

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 539.2; 535.36; 681.327.22

Скумин Илья Андреевич

Оптические свойства пористых анодных оксидов алюминия

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук

по специальности: 1-41 80 03 Нанотехнологии и наноматериалы (в
электронике)

Научный руководитель

Яковцева Валентина Александровна

Кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник
НИЛ 4.2 БГУИР

Минск 2018

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, прозрачные в видимом диапазоне, представляют большой интерес для оптоэлектроники видимого диапазона. Оксид алюминия является одним из самых широкозонных диэлектриков. Область прозрачности оксида алюминия лежит в диапазоне 0,25 – 4 мкм. Поэтому свободные плёнки оксида алюминия могут быть использованы для оптических устройств, работающих в различных спектральных диапазонах.

Наноструктурированный (пористый) оксид алюминия легко может быть получен методом анодного травления алюминия. Оксидные слои получаются в результате электрохимического процесса взаимодействия ионов алюминия с ионами кислорода в растворах кислот и приложении электрического поля между анодом (окисляемый металл) и катодом (вспомогательный проводящий электрод). Следует отметить, что только на алюминии возможно получение толстых пористых слоёв, толщина которых может достигать сотен микрон. Оптические свойства пористого оксида алюминия зависят от размера пор, расстояния между порами и степени упорядочения. Все эти параметры можно варьировать, подбирая условия анодирования.

Однако несмотря на то, что процесс анодирования известен давно, его использование в приборах нано- и оптоэлектроники требует проведения широкого комплекса научных исследований, направленных на более детальное изучение анодных оксидов и разработку методов целенаправленного изменения их свойств. Данная работа посвящена получению и исследованию оптических свойств плёнок пористого анодного оксида алюминия.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы: получение и исследование оптических свойств плёнок пористого анодного оксида алюминия.

Задачи:

- Провести анализ оптических свойств наноструктурированных пористых сред.
- Проанализировать современное состояние исследований по формированию пористых анодных оксидов алюминия.
- Исследовать зависимость размеров ячеек пористого анодного оксида алюминия от режимов формирования оксида.
- Исследовать состав пленок пористого анодного оксида алюминия в зависимости от состава электролита.

- Изготовить свободные пленки анодного оксида алюминия и исследовать спектральную зависимость прохождения света через пленки.
- Исследовать оптические характеристики пленок пористого анодного оксида алюминия в зависимости от их состава.
- Исследовать влияние диаметра пор в пленках пористого анодного оксида алюминия на их оптические характеристики.
- Исследовать интенсивность рассеяния излучения вдоль пор пористого анодного оксида алюминия для различных углов падения излучения.
- Провести сравнительное исследование спектральной зависимости прохождения света через пленки пористого анодного оксида алюминия, сформированные при постоянном и при переменном токе.
- Исследовать поляризационные характеристики пленок пористого анодного оксида алюминия в зависимости от их состава.

Актуальность работы: Тема является актуальной, так как свободные плёнки нанопористого оксида алюминия, прозрачные в оптическом диапазоне, перспективны для улучшения характеристик ЖК-индикаторов, а именно, в качестве диффузно-рассеивающих плёнок и пассивных усилителей яркости для новых жидкокристаллических дисплейных устройств.

Личный вклад автора: Автором лично были проведены: анализ современного состояния дел по теме диссертационной работы и составление литературного обзора. Кроме того, личный вклад автора заключается в реализации цели и задач работы, проведении экспериментальных работ, анализе и обобщении полученных результатов, а также в подготовке докладов по материалам исследований на международные конференции и статей для публикации.

Положения, выносимые на защиту:

Отношение диаметра поры к диаметру ячейки не зависит от электролита, рН, режимов анодирования и температуры и представляет собой постоянную величину но $\alpha = 0,32 \pm 0,01$.

1. Зависимость интенсивности прохождения света через мембраны анодного оксида алюминия с барьерным слоем и без барьерного слоя, состоящая в том, что интенсивность прохождения света через пленки пористого анодного оксида алюминия *без барьерного слоя* выше, чем через пленки пористого анодного оксида алюминия *с барьерным слоем*. При этом сушка пленок увеличивает интенсивность проходящего излучения. Толщина барьерного слоя не оказывает влияния на интенсивность прохождения света.

2. Зависимость интенсивности прохождения света от диаметра пор в пленках пористого анодного оксида алюминия, состоящая в том, что чем меньше диаметр пор, тем большее усиление света обеспечивает мембрана

пористого анодного оксида алюминия во всем исследованном диапазоне длин волн.

3. Поляризационные характеристики мембран пористого анодного оксида алюминия, состоящие в том, что в линейно поляризованном излучении, рассеянном вдоль пор, присутствует составляющая, поляризация которой перпендикулярна поляризации падающего излучения. А в естественно поляризованном излучении, рассеянном вдоль пор образца, преобладает p -составляющая. Разница между интенсивностями p - и s -компонент достигает 16 %.

