

А.И. Дикусар*, П.Г. Глоба*, О.О. Редкозубова*, С.П. Сидельникова*,
Л. Сырбу**, И.М. Тигиняну*,**

КИНЕТИКА МЕТАЛЛИЗАЦИИ И РАССЕЙВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $A^{III}B^V$ *

**Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,*

***Технический университет Молдовы,
бул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2004, Республика Молдова*

В настоящее время электрохимические методы находят широкое применение для получения частиц, слоев и покрытий, имеющих наноразмеры, поскольку благодаря управлению плотностью тока, потенциалом, составом и концентрацией электролита возможно управление размерами образующихся кластеров или слоев, в том числе и на наноуровне. Можно с уверенностью сказать, что настоящий период развития электрохимической размерной обработки характеризуется переходом от макро- к микро- и нанообработке [1]. В последнем случае характерные линейные размеры растворенных или осажденных слоев, кластеров или покрытий – это наноразмеры. Применение электрохимической размерной обработки при этом возможно, по крайней мере, в двух вариантах – это получение нанопористых структур посредством анодного растворения (см., например, [2, 3]) и использование электрохимического осаждения для темплатного синтеза, то есть получения нанопроволоки или ансамблей из металлических или полупроводниковых наноразмерных систем. В последнем случае осуществляется электроосаждение в порах непроницающих мембран (как правило, Al_2O_3), на одну сторону которых нанесена металлическая подложка [4–8].

В двух вышеприведенных примерах образуются по существу новые материалы, значительную часть объема которых занимает поверхность, а ее свойства, как правило, отличаются от объемных свойств. Один из путей дальнейшего развития указанных технологий состоит в определении возможностей получения электрохимических наноконструкций и заключается в металлизации нанопористой поверхности, получаемой методом электрохимического растворения материала. Решению именно этой задачи и посвящена настоящая работа, в которой рассмотрены особенности кинетики металлизации нанопористых материалов, получаемых электрохимическим растворением $A^{III}B^V$ полупроводников, в частности n -InP.

Управление размерами, получающимися при химическом или электрохимическом растворении и осаждении, тесно связано с понятием рассеивающей способности электролитов [9]. Высокая рассеивающая способность обеспечивает равномерность осаждения или растворения, в то время как низкая связана с повышенной локализацией электрохимического (или химического) процесса. Управление процессами электроосаждения на микроуровне привело к понятию микрорассеивающей способности электролитов [9, 10]. Кажется очевидным, что в условиях нанообработки возникает проблема нанорассеивающей способности электролитов, то есть обеспечения равномерности электрохимического или химического процесса на наноуровне.

Настоящая работа посвящена установлению взаимосвязи между кинетикой химического осаждения и равномерностью металлизации наноструктурированной поверхности, полученной электрохимическим растворением n -InP.

**Посвящается 110-летию со дня рождения академика А.Н. Фрумкина*

Локализация электрохимического растворения n-InP. В основе получения нанопористых структур на базе $A^{III}B^V$ лежит метод электрохимического травления дефектов структуры. Дефекты могут создаваться либо имплантацией ионов высоких энергий (например, облучением Kr^+ [3, 11]), либо использованием в качестве исходного материала для их получения легированных (легированных) материалов (см., например, [12]). На рис. 1 представлены электронные микрофотографии пористого n-InP, полученного электрохимическим травлением допированного серой материала в водном растворе HCl.

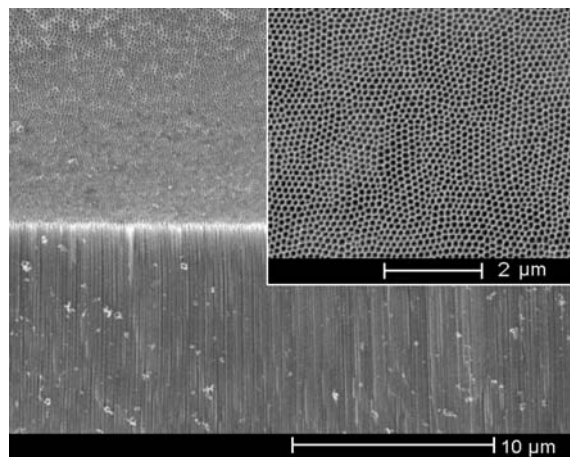


Рис. 1. Электронная микрофотография пористого n-InP

Хорошо ориентированные, перпендикулярные поверхности поры диаметром 80–100 нм образуются благодаря совершенной структуре материала, с одной стороны, а также гигантской локализации электрохимического анодного растворения, с другой. Наблюдаемая анизотропия травления обусловлена, помимо структуры материала, составом раствора и режимами электрохимической обработки, которая происходит в условиях самоорганизации процесса.

