

ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ КОНЦЕНТРАТОРОВ ПОЛЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ КАК РЕЗУЛЬТАТ УДАРНОЙ ИОНИЗАЦИИ

А. Е. Гриднев

Воронежский государственный университет

Исследовалось электролюминесцентное свечение в ходе роста анодных оксидов алюминия барьерного типа в различных электролитах. Развитие ответственных за свечение многолавиновых электронных процессов приводит к формированию объемных зарядов в пленке, образующих систему локальных концентраторов поля вблизи границы оксид/электролит. Возникающая геометрия поля определяется использованным электролитом и соответствует ячеистой морфологии анодных оксидов алюминия.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: анодные оксидные пленки, электролюминесценция, электронные лавины, концентраторы поля, пористый оксид алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

В ходе анодирования алюминия в зависимости от использованного электролита могут быть сформированы анодные оксидные пленки (АОП) барьерного и пористого типов [1]. В последнее время пористый оксид алюминия (ПОА) широко используется в качестве шаблона для создания различных наноструктур [2–5]. Применение ПОА обусловлено его уникальной морфологией, которую в идеальном случае можно представить как плотно упакованный массив гексагональных ячеек, каждая из которых содержит центральную цилиндрическую пору, перпендикулярную к поверхности алюминия и отделенную от нее слоем оксида барьерного типа [6] (рис. 1). Регулярное расположение ячеек ПОА возникает в процессе самоорганизации при определенных электрических режимах анодирования [7–9]. Пористые пленки получают в растворах сильных кислот, активных по отношению к оксиду алюминия. Традиционными электролитами пористого анодирования являются водные растворы фосфорной, серной и щавелевой кислот.

Для формирования АОП барьерного типа используют растворы с pH близким к нейтральному. При меньших плотностях тока в этих электролитах также возникает плотноупакованная ячеистая морфология, при этом полусферические куполы ячеек на границах раздела выступают своими поверхностями в металл и оксид [10], при увеличении длительности анодного

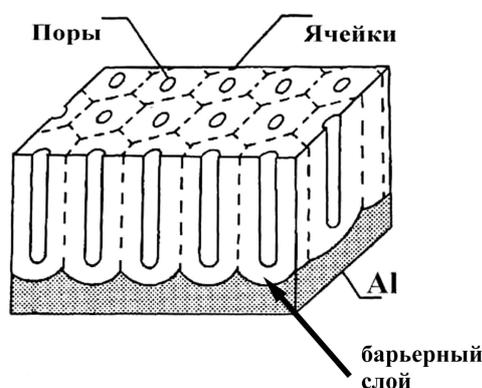


Рис. 1. Морфология пористого оксида алюминия

процесса размеры ячеек увеличиваются, а в их центрах зарождаются поры.

Очевидно, что образование ячеек и зарождение пор в АОП Al соответствует неоднородному трехмерному распределению электрического поля. Микроскопические модели роста ПОА [11, 12] предполагают формирование в качестве предшественников пор системы концентраторов поля и каналов повышенной проводимости, однако природа их возникновения не рассматривается.

Наиболее информативным и вместе с тем неdestructивным инструментом изучения реального распределения поля в пленке в ходе ее роста является исследование электролюминесцентного излучения, возникающего в результате возбуждения центров свечения в процессе ударной ионизации, развивающейся в высоких электрических полях $\sim 10^7$ В/см [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы, нарезанные из фольги Al 99,99%, электрополировали в смеси 1:1 (об.) концент-

рированных фосфорной и уксусной кислот. Оксидирование проводили в гальваностатическом режиме до напряжения 300 В в следующих водных растворах: 2 % (вес.) тартрата аммония, 1 % (вес.) лимоннокислого аммония и 4 % (вес.) пентабората аммония (рН = 6).

Для исследования процессов анодного окисления и сопровождающего его люминесцентного свечения использовалась сопряженная с ЭВМ многоканальная установка, которая позволяла в ходе роста пленки синхронно регистрировать потенциал оксида, напряжение и ток электрохимической ячейки, а также интенсивность свечения. Для измерения потенциала использовали платиновый электрод сравнения, который располагали в непосредственной близости от анода.

