

УДК 535.37

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А. Е. Гриднев, В. В. Чернышев

Воронежский государственный университет

Исследовались спектральные закономерности свечения анодных оксидов алюминия в различных электролитах. Регистрация спектров видимого излучения барьерных и пористых пленок проводилась по различным методикам. Обнаружено, что для оксидов обоих типов, сформированных на алюминии высокой чистоты, спектр представляет собой широкую полосу, положение максимума которой (в синей или зеленой области) в большей степени определяется электролитом, использованным при регистрации спектра, и в меньшей электрическим режимом формирования оксидного покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Использование характеристического излучения в системах металл—оксид—электролит (МОЭ) для люминесцентного химического анализа растворов [1, 2], также как и перспективное применение пористого оксида алюминия с уникальной наноразмерной морфологией при получении новых материалов для оптоэлектроники [3, 4] привлекает внимание к собственным люминесцентным свойствам анодного оксида алюминия. При этом имеется явный недостаток экспериментальных данных, а описания закономерностей люминесценции МОЭ систем иногда довольно противоречивы. Данное обстоятельство вызвано тем, что следует разделять способ возбуждения люминесценции МОЭ систем постоянными или переменными полями, т.к. вероятно наблюдаемое в этих случаях свечение имеет принципиально разную природу. Представленные спектральные закономерности соответствуют анодной поляризации алюминия в электролитах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пористые и барьерные анодные оксиды алюминия (АОА) формировали на образцах площадью 2 см², вырезанных из фольги Al 99,99 %. Образцы электрополировали в растворе CH₃COOH:H₃PO₄ и затем промывали в дистиллированной воде. Для барьерного анодирования использовали водные растворы:

2 % (вес.) лимонной кислоты, 2 % (вес.) тартрата аммония и 4 % (вес.) H₃BO₃ с добавлением NH₄OH до pH = 5,5, а также 4 % (вес.) раствор H₃BO₃ в этиленгликоле, для пористого анодирования использовали 2 % (вес.) H₂C₂O₄. В силу нестационарности свечения, сопровождающего анодное окисление алюминия, для барьерных и пористых пленок были использованы две разные методики регистрации оптических спектров люминесценции. Барьерные АОА формировали в гальваностатическом режиме (источник питания Б5-50) до напряжения в 200 или 300 В, спектр регистрировался после перехода в режим стабилизации напряжения на ячейке с момента достижения током и излучением практически установившихся значений. Для пористых оксидов спектр снимали на этапе стационарного гальваностатического роста, в ходе которого толщина барьерного слоя пленки не изменяется, и интенсивность излучения длительное время остается постоянной.

Оптический спектр регистрировали с использованием монохроматора с кварцевой оптикой, на выходе которого располагался ФЭУ, данные эксперимента заносились в ЭВМ. Измерения корректировались на спектральную чувствительность ФЭУ, а для этиленгликолевого электролита борной кислоты спектр также корректировали на поглощение раствора с помощью спектрофотометра ФЭК-56. В электролите тартрата аммония исследовались изменения спектра в за-

висимости от плотности тока гальваностатического формирования пленки. Измерения проводились при температуре 293 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры электролюминесценции (ЭЛ) барьерных и пористых АОА, зарегистрированные в электролитах их получения. Использование электролита в качестве катода для возбуждения ЭЛ позволяет достичь больших значений напряженности поля в пленке без необратимых процессов пробоя, которые имеют место при использовании твердотельных катодов. Методика, примененная для регистрации ЭЛ спектров барьерных оксидов, предполагает завершение активной фазы процессов ионного переноса, в то время как при записи спектра свечения пористого оксида в МОЭ системе, его рост продолжается, предполагая интенсивный транспорт ионов через барьерный слой пленки постоянной толщины. Не смотря на это существенное различие, во всех растворах наблюдалась широкая полоса излучения, положение максимума которой изменялось в достаточно широких пределах в зависимости от использованного электролита. На спектрах, зарегистрированных в электролитах щавелевой и лимонной кислот можно наблюдать слабовыраженный пик, смещенный относительно главного максимума примерно на 20 нм в сторону меньших длин волн. Сравнительные измерения также показали, что интенсивность излучения при использовании растворов органических кислот оказывается выше. Ранее некоторыми авторами [5] было предположено, что данный факт связан с включением в состав пленки карбоксил-ионов COO^- . Оксидирование в других электролитах также приводит к включению в состав анодного покрытия структурных анионов [6—8], однако их роль в формировании спектра ЭЛ может быть ослаблена вследствие их локализации во внешней части пленки, формирующейся на границе оксид/электролит, так как инжектируемые на данной границе в пленку электроны разрастаются в лавину по мере продвижения вглубь покрытия. В результате большая часть регистрируемого излучения исходит из слоев оксида, удаленных от поверхности, контактирующей с