Скорость химического меднения и равномерность слоев при получении нанокompозита n-InP-оксид меди. Полученные описанным выше методом электрохимического растворения нанопористые слои (толщиной 40–50 мкм) подвергались металлизации из следующего раствора химического меднения: 1) водный раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (20 г/л) плюс 35 г/л глицерина (94%); 2) водный раствор 10% NaOH и 4% Na_2CO_3 ; 3) формалин (40% раствор формальдегида). Рабочий электролит готовился из равных объемов растворов 1 и 2. Раствор 2 постепенно приливался в перемешиваемый раствор 1 до тех пор, пока получающийся осадок полностью не растворялся. Затем 8 мл формалина добавлялись в 1 л полученного раствора. Перед меднением проводили активацию поверхности путем последовательных процессов сенсibilизации и обработки в растворе хлористого палладия. Подробности методики описаны в [12].

Выбор именно этого раствора металлизации был обусловлен необходимостью максимального снижения скорости химического осаждения. Зависимость скорости осаждения меди из вышеприведенного раствора на наноструктурированный n-InP от времени представлена в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость скорости химического осаждения меди от времени на наноструктурированный n-InP при 25 °C

№ п/п	Время осаждения, ч	Средняя скорость осаждения, мкм/ч
1	0,75	6,8
2	1,50	5,0
3	3,00	3,3

В процессе осаждения регистрировали изменение потенциала образца от времени (рис. 2, потенциал измерялся относительно насыщенного Ag/AgCl электрода). После осаждения определяли химический состав и морфологию поверхности образцов, а также распределение концентрации элементов внутри пор (по поперечным сколам), для чего использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN и систему определения химического состава INCA Energy EDS.

Анализ данных, представленных на рис. 2 и 3, позволяет заключить, что область А на рис. 2 соответствует осаждению в порах, после чего происходит осаждение на поверхности образца (область В). Раствор меднения проникает в поры с определенной скоростью (рис. 3, табл. 2).

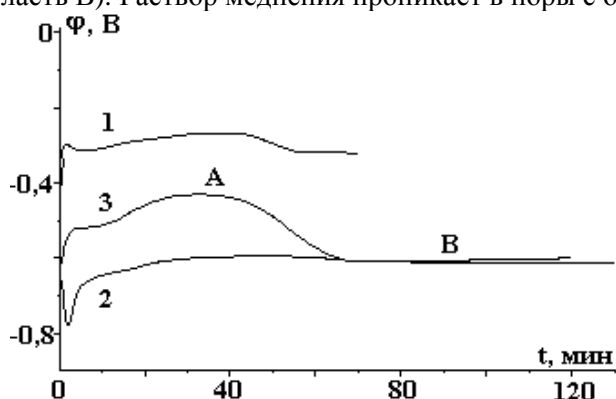


Рис. 2. Зависимость потенциала химического осаждения меди на объемный InP без активации (1) и после активации (2), а также на пористый InP после активации (3) от времени при 25 °С

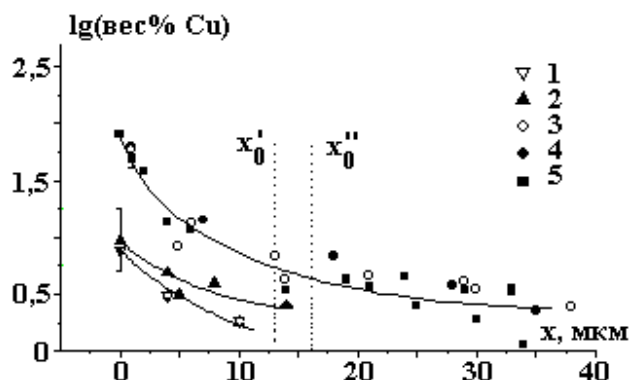


Рис. 3. Зависимость концентрации меди от глубины поры при химическом осаждении меди на пористый InP при 25 °С в течение: 6 (1), 20 (2), 35 (3), 80 (4) и 120 (5) мин

Таблица 2. Скорость продвижения фронта раствора меднения в поры при 25 °С

№ п/п	Время обработки, мин	Средняя скорость продвижения фронта раствора в поре V , мкм/мин
1	6	2,2
2	20	0,8
3	35	~0

Из результатов, приведенных на рис. 3, видно, что после 6 мин осаждения медь обнаруживается только до глубины 10 мкм, а после 20 мин – до глубины 20 мкм. Соответствующие предельные значения обозначены на рис. 3, как x_0' и x_0'' (x_0' и x_0'' – это средние значения глубин, за которыми (при $x > x_0', x_0''$) медь не обнаруживается после заданного времени осаждения (см. также [12])). Из данных, приведенных на рис. 3, следует, что после 35 мин осаждения концентрация меди практически не изменяется. Скорость проникновения раствора в поры приведена в табл. 2.