Частота дискретизации при регистрации свечения соответствовала приросту толщины пленки в 1 нм, что позволило получить квазинепрерывные кинетические зависимости излучения. В каждом электролите свечение записывали для серии из 10 образцов, результаты усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для использованных электролитов в гальваностатическом (ГС) режиме вплоть до напряжения 300 В потенциал оксида ϕ линейно возрастает во времени, что соответствует линейному увеличению толщины d барьерной АОП. В диапазоне значений плотности тока анодирования $5 \text{ мА/см}^2 < j < 40 \text{ мА/см}^2$ скорость изменения потенциала оксида $d\phi/dt$ является линей-

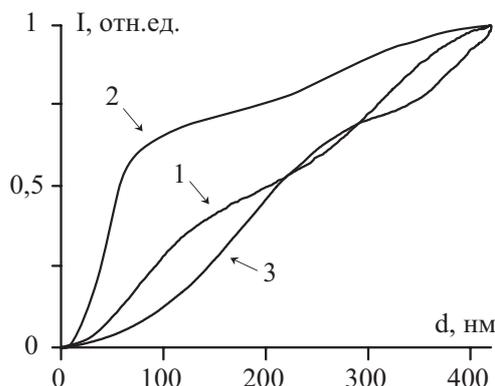


Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения от толщины АОП Al в ходе гальваностатического роста. Плотность тока анодирования $j = 10 \text{ мА/см}^2$. Электролиты: 1) тартрат аммония; 2) лимоннокислый аммоний; 3) пентаборат аммония. Температура электролита 20 °С

ной функцией j с коэффициентом пропорциональности, равным 0.36, 0.32 и 0.41 В·см²/мА·с для электролитов тартрата аммония, лимоннокислого аммония и пентабората аммония соответственно.

Как было обнаружено, абсолютная интенсивность люминесцентного излучения в ходе роста пленки также зависит от плотности тока анодирования j , однако в первую очередь ее величина определялась использованным электролитом. Для растворов органических кислот при одинаковых значениях j была характерна большая светоэмиссия по сравнению с электролитом пентабората аммония. По этим причинам для сравнения результатов люминесцентных исследований в различных растворах временные зависимости интенсивности преобразовывали к координатам $I(d)$. Значения d получали умножением потенциала оксида на константу роста 1.4 нм/В, а интенсивность нормировали на максимум для каждого электролита (рис. 2).

Во всех электролитах свечение возникало только начиная с пороговой толщины оксида d_0 . Затем при увеличении толщины анодного покрытия наблюдалось изменение скорости прироста интенсивности dI/dd , значения которой при использованной методике регистрации свечения можно определить численным дифференцированием. Полученные таким образом зависимости dI/dd от толщины оксида (рис. 3) включают действие объемных зарядов, процессов ионного переноса, учитывают распределе-

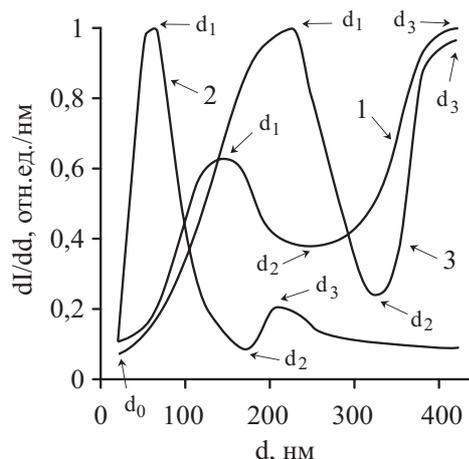


Рис. 3. Зависимости скорости роста интенсивности dI/dd от толщины АОП Al в различных электролитах: 1) тартрат аммония; 2) лимоннокислый аммоний; 3) пентаборат аммония. Стрелками для каждого электролита показаны характерные значения толщины d_i

ние центров свечения и электронных ловушек по толщине оксидной пленки, а также изменение инжекционного барьера на границе оксид/электролит, температурную и временную зависимость совокупности всех экспериментальных факторов, сопровождающих рост реального покрытия.

