

12

Исследование прохождения пучков 1.7 MeV He⁺ через мембраны пористого оксида алюминия

© А.А. Шемухин, Е.Н. Муратова

Научно-исследовательский институт им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва
Санкт-Петербургский электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) „ЛЭТИ“ (СПбГЭТУ)
E-mail: Sokolovaeknik@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2013 г.

Исследован процесс прохождения заряженных частиц через нанопористые мембраны оксида алюминия с диаметром пор около 20 nm. Показано, что при прохождении через диэлектрические нанокапилляры наблюдается guiding-эффект, характерный для стеклянных микрокапилляров. Максимальный измеренный коэффициент пропускания соответствует 0.625. Экспериментально показано, что с помощью методики резерфордского обратного рассеяния можно анализировать качество структуры нанопористых мембран.

В последнее время большой интерес ученых вызывают пучки заряженных частиц, которые находят широкое применение как в фундаментальных исследованиях, так и в решении прикладных задач (в технике, в медицине) [1–2]. В ряде последних работ [3–5] рассматривается возможность транспортировки пучков ускоренных заряженных частиц с помощью диэлектрических каналов без потери энергии и без потери начального зарядового состояния. В работах [3,4] данный эффект объясняется тем, что на входе в диэлектрический канал часть положительно заряженных частиц сталкивается со стенкой и она заряжается. После формирования на стенках капилляра определенного распределения заряда имеет место эффект отклонения пучка, поскольку ионы перестают сталкиваться со стенками, и большая доля частиц фактически без потерь энергии и изменения заряда движется вдоль по направлению к выходу из капилляра. Таким образом, используя

диэлектрические каналы, можно фокусировать и управлять пучками ионов.

Интенсивно исследуемый в последние десятилетия [6–7] пористый анодный оксид алюминия (*por*-Al₂O₃) по своей структуре является идеальной диэлектрической матрицей из нанокapилляров [4]. Особенность *por*-Al₂O₃ заключается в том, что в процессе электрохимического травления (ЭХТ) он проявляет способность к самоорганизации, образуя структуру с заданной геометрией при вариации технологических условий [8,9]. Таким образом, представляют интерес исследования по использованию мембран *por*-Al₂O₃ в качестве диэлектрической фокусирующей матрицы, обеспечивающей транспортировку пучков ускоренных заряженных частиц через диэлектрические капилляры, что позволит проводить как высоколокальный анализ структуры и состава образцов [10,11] вне условий высокого вакуума, так и топологически упорядоченное нанолокализованное воздействие

Целью данной работы является создание прочных нанопористых мембран на основе *por*-Al₂O₃ и экспериментальные исследования по прохождению пучков положительных ионов через нанорегулируемые искусственно созданные диэлектрические каналы.

В качестве исходного материала была выбрана алюминиевая фольга толщиной от 10 до 40 μm. Экспериментальные образцы представляли собой пластины размерами 15 на 15 mm. Толщина фольги была выбрана так, чтобы длина свободного пробега анализирующих частиц была меньше. Согласно расчетам, проведенным с помощью программы TRIM 2011 [12], проективный пробег ионов гелия в оксиде алюминия составляет 3.37 μm.

Для получения *por*-Al₂O₃ в СПбГЭТУ на кафедре микронаноэлектроники была сконструирована однокамерная ячейка [13] для проведения ЭХТ, в которой предусмотрена возможность контроля температуры подложки. Формирование слоев *por*-Al₂O₃ проводили электрохимическим анодированием в потенциостатическом режиме в электролитах на основе растворов H₂SO₄ и H₃PO₄ [9] в течение 10–60 min при температурах от 0 до 15°C. Напряжение анодирования выбиралось из диапазонов 15–30 V и 130–160 V в зависимости от выбранного электролита.

Исследование основных параметров структуры (диаметр пор, межпорное расстояние, толщина пористого слоя) полученных образцов проводилось при использовании растровых электронных микроскопов

(РЭМ) при низком ускоряющем напряжении 10–20 kV в режиме высокого вакуума, что позволило исследовать диэлектрические образцы без предварительного нанесения металлов. На рис. 1 приведены РЭМ-изображения мембран, используемых для проведения экспериментов. При использовании электролита на основе серной кислоты формируются мембраны толщиной 12–18 μm со средним диаметром пор 20 nm, толщиной барьерного слоя ≈ 200 nm и концентрацией пор $350 \mu\text{m}^{-2}$. В свою очередь, геометрические параметры мембран, полученных на ортофосфорной кислоте, следующие: средний диаметр пор 80 nm, толщина слоя 4–7 μm , толщина барьерного слоя ≈ 200 nm, концентрация пор $\approx 50 \mu\text{m}^{-2}$. Несмотря на то что во всех образцах присутствует барьерный слой, он не стравливался, так как при проведении экспериментов использовались пучки высоких энергий.