Таблица 3. Химический состав образца на различных глубинах травления при химическом осаждении меди на нанопористый p-InP при 25 °С. Время осаждения – 80 мин*

№ п/п	x , мкм	Содержание элементов, %			
		In	P	Cu	O
1	1	24,6	6,3	62,3	6,6
		11,8	11,2	54,3	22,7
2	7	61,3	16,1	14,1	8,6
		29,4	28,6	12,2	29,8
3	18	66,6	19,9	6,7	6,8
		33,1	36,6	6,0	24,3
4	28	69,3	19,9	3,7	7,1
		34,5	36,7	3,4	25,4
5	35	69,1	20,2	2,3	8,4
		33,1	36,0	2,0	29,0
6	Объем	78,6	21,4	–	–
		49,8	50,2	–	–

* Концентрации элементов представлены в весовых (первая строка) и атомных (вторая строка) процентах.

Кажется очевидным, что: 1) имеет место существенная неравномерность скорости осаждения меди по глубине (см. также табл. 3); 2) после определенного времени осаждения процесс проникновения в поры прекращается. Таким образом, несмотря на малую скорость осаждения, она не является настолько низкой, чтобы обеспечить равномерность заполнения поры. Более того, именно неравномерность получаемых слоев приводит к тому, что процесс проникновения в поры прекращается (область В на рис. 2). Схематически это показано на рис. 4 (в определенный момент времени верхняя часть поры сужается до диаметра, равного $d_{кр}$, после чего процесс проникновения раствора химического меднения в поры прекращается).

Снижение скорости процесса при заданном составе раствора (например, за счет снижения температуры) должно приводить к повышению равномерности (повышению нанорассеивающей способности электролита), что и демонстрируется данными, приведенными на рис. 5.

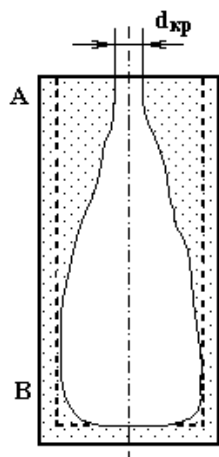


Рис. 4. Схема осаждения меди в поре. Штриховая линия – равномерное осаждение меди

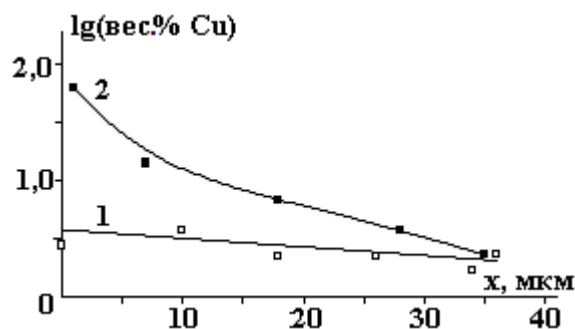


Рис. 5. Зависимость концентрации меди от глубины поры при химическом осаждении меди на пористый InP при 3,5 (1) и 25 (2) °C. Время осаждения – 80 мин

Следует отметить, что процесс химического меднения не нарушает стехиометрии исходного материала, а также тот факт, что, несмотря на уменьшение концентрации меди, концентрация кислорода остается постоянной (табл. 3).

Равномерность получаемых слоев при серебрении нанопористого *n*-InP. Химическое осаждение серебра проводили из раствора, изготовленного путем смешения 10% растворов азотнокислого серебра и триэаноламина в объемном соотношении 2,5:1 при комнатной температуре. Перед серебрением образцы обрабатывали в течение 2–3 с в слабом (0,05%) растворе двухлористого олова.