Сменяющие друг друга участки возрастания и убывания производной dI/dd соответствуют стадиям развития и самоподавления электронных лавин, переход между которыми можно описать минимумами и максимумами предложенной зависимости, наблюдаемыми при характерных значениях толщины оксида d_i (рис. 3). Эффект самоподавления лавин [15] обусловлен тем, что возникающие в процессе ударной ионизации диэлектрика дырки обладают меньшей подвижностью по сравнению с электронами, в результате чего после прохождения лавин остается положительный пространственный заряд (ППЗ), препятствующий их дальнейшему распространению по направлению к аноду в диапазоне между d_1 и d_2 . В области между d_2 и d_3 , где действие ППЗ ослаблено, развитие электронных лавин вновь становится более интенсивным.

Для того, чтобы прояснить роль возникающих в ходе анодирования объемных зарядов в изменении распределения поля по толщине оксидной пленки в использованных электролитах, был поставлен следующий эксперимент. Предварительно определялась характерная толщина пленки d_1 , при которой действие ППЗ приводит к убыванию значения dI/dd . Для последующих образцов при напряжении, соответствующем d_1 , анодирование прекращали на период ΔT путем размыкания цепи, после чего процесс возобновляли.

При возобновлении оксидирования с ростом ΔT наблюдалось все большее значение dI/dd (рис. 4). Затем при увеличении толщины пленки примерно в 30–50 нм (плотность тока анодирования $j = 10$ мА/см²) для электролитов тартрата аммония и лимоннокислого аммония скорость прироста интенсивности вновь плавно уменьшалась и достигала значений, близких к регистрируемым при непрерывном оксидировании. В растворе пентабората аммония для восстановления значения dI/dd требовалось увеличение толщины пленки ~20 нм при $j = 10$ мА/см². При периодах размыкания $\Delta T > 300$ с в органических электролитах и

$\Delta T > 180$ с в пентаборате аммония дальнейших изменений люминесцентной зависимости не происходило. С ростом температуры электролита относительное увеличение dI/dd сохранялось, но было менее выражено. Кроме того, значения dI/dd при возобновлении оксидирования определялись плотностью тока. В этом случае изменение величины ОЗ может быть вызвано совокупностью ряда факторов: различной продолжительностью аккумуляции заряда вследствие изменения скорости роста пленки, более интенсивным развитием ударной ионизации при повышении среднего значения напряженности поля в оксиде, а также общим и локальным в лавинных каналах увеличением температуры с ростом j . Наблюдаемые релаксация ОЗ и их новое формирование свидетельствуют в пользу многолавиного механизма возбуждения люминесценции.

Полученные закономерности свечения в ходе оксидного роста могут быть проанализированы с позиций теории локального электрического пробоя [15, 16], принципиальные положения которой заимствованы из теории электрического разряда в газах. Замедление ударной ионизации является не единственным результатом возникновения ППЗ. Общее распределение поля должно учитывать также увеличение напряженности на фронте развивающейся лавины и увеличение инжекционного тока в локальных областях формирования ППЗ у катода.

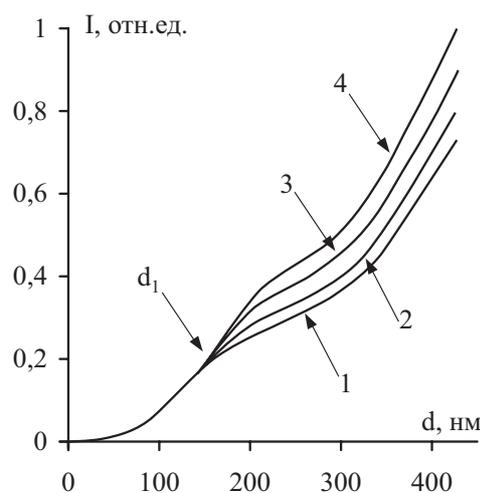


Рис. 4. Влияние паузы в оксидировании на люминесцентную зависимость в электролите тартрата аммония. Плотность тока $j = 10$ мА/см². Время размыкания цепи ΔT : 1) без размыкания; 2) 30 с; 3) 120 с; 4) 300 с

