

КОМП'ЮТЕРНІ ЗАСОБИ, МЕРЕЖІ ТА СИСТЕМИ

*T. Lebyedyeva, P. Shpylovyu,
Yu. Frolov*

MANUFACTURING AND INVESTIGATION OF THIN- FILM ALUMINIUM-ALUMINA NANOSTRUCTURES

*The development of thin-film
aluminium-alumina nanostructures
and their investigation by electron
microscopy and reflective spectra
are described.*

*Key words: nanostructures, porous
alumina, reflective spectrum.*

*Описано создание тонкопленоч-
ных наноструктур алюминий –
оксид алюминия и их исследование
с помощью электронной микро-
скопии и спектров отражения.*

*Ключевые слова: наноструктуры,
пористый окисел алюминия,
спектр отражения.*

*Описано створення тонкоплів-
кових наноструктур алюмінію –
оксид алюмінію і їх дослідження
за допомогою електронної мікро-
скопії і спектрів відбиття.*

*Ключові слова: наноструктури,
поруватий оксид алюмінію,
спектр відбиття.*

© Т.С. Лебедева, П.Б. Шпильовий,
Ю.В. Фролов, 2018

УДК 535.016

Т.С. ЛЕБЕДЕВА, П.Б. ШПИЛЬОВИЙ,
Ю.В. ФРОЛОВ

ВИГОТОВЛЕННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ НАНОСТРУКТУР АЛЮМІНІЙ – АНОДНИЙ ОКСИД АЛЮМІНІЮ

Вступ. Наноструктурований поруватий анодний оксид алюмінію (ПАОА) набув популярності як матеріал, на якому швидко, відносно просто і без великих витрат, можна сформувати просторові 2D та 3D матриці із регульованими параметрами. Надалі вони можуть бути використані для створення на їх основі пристроїв, що потребують функціонування великої кількості однакових нанорозмірних елементів – матриць наноострівців, нанодротів, площин випромінювання та ін. Оскільки оксид алюмінію є проникним для оптичного випромінювання, одним із напрямком використання матриць ПАОА стало створення різного роду оптичних пристроїв. Великим «плюсом» матриць з ПАОА є простота їхньої сумісності з мікроелектронними технологіями – процесами осадження шарів матеріалів, літографії, хімічного, чи плазмохімічного травлення. Іншим напрямком використання ПАОА є створення на їх основі оптичних хвилеводних сенсорів: в них плівка поруватого оксиду алюмінію є хвилеводом і, одночасно, розвиненою поверхнею, на якій відбувається взаємодія з оточуючим середовищем [1, 2].

Для обох напрямків досліджень важливо отримувати наноструктурований ПАОА із заданими параметрами: товщиною, поруватістю, стехіометрією, показником заломлення, поверхневим опором, прозорістю.

Частина цих параметрів – товщина, поруватість, може бути задана при створенні ПАОА вибором напруги, часу анодування, складу

електроліту та його температури. Інші параметри – поверхневий опір, стехіометрія або показник заломлення, контролювати важче, вони залежать від великої кількості вторинних факторів – чистоти електроліту, складу, структури і товщини плівки металу, яка піддається анодуванню, вибору моменту закінчення анодування і, для різних груп дослідників, вони досить суттєво різняться.

Для дослідження товщини прозорих плівок, якими є плівки ПАОА, застосовують такі методи, як еліпсометрія, інтерферометрія, профілометрія, електронна і атомно-силова мікроскопія та ін. [3], найчастіше застосовуються перші два. Однак проводити вимірювання товщини тонких прозорих плівок цими традиційними методами важко внаслідок певних обмежень. Наприклад, принцип роботи спектральних еліпсометрів заснований на тому, що світло повинне відбиватися на границі розділу плівка-підкладка і змінює поляризацію при проходженні плівки. Отже, в разі скляної підкладки, товщина якої менше 8–10 мм, дуже важко виключити потрапляння в аналізатор світла, відбитого від нижньої площини підкладки. Тому в еліпсометрії необхідно використовувати зразки плівок, нанесених на поліровану підкладку (наприклад, монокристалічний кремній). При вимірюванні товщини прозорих плівок за допомогою інтерференційних мікроскопів також може виникнути ряд проблем. Зокрема, ускладнення виникають при аналізі інтерференційних смуг і визначенні порядку інтерференції з різних боків сходинки, що призводить до отримання неправильних значень товщини плівки. Для точного вимірювання товщини в цьому випадку потрібні додаткові технологічні рішення, наприклад нанесення тонкої металевої плівки. Одним з оптимальних способів визначення товщини тонких прозорих плівок є аналіз розподілу екстремумів у спектрах оптичного пропускання або відбиття, викликаних інтерференцією електромагнітних хвиль в плоскопаралельному шарі (плівці) у разі використання монохроматичного або білого джерела випромінювання. На сьогодні є кілька методик, побудованих на даному явищі. Розроблено також методи, які крім товщини дозволяють знайти оптичні властивості плівок: показник заломлення, коефіцієнт поглинання, коефіцієнт екстинкції. Ці методи слід застосовувати тільки до спектрів, що демонструють інтерференційні смуги, за умови повністю прозорої підкладки і слабого поглинання електромагнітного випромінювання тонкою плівкою. Якщо слабо поглинаюча плівка розташована на підкладці з певним поглинанням, то у такої структури може бути визначений спектр відбиття, але точне вимірювання доступне, тільки якщо наявний еталон з відомим коефіцієнтом відбиття. Тому у реального експериментального спектра відбиття достовірно можна виміряти тільки довжини хвиль, що відповідають екстремумам. Похибка їх вимірювання залежить від точності, яку забезпечує спектрофотометр. Ці значення довжин хвиль можуть бути використані для визначення показника заломлення і товщини плівки. При відомому показнику заломлення n в діапазоні довжин хвиль, в якому розташовані обидва екстремуми, при нормальному падінні світла товщину плівки легко визначити з рівняння