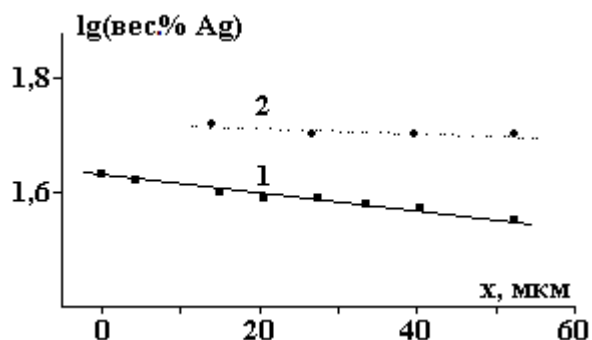


Рис. 6. Зависимость концентрации серебра от глубины поры при его осаждении на пористый InP при 25 °C в течение 4 (1) и 24 (2) ч

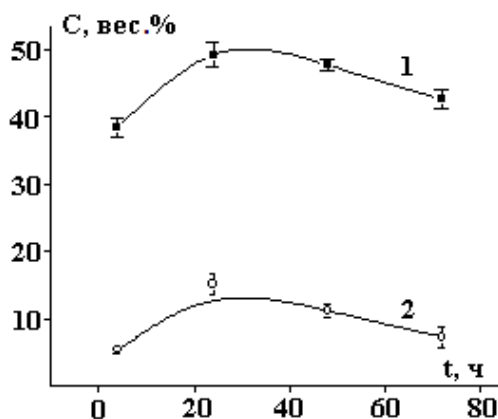


Рис. 7. Временная зависимость средней по глубине пор концентрации серебра (1) и кислорода (2) при химическом осаждении серебра на пористый InP при 25 °C

Скорость осаждения из этого раствора существенно ниже, чем скорость меднения, описанная в предыдущем разделе. Так, при осаждении в течение 24 часов на объемный (ненаноструктурированный) *n*-InP была получена толщина слоя ~ 3–4 мкм. Сравнение со скоростями меднения (табл. 1) по-

казывает, что в данном случае скорость снижается более чем на порядок величины. Это приводит не только к существенно более высокой однородности получаемых слоев (рис. 6), но и к значительно более высокой средней концентрации серебра, заполняющего поры (рис. 6, 7, табл. 4). Необходимо подчеркнуть, что так же как и при химическом меднении, в процессе осаждения образуются оксидные соединения (табл. 4, рис. 7). Следует отметить, что в этом случае в состав полученных слоев входят и другие элементы (например, С, N), поэтому общая концентрация элементов, приведенных в табл. 4, составляет ~ 93%.

Получение равномерных слоев позволяет использовать в качестве показателя средние значения концентрации компонентов вдоль всей поверхности, осредненные по глубине слоя (рис. 7). Видно, что при увеличении времени осаждения более 24 часов наблюдается уменьшение концентрации (как серебра, так и кислорода), что может быть обусловлено разложением электролита за столь длительное время экспонирования. Тем не менее, стехиометрия основы при этом практически не меняется (табл. 4, рис. 8).

Таблица 4. Химический состав образца на различных глубинах травления при химическом осаждении серебра на нанопористый *n*-InP при 25 °С. Время осаждения – 4 часа*

№ п/п	x, мкм	Содержание элементов, %			
		In	P	Ag	O
1	0	36,2	9,10	42,9	4,7
		19,7	18,3	24,9	18,4
2	4	37,8	9,60	41,8	5,0
		20,2	19,1	23,8	19,1
3	10	39,0	9,60	38,6	4,7
		20,1	18,5	21,2	17,3
4	15	38,6	10,1	40,3	6,1
		20,5	20,0	22,8	23,1
5	21	39,4	9,80	38,6	5,3
		19,8	18,4	20,7	19,2
6	28	40,0	10,2	38,5	4,8
		20,8	19,5	21,3	17,9
7	34	42,4	10,3	38,3	5,3
		23,6	21,2	22,7	21,2
8	41	43,2	10,6	36,8	4,7
		23,7	21,5	21,5	18,5
9	47	43,6	10,8	33,4	3,8
		22,7	20,9	18,5	14,2
10	53	36,0	9,20	35,3	9,4
		14,9	14,1	15,5	27,8

* Концентрации элементов представлены в весовых (первая строка) и атомных (вторая строка) процентах.

