

Физика и химия наноматериалов

УДК 538.9

А.И. Чукавин, Р.Г. Валеев, А.Н. Бельтюков

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ В МАТРИЦЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Проведен синтез полупроводниковых наноструктур германия методом термического испарения порошка на пористые пленки оксида алюминия, полученные методом одностадийного анодного окисления. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции исследовались наноструктуры до и после отжига при 350 °С в инертной атмосфере Ar. Показано, что полученные наноструктуры имеют форму нитей длиной до 10 мкм, толщина которых соответствует диаметру пор матрицы. Синтезированные нанонити находятся в аморфном состоянии и после отжига кристаллизуются.

Ключевые слова: нанонити германия, пористый оксид алюминия, термическое испарение, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция.

Введение

Германий традиционно используется в различных областях техники, а в последнее время все шире применяются и наноструктуры на его основе. В течение последних нескольких лет успешно развиваются методики, позволяющие получать различные нанообъекты. Наилучшим примером таких объектов являются квантовые точки германия на поверхности монокристаллических кремния, арсенида галлия и других полупроводниковых материалов [1-3].

Простым и технологически распространенным методом получения тонких пленок является метод термического распыления материалов в высоком вакууме или в разряженной среде инертных газов. Также этим методом, при соответствующем подборе технологических режимов, удается получать нанокомпозиты, представляющие собой упорядоченно расположенные наноструктуры полупроводника в диэлектрической матрице.

В качестве таких матриц для создания упорядоченных наноструктур полупроводников возможно использование репликации структуры анодного оксида алюминия. Структура таких пленок содержит систему упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой. При этом поры располагаются перпендикулярно поверхности подложки, а их диаметр, равно как и расстояние между соседними порами, можно варьировать в широких пределах (диаметр пор – от 2 до 350 нм, расстояние между порами – от 5 до 500 нм). Пленки анодного оксида алюминия применяют в качестве неорганических мембран, темплатирующего материала для синтеза нанонитей или нанотрубок с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией. Достижения последних лет в области наносборки с использованием пористого оксида алюминия включают использование материалов на его основе в качестве магнитных устройств хранения информации с высокой плотностью записи, функциональных наносистем, показывающих эффекты размерного квантования, высокочувствительных химических сенсоров, электронных устройств нанометровых размеров и биохимических мембран [4; 5].

Приборы и методы

Синтез пористых пленок оксида алюминия проводился в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве катода использовался электрод из нержавеющей стали. Источником тока являлся блок питания типа БП-50, позволяющий устанавливать напряжение и ток анодизации в пределах 0-299 В и 0-299 мА соответственно.

Кристаллическая структура образцов была исследована методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Использовалась рентгеновская трубка с Cu K α -излучением.

Исследование микроструктуры образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Philips SEM (Philips, Германия). Напряжения на ускоряющем электроде – 1-30 кВ; использованные увеличения от $\times 1000$ до $\times 200000$.

Получение пористых пленок анодного оксида алюминия

Параметры анодирования, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия.

Напряжение. Расстояние между центрами пор пропорционально напряжению, при котором проводится окисление. Коэффициент пропорциональности лежит в интервале от 2,5 до 2,8 нм/В. Кроме того, необходимо отметить, что от используемого напряжения зависит толщина барьерного слоя, так как толщина барьерного слоя в случае образования упорядоченной структуры равна половине расстояния между центрами пор.

pH электролита. Установлено, что внутренний диаметр пор зависит от скорости растворения оксида алюминия, зависящей от pH среды, в которой производится окисление. Чем меньше pH электролита, тем меньшее напряжение требуется для того, чтобы началось растворение оксида алюминия под действием электрического поля на дне поры. Установлено, что чем меньше pH, при котором производится окисление, тем меньше диаметр образующихся пор. Поры минимального диаметра образуются при окислении в сильных кислотах (например, окисление в растворе H_2SO_4 с pH = 1,09 приводит к образованию пор диаметром 24 нм). Так как растворы $(\text{COOH})_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 при одинаковой концентрации имеют разные pH, для формирования гексагонально упорядоченной структуры требуется подбирать концентрацию раствора электролита [6].

Температура. При проведении анодного окисления требуется поддерживать низкую температуру электролита. Это связано с тем, что при высокой температуре скорость химического растворения оксида алюминия возрастает в несколько раз. Кроме того, низкая температура необходима также для того, чтобы предотвратить локальный перегрев на дне пор в течение анодирования, который происходит за счет выделения теплоты при протекании электрического тока. Локальный перегрев приводит к неравномерному распределению напряженности электрического поля, что может приводить к пробое оксидного слоя. Таким образом, отсутствие контроля температуры может приводить к образованию трещин в пленке. Кроме того, температура анодирования определяет скорость роста оксидного слоя: чем меньше температура, тем ниже скорость роста оксидного слоя.

