

УДК 535.37

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОДЛОЖЕК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК ОСНОВЫ ПОРОГОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ

И.В. ГАСЕНКОВА, Н.И. МУХУРОВ, *ЯСИН МОХСИН ВАХИОХ

*ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»
Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь*

**Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 11 марта 2016

Описываются результаты исследования оптических и фотолюминесцентных свойств анодного оксида алюминия, сформированного в кислотных электролитах и подвергнутого высокотемпературной термообработке. Установлено, что фотолюминесцентные свойства анодного оксида алюминия определяются вакансиями кислорода с отличающимися значениями зарядовых состояний и примесями в виде остатков кислот. В качестве основы пороговых детекторов с точки зрения механической прочности предпочтительны подложки, сформированные в щавелевокислом электролите и модифицированные термообработкой при 800 °С.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, кислотный электролит, термообработка, оптические и фотолюминесцентные свойства.

Введение

Анодный оксид алюминия (АОА), получаемый электрохимическим окислением алюминия в кислотных электролитах, обладает большими потенциальными возможностями для создания нано- микроэлектронных систем и сенсоров, фотонных, оптоэлектронных структур и т. д. [1]. АОА имеет пористую структуру, геометрическими параметрами (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) которой можно управлять в процессе формирования [2]. Это позволяет использовать пористый оксид алюминия в качестве мембран, шаблонов для синтеза наноматериалов и наноструктур [3] с контролируемыми размерами и высокой геометрической анизотропией. Характеристики фотонных и оптоэлектронных структур на основе АОА определяются оптическими свойствами оксида алюминия [4]. Экспериментальные исследования сформированных слоев АОА продемонстрировали наличие интенсивного люминесцентного фона [5], что может усложнять интерпретацию информации о наличии излучений при создании пороговых детекторов [6]. Для выяснения возможности использования подложек АОА как основы детекторов рентгеновского и ультрафиолетового излучений, были выполнены исследования оптических характеристик АОА в зависимости от условий их формирования.

Подготовка образцов и методика эксперимента

Известно, что морфология АОА пористого типа определяется условиями его формирования и имеет достаточно высокую воспроизводимость. При этом абсолютные значения диаметров пор и расстояний между ними могут изменяться примерно на порядок, но находятся в пределах субмикронных размеров [7]. Пористые подложки оксида алюминия толщиной ~50 мкм были приготовлены путем анодирования алюминиевых пластин марки А99

в трех видах электролита: водных растворах щавелевой (4 % $C_2H_2O_4$) кислоты без отжига и с отжигом на воздухе при температуре ($T = 800-900\text{ }^\circ\text{C}$); серной (20 % H_2SO_4) и фосфорной (6 % H_3PO_4) кислот. Часть образцов была модифицирована путем добавления в щавелевокислый электролит малых количеств (0,4 %) серной кислоты и термообработкой при высоких температурах на воздухе. Не проанодированный алюминий удалялся по стандартной методике растворения в соляной кислоте.

Спектры пропускания измерялись с использованием двухканального спектрометра фирмы Cary-17d (США) в неполяризованном свете с рабочим спектральным диапазоном 0,18–2,50 мкм с погрешностью измерения $\pm 0,1\%$. Для регистрации спектров ИК поглощения алюмооксидных подложек использовался ИК-Фурье спектрометр NEXUS 470 (Nicolet Analytical Instruments, USA) со спектральной шириной щели 2 см^{-1} при постоянной продувке сухим воздухом. Измерения спектров люминесценции проводились на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2, включающем светосильный монохроматор возбуждения МДР-12 и монохроматор регистрации МДР-23, с длиной волны возбуждения 325 нм.

Обсуждение результатов

Свойства АОА определяются особенностями строения, состава, структурой и модификацией и могут быть целенаправленно изменены в зависимости от функционального назначения устройств. Для электронных устройств с высококачественным диэлектриком из Al_2O_3 преобладающими являются электрофизические свойства. Однако построение устройств, в том числе и оптических сенсоров, предполагает, прежде всего, наличие соответствующих механических характеристик слоев АОА с толщинами более 40 мкм. По этому параметру предпочтительны подложки свободного, отделенного от алюминия, пористого оксида с высокими электрофизическими характеристиками и устойчивостью к механическим нагрузкам при нагреве до $1200\text{ }^\circ\text{C}$, сформированные в 4%-ном водном растворе щавелевой кислоты [8]. В исходном аморфном виде АОА имеет визуально «желтый» цвет, связанный с адсорбированными остатками щавелевой кислоты. Удаление этих остатков возможно путем введения в анодирующий электролит небольших (0,2–0,4 %) добавок серной кислоты, что приводит к формированию подложек АОА с визуально «серым» цветом. При этом все основные характеристики диэлектрического материала сохраняются [9].