Практическая значимость работы:

1. Разработана методика, позволяющая получать однородные мембраны пористого оксида алюминия, прозрачные в оптическом диапазоне.
2. Выраженное преобладание рассеяния оптического излучения вдоль пор позволяет использование пленок пористого анодного оксида алюминия в качестве пассивных усилителей яркости для подсветки ЖК индикаторов.
3. Поляризационные характеристики пленок пористого анодного оксида алюминия указывают на перспективность их использования в качестве диффузора в системах подсветки ЖК-индикаторов.

Краткое содержание работы

В первой главе проанализированы оптические свойства наноструктурированных пористых сред. Рассмотрены модели эффективной среды с учётом анизотропии формы в моделях эффективной среды. Проведен анализ двулучепреломления в наноструктурированных материалах. Рассмотрены линейные оптические свойства одно- и двумерных фотонно-кристаллических структур, сформированных на основе пористого оксида алюминия. Поскольку пленки пористого оксида алюминия перспективны для улучшения характеристик ЖК-индикаторов, рассмотрены основные оптические характеристики ЖК-приборов. В данной главе проанализированы характеристики коммерчески доступных диффузно-рассеивающих плёнок, широко используемых в настоящее время в ЖК-индикаторах.

Во второй главе проведен анализ литературных данных по изучению электрохимического процесса анодного окисления алюминия. Проанализированы химические реакции при анодировании алюминия. Рассмотрены основные концепции формирования пористых оксидов алюминия. Проанализирована гидродинамика электролита в порах анодного оксида алюминия. Анализ литературных данных по кинетике роста анодных оксидов алюминия в классических режимах (гальваностатическом и

потенциостатическом) показал, что весь процесс роста анодной пленки может быть разбит на три характерных стадии: начальную, стадию стационарного роста и заключительную. Проведен анализ кинетики роста анодных оксидов алюминия на каждой из этих стадий. Рассмотрено строение пористых пленок анодного оксида алюминия и влияние режимов анодирования на параметры пленок пористого анодного оксида алюминия. На основе анализа, выполненного в первой и второй главах, определены задачи работы.

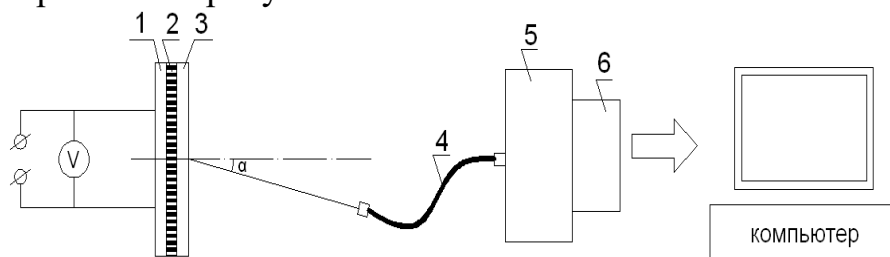
В третьей главе приведены результаты исследования пористых анодных оксидов алюминия. Представлена блок-схема экспериментальной установки для анодирования алюминия. Экспериментально исследована зависимость размеров ячеек пористого анодного оксида алюминия от режимов формирования оксида. Установлена взаимосвязь между количеством электричества, расходуемым на формирование пористого оксида, и размерами его ячеек. Определено, что плотность тока растворения анодного оксида алюминия составляет приблизительно 10% от тока его образования. Площадь, занимаемая пора́ми, также составляет лишь 10% от площади оксида. Наблюдается линейная зависимость между размером ячейки пористого оксида, диаметром поры и напряжением анодирования. Отношение диаметра поры к диаметру ячейки представляет некоторую постоянную величину, значение которой равно $\alpha = 0,32 \pm 0,01$, и не зависит от электролита, pH, режимов анодирования и температуры в тех пределах, в которых можно говорить о регулярной пористой структуре оксида. Для пористого оксида алюминия наблюдается постоянство соотношения размеров ячеек пор: диаметр поры = толщине стенки = 0,865 толщины барьерного слоя, что является уникальным свойством пористого анодирования алюминия.

Во время анодирования в растущий слой анодного оксида алюминия встраиваются анионы электролита, которые, несомненно, влияют на свойства оксидов. Степень этого влияния зависит от концентрации и глубины проникновения анионов, что, в свою очередь, зависит от состава электролита и режимов анодирования. С использованием метода инфракрасной отражательно-абсорбционной спектроскопии было проведено исследование состава внедренных анионов, их распределение по толщине стенок ячеек и закономерность их внедрения на начальных стадиях зарождения и роста пористого оксида. Установлено, что концентрация анионов в оксиде и степень его гидратации увеличивается с увеличением плотности тока и напряжения анодирования. Концентрация внедренных анионов увеличивается с течением времени на начальной нестационарной стадии роста, достигая насыщения при переходе в стационарную стадию роста.

Для изучения закономерностей встраивания анионов в оксидную пленку использовали Оже-электронную спектроскопию и емкостной метод измерения толщины диэлектрических слоев. Установлено, что анионы электролита более чем на 50% толщины внедряются в барьерный слой пористого оксида, а, следовательно, и стенка ячейки лишь на 50% состоит из свободного от анионов электролита оксида алюминия.