Влияние примесей. Для получения пористого алюминия с высокоупорядоченной структурой требуется использовать высокочистый алюминий (>99,99%). Окисление алюминия, содержащего большее количество примесей, приводит к формированию неупорядоченной структуры из-за различий в коэффициентах объемного расширения различных оксидов и наличия дефектов в исходном металле и растущей пленке.

Получение высокоупорядоченных пленок оксида алюминия методом «Hard anodization». На первом этапе, для увеличения размера зерен алюминия в пластине, производится отжиг в течение суток при температуре 500°C в токе азота. Для удаления неровностей на поверхности пленки проводится сначала механическая обработка мелкозернистыми шкурками, затем электрополировка.

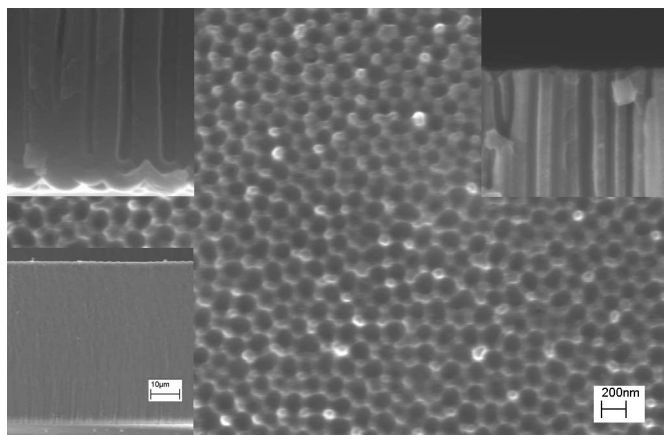


Рис. 1. Микрофотография поверхности анодного оксида алюминия, полученного по методике «Hard anodization». Во врезках представлены: слева сверху – изображение поперечного скола нижней части пленки (со стороны алюминия); справа сверху – изображение поперечного скола верхней (открытой) части пленки; слева внизу – поперечный скол пленки по всей толщине

После предварительной подготовки поверхности проводится анодное окисление алюминия в различных электролитах и различных напряжениях (например, для окисления в щавелевой кислоте «Hard anodization» проводят при напряжении 110-160В), при этом скорость роста пленки составляет 5-10 мкм/час, а формирующаяся за одностадийное окисление структура обладает гексагонально рас-

положенными порами (рис. 1). Во врезках представлены микрофотографии верхней (открытая сторона) и нижней (со стороны алюминия) поверхностей пленки, а также микрофотография поперечного скола. На нижней части виден барьерный слой, который можно удалить травлением в 5%-м водном растворе серной кислоты.

Одним из недостатков метода «Hard anodization» является то, что требуется точно, в пределах $0,5^{\circ}\text{C}$, поддерживать низкую (-15°C) температуру электролита. При таких низких температурах электролит начинает замерзать, поэтому приходится использовать растворы кислот в смеси со спиртом.

Для выбора оптимальных параметров пленок пористого оксида алюминия (толщина пленки, диаметр и расстояние между порами) были получены образцы пористых пленок при различных напряжениях в режиме «Hard anodization» (табл.).

Зависимость характеристических параметров оксидных пленок алюминия от условий анодного окисления

Обозначение образца	Электролит	Температура электролита, $^{\circ}\text{C}$	Напряжение анодирования, В	Скорость роста пленки, мкм/час	Диаметр пор, нм
ААО_190_3	0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в смеси 4:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-15°C	190В	52	200 ± 20
ААО_160_3	0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в смеси 4:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-15°C	160В	42	160 ± 20
ААО_130_4	0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в смеси 4:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-15°C	130В	30	130 ± 15
ААО_75_5	0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в смеси 4:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-15°C	75В	21	90 ± 20

Маркировка образцов:

- 1) ААО – тип электролита (ААО – щавелевая кислота);
- 2) первые цифры – напряжение анодирования;
- 3) вторые цифры – время анодирования.

Из таблицы видно, что использование методики «Hard ionization» приводит к получению образцов с порами довольно большого диаметра. Также следует заметить корреляцию между напряжением анодизации и диаметром пор: они совпадают с достаточно большой точностью, что позволяет путем выбора напряжения получать пленки с заданным диаметром пор. Для получения пленок с меньшим диаметром пор целесообразнее использовать подход двухстадийного анодного окисления.

