужной толщины ПММА-матрицу удаляют в ацетоне (F). Точно так же изготавливают решетки с нанотверстиями из золота, используя метод электрохимического осаждения на затравочный подслой.

Далее удаляют оксид алюминия в 10%-ном водном растворе  $\text{NaOH}$  (D) и проводят катодное осаждение платины в отверстия негативной маски из ПММА (E). После получения слоя платины нужной толщины ПММА-матрицу удаляют в ацетоне (F). Точно так же изготавливают решетки с нанотверстиями из золота, используя метод электрохимического осаждения на затравочный подслой.

Рассмотренные структуры представляют интерес при разработке функциональных слоев для устройств оптоэлектроники, сенсорики, наноэлектроники, при изготовлении фильтров, мембран, фото- и эмиссионных приборов.

## **Контрольные вопросы.**

- 1. Что Вы знаете о пленках пористых материалов?**
- 2. Расскажите о методе получения пленок пористого кремния.**
- 3. Какие основные свойства пористого кремния Вы знаете?**
- 4. Основные области применения пористого кремния.**
- 5. Расскажите об особенностях получения пленок пористого оксида алюминия.**
- 6. Расскажите о самоорганизация пористой структуры оксида алюминия.**
- 7. Правило 10% пористости при формировании пленок оксида алюминия.**
- 8. Что Вы знаете о применении технологии «nanoimprint» для получения бездефектных пористых структур оксида алюминия?**
- 9. Какие области применения пленок пористого оксида алюминия Вы знаете?**