Эксперименты по облучению проводились на ускорительном комплексе AN-2500 в НИИЯФ МГУ [14]. Для проведения была создана специальная экспериментальная камера, включающая в себя коллимирующие диафрагмы, систему мониторинга пучка, систему детектирования обратнорассеянных ионов и гониометрическую систему. Во всех экспериментах детектируемый угол рассеяния составлял 120° . Диаметр пучка на мембране составлял 1 mm. Остаточное давление в камере не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Плотность тока на мишени поддерживалась постоянной и составляла 4 nA.

Для исследования мембран с помощью методики резерфордского обратного рассеяния (РОР) в сочетании с каналированием проводилась запись интегрального выхода обратнорассеянных ионов через каждые 0.1° . Из представленных на рис. 2 спектров РОР видно, что в исходной пленке алюминия присутствует поверхностный оксидный слой толщиной 50 nm (кривая А). После проведения процедуры анодирования выход обратнорассеянных ионов от алюминия уменьшился и появился сигнал от кислорода (380 канал). Спектр РОР от пористых мембран состоит из двух пологих ступенек, что свидетельствует об образовании равномерного оксидного слоя на всю глубину анализа методики РОР. Спектр С был снят вблизи границы образования пор и не подвергнутого процедуре анодирования алюминия. Видно, что на глубине 150 nm от поверхности выход обратнорассеянных ионов от алюминия начинает резко расти. Вероятнее всего, это свидетельствует о прекращении процедуры травления, т.е. в указанной области поры образовались на глубину 150 nm.

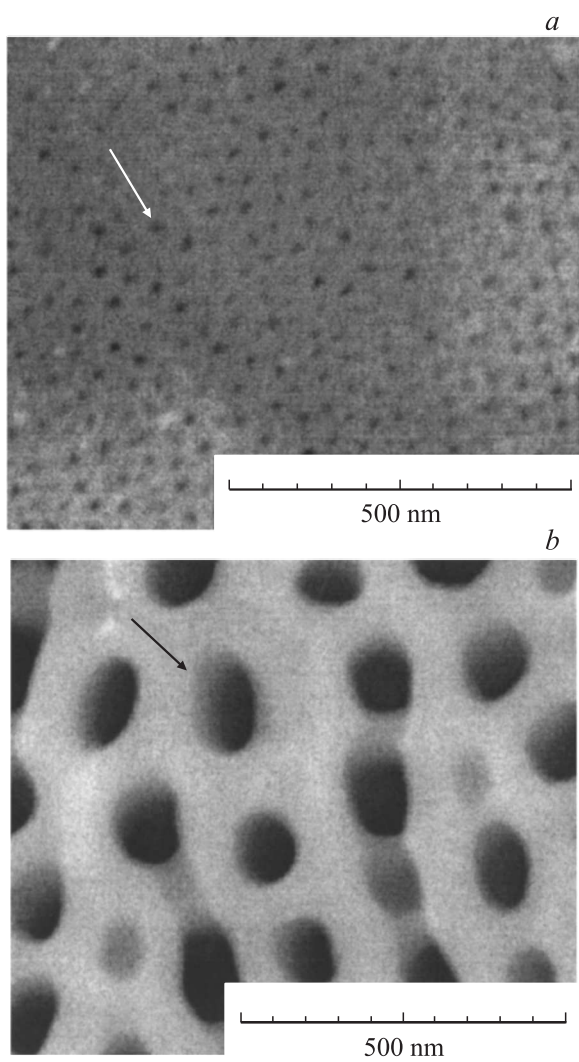


Рис. 1. *a* — РЭМ-изображение мембран, полученных в электролите на основе серной (*a*) и ортофосфорной (*b*) кислоты. Стрелками указаны поры.