Синтез наноструктур Ge на пористых пленках Al_2O_3

Для напыления германия методом сверхвысоковакуумного напыления на базе многофункциональной установки LAS-2000 (RIBER, Франция), которая оснащена Оже-спектрометром, сканирующим туннельным микроскопом (СТМ), приставкой дифракции медленных электронов (ДМЭ), была разработана и создана камера сверхвысоковакуумного ($10^{-5} - 10^{-7}$ Па) напыления [7]. Это позволило не только решить задачи по синтезу тонких пленок и наноструктур (наноостровков и нанонитей) Ge (при напылении на матричные структуры), но и, что является отличием и преимуществом от существующих установок, проводить их *in situ* исследования. Внешний вид доработанной камеры подготовки образцов сверхвысоковакуумного комплекса Ribet представлен на рис.2.

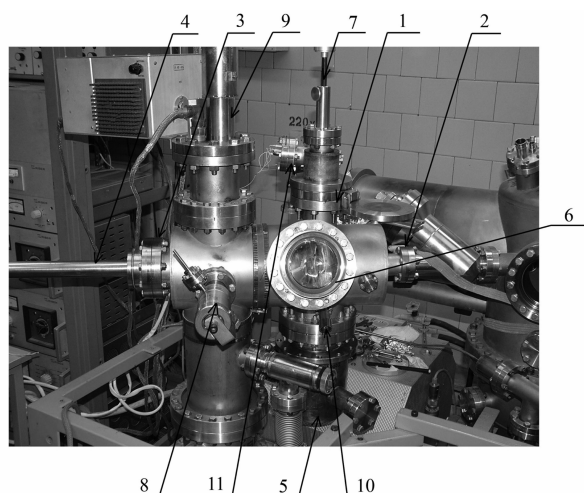


Рис. 2. Внешний вид доработанной камеры подготовки образцов сверхвысоковакуумного комплекса Ribet [7]:

1 – фланец для загрузки образцов; 2 – фланец для присоединения к сверхвысоковакуумному клапану; 3 – фланец для установки манипулятора; 4 – манипулятор с магнитным захватом; 5 – камера резистивного напыления; 6 – смотровое окно; 7 – манипулятор перемещения образца TLS-100; 8 – нагнетатель газа; 9 – анализатор масспектрометра MX-7304; 10 – датчик ПММ-32; 11 – термопарный ввод

Синтез германия проводился методом термического испарения порошка германия на пористые пленки оксида алюминия. Пористый оксид алюминия (диаметр пор – 75 нм, толщина пластины – 30 мкм), представляющий собой пленки круглой формы диаметром 20 мм, фиксировался углеродным скотчем на подложки из кремния или ситалла стандартного (64×48 мм) размера. Пластины закреплялись на держателе образцов. Напыление германия проводилось при температуре конденсации 100°C. Одновременно было получено два образца, один из которых был отожжен при температуре 350°C в течение 3,5 часов в атмосфере аргона.

На рис.3. представлены дифрактограммы образцов в сравнении с дифрактограммой порошка материала. Видно, что в результате напыления порошка материала получают наноструктуры в аморфном состоянии, которые кристаллизуются после отжига.

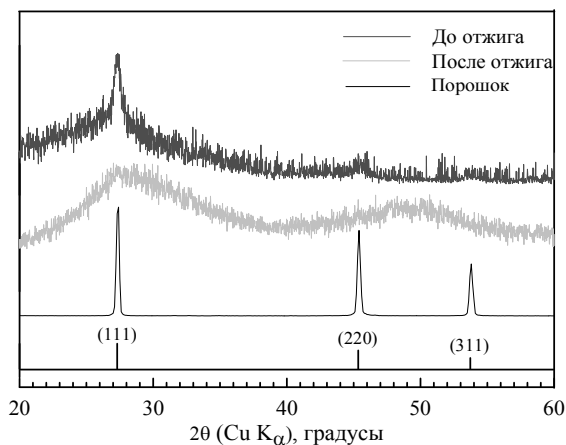


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов наноструктур Ge в матрицах пористого оксида алюминия до и после отжига при температуре 350°C в течение 3,5 часов в атмосфере аргона в сравнении с дифрактограммой порошка Ge