В четвертой главе представлен технологический маршрут изготовления оптически однородных и прозрачных в оптическом диапазоне плёнок пористого оксида алюминия. Приведены основные электролиты и режимы анодирования алюминия для получения таких пленок.

В пятой главе обсуждаются результаты исследования спектров пропускания света пленками пористого анодного оксида алюминия. Для проведения оптических исследований был создан лабораторный макет системы подсветки. Исследования спектров пропускания света пленками пористого анодного оксида алюминия проводили на экспериментальном стенде, схема которого изображена на рисунке 1.



1 – светодиодная подсветка, 2 – пористый анодный оксид алюминия, 3 – ЖК–индикатор, 4 – волновод, 5 – спектрограф Solar ТП S-3801, 6 – ПЗС матрица LN/CCD-1152-E

Рисунок 1– Схема экспериментального стенда для исследования спектров пропускания света пленками пористого анодного оксида алюминия

В этой схеме реализована возможность изменять угол детектирования α (в экспериментах регистрация производилась вдоль нормали к поверхности образцов, т.е. $\alpha = 0^\circ$).

Была проведена оценка влияния диаметра пор в пленках пористого анодного оксида алюминия на оптические характеристики пленок. На рисунке 2 приведены спектры излучения светодиодной системы подсветки без пленок пористого анодного оксида алюминия и с пленками оксида алюминия, сформированными в серной кислоте, а также дифференциальный спектр.

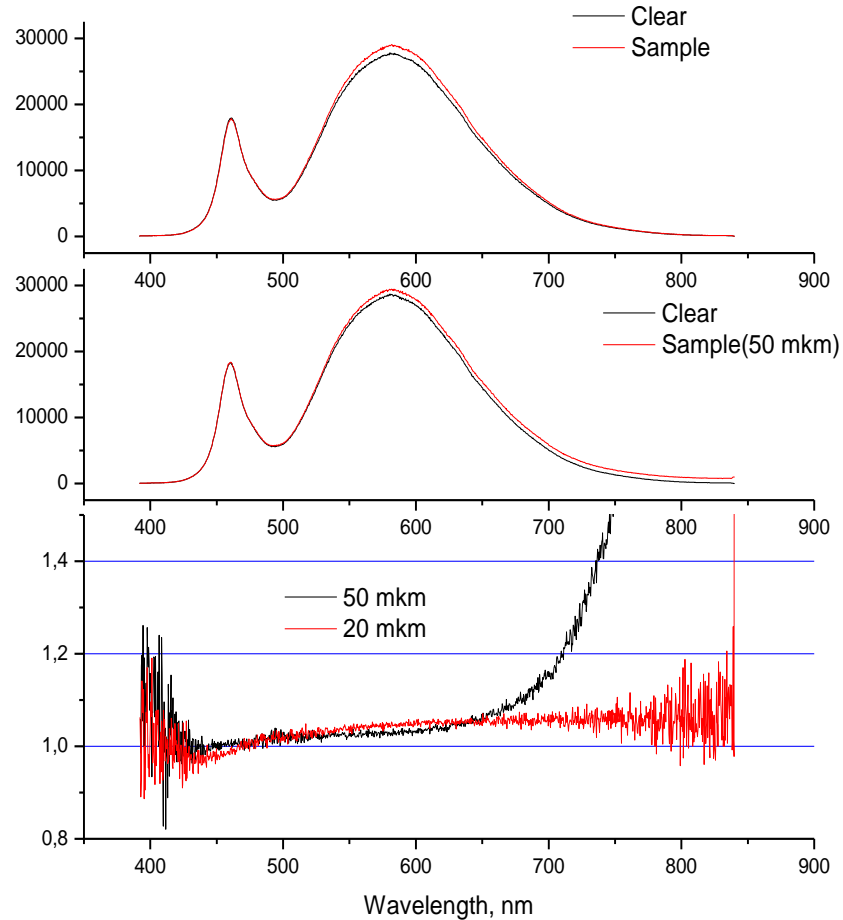


Рисунок 2 – Спектры излучения светодиодной системы подсветки без образца и с образцом (верхняя панель) и дифференциальный спектр (нижняя панель)

Установлено, что чем меньше диаметр пор, тем большую интенсивность излучения светодиодной системы подсветки обеспечивает мембрана пористого анодного оксида алюминия, приготовленного в растворе серной кислоты, по сравнению с системой без образца во всём исследованном диапазоне длин волн.

Проведено исследование влияния толщины барьерного слоя на спектры пропускания мембран пористого анодного оксида алюминия.