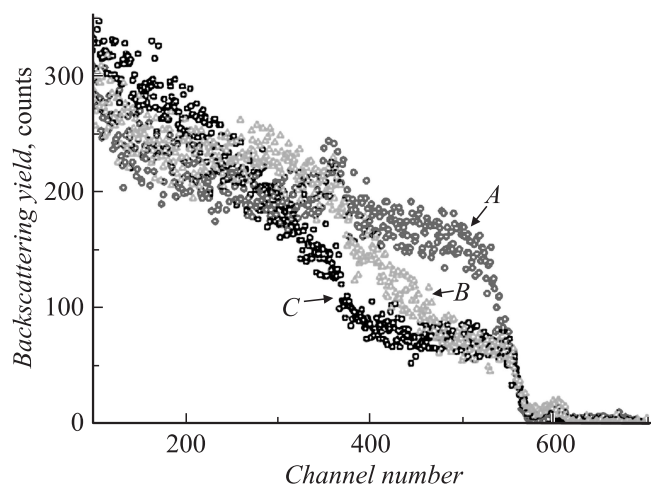


Рис. 2. Энергетический спектр обратнорассеянных ионов He^+ с энергией 1.7 MeV для угла рассеяния 120° . *A* (канал) — структура алюминия без травления; *B* — после электрохимического травления на границе; *C* — после электрохимического травления.

Высокоэнергетичная часть спектра характеризует присутствие сигнала от серы, которая могла остаться после электрохимического травления.

Таким образом, можно сказать, что с помощью методики ROP производился *in situ* поиск оптимальной геометрии эксперимента: с помощью полупроводникового детектора на первой стадии эксперимента определялось положение, при котором выход обратнорассеянных ионов равномерен и минимален, что соответствует положению, когда поры в мишени сквозные. Необходимо отметить, что описанный выше ионно-пучковый метод анализа качества структуры нанопористых мембран является неразрушающим.

На рис. 3, *a* представлена зависимость числа пролетевших частиц от угла наклона мишени для пористой мембраны с диаметром пор порядка 20 nm. Видно, что интенсивность прошедшего пучка практически не меняется в пределах 2.5° . Ослабление сигнала в 2 раза соответствует повороту мишени на 3° . Это говорит о том, что накопление заряда

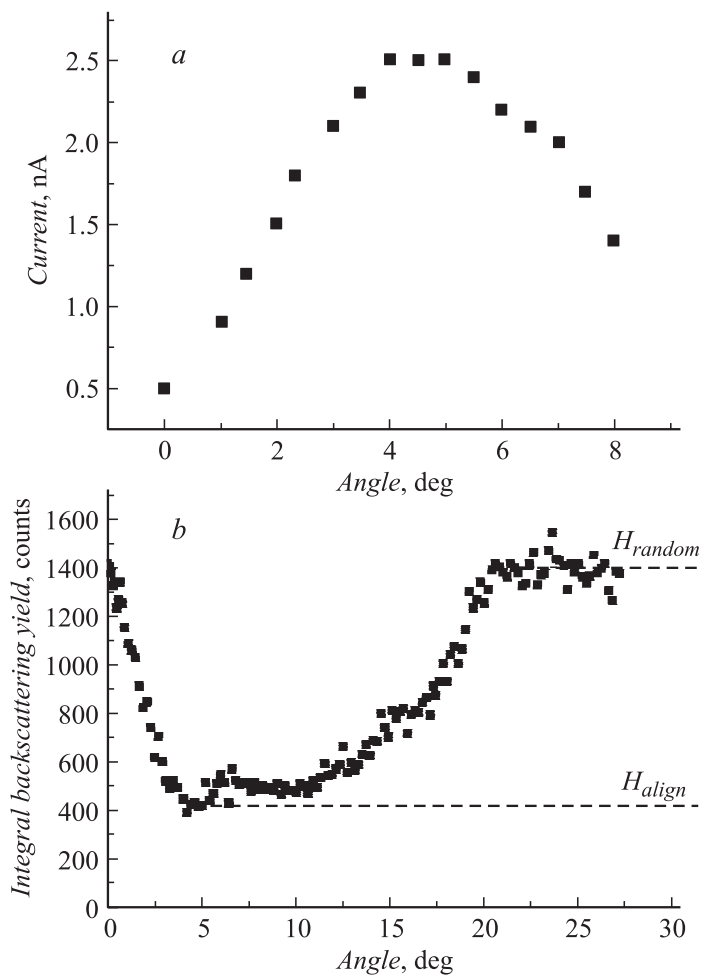


Рис. 3. *a* — зависимость числа пролетевших ионов He^+ с энергией 1.7 MeV от угла наклона образца. Диаметр пор 20 nm. *b* — зависимость интегрального выхода обратнорассеянных ионов от угла наклона образца.

на внутренних стенках нанопористой мембраны ведет к эффекту фокусировки (guading-эффект). Максимальный измеренный коэффициент

пропускания соответствует 0.625, что на несколько порядков больше, чем в [4]. Сравнимый коэффициент пропускания в [4] получен для стеклянных капилляров с отверстием 5–10 μm ,

Отметим, что в работе [15] при исследовании прохождения пучка гелия 2 MeV через мембрану с диаметром пор 60 nm число прошедших ионов существенно не меняется при повороте мембраны на 1.6° . Как нам кажется, столь большее расхождение связано с тем, что не был удален барьерный слой 200 nm. К сожалению, в этой работе не указан коэффициент пропускания мембран.