$$h = \lambda_i \cdot \lambda_{i+1} / (2n \cdot (\lambda_{i+1} - \lambda_i)),$$

де h – товщина плівки, λ_i та λ_{i+1} – довжини хвиль сусідніх максимумів.

Предметом наших досліджень є прозорі тонкі плівки (пористий анодний оксид алюмінію) на прозорій (скляній) підкладці і зручний та швидкий метод спектрометричного контролю добре підходить до оперативного дослідження зразків.

Метою цієї роботи є впровадження оптичних методів контролю параметрів стосовно розробленої раніше авторами універсальної технології поруватих наноструктур на основі оксиду алюмінію.

Експеримент. Як підкладку використовували пластини оптичного полірованого скла з $n_D = 1,609$, розміром 20×25 мм, завтовшки 1 мм. Підкладки попередньо очищали в розчині хромової кислоти протягом 6 годин. Після промивання деіонізованою водою вони оброблялися у високочастотній кисневій плазмі. Безпосередньо перед осадженням остаточне очищення підкладок проводилось в вакуумній камері шляхом бомбардування їх поверхонь іонами аргону з енергією 400 еВ протягом 10 хвилин. Адгезійний шар ніобію товщиною 2–4 нм і алюмінієві плівки осаджувались у вакуумній камері, обладнаній турбомолекулярним насосом і системою магнетронного розпилення на постійному струмі. Оптимізація режиму осадження алюмінієвих плівок була проведена нами раніше [2]. Параметри, пов'язані з осадженням алюмінієвих плівок, приведені далі:

- алюмінієва мішень (чистота 99,999 %);
- робочий газ - аргон (чистота 99,95 %);
- базовий тиск $1 \cdot 10^{-6}$ Торр;
- тиск аргону при напиленні $1,8 \cdot 10^{-3}$ Торр;
- відстань мішень-підкладка 45 мм.

Було напилено дві групи зразків товщиною 340 нм з різними швидкостями осадження матеріалу – 1,1 нм/с та 2,2 нм/с.

Анодне окислення алюмінієвих плівок проводилося у двоелектродній комірці. Режими анодування та реєстрація хронометричних залежностей забезпечувались за допомогою комп'ютеризованого пристрою, розробленого в Інституті кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України. Катодом служила нанесена вакуумним осадженням на скляну підкладку плівка золота. Область формування ПАОА була обмежена маскою з фоторезисту. Формування ПАОА до повного окислення алюмінію здійснювалось у потенціостатичному режимі при напрузі у 40 В, але спочатку оксид до бар'єрної товщини вирощувався в режимі постійного струму. Як електроліт використовували 0,3 М розчин щавлевої кислоти. Електроліт перемішували магнітною мішалкою, його температура становила 14 °С. Для порівняння отримуваних плівок, площа зразка була поділена на дві рівні частини: на одній проводилось лише анодування, на другій – анодування з наступним розтравленням пор. Розширення пор ПАОА шляхом травлення здійснювалось у 5 % водному розчині H_3PO_4 при кімнатній температурі. Управління режимами окислення та контроль хроноамперметричних та хроновольметричних залежностей виконували за допомогою розробленого нами комп'ютеризованого електрохімічного стенду. Виконувалось наскрізне аноду-

вання плівок алюмінію, наприкінці якого спостерігався тільки незначний остаточний постійний струм, близький до нуля.

Отримані зразки алюмінієвих плівок та ПАОА вивчені за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) Tescan Mira 3 LMU. Спектри відбиття плівок ПАОА отримані за допомогою спектрометра Stellarnet BLACK CXR-100.

Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок алюмінію показано на рис. 1. При дослідженні за допомогою SEM, щоб уникнути проблеми зарядки поверхні зразків, на них у вакуумі термічно осаджувався шар Au товщиною 10 нм.

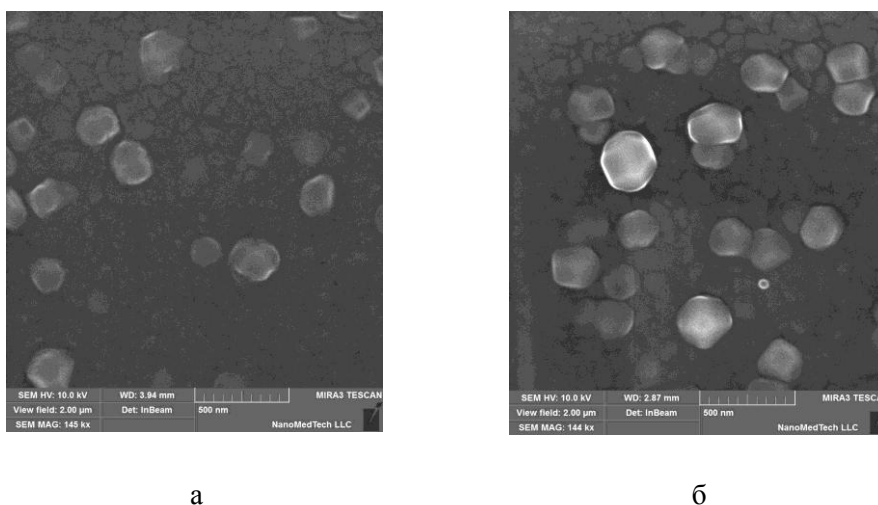


РИС. 1. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні зразків плівок алюмінію товщиною 340 нм, напилених із різною швидкістю осадження матеріалу: а – швидкість осадження 1,1 нм/с, б – швидкість осадження 2,2 нм/с

Структуру отриманих плівок алюмінію зручно описати як сполучення базової плівки з невеликим розміром зерен та малою шорсткістю і виступаючих над її поверхнею великих зерен (кристалітів). З SEM зображень видно, що зерна всіх плівок мають великий розкид розмірів. Розмір та число виступаючих над поверхнею кристалітів залежать від режиму осадження, збільшуючись при зростанні швидкості осадження алюмінію [2].

SEM зображення плівок ПАОА до травлення і після розширення пор травленням у 5 % водному розчині H_3PO_4 при температурі 20 °C протягом 40 хвилин показані на рис. 2.

Спектри відбиття для плівок ПАОА на склі, сформованих наскрізним анодуванням плівок алюмінію товщиною 340 нм, які отримані за допомогою спектрометра Stellarnet BLACK CXR-100 показані на рис. 3. На цьому рисунку а, в – відповідають плівкам ПАОА після анодного окислення в 0,3 М розчині щавлевої кислоти при 40 В; рис. 4, б, д – плівкам ПАОА після розширення пор.

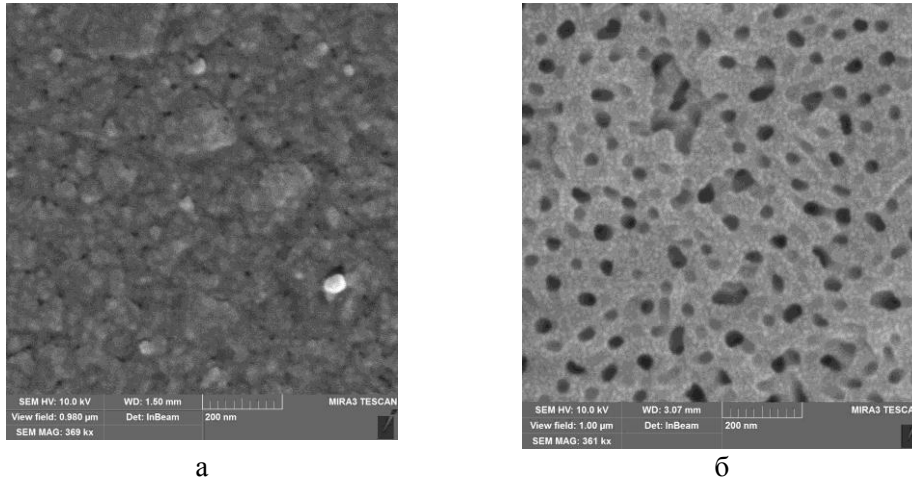
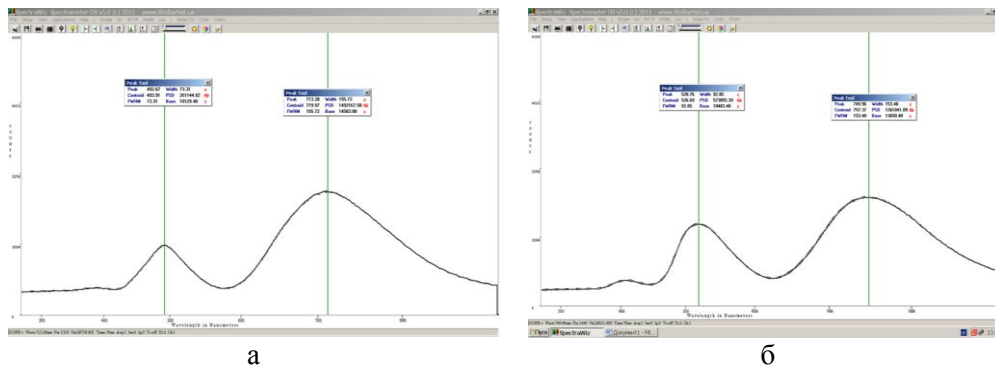