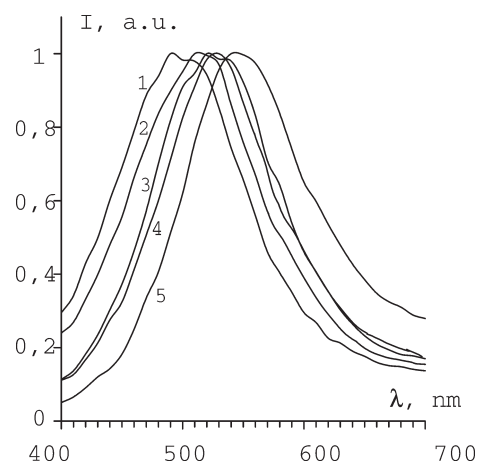


Рис. 1. Спектры ЭЛ АОА в контакте с электролитом. Кривая 1 — 2 % раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, плотность тока оксидирования $j=5 \text{ мА/см}^2$. Кривая 2 — 2 % р-р тартрата аммония, 3 — 2 % р-р лимонной кислоты, 4 — 4 % водный р-р $\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NH}_4\text{OH}$, 5 — 4 % р-р H_3BO_3 в этиленгликоле. Оксидные пленки сформированы в электролитах регистрации спектров при $j=15 \text{ мА/см}^2$

электролитом, где загрязнение состава пленки анионами уменьшено или отсутствует. Известно также, что включение анионов электролита приводит к изменению соотношения между тетра- и окта-координированными атомами алюминия [7], что может быть одной из причин изменения местоположения максимума ЭЛ излучения. Представленные спектральные зависимости позволяют говорить об отсутствии различия в механизме люминесценции при использовании органических и неорганических кислот. Ширина полосы свидетельствует о том, что центры свечения определяются дефектами собственного типа, например нарушениями связей Al-O , что приводит к образованию в аморфном диэлектрике (с шириной запрещенной зоны 7—10 эВ) широкой квазинепрерывной полосы электронных состояний. К сходным выводам приводят фотолюминесцентные измерения, выполненные для анодных оксидов алюминия [9]. Некоторая слабая структура на фоне полосы ЭЛ может быть приписана наличию в пленке различных типов дефектов. Наконец, роль аниона электролита необходимо учесть при определении величины барьера двойного слоя на границе оксид/электролит, определяющей электронную инжекцию на этой границе, что как представляется и будет определять от-

носительное изменение яркости свечения при замене электролита.

Зависимость спектра свечения барьерных пленок от плотности тока оксидирования j представлена на рис. 2. Как видно, изменение j полностью сохраняет вид спектра и приводит лишь к незначительному сдвигу его максимума. Такая зависимость, может быть объяснена изменениями в стехиометрии пленки при вариациях плотности тока, определяющей скорость формирования покрытия, и, как следствие, малым сдвигом максимума плотности состояний, ответственных за люминесценцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meulenkamp E.A., Kelly J.J., Blasse G. // J. Electrochem Soc. 1993. V. 140. № 1. P. 84—91.
2. Kankare J., Falden K., Kulmala S., Naarakka K. // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 256. P. 178.
3. Zheng M. J., Zhang L. D., Li G. H., Shen W. Z. // Chem. Phys. Let. 2002. V. 363 P. 123—128.
4. Masuda H., Ohya M., Asoh H., Nakao M., Nohtomi M., Tamamura T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. L1403.
5. Shimizu K., Tajima S. // Electrochim. Acta. 1979. V. 24. P. 309.
6. Thompson G. E. // Thin Solid Films. 1997. V. 297. P. 192—201.

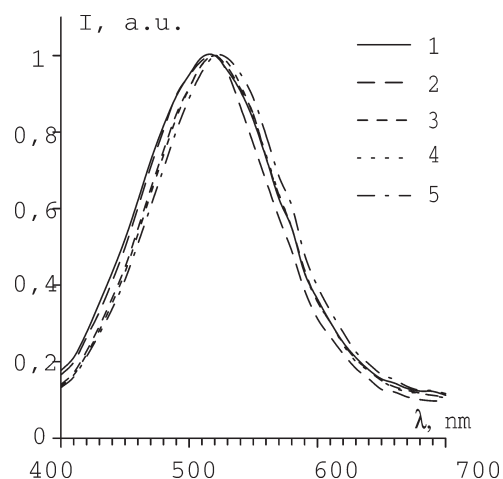


Рис. 2. Спектры ЭЛ АОА в электролите тартрата аммония. Оксидные пленки сформированы при плотностях тока: 1 — $j = 2$ мА/см², 2 — $j = 5$ мА/см², 3 — $j = 10$ мА/см², 4 — $j = 20$ мА/см², 5 — $j = 30$ мА/см²

7. Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Л. Наука. 1990. 200 с.
8. Пархутик В. П., Бондаренко В. П., Лабуннов В. А., Сокол В. А. // Электрохимия, Т. 20, № 4, С. 530—534.
9. Гребенников Ю. Г., Погуляев В. В., Сейсян Р. П. // Ж. Техн. Физ. 1981. Т. 51. № 10. С. 2096—2103.