Характерные кривые коэффициента пропускания τ подложек АОА толщиной 50 мкм в исходном аморфном состоянии и модифицированных термической обработкой, приводящей к образованию поликристаллических фаз, приведены на рис. 1, кривые 1–3. Здесь же для сравнения приведены спектры подложек лейкосапфира и ситалла. Видно, что большую прозрачность в видимом диапазоне длин волн имеют подложки $\gamma-Al_2O_3$.

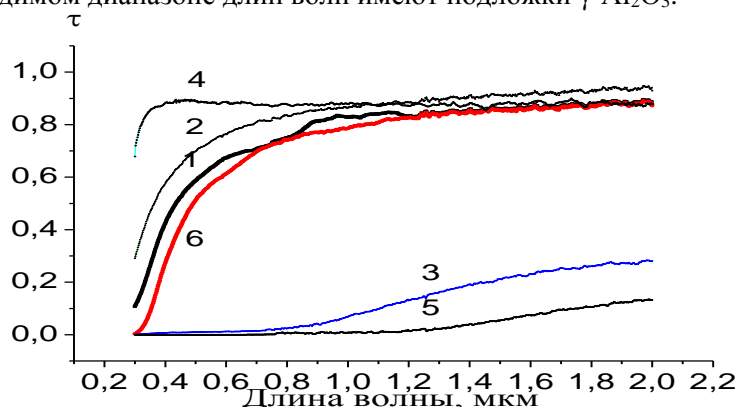


Рис. 1. Спектры пропускания АОА после различных условий термообработки и соответствующих им фаз, в сравнении с лейкосапфиром и ситаллом: 1 – аморфный АОА, 2 – $\gamma-Al_2O_3$, 3 – $\alpha-Al_2O_3$, 4 – лейкосапфир, 5 – ситалл, 6 – АОА с утолщенным монокристаллическим слоем

На интенсивность люминесценции пороговых детекторов ионизирующего и ультрафиолетового излучения оказывает влияние оптическое поглощение в диапазоне длин волн 200–600 нм и собственно фотолюминесценция АОА. Фотолюминесценция АОА

обусловлена совместным действием как примесей в виде остатков электролита, так и вакансиями кислорода (F -центрами) [10]. На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции исследованных образцов алюмооксидных подложек. Спектры фотолюминесценции для образцов, сформированных в различных электролитах, по форме и положению в координатах интенсивность-длина волны практически совпадают. При этом максимальная интенсивность люминесценции наблюдается для пленок, сформированных в щавелевокислом электролите.

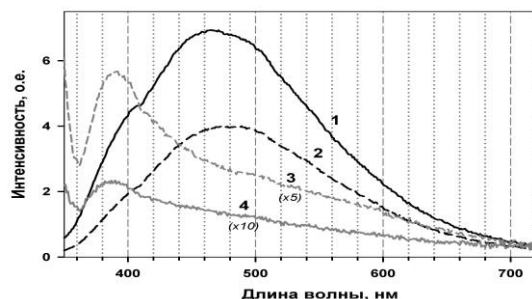


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции алюмооксидных подложек, сформированных при анодировании алюминия в электролитах: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + термообработка (2), H_2SO_4 (3) и H_3PO_4 (4)

Как следует из результатов работы [11], основными центрами свечения в анионодефектном оксиде алюминия являются F -центры. При этом F -центры могут представлять собой вакансии кислорода, захватившие два электрона, F^+ -центры с одним электроном, F_2 -центры (две вакансии кислорода с четырьмя электронами), F_2^+ -центры (две вакансии кислорода с тремя электронами) и F_2^{2+} -центры (две вакансии кислорода с двумя электронами).

Схематическое изображение электронной структуры F -центра в оксиде алюминия подобно аналогичному изображению квазиатома гелия [12]. Основное состояние характеризуется уровнем 1S (рис. 3). Возбужденные состояния представлены двумя уровнями: синглетным 1P и триплетным 3P . Возбуждение F -центра соответствует переходу $^1S \rightarrow ^1P$ (полоса поглощения с максимальными значениями энергии 6,1 эВ и интенсивности фотолюминесценции на 205 нм). Возбуждение оптическим излучением в видимом диапазоне длин волн вызывает люминесценцию (переход $^3P \rightarrow ^1S$) с максимумами спектра свечения энергией 3,0 эВ, интенсивностью фотолюминесценции на 420 нм и с постоянной времени затухания 36–40 мс. Возбужденное состояние F -центра с максимальными энергетическими характеристиками находится вблизи дна зоны проводимости. При возбуждении с энергией 6,1 эВ может наблюдаться оптическая или термическая ионизация F -центров, в результате чего образуется F^+ -центр ($F - e \rightarrow F^+$), который при захвате электрона может снова возвращаться в возбужденный F -центр ($F^+ + e \rightarrow F$).