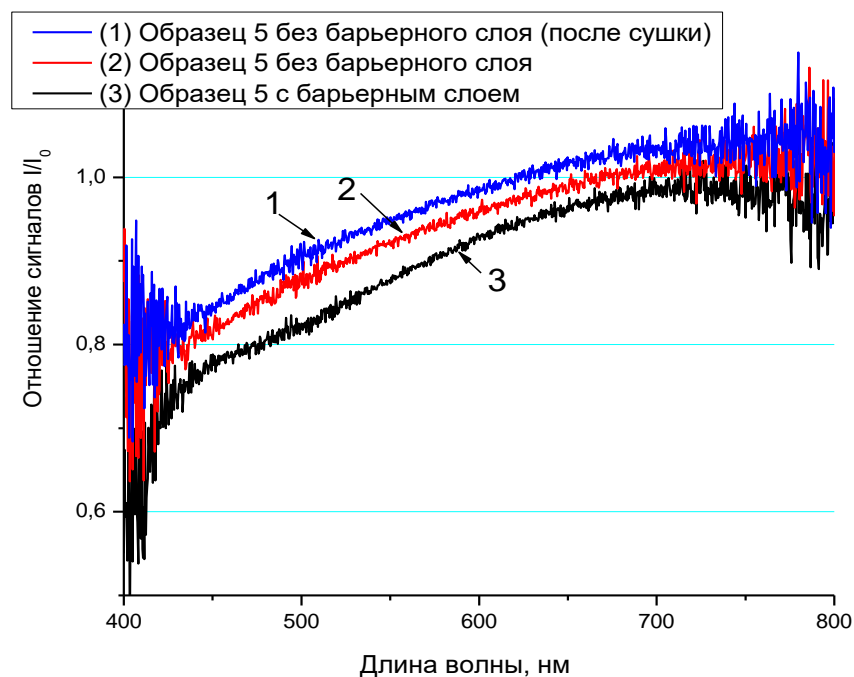


Рисунок 3 – Дифференциальный спектр излучения светодиодной системы с образцом анодного оксида алюминия

Исследования показали, что интенсивность прохождения света через пленки пористого анодного оксида алюминия *без барьерного слоя* выше, чем через пленки пористого анодного оксида алюминия *с барьерным слоем*. При этом сушка пленок увеличивает интенсивность проходящего излучения.

Состав электролита существенно влияет на структуру пор и состав полученных пленок анодного оксида алюминия. При анодировании в хромовой кислоте содержание анионов электролита, которые встраиваются в растущую пленку оксида алюминия во время анодирования, может почти равняться нулю. Поэтому были изготовлены образцы анодного оксида алюминия в хромовой кислоте и исследованы их оптические характеристики. Установлено, что мембрана пористого анодного оксида алюминия, приготовленного в растворе хромовой кислоты, обеспечивает большую интенсивность излучения светодиодной системы подсветки по сравнению со светодиодной системой подсветки без образца во всем исследованном диапазоне длин волн. Получено усиление сигнала на детекторе в видимой области спектра в среднем на 10%.

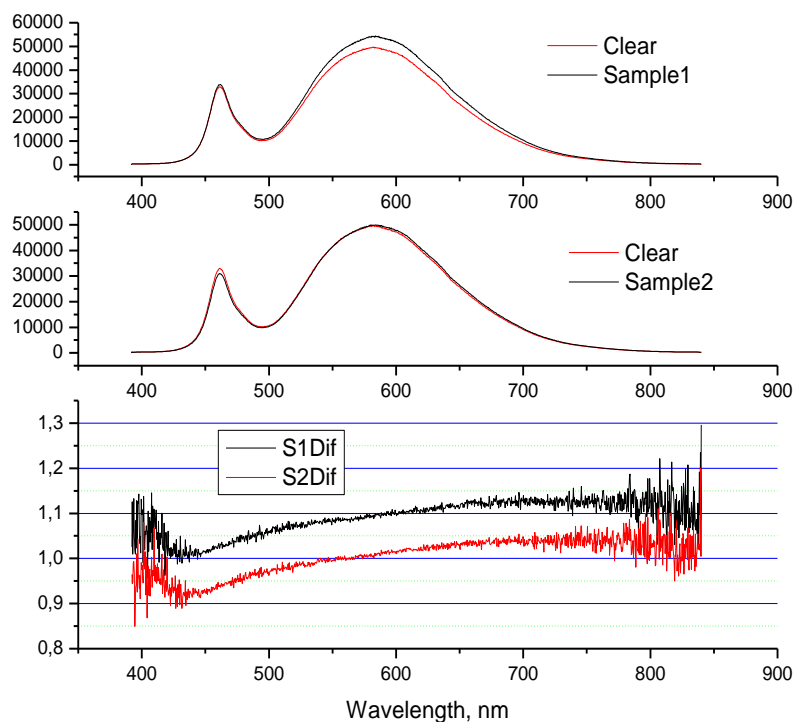


Рисунок 4 – Спектры излучения светодиодной системы подсветки без образца и с образцом, приготовленным в электролите хромовой кислоты (верхняя панель), и дифференциальный спектр (нижняя панель)

Проведено исследование интенсивности рассеяния излучения вдоль пор пористого анодного оксида алюминия для различных углов падения излучения.

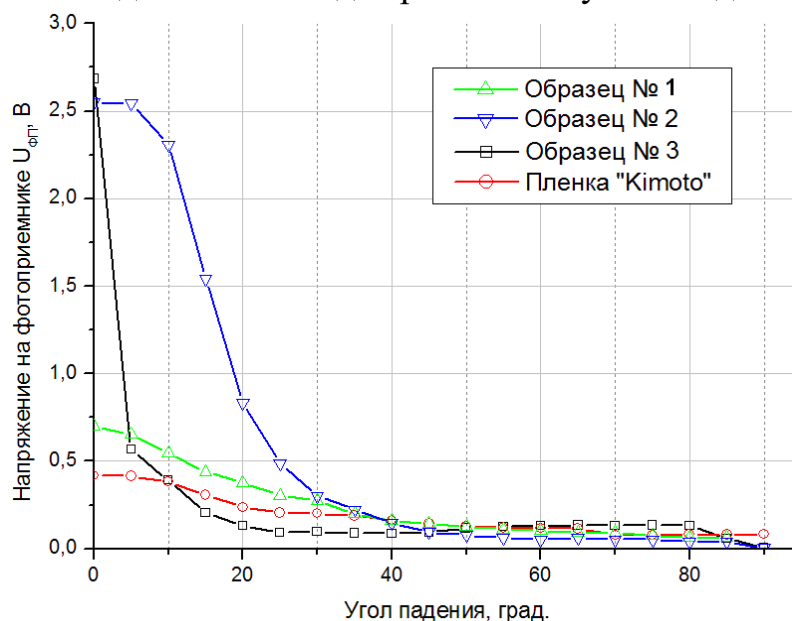


Рисунок 5 – Интенсивность рассеяния света вдоль нормали к поверхности для образцов различных пленок анодного оксида алюминия и пленки “Kimoto” PF-90S М/М при различных углах падения

Установлено, что варьирование условий формирования пленок анодного оксида алюминия позволяет получать как образцы, близкие по характеристикам к коммерческой рассеивающей пленке “Kimoto” PF-90S M/M, так и образцы с выраженным преобладанием рассеяния вдоль пор. Последнее свойство характеризует возможность использования пленок оксида алюминия как пассивных усилителей яркости для подсветки жидкокристаллических индикаторов и дисплеев.

Были проведено сравнительное исследование спектров пропускания мембран анодного оксида алюминия, изготовленных при постоянном и при переменном токе.

Таблица 1 – Режимы анодирования и основные параметры плёнок пористого анодного оксида алюминия

Номер образца	Электролит (водный раствор)	Режимы анодирования		Температура электролита, °С	Толщина анодного оксида алюминия, мкм
		На переменном токе	На постоянном токе		
1	5% H ₂ C ₂ O ₄	На переменном токе	U _a = 60 В	19 – 22	
2	200 г/л H ₂ SO ₄		U _a = 20 В	13	28
3	80 г/л H ₂ CrO ₄		U _a = 23-32 В	35	11
4			U _a = 29 В	31 – 35	9
5			J = 10 мА/см ²	34 - 35	5
6	5				
7	100 г/л H ₂ SO ₄	На постоянном токе	U _a = 20 В	15	100
8			U _a = 10 В	20	53 – 54
9	200 г/л H ₂ SO ₄		J = 10 мА/см ²	31	17
10	80 г/л H ₂ CrO ₄				7

Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что мембраны пористого оксида алюминия, приготовленные при постоянном токе, имеют лучшие характеристики, по сравнению с пленками пористого оксида алюминия, приготовленными при переменном токе.

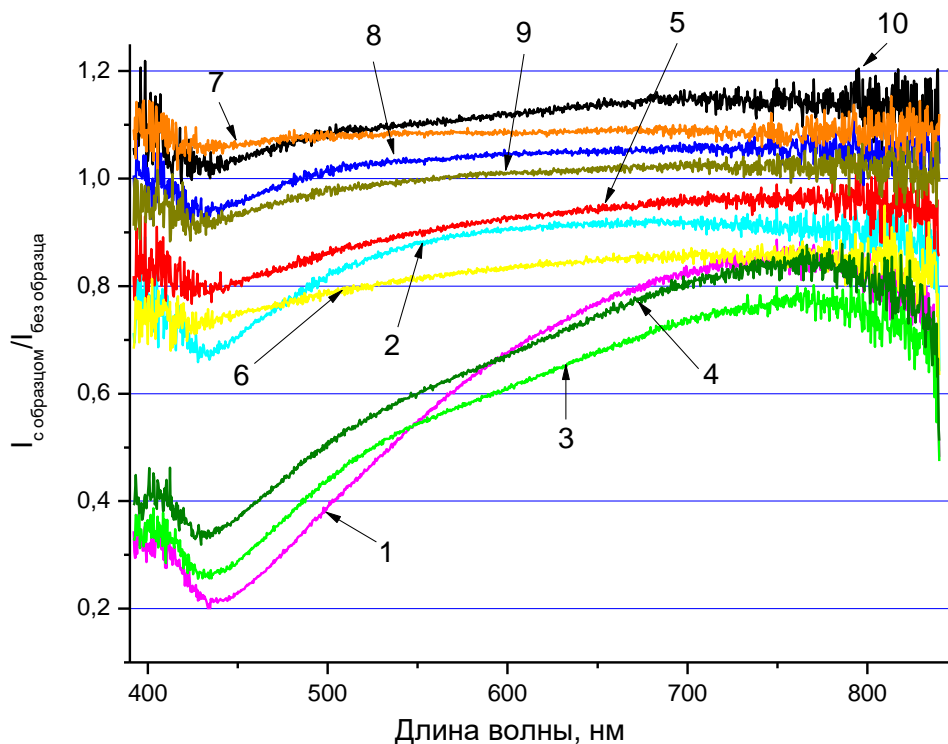
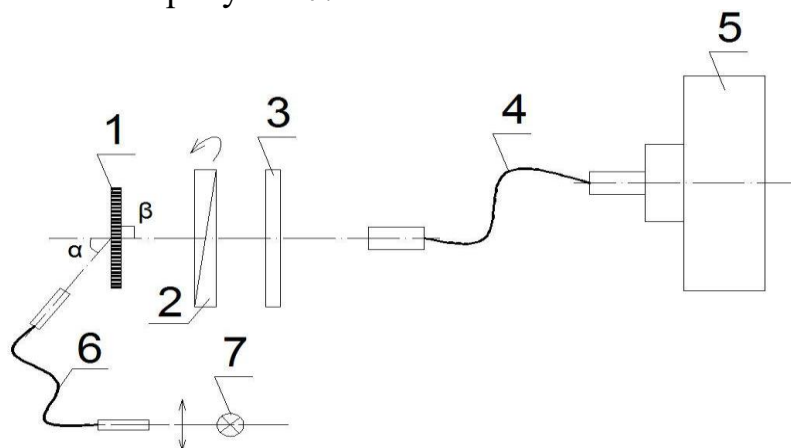


Рисунок 6 – Дифференциальные спектры излучения светодиодной системы подсветки

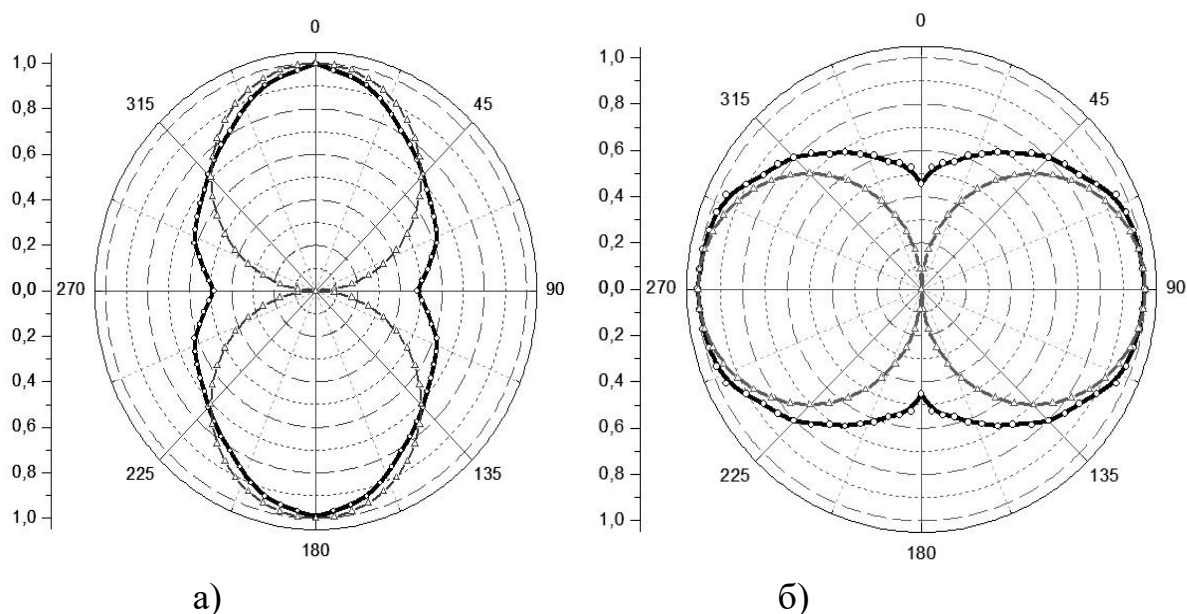
В шестой главе приведены результаты исследования поляризационных характеристик излучения, рассеянного вдоль пор пленками пористого оксида алюминия. Исследование выполняли на экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 7.



1 – нанопористый анодный оксид алюминия; 2 –анализатор; 3 – светофильтр ЗС-1; 4, 6 – волновод; 5 – спектрометр; 7 – лампа накаливания

Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки для изучения поляризационных характеристик пленок пористого оксида алюминия

Данные, полученные при исследовании поляризационных характеристик излучения, проходящего через пленку пористого анодного оксида алюминия, представлены в виде нормированных поляризационных диаграмм на рисунке 8. В данной системе отсчета ноль соответствует вертикальному расположению оси анализатора. Измерения осуществлялись при угле падения 30° . Для сравнения приведены диаграммы линейно поляризованного падающего излучения.



а - падающее излучение (Δ) линейно поляризовано перпендикулярно плоскости падения; б - падающее излучение (Δ) линейно поляризовано в плоскости падения

Рисунок 8 - Поляризационные диаграммы излучения, рассеянного вдоль пор образца пористого оксида алюминия (\circ) для случая линейно поляризованного падающего излучения

Видно, что в рассеянном вдоль пор излучении присутствует составляющая, поляризация которой перпендикулярна поляризации падающего излучения.

Для случая естественно поляризованного падающего излучения получены следующие результаты. Для образцов пористого оксида алюминия в рассеянном вдоль пор излучении преобладает *s*-составляющая. Разница между интенсивностями *p*- и *s*-компонент достигает 16 %. Для коммерческой пленки “Kimoto” PF-90S М/М (К) данное различие не наблюдается.

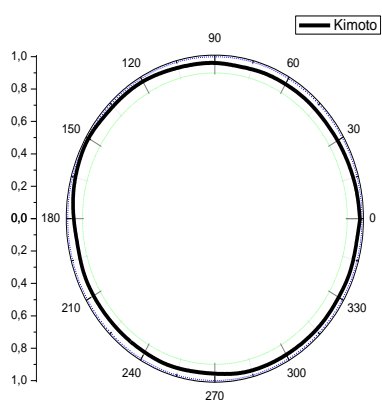
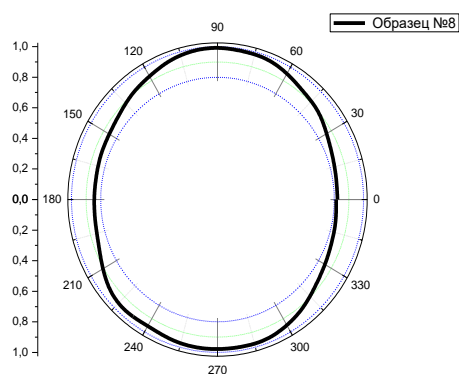
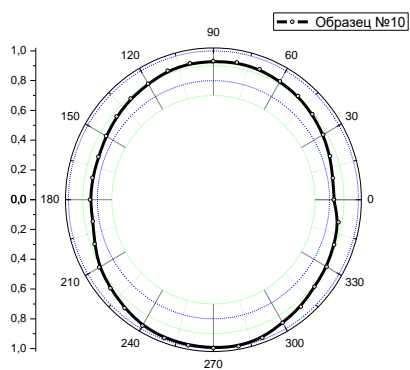


Рисунок 9 – Нормированные поляризационные диаграммы естественно поляризованного падающего излучения, рассеянного перпендикулярно поверхности образцов

Отсчеты 0° и 180° соответствуют плоскости падения естественно поляризованного излучения на образец.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ оптических свойств наноструктурированных пористых сред. Рассмотрены модели эффективной среды с учётом анизотропии формы в моделях эффективной среды. Проведен анализ двулучепреломления в наноструктурированных материалах. Рассмотрены линейные оптические свойства одно- и двумерных фотонно-кристаллических структур, сформированных на основе пористого оксида алюминия. Поскольку свободные плёнки нанопористого оксида алюминия, прозрачные в оптическом диапазоне, перспективны для улучшения характеристик ЖК-индикаторов, в работе представлены основные оптические характеристики ЖК-индикаторов. Важными элементами, повышающими оптические характеристики ЖК-индикаторов, являются диффузно-рассеивающие плёнки. Проанализированы характеристики коммерчески доступных диффузно-рассеивающих плёнок, широко используемых в настоящее время.

Проведен анализ литературных данных по изучению электрохимического процесса анодного окисления алюминия. Проанализированы химические реакции при анодировании алюминия. Рассмотрены основные концепции формирования пористых оксидов алюминия. Проанализирована гидродинамика электролита в порах анодного оксида алюминия. Рассмотрено строение пористых пленок анодного оксида алюминия и влияние режимов анодирования на параметры пленок пористого анодного оксида алюминия. Представлены основные операции, используемые для формирования пористых пленок анодного оксида алюминия. На основе выполненного анализа определены задачи работы.

Экспериментально исследована зависимость размеров ячеек пористого анодного оксида алюминия от режимов формирования оксида. Установлена взаимосвязь между количеством электричества, расходуемым на формирование пористого оксида, и размерами его ячеек. Определено, что плотность тока растворения анодного оксида алюминия составляет приблизительно 10% от тока его образования. Площадь, занимаемая порами, также составляет лишь 10% от площади оксида. Наблюдается линейная зависимость между размером ячейки пористого оксида, диаметром поры и напряжением анодирования. Отношение диаметра поры к диаметру ячейки представляет некоторую постоянную величину, значение которой равно $\alpha = 0,32 \pm 0,01$, и не зависит от электролита, pH, режимов анодирования и температуры в тех пределах, в которых можно говорить о регулярной пористой структуре оксида. Для пористого оксида алюминия наблюдается постоянство соотношения размеров

ячеек пор: диаметр поры = толщине стенки = 0,865 толщины барьерного слоя, что является уникальным свойством пористого анодирования алюминия.

Исследован состав пленок пористого анодного оксида алюминия в зависимости от состава электролита. Установлено, что концентрация анионов в оксиде и степень его гидратации увеличивается с увеличением плотности тока и напряжения анодирования. Концентрация внедренных анионов увеличивается с течением времени на начальной нестационарной стадии роста, достигая насыщения при переходе в стационарную стадию роста.

Проведено исследование распределения анионов по толщине барьерного слоя и стенок ячеек пористого оксида. Установлено, что анионы электролита более чем на 50% толщины внедряются в барьерный слой пористого оксида, а, следовательно, и стенка ячейки лишь на 50% состоит из свободного от анионов электролита оксида алюминия. Обнаружено, что глубина проникновения анионов фосфорной кислоты увеличивается с увеличением концентрации электролита от 47 до 58% от общей толщины барьерного слоя пористого оксида. Глубина проникновения анионов возрастает как с увеличением напряжения анодирования, так и с увеличением концентрации электролита. При анодировании в хромовой кислоте содержание анионов может почти равняться нулю.

Исследована спектральная зависимость прохождения света через пленки нанопористого анодного оксида алюминия. Показано, что светодиодная система подсветки в комбинации с мембраной пористого анодного оксида алюминия обеспечивает большую по сравнению со светодиодной системой подсветки без образца интенсивность излучения на длинах волн более 500 нм и более 450 нм. Было получено усиление сигнала на детекторе в видимой области спектра в среднем на 10%.

Установлено, что интенсивность прохождения света через пленки пористого анодного оксида алюминия *без барьерного слоя* выше, чем через пленки пористого анодного оксида алюминия *с барьерным слоем*. При этом сушка пленок увеличивает интенсивность проходящего излучения.

Исследованы оптические характеристики пленок пористого анодного оксида алюминия в зависимости от их состава. Обнаружено, что мембрана пористого анодного оксида алюминия, приготовленного в растворе хромовой кислоты, обеспечивает большую интенсивность излучения светодиодной системы подсветки по сравнению со светодиодной системой подсветки без образца во всём исследованном диапазоне длин волн.

Исследование спектров излучения светодиодной системы подсветки с пленками пористого анодного оксида алюминия, содержащими барьерный слой различной толщины, показало, что спектры не имеют существенных различий.

Проведено исследование влияния диаметра пор в пленках пористого анодного оксида алюминия на их оптические характеристики. Показано, что чем меньше диаметр пор, тем большую интенсивность излучения светодиодной системы подсветки обеспечивает мембрана пористого анодного оксида алюминия, приготовленного в растворе серной кислоты, по сравнению с системой без образца во всем исследованном диапазоне длин волн для мембран.

Исследование интенсивности рассеяния излучения вдоль пор пористого анодного оксида алюминия для различных углов падения излучения показало, что варьирование условий формирования пленок анодного оксида алюминия позволяет получать как образцы, близкие по характеристикам к коммерческой рассеивающей пленке “Kimoto” PF-90S M/M, так и образцы с выраженным преобладанием рассеяния вдоль пор. Последнее свойство характеризует возможность использования пленок оксида алюминия как пассивных усилителей яркости для подсветки жидкокристаллических индикаторов и дисплеев.

Показано, что мембраны пористого оксида алюминия, приготовленные при постоянном токе, имеют лучшие характеристики по сравнению с пленками пористого оксида алюминия, приготовленными при переменном токе.

Исследованы поляризационные характеристики пленок пористого анодного оксида алюминия в зависимости от их состава. Обнаружено, что в излучении, рассеянном вдоль пор образца (при наклонном падении естественно поляризованного излучения), преобладает *p*-составляющая. Разница между интенсивностями *p*- и *s*-компонент достигает 16%. Данное свойство позволяет говорить о перспективности использования нанопористого оксида алюминия в системах подсветки ЖК-индикаторов в качестве диффузора.

Список опубликованных работ

1. I.A. Skumin, D.L. Shimanovich, V.A. Yakovtseva, S.A. Volchek, A.D. Shimanovich. Membrane structures based on free two-layer porous alumina films. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, ed. V E Borisenko, S V Gaponenko, V S Gurin, C H Kam, ("Nanomeeting-2017") 2017 pp. 394-397.

2. V.A. Yakovtseva, V.A. Sokol, I.A. Skumin. Nanoporous alumina films for display devices. Proceedings of 17th International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations, 2017, Minsk, Belarus, BSUIR, pp. 40-42.