В статической ситуации и при известном инжекционном токе поле у катода после прохождения единичной лавины может быть рассчитано для МОП и МОМ структур. Для многолавинных процессов расчет усложняется как статистически, так и необходимостью учета приповерхностных состояний в реальном диэлектрике, полевой и температурной зависимости подвижности носителей. В этом случае после прохождения каждой новой лавины условия возникновения последующих становятся все более благоприятными, поле у катода возрастает и в пределе достигает значения удвоенного среднего поля в диэлектрике. В ходе роста пленки в МОЭ-системе оценка электронной составляющей тока может быть произведена по расчету токовой эффективности анодного процесса. Однако измерения, проводимые весовыми методами, содержат в себя погрешность, не позволяющую определить долю электронного тока достоверно, так как при формировании оксидов барьерного типа эффективность процесса близка к 100 %. Как следует из люминесцентных измерений, при лавинной ионизации доля электронной составляющей возрастает нелинейным образом с толщиной покрытия. Далее, при достижении барьерной пленкой критических значений толщины, наблюдается уменьшение токовой эффективности, которое может быть обусловлено как увеличением роли электронных процессов и эффектами локального пробоя, так и появлением в полной плотности тока компоненты, связанной с растворением анодного оксида. Сложность явления и взаимное влияние различных факторов затрудняет построение теории, описывающей предпробойную электролюминесценцию в ходе формирования АОП.

Использованная нами методика регистрации кинетики свечения позволяет рассчитать коэффициент размножения электронов для различных условий анодирования непосредственно по экспериментальным данным. Предполагая пропорциональность между интенсивностью свечения и числом электронов, участвующих в ударной ионизации [17, 18], и считая, что протяженность всех локальных лавин одинакова по поверхности покрытия, можно записать следующее соотношение:

$$\frac{dN}{dx} = N\alpha(x) \sim \frac{dI}{dx}, \quad (1)$$

где $\alpha(x)$ — коэффициент умножения электронов, а dN/dx — прирост числа электронов N на

толщине dx в лавине ($x=0$ на границе оксид/электролит). Тогда коэффициент $\alpha(x)$ по данным оптических измерений определяется как:

$$\alpha(x) = \frac{dI}{I \cdot dx}. \quad (2)$$

Количество электронов, присутствующих в лавине в зависимости от толщины пленки $N(d)$ (рис. 6), можно вычислить, выполнив численное интегрирование по формуле:

$$N(d) = N_0 \int_{d_0}^d \alpha(x) dx. \quad (3)$$

Предлагаемая методика определения $\alpha(d)$ может быть использована начиная с пороговой толщины d_0 , соответствующей возникновению лавинного размножения электронов. Расчет $N(d)$ проводился при условии, что в начале лавины имеется один электрон, то есть $N_0 = N(d_0) = 1$.

Как видно из рис. 5 и 6, параметры лавинного размножения, а следовательно, величина и локализация возникающего пространственного заряда определяются электролитом анодирования. Известно, что во внешней части АОП Al как барьерного, так и пористого типов присутствуют анионы электролита формирования, область включений которых занимает до 40 % толщины оксидной пленки, при этом зарождение пор в ходе образования ПОА соответствует максимальной концентрации анионных включений [19]. Полученные результаты дают основания предполагать, что структурные анионы участвуют в образовании кластеров ОЗ во внеш-

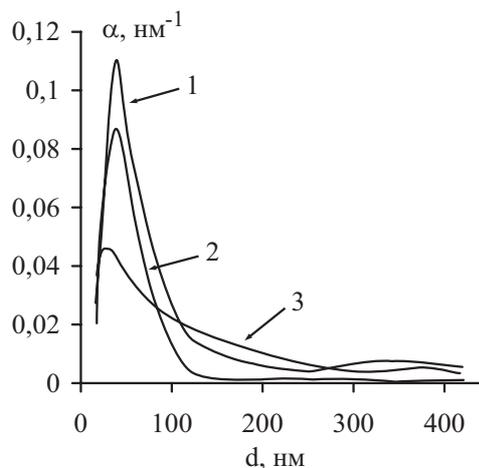


Рис. 5. Зависимость коэффициента лавинного размножения от толщины оксидной пленки в различных электролитах: 1) тартрат аммония; 2) лимоннокислый аммоний; 3) пентаборат аммония. Плотность тока анодирования $j = 10 \text{ мА/см}^2$

ней, прилежащей к поверхности оксид/электролит части пленки. Возникающая фиксация местоположения развития электронных лавин, на наш взгляд, может приводить к морфологическим изменениям в пленке, вызывая появление ячеистой геометрии барьерных оксидов Al и зарождение пор в случае ПОА.