Рис. 3. Схематическое изображение процессов поглощения и испускания F - и F^+ -центров в оксиде алюминия

Можно предположить, что наличие полосы в спектре люминесценции с максимумом около 390 нм, обусловлено F^+ -центрами. При этом F^+ -центры, вероятно, присутствуют и в пленках, сформированных в щавелевокислом электролите. Наличие таких центров подтверждается присутствием коротковолнового плеча рядом с интенсивной полосой около 470–480 нм в спектрах 1 и 2 на рис. 2. Вместе с тем снижение интенсивности фотолюминесценции для отожженного образца (кривая 2) больше, чем для образца без термообработки (кривая 1) позволяет предполагать уменьшение в нем количества анионов электролита COOH и $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ в структуре АОА. В силу специфики формирования анодных окисных пленок алюминия их оптические свойства существенно зависят от вида и количества

содержащихся в них примесей. Основными адсорбируемыми на поверхности оксида примесями являются молекулы H_2O и OH -групп.

На рис. 4 приведены ИК-спектры рассматриваемых выше образцов АОА. Широкая интенсивная полоса поглощения $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ в спектре пленки, сформированной в электролите серной кислоты, связана с валентными колебаниями OH -групп. Как видно, для остальных образцов АОА количество адсорбированных на поверхности примесей H_2O/OH незначительно. Интенсивный пик поглощения около 2350 см^{-1} , как правило, относят к колебаниям CO_2 в решетке оксида алюминия и, следовательно, он проявляется только при использовании электролитов с органическими кислотами. Как правило, область $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ характерна для проявления колебаний различных карбонатно-карбоксилатных структур, в том числе анионов $(C_2O_4)^{2-}$, симметричным и асимметричным колебаниям которых соответствуют полосы поглощения с частотами 1480 и 1600 см^{-1} . Встраивание анионов электролита $COOH^-$ и $(C_2O_4)^{2-}$ в структуру оксида происходит в процессе формирования пористых слоев АОА. После их высокотемпературной обработки основной формой примеси в АОА является CO_2 . В ИК-спектре отожженного образца 2 поглощение в целом несколько меньше, чем в спектре образца без термообработки.

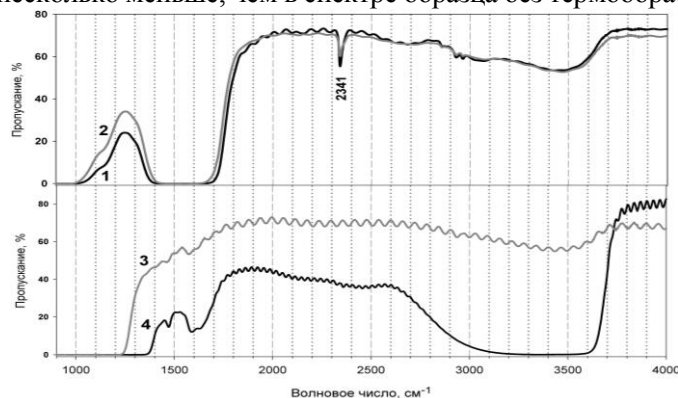


Рис. 4. ИК-спектры подложек, сформированных в электролитах с $H_2C_2O_4$ (1), $H_2C_2O_4$ + отжиг (2), H_3PO_4 (3) и H_2SO_4 (4)

Для выяснения влияние остатков щавелевого электролита на фотолюминесценцию АОА исследованы алюмооксидные структуры, полученные в смеси двух электролитов до и после термообработки при $900\text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 5 показаны спектры образцов, полученных в щавелевокислом электролите с добавлением малых количеств серной кислоты. Как видно из сравнения спектра 1 на данном рисунке со спектром 1 на рис. 2, добавление в щавелевокислый электролит серной кислоты приводит к смещению основного максимума люминесценции к 435 нм . Это приводит к формированию АОА как с анионами $COOH^-$ и $(C_2O_4)^{2-}$, так и с $(SO_4)^{2-}$. В результате концентрация анионов щавелевой кислоты уменьшается при сохранении концентрации F^+ -центров, что обуславливает изменение спектра люминесценции и уменьшение ее интенсивности.