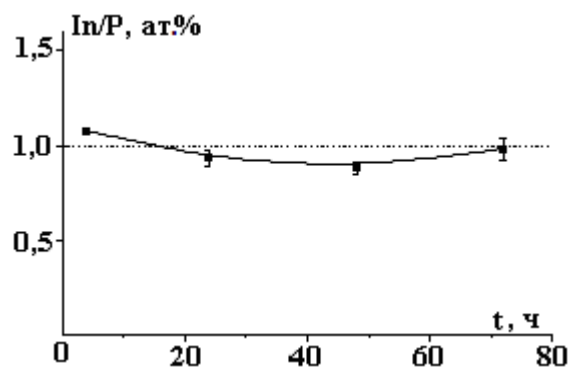


Рис. 8. Стехиометрия материала при химическом осаждении серебра на пористый InP при 25 °С

Заключение

Результаты проведенного исследования наглядно демонстрируют, что повышение равномерности получаемых слоев (повышение нанорассеивающей способности электролитов химической ме-

таллизации) при изготовлении нанокompозитов $A^{III}B^V$ -оксид металла (меди, серебра), в основе которых лежит электрохимическое анодное растворение при получении пористого материала и химическое заполнение пор, определяется скоростью химического процесса. Нанорассеивающая способность повышается при снижении скорости осаждения. Данный вывод хорошо согласуется с известным положением электрохимии, согласно которому равномерность электроосаждения (электрорастворения) при заданном составе раствора и его температуре повышается с уменьшением плотности тока, то есть скорости электрохимического процесса. Анализ полученных результатов позволяет также заключить, что равномерность заполнения пор является одним из основных факторов, определяющих не только высокую степень, но и саму возможность их заполнения осаждаемым материалом, так как при высокой скорости может наблюдаться перекрытие верхней части пор, что делает невозможным их последующее заполнение.

Работа выполнялась в рамках Государственной программы РМ “Нанотехнологии, новые многофункциональные материалы и микроэлектронные схемы”, а также при поддержке фонда CRDF, грант № MR2-995.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions // 53rd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry. Book of Abstracts. Düsseldorf. September 15–20. 2002.
2. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The Structural and Luminescence Properties of Porous Silicon // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 909–965.
3. Tiginyanu I.M. Ion-Implantation-Assisted Electrochemical Nanostructuring of GaP for Optoelectronic Applications // Электронная обработка материалов. 2000. № 5. С. 16–24.
4. Martin Ch.R. Nanomaterials: A Membrane Based Synthetic Approach // Science. Vol. 266. 1994. P. 1961–1965.
5. Sauer G., Brehm G., Schneider S., Nielsch K., Wehrspohn R.B., Choi J., Hofmeister H., Gösele U. Highly Ordered Monocrystalline Silver Nanowire Arrays // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. N 5. P. 3243–3247.
6. Zeng H., Michalski S., Kirby R.D., Sellmyer D.J., Menon L., Bandyopadhyay S. Effects of Surface Morphology on Magnetic Properties of Ni Nanowire Arrays in Self-Ordered Porous Alumina // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. N 4. P. 715–722.
7. Almawiawi D., Coombs N., Hoskovits M. Magnetic Properties of Fe Deposited into Anodic Aluminium Oxide Pores as Function of Particle Size // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. N 8. P. 4421.
8. Oh J., Tak Y., Lee J. Electrodeposition of Cu_2O Nanowires Using Nanoporous Alumina Template // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. Vol. 7. N 3. P. C27–C30.
9. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
10. Кругликов С.С., Коварский Н.Я. Выравнивание микронеровностей при электроосаждении металлов // Итоги науки и техники. Электрохимия. 1975. Т. 10. С. 106–188.
11. Tiginyanu I.M., Schwab C., Grob J.-J., Prevot B., Hartnagel H.L., Vogt A., Irmer G., Monecke J. Ion Implantation as a Tool for Controlling the Morphology of Porous Gallium Phosphide // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 3829–3831.
12. Dikumar A.I., Globa P.G., Redcozubova O.O., Sidelnikova S.P., Sirbu L., Vieru V., Tiginyanu I.M. Kinetics of Metal Deposition in the Process of Electroless Fabrication of Porous InP – Cu Nanocomposite // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. Vol. 8. N 3. P. C51–C53.

Поступила 22.06.05

Summary

The investigation of kinetics of deposition in nanopores at fabrication of n -InP – oxide of metal nanocomposites has been carried out. The correlation of kinetics of chemical plating with uniformity of metallization of nanostructured surface obtained by electrochemical dissolution of n -InP has been established. The results of investigation demonstrate that enhancement of uniformity of obtained layers (increase of nano-throwing power of electrolyte for chemical metallization) at fabrication of $A^{III}B^V$ – oxide of metal (copper, silver) is defined by rate of chemical process (which is determined by composition and concentration of solution, and its temperature). We showed that nano-throwing power increases at decreasing deposition rate. Analysis of obtained results shows that uniformity of pores filling is one of the main factors, which determine not only high extent of pores filling by deposited material, but also possibility itself (at high plating rate metal concentration in top layers of porous material is higher that results in closing pores and stopping their consequent filling).