Существенным фактором при многолавином механизме является первоначальное состояние поверхности анодируемого образца. При наличии поверхностных дефектов (например, полос проката для не электрополированных образцов) существуют местоположения, предпочтительные для инжекции и ударного размножения электронов. Для таких образцов расположение концентраторов поля и, соответственно, системы ячеек/пор будет нерегулярным, что подтверждается данными РЭМ-исследований, согласно которым поры зарождаются в дефектных местах образца [20]. Предлагаемый механизм фиксации электронных токов также коррелирует с получением регулярных массивов ПОА методами двухэтапного пористого оксидирования [21] и наноиндентирования [22, 23].

Толщина барьерного слоя, размер ячеек и диаметр пор пористых пленок определяются использованным электролитом и режимом анодирования, что принципиально может быть описано в рамках модели концентраторов поля. При увеличении толщины АОП вследствие теплового и временного факторов происходит радиальное по отношению к направлению развития лавин размывание области ППЗ. Инжек-

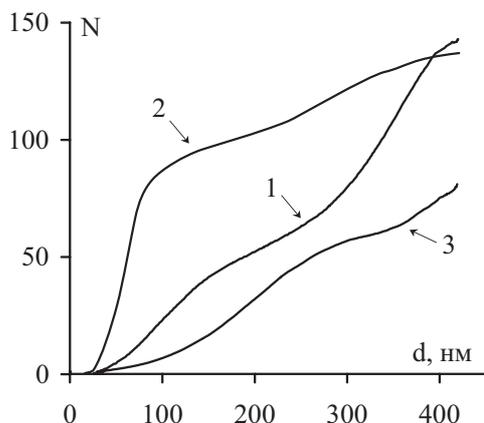


Рис. 6. Число электронов в лавине в зависимости от толщины оксидной пленки в различных электролитах: 1) тартрат аммония; 2) лимоннокислый аммоний; 3) пентаборат аммония. Плотность тока анодирования $j = 10 \text{ мА/см}^2$

тируемые на границе оксид/электролит электроны будут втягиваться в область концентрации поля, максимальное значение которого имеет место на оси лавинного канала, что соответствует полусферической форме ячеек на поверхности оксид/электролит. Таким образом с ростом напряжения анодирования развитие многолавиновых процессов захватывает соседние участки диэлектрика, при этом ячейки увеличивают свои размеры и образуют плотноупакованную структуру. Аккумулированный в результате ударной ионизации пространственный заряд в ходе стационарного роста пористых пленок вызывает поляризацию связей Al–O, способствуя эжекции ионов Al^{3+} в раствор и стимулированному полем растворению на границе оксид/электролит [41], последний процесс определяется pH использованного раствора.

Для использованных в этой работе электролитов в зависимости от плотности тока анодирования возможно формирование как барьерных, так и пористых АОП. Можно предположить, что плотность тока влияет на величину и локализацию возникающих при многолавиновых процессах объемных зарядов, однако, эта гипотеза требует дополнительной экспериментальной проверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты говорят о взаимосвязи электронных и ионных процессов при анодной поляризации алюминия в электролитах. Принципиальное положение предлагаемой модели заключается в том, что при развитии ударной ионизации возникает пониженное поле в части оксидной пленки между образующимся объемным зарядом и фронтом лавины и, наоборот, увеличенное поле в локальных областях вблизи поверхности оксид/электролит. Модель позволяет дать единое и непротиворечивое описание для формирования барьерных и пористых анодных оксидов алюминия. В зависимости от величины поля в прианодной и прикатодной области покрытия электронные процессы могут приводить как к пробое, так и к трансформации барьерного/пористого механизма формирования для АОП Al.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юнг Л. Анодные оксидные пленки / Л. Юнг. — Л. : Энергия, 1967. — 232 с.
2. Nishio K. Ideally ordered metal hole arrays with high aspect ratios prepared from anodic porous alu-