После высокотемпературной обработки спектры люминесценции АОА (кривая 2) становятся похожи на спектры образцов, полученных с неорганическими кислотами с одним максимум люминесценции на длине волны 390 нм . Таким образом, добавление в щавелевый электролит серной кислоты и последующая термообработка приводят к исчезновению основной полосы люминесценции (максимум на 435 нм), что может быть объяснено результатом термического разложения карбонатно-карбоксилатных групп в γ -АОА.

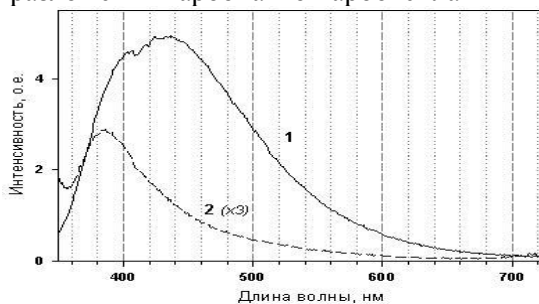


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции образцов, полученных в щавелевокислом электролите с добавкой серной кислоты ($4\% H_2C_2O_4 + 0,4\% H_2SO_4$) (1) и с последующим отжигом (2)

Заклучение

Фотолюминесценция анодного оксида алюминия, сформированного в щавелевокислом электролите, определяется действием двух факторов. Первый связан со встроенными в оксид алюминия в процессе анодирования карбоксильными группами, которые ответственны за излучение с пиком полосы около 470 нм. Вторая полоса фотолюминесценции с максимумом на 390 нм определяется вакансиями кислорода (F^+ -центрами).

Результаты исследования оптических характеристик предопределяют выбор оптимальных условий формирования подложек АОА для их использования в качестве основы пороговых сенсоров рентгеновского и УФ-излучений. Поскольку люминесцентный фон от АОА может вносить значительный вклад в спектры излучения в видимом диапазоне длин волн, для формирования АОА матриц необходимо проводить их отжиг при температурах ≤ 800 °С для существенного снижения интенсивности фотолюминесценции.

THE OPTICAL PROPERTIES OF ANODIC ALUMINA SUBSTRATES AS THE BASIS OF THRESHOLD DETECTORS

I.V. GASENKOVA, N.I. MUKHUROV, Ya. M. VAHION

Abstract

The results of optical and photoluminescence properties of anodic alumina formed in the acidic electrolyte and subjected to high-temperature heat treatment are described in article. It was found that the photoluminescence properties of anodic alumina determined by the oxygen vacancies with different values of the charge states and impurities in the form of acid residues. As a basis of threshold detectors in terms of the mechanical strength the substrates formed in the oxalic electrolyte and modified by heat treatment at 800 °C are preferred.

Keywords: anodic alumina, acidic electrolyte, high-temperature heat treatment, optical and photoluminescence properties.

Список литературы

1. *Mukhurov N.I. Gasenkova I.V., Belyi V.N.* // Proc. Sixth European Workshop on Structural Health Monitoring. Dresden, July 3–6, 2012. P. 400–407.
2. *Лыньков Л.М., Мухуров Н.И.* Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Минск, 2002.
3. *Sulka G.D.* // Nanostructured Materials in Electrochemistry / Edited by Ali Eftekhari. Weinheim, 2008. P. 1–116.
4. *Мухуров Н.И. Гасенкова И.В., Остапенко Е.В.* // Материалы Междунар. НПК «Оптика неоднородных структур» Могилев, 16–17 февраля 2011 г. С. 109–112.
5. Photoluminescence: Applications, types and efficacy / Ed. Merle A. Case, Bradford C. Stout. New York, 2012.
6. *Гасенкова И.В. Лыньков Л.М., Мухуров Н.И. и др.* // Докл. БГУИР. 2013. № 8 (78). С. 108–111.
7. *Томашиов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П.* Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М., 1968.
8. *Мухуров Н.И.* Алюмооксидные микро- наноструктуры для микроэлектромеханических систем. Минск, 2004.
9. *Мухуров Н.И., Сидоренко Г.А., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н.* Способ получения диэлектрических деталей для высокотемпературных ВИС / Авторское свидетельство СССР № 1762334.
10. *Chen J.H., Huang C.P., Chao C.G. et. al.* // Appl. Phys A. 2006. № 84. P. 297.
11. *Nee T.-E., Fang C.-H., Chen Y.-R. et. al.* // Thin Solid Films. 2009. Vol. 518, № 5. P. 1439–1442.
12. *Кортов В.С.* // ФТТ. 2003. Т. 45, вып. 7. С. 1202–1208.