

УДК 621.794.61:543.422

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВОБОДНЫХ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ И РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ

Г.В. ЛИТВИНОВИЧ

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

Поступила в редакцию 12 февраля 2007

Из зависимостей оптических характеристик свободных пористых пленок анодного оксида алюминия (Al_2O_3) от условий и режимов формирования получено: на основании спектров пропускания в области $\lambda=200-2400$ нм следует, что у пленок с наименьшим диаметром пор наилучший коэффициент пропускания T , наибольшая крутизна края полосы пропускания, отмечается смещение в область ультрафиолета. Увеличение диаметра пор путем растрывания, как и повышение температуры электролита анодирования, приводит к значительному росту диффузно-рассеивающей способности этих пленок. Удаление тонкого и плотного барьерного слоя Al_2O_3 не вносит явных изменений в указанной области спектра, в отличие от инфракрасного диапазона с $\lambda=2500-25000$ нм. Здесь увеличение толщины барьерного слоя Al_2O_3 , рост количества встроенной в оксид алюминия примеси сказывается на интенсивности полос поглощения. Оптические характеристики исследуемых пленок в узлах подсветки жидко-кристаллических индикаторов (ЖКИ) равноценны зарубежным аналогам.

Ключевые слова: спектры пропускания и излучения, анодирование, анодный оксид алюминия, свободные пористые пленки Al_2O_3 , диффузное рассеяние, узел подсветки ЖКИ.

Введение

Для изготовления изделий с оптимальными параметрами необходимым условием является знание закономерностей их изменения от влияющих факторов, скажем, условий, режимов формирования, исходного состава образцов, их структуры и т.д. Отсутствие отмеченного вынуждает экспериментатора выполнять поиск и подбор под заданные требования. С учетом огромного интереса, проявляемого в настоящее время к пленкам анодного оксида алюминия, обусловленного развитием таких направлений в науке, как опто- и наноэлектроника и др., данные исследования посвящены изучению зависимостей оптических характеристик (спектры пропускания и излучения в диапазоне длин волн $\lambda=200-2500$ нм, ИК спектры в интервале 2500–25000 нм) этих пленок от условий и режимов формирования, а именно, напряжения, температуры и состава электролита анодирования, размера пор, наличия или отсутствия барьерного слоя. Осуществлено сопоставление оптических характеристик этих пленок с другими, в том числе зарубежными, аналогами.

Экспериментальная часть

Для формирования свободных пористых пленок анодного оксида алюминия использовалась алюминиевая фольга А99,99 толщиной 150 мкм с поверхностью ~12 класса чистоты.

В химической ванне, в которую заливался электролит и происходило непрерывное и равномерное его перемешивание с поддержанием необходимой температуры, осуществлялся электрохимический процесс окисления указанной фольги. При подаче на электроды постоянного напряжения (потенциостатический режим, анодом служит образец) с источника тока процесс окисления протекал с одной стороны образца, так как другая была маскирована, на заданную глубину. После завершения анодирования нанесенное маскирующее покрытие и оставшийся непроанодированный слой алюминия удалялись химическим способом, т.е. в этом случае мы имеем свободную анодную пленку Al_2O_3 . Формируемая таким образом пленка состоит из тонкого и плотного барьерного слоя оксида алюминия, прилегающего к Al и разделяющего его от остальной пористой части Al_2O_3 с уникальной, свойственной только алюминию, управляемой системой пор. В некоторых образцах барьерный слой в специально предназначенной для этого ячейке был удален путем химического травления, образуя мембрану с наноразмерными порами. Часть этих образцов, по отработанной методике химического травления, подвергалась расправу, с целью изменения величины диаметра пор. В таблице представлены все данные о полученных образцах. Их спектры пропускания и излучения изображены на рис. 1–3. На основании анализа выполненных исследований выявлены определенные закономерности и проведено сравнение (оценка) с полученными данными от других образцов аналогичного назначения.

Сведения об исследуемых образцах: пористых анодных пленках Al_2O_3

Номер образца	Состав электролита	Напряжение анодирования, U_a , В	Температура электролита анодирования T , К	Толщина пленки Al_2O_3 , $d \times 10^3$, нм	Скорость роста пленки Al_2O_3 $V \times 10^3$, нм/ч	Диаметр пор (расч.) D^* , нм	Толщина барьерного слоя (расч.) $d_{б.с.}$, нм
1	5% $H_2C_2O_4$	60	284	130	20	70	80
2	5% $H_2C_2O_4$	60	284	120	18	70	80
3	5% $H_2C_2O_4$	40	283,5	90	6,5	45	55
4	5% $H_2C_2O_4$	90	285	130	52,5	105	120
5	5% $H_2C_2O_4$	60	284	115	18	70	Б.с. удален
6	5% $H_2C_2O_4$	60	284	120	18	Доп. рас- трав. пор