- mina / K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo and H. Masuda // *J. Appl. Phys.* — 2003. — Vol. 42, part 2, №. 1A/B. — P. L83.
3. *Peng T.* Fabrication and characterization of CdS nanotube arrays in porous anodic aluminum oxide templates / T. Peng, H. Yang, K. Dai, X. Pu, K. Hirao // *Chem. Phys. Let.* — 2003. — Vol. 379. — P. 432.
4. *Chu S. Z.* Fabrication and characterization of integrated Ultra-high density Fe–Pt alloy nanowire arrays / S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, Y. Kannke, K. Kurashima // *J. Electrochem. Soc.* — 2005. — Vol. 152. — P. C42.
5. *Oh J.* Electrochemically deposited nanocolumnar junctions of Cu₂O and ZnO on Ni nanowires / J. Oh, Y. Tak, J. Lee // *Electrochem. Solid-State Lett.* — 2005. — Vol. 8. — P. C81.
6. *Keller F.* Structural features of oxide coatings on aluminum / F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson // *J. Electrochem. Soc.* — 1953. — Vol. 100. — P. 411.
7. *Masuda H.* Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution / H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — Vol. 144. — P. L127.
8. *Masuda H.* Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / H. Masuda, K. Fukuda // *Science.* — 1995. — Vol. 268. — P. 1466.
9. *Masuda H.* Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution / H. Masuda, K. Yada, A. Osaka // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1998. — Vol. 37. — P. L1340.
10. *Franklin R. W.* Structure of non-porous anodic films on aluminum / R. W. Franklin // *Nature.* — 1957. — Vol. 180. — P. 1470.
11. *Thompson G. E.* Porous anodic alumina: fabrication, characterization and application / G. E. Thompson // *Thin Solid Films.* — 1997. — Vol. 297. — P. 192.
12. *Parkhutik V. P.* Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminum / V. P. Parkhutik, V. I. Shershulskii // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* — 1992. — Vol. 25. — P. 1258.
13. *Tajima S.* Nature of luminescence during galvanostatic anodizing of high purity aluminum / S. Tajima, K. Shimizu, N. Baba, S. Matsuzawa // *Electrochim. Acta.* — 1977. — Vol. 22. — P. 845.
14. *Shimizu K.* Electroluminescence of Al/anodic alumina/electrolyte system and non destructive electronic avalanche / K. Shimizu // *Electrochim. Acta.* — 1978. — Vol. 23. — P. 295.
15. *Klein N.* A theory of localized electronic breakdown in insulating films / N. Klein // *Adv. Phys.* — 1972. — Vol. 21. — P. 605.
16. *Корзо В.Ф.* Диэлектрические пленки в микроэлектронике. / В. Ф. Корзо, В. Н. Черняев. — М.: Энергия, 1977. — 368 с.
17. *Shimizu K.* Theory of electroluminescence of Al/anodic alumina/electrolyte system / K. Shimizu, S. Tajima // *Electrochim. Acta.* — 1979. — Vol. 24. — P. 309.
18. *Belca I. D.* The theory of galvanoluminescence in the anodic oxide films obtained by aluminum anodization in ammonium tartrate / I. D. Belca, Lj. D. Zekovic, B. Jovanic, G. Ristovski, Lj. Ristovski // *Electrochim. Acta.* — 2000. — Vol. 45. — P. 4059.
19. *Пархутик В. П.* Исследование состава пористых пленок анодного оксида алюминия в процессе их зарождения и роста / В. П. Пархутик, В. П. Бондаренко, В. А. Лабуннов, В. А. Сокол // *Электрохимия.* — 1984. — Т. 20. — С. 530.
20. *Bocchetta P.* Influence of initial treatments of aluminum on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes / P. Bocchetta, C. Sunseri, R. Masi, S. Piazza, F. Di Quarto // *Materials Science and Engineering.* — 2003. — Vol. C23. — P. 1021.
21. *Masuda H.* Fabrication of gold nanodot array using an anodic porous alumina as an evaporation mask / H. Masuda, M. Satoh // *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2.* — 1996. — Vol. 35. — P. L126.
22. *Asoh H.* Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured Al / H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda // *J. Electrochem. Soc.* — 2001. — Vol. 148. — P. B152.
23. *Asoh H.* Growth of anodic porous alumina with square cells / H. Asoh, S. Ono, T. Hirose, M. Nakao, H. Masuda // *Electrochim. Acta.* — 2003. — Vol. 48. — P. 3171.