Подтверждают большой коэффициент пропускания созданных мембран и исследования, проведенные с помощью РОР в сочетании с каналированием. Для этого пучок ионов He^+ диаметром 1 mm наводился на поверхность образца. С помощью манипулятора в горизонтальной плоскости X устанавливался угол падения пучка зондирующих ионов $\Psi_x = 7^\circ$ и производилась запись спектра РОР образца в отсутствие каналирования (H_{random}). Затем угол Ψ_x ступенчато уменьшался, и на каждом шаге производилась запись энергетического спектра РОР. Это позволило построить зависимость выхода рассеянных ионов от угла падения пучка зондирующих ионов. В том случае, когда направление падения пучка ионов совпадает с низкоиндексным кристаллографическим направлением, вследствие эффекта каналирования наблюдается минимальный выход рассеянных ионов (H_{align}). Измеренный интегральный выход обратнорассеянных ионов представлен на рис. 3, *b*.

Известно, что критический угол каналирования (Ψ_{cr}) оказывает сильное влияние на выход обратнорассеянных ионов. Однако, как видно из РОР спектра, угол Ψ_{cr} составит 12.5° (рис. 3, *b*). Согласно [14], Ψ_{cr} для Al_2O_3 при данной энергии составляет 0.3° . Резкое уменьшение выхода свидетельствует о высоком коэффициенте пропускания нанопористых мембран.

Таким образом, впервые исследовано прохождение заряженных пучков ионов через нанопористые диэлектрические мембраны с диаметром пор около 20 nm. Показано, что коэффициент прохождения ионов через мембрану, равный 0.625, позволяет использовать их в качестве диэлектрических капилляров, что дает возможность проводить исследования с помощью ионно-пучковых методик вне условий высокого вакуума. Экспериментально показано, что с помощью метода РОР можно анализировать качество структуры нанопористых мембран.

Список литературы

- [1] *Vokhtyanina K.A., Zhilyakov L.A., Konstanovsky A.V. et al. // Phys. A: Math. Gen.* 2006. V. 39. P. 4775–4779.
- [2] *Похил Г.П., Вохмянина К.А. // Поверхность.* 2008. № 3. С. 71–73.
- [3] *Stolterfoht N., Hellhammer R., Sobocinski P. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics. Research. B.* 2005. V. 235. P. 460–467.
- [4] *Комаров Ф.Ф., Камышин А.С., Гришин П.А. // Журнал нано- и электронной физики.* 2013. Т. 5. № 1. С. 01015 (5 с).
- [5] *Вохмянина К.А., Жукова П.Н., Иррибарра Э.Ф. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2013. № 3. С. 83–87.
- [6] *Masuda H., Abe A., Nakao M. et al. // J. Adv. Mater.* 2003. V. 15(2). P. 161–164.
- [7] *Nanostructured Materials in Electrochemistry / Ed. by Ali Eftekhari. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.* 2008. 463 p.
- [8] *Зимица Т.М., Муратова Е.Н., Спивак Ю.М. и др. // Нано- и микросистемная техника.* 2012. № 12. С. 15–24.
- [9] *Муратова Е.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А. и др. // Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 3. С. 473–480.
- [10] *Шемухин А.А., Балакишин Ю.В., Черных П.Н., Черныш В.С. // Поверхность.* 2013. № 4. С. 25–28.
- [11] *Шемухин А.А., Балакишин Ю.В., Черныш В.С. и др. // Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. В. 19. С. 83–89.
- [12] *Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter. Ion Implantation Press, 2008.*
- [13] Пат. РФ № 122385 U1 / П.Г. Травкин, К.Н. Соколова, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников. Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников. Опубл. 27.11.2012. Бюл. № 33. МПК C25D11/00 (2006.01), C25D19/00 (2006.01). Решение о выдаче патента от 01.08.12 по заявке на полезную модель № 2012122692. Роспатент.
- [14] *Черных П.Н., Чеченин Н.Г. Методика ионно-пучкового анализа на ускорителе HVEE AN-2500: Уч. пособие. М.: Изд-во уч.-науч. центра МГУ,* 2011. 41 с.
- [15] *Zhu Z., Zhu D., Lu R. et al. // Proc. Int. Conf. on Charged and Neutral Particles Channeling Phenomena (Frascati, Italy). V. 5974 (Bellingham, WA: SPIE).* P. 13.