РИС. 2. СЕМ зображення поверхні плівок ПАОА після завершення анодного окислення і після розширення пор

Приведені спектри показують чітку інтерференційну картину. Вигляд спектрів змінюється при розширенні пор ПАОА травлінням, яке змінює діаметр пор на кілька нанометрів, а, отже, показник заломлення шару ПАОА.

Товщина шару ПАОА, який сформований з плівки алюмінію товщиною 340 нм, виходячи з загальноприйнятого коефіцієнту збільшення товщини 1,3 має складати 442 нм. Попередній розрахунок товщини h шару ПАОА для візуально прозорого непротравленого зразка при показнику заломлення поруватого шару 1,61, розрахований по приведеним спектрам за вищезначеною формулою, дає товщину в діапазоні 453 нм – 470 нм. Ці величини досить добре узгоджуються між собою. Розходження може бути пов'язане з острівцями непроанодованого алюмінію на підкладці, з наявністю адгезійного шару Nb-Nb₂O₅, або з неоднорідністю осадження алюмінію магнетроном.



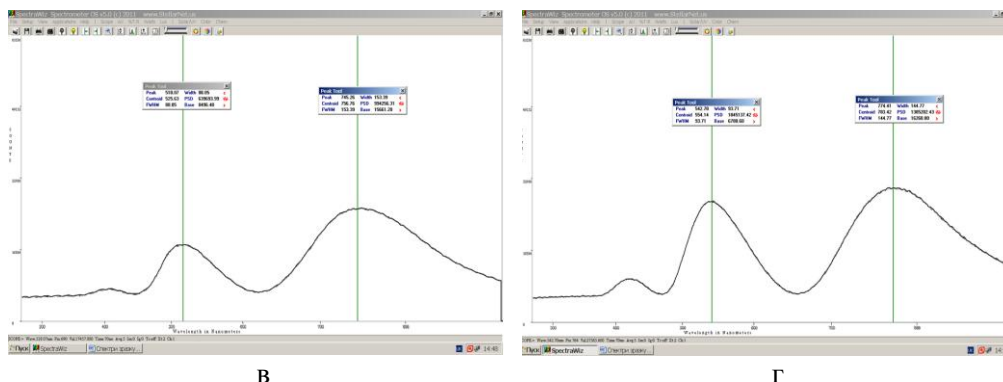


РИС. 3. Спектри відбиття для плівок ПАОА на склі: а, в – плівки ПАОА після анодного окислення, б, г – плівки ПАОА після розширення пор розправлюванням

Висновки. Метод спектрів відбиття може бути задіяний для оперативного дослідження зразків плівок пористого анодного оксиду алюмінію на прозорій (скляній) підкладці і впроваджений для експрес-контролю ПАОА при розробці та використанні технології поруватих наноструктур на основі оксиду алюмінію.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Voitovich I.D., Lebyedyeva T.S., Rachkov O.E., Gorbatiuk O.B., Shpylovyi P.B. Anodic alumina-based nanoporous coatings for sensory applications. In: Fesenko O., Yatsenko L., editors. Nanoplasmonics, nano-optics, nanocomposites, and surface studies. Springer. 2015. P. 423–431.
2. Lebyedyeva T., Kryvyi S., Lytvyn P., Skoryk M., Shpylovyi P. Formation of Nanoporous Anodic Alumina by Anodization of Aluminum Films on Glass Substrates. Nanoscale Research Letters. 2016. 11:203, DOI: 10.1186/s11671-016-1412-y
3. Ремез Л.М. Обзор методов измерения толщин термоэлектрических нанопленок. Молодежный научно-технический вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2014. № 5. URL:<http://sntbul.bmstu.ru/doc/721985.html>

Одержано 22.11.2018