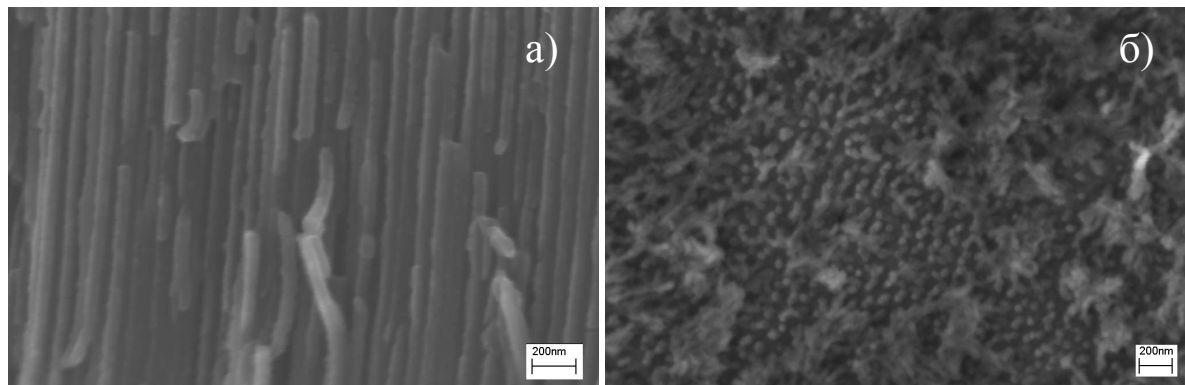


Рис. 4. СЭМ-изображения массива упорядоченно расположенных нитей (а) и наноточек с нитями (б) германия (диаметр пор матрицы – 75 нм)

На рис. 4. представлены СЭМ-изображения массива упорядоченно расположенных нитей (а) и наноточек с нитями (б) германия. Изображения получены после удаления пористой пленки оксида алюминия. Видно, что нити диаметром около 75 нм (рис. 4 а) расположены параллельно друг другу, а наноточки и нити (рис.4 б) имеют пространственную периодичность около 50 нм.

Расположение нитей и точек, а также их диаметр аналогичны диаметру и расположению каналов в пленках пористого оксида алюминия, что указывает на репликацию германием структуры темплата. Наноразмерные точки образуются при «обрыве» нанонитей во время удаления матрицы, что требует особой осторожности при травлении.

Авторы выражают благодарность А.А. Елисееву за возможность проведения работ на оборудовании ФНМ МГУ им. Ломоносова, В.В. Мухгалину (ФТИ УрО РАН) за рентгенодифракционные исследования.

Работа выполнена в рамках Госконтрактов с Министерством образования и науки РФ № 02.740.11.0543 и 16.513.11.3043, проекта программы Президиума РАН № (09-П-2-1026), гранта Президента РФ (договор № 02.120.11.369-МК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бордовский Г.А., Извозчиков В.А. Естественно-неупорядоченный полупроводниковый кристалл. СПб.: Образование, 1997. 422 с.
2. Гаман В.И. Физика полупроводниковых приборов. Томск: НТЛ, 2000. 426 с.
3. Полупроводники // Сб. научных трудов / отв. ред. И.Г. Неизвестный. Новосибирск, 1995. 326 с.
4. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science. 268(1995). 1466-1468.
5. Anodic oxidation of aluminum and its alloys // In Information bulletin. Vol. 14. London: The aluminum development association.
6. Nielsch K. Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles: Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung // Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
7. Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Ветошкин В.М., Сурнин Д.В., Бакиева О.Р., Хоряков С.В. Модернизация камеры подготовки образцов установки Riber LAS – 2000 для сверхвысоковакуумного напыления тонких полупроводниковых пленок // ВТТ. 2010. Т. 20, №4. С.235-240.

Поступила в редакцию 16.06.11

A.I. Chukavin, R.G. Valeev, A.N. Beltukov

The synthesis of germanium nanostructures in porous anodic alumina matrix

The synthesis of semiconducting germanium nanostructures by the method of thermal powder evaporation onto a porous aluminium oxide matrix obtained by the method of one-stage anodic oxidation, have been carried out. The nanostructures before and after annealing at 350 °C in the inert Ar atmosphere were studied by the methods of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It was shown that nanostructures obtained have fiber-like form with the fiber length of 15 µm and the thickness corresponding to the matrix pore diameter. Nanofibres synthesized are in an amorphous state and become crystalline after the anneal.

Keywords: Germanium nanofibres, porous aluminium oxide, thermal evaporation, scanning electron microscopy, X-ray diffraction.

Чукавин Андрей Игоревич, студент
ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1 (корп. 1)

Chukavin A.I., bachelor
Udmurt State University
426034, Russia, Izhevsk, Universitetskaya str., 1/1

Валеев Ришат Галеевич, кандидат физико-математических наук,
ученый секретарь ФТИ УрО РАН
Бельтюков Артемий Николаевич, инженер
Учреждение Российской академии наук
«Физико-технический институт УрО РАН»
426000, Россия, г. Ижевск, ул. Кирова, 132
E-mail: valeev@lasas.fti.udm.ru, fti@uni.udm.ru

Valeev R.G., candidate of physics
and mathematics, scientific secretary
Beltukov A.N., engineer
Institution of the Russian Academy of Sciences,
Physicotechnical Institute UB RAS
426000, Russia, Izhevsk, Kirov st., 132
E-mail: valeev@lasas.fti.udm.ru, fti@uni.udm.ru