

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

УДК 539.2; 535.36; 681.327.22

Субко Алексей Алейзович

Оптические свойства плотных 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

Пленки на поверхностях различных металлов и как самостоятельные индивидуальные системы, имеют важнейшее значение в современной технике. Потребителями таких материалов являются электротехника и микроэлектроника, машиностроение и строительная индустрия, авиа и космическая отрасли, медицина. Поэтому исследования, направленные на совершенствование известных и поиск новых методов формирования оксидных пленок, весьма актуальны.

Одним из эффективных методов формирования на поверхности металлов покрытий с необходимым набором функциональных свойств является метод анодирования. В последние годы резко возросло число работ по исследованию возможностей применения анодирования для получения пленок оксида алюминия со свойствами, удовлетворяющими новым запросам потребителей. Преимущества этого метода заключены в том, что, во-первых, защитная пленка вырастает непосредственно из «тела» металла, а не наносится извне, поэтому практически отпадают вопросы адгезии. Во-вторых, имеются рычаги влияния на качество растущей пленки, путем изменения состава электролита анодирования и варьирования условий процесса. Для того, чтобы в полной мере реализовать достоинства метода анодирования, необходимо углубленное и всестороннее изучение механизма и условий формирования покрытий определенного состава и свойств. Многие детали, влияющие на качество и свойства формирующихся покрытий, все еще не ясны. Исследования в этой области могут открыть новые возможности по формированию покрытий с заданным набором функциональных свойств.

Целью настоящей работы является получение и модификация пленок плотного анодного оксида алюминия и исследование оптических характеристик.

Общая характеристика работы

Цель работы: получение и модификация пленок плотного анодного оксида алюминия и исследование оптических, электрофизических и температурных характеристик.

Задачи:

- Провести анализ процесса электрохимического анодного окисления алюминия для выбора режимов анодирования, которые наиболее полно

удовлетворяют требованиям создания плотных анодных оксидов алюминия.

- Проанализировать методы модификации плотных оксидов.
- Исследовать зависимости внутренних напряжений в пленках алюминия, осажденных на диэлектрические подложки при различных температурах, от толщины пленок алюминия и от скорости осаждения алюминия.
- Исследовать зависимость кинетики анодирования от химического состава сплавов алюминия.
- Разработать методику контроля профилей распределения анионов электролита, внедренных в плотный анодный оксид алюминия при анодировании.
- Исследовать оптические характеристики пленок плотных анодных оксидов алюминия.

Актуальность работы: Оптоэлектронный подход к реализации высокоскоростных межсоединений для быстродействующих устройств на печатных платах считается одним из наиболее перспективных. Как известно, слои анодного оксида алюминия имеют высокий коэффициент пропускания света. Для формирования оптических межсоединений на основе анодного оксида алюминия, в принципе, не требуются прорывы на физическом уровне. Однако, практическая реализация метода связана с необходимостью решения большого объема научно-технических и технологических задач. Поэтому тема настоящей работы является весьма актуальной.

Личный вклад автора: Автором лично были проведены: анализ современного состояния дел по теме диссертационной работы и составление литературного обзора. Автор непосредственно участвовал в проведении экспериментов и исследовании полученных образцов, а также в подготовке докладов по материалам исследований на международные конференции и статей для публикации.

Краткое содержание работы

В первой главе проведен анализ литературных данных по изучению электрохимического процесса анодного окисления алюминия. Проанализирована кинетическая зависимость изменения тока при росте плотной оксидной пленки. Анализ кинетики роста анодных оксидов 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 плотных анодных оксидов алюминия на каждой из этих стадий. Рассмотрена структура плотных оксидов алюминия в зависимости от режимов анодирования.

Во второй главе проанализированы методы модификации плотных оксидов, а также проанализирована возможность легирования плотных анодных оксидов из электролита в процессе его формирования. На основе выполненного анализа определены задачи работы.

В третьей главе приведены результаты исследования внутренних напряжений в слоях алюминия, осажденных на диэлектрическую подложку. Такое исследование актуально для проектирования высокочувствительных волноводных сенсоров на металлическом подслое с требуемыми параметрами. Технология изготовления таких сенсоров включает следующие этапы: вакуумное осаждение пленок алюминия на подложки; одностадийное анодное окисление для формирования пленки анодного оксида алюминия и полупрозрачной пленки алюминия; химическое травление для расширения пор с контролем оптических параметров наноструктурированного покрытия. Показано, что внутренние напряжения в осажденной пленке алюминия уменьшаются при увеличении толщины пленки, температуры подложки и скорости осаждения алюминия.

В четвертой главе приведены результаты изучения влияния химического состава сплавов алюминия на электрохимическое поведение при анодировании. Обосновано, что кинетика при анодном окислении определяется концентрацией легирующих элементов и примесей, а также их распределением по объему сплава. Причем присутствие примеси в сплаве даже в небольших количествах может привести к увеличению концентрации в поверхностных продуктах реакции окисления и существенно влиять на последующие процессы и, следовательно, на электрические свойства формируемых оксидных слоев. Проведенные исследования и эксперименты позволили выбрать оптимальные алюминиевые сплавы АМг3, АМг4 (ГОСТ 21631-76), которые наиболее полно удовлетворяют требованиям создания плотных анодных оксидов алюминия.

Разработан экспресс-метод для изучения профилей распределения анионов электролита в объеме пленок плотного анодного оксида алюминия, состоящий в регистрации изменения величины стационарного электродного потенциала при химическом травлении анодного оксида алюминия (рисунок 1), что позволяет оценивать степень неоднородности оксида и дает возможность количественно определить число неоднородных слоев и соотношение между ними.

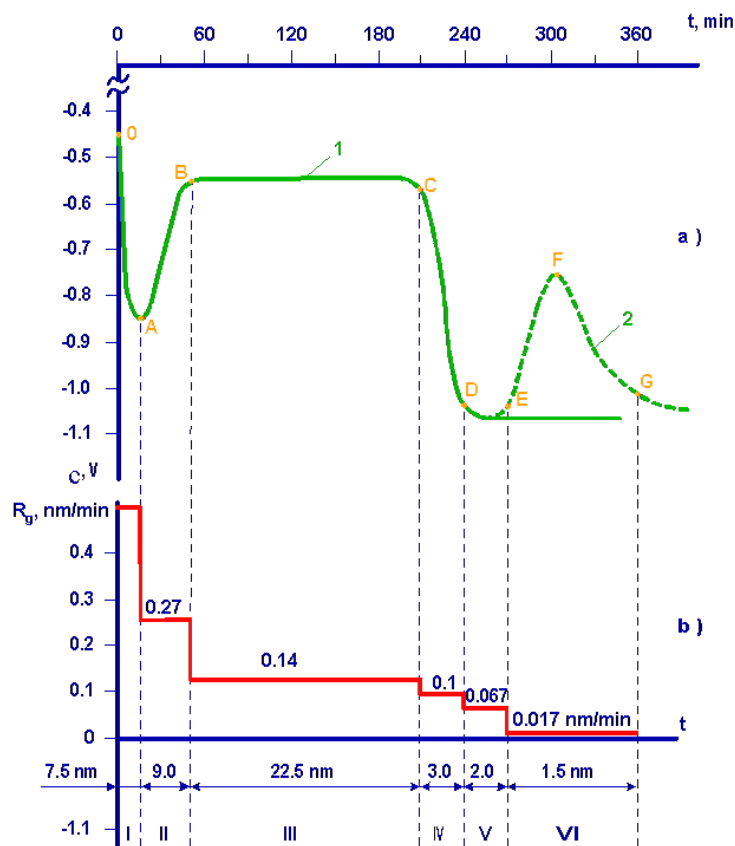


Рисунок 1 – (а) временная зависимость СЭП при травлении плотного оксида (1% – лимонная кислота, $U_a=30$ В) в 4%–растворе H_3PO_4 ;
 (б) диаграмма средних скоростей химического травления.

С помощью разработанного метода было определено, что плотные анодные оксиды алюминия представляют собой не двухслойную систему, как предполагалось в имеющихся в литературе данных, а четырехслойную (в случае удаления исходного оксида) или шестислойную (в случае наличия исходного оксида). Каждый из этих слоев характеризуется своим анионным составом и распределением анионов по толщине оксида.

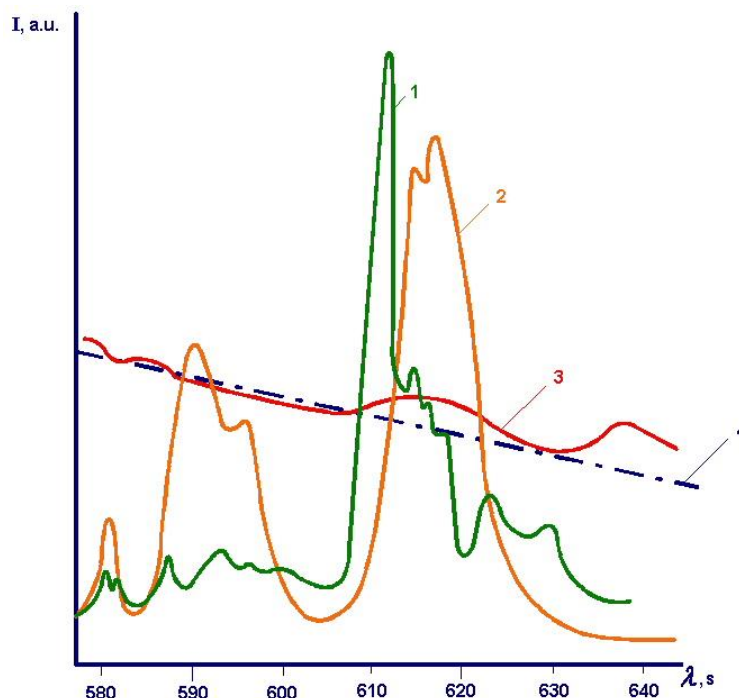
В пятой главе обсуждается влияние поверхностно-активных веществ на процесс анодирования алюминия и на свойства получаемых оксидов. Показано, что введение в электролиты для плотного анодирования поверхностно активных веществ (ПАВ) позволяет регулировать глубину проникновения и концентрацию внедренных анионов электролита, а также ширину зоны однородного оксида, что позволяет изменять свойства плотных оксидов алюминия.

В шестой главе исследован метод реанодирования для повышения напряжения электрического пробоя плотных анодных оксидов алюминия. Показано, что при реанодировании достигается более высокое напряжение электрического пробоя.

В седьмой главе приведены результаты исследования оптических и фотолюминесцентных свойств пленок анодного оксида алюминия. Слои анодного оксида алюминия имеют высокий коэффициент пропускания света и проявляют фотолюминесценцию в видимом диапазоне света.

Оптические свойства оксидов алюминия изменяются при введении в них оксидов редкоземельных металлов (РЗМ). Редкоземельные металлы вводились в анодный оксид алюминия непосредственно из электролита в процессе анодирования. В основе способа лежит использование электролитов на основе хорошо растворимых в воде комплексных соединений РЗМ, диссоциирующих с образованием комплексного аниона. Состав комплексного аниона, его концентрация и рН электролита могут изменяться в широких пределах, однако во всех случаях он обладает в электролите анионной подвижностью и, следовательно, способностью двигаться к аноду под действием электрического поля. В принципе, такие анионы РЗМ могут быть получены в любой из широко применяемых для анодирования кислот. Но имеется существенное различие в механизме введения РЗМ и свойствах оксидов, полученных в электролитах, растворяющих и не растворяющих оксид алюминия. Поэтому эти задачи решались и рассматривались в диссертационной работе отдельно.

Для подтверждения факта наличия анионного комплекса РЗМ в электролите и его внедрении в растущую анодную пленку использовали метод люминесценции. Спектры люминесценции представлены на рисунке 2. Здесь показан спектр иона Eu^{3+} в реактиве Eu_2O_3 (1), в цитратном комплексе Eu (2), в фенантролин-атофановом комплексе европия (3) и поверхности анодного оксида, легированного европием (4). Ион Eu^{3+} в Eu_2O_3 дает ярко-красное визуальное свечение, в то время как в нитратном комплексе он имеет грязно-розовое свечение очень слабой интенсивности. Это обстоятельство однозначно свидетельствует о вхождении иона Eu^{3+} в нитратном комплексе во внутреннюю координационную сферу. Спектры люминесценции иона Eu^{3+} в полученных пленках анодного оксида алюминия не имели линейчатой структуры, что указывает на аморфное состояние пленок. Анодные пленки плотного оксида алюминия, полученные при $\text{pH} = 3,15 - 4,0$, имели четкое визуальное свечение красного цвета, что свидетельствует о присутствии в анодной пленке иона Eu^{3+} в катионной форме.



1 – в реактиве Eu_2O_3 ; 2 – в цитратном комплексе Eu ; 3 – в фенантролин-апофановом комплексе Eu ; 4 – поверхность пленки анодного оксида, легированного Eu

Рисунок 2 – Спектры люминесценции иона европия

Значение интегральной интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} на поверхности пленок анодного оксида алюминия, сформированных в электролитах с различными рН, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Интегральная интенсивность люминесценции иона Eu^{3+}

рН	0,5	1,0	1,5	2,0
I, отн. ед.	0	9,8	25,2	48,0

Как видно из таблицы, возрастание рН электролита приводит к повышению интегральной интенсивности люминесценции, что указывает на возрастание содержания РЗМ на поверхности пленки анодного оксида алюминия.

Таким образом, исследование оптических свойств плотных анодных оксидов алюминия при введении в них оксидов редкоземельных металлов показало, что введение редкоземельных металлов в объем анодного оксида непосредственно из электролита при анодировании позволяет существенным образом влиять на морфологию, структуру и анионный состав пленок плотного анодного оксида алюминия, что, несомненно, указывает на перспективу управляемого изменения их свойств.

Заключение

Проведен анализ литературных данных по изучению электрохимического процесса анодного окисления алюминия. Проанализирована кинетическая зависимость изменения тока при росте плотной оксидной пленки. Рассмотрена структура плотных оксидов алюминия в зависимости от режимов анодирования.

Проанализированы методы модификации плотных оксидов, а также проанализирована возможность легирования плотных анодных оксидов из электролита в процессе его формирования. На основе выполненного анализа определены задачи работы.

Исследованы внутренние напряжения в слоях алюминия, осажденных на диэлектрическую подложку. Показано, что внутренние напряжения в осажденной пленке алюминия уменьшаются при увеличении толщины пленки, температуры подложки и скорости осаждения алюминия.

Изучено влияние химического состава сплавов на электрохимическое поведение при анодировании. Обосновано, что кинетика при анодном окислении определяется концентрацией легирующих элементов и примесей, а также их распределением по объему сплава. Разработан экспресс-метод для изучения профилей распределения анионов электролита в объеме пленок плотного анодного оксида алюминия. Проведенные исследования и эксперименты позволили выбрать оптимальные алюминиевые сплавы АМг3, АМг4 (ГОСТ 21631-76), которые наиболее полно удовлетворяют требованиям создания плотных анодных оксидов алюминия.

Обнаружено, что введение в электролиты для плотного анодирования поверхностно активных веществ позволяет регулировать глубину проникновения и концентрацию внедренных анионов электролита, а также ширину зоны однородного оксида, что позволяет изменять электрофизические свойства плотных оксидов алюминия.

Исследован метод реанодирования для повышения напряжения электрического пробоя плотных анодных оксидов алюминия. Показано, что при реанодировании достигается более высокое напряжение электрического пробоя.

Исследованы оптические свойства оксидов алюминия при введении в них оксидов редкоземельных металлов. Показано, что введение редкоземельных металлов в объем анодного оксида непосредственно из электролита при анодировании, позволяет существенным образом влиять на морфологию, структуру и анионный состав пленок плотного анодного оксида

алюминия, что, несомненно, указывает на перспективу управляемого изменения их свойств.

Список опубликованных работ

1. A.A. Subko, D.L. Shimanovich, V.A.Yakovtseva, V.A. Sokol. Internal stress in aluminum layers deposited on dielectric substrates for sensor applications. Proceedings of 17th International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations, 2017, Minsk, Belarus, BSUIR, pp. 40-42.

2. V. Yakovtseva, D. Shimanovich, V. Sokol, A. Subko and V. Bondarenko. Express-method for the study of electrolyte anion profiles in the bulk of dense anodic alumina films, MRS Advances. Published online: 11 January 2018, pp. 1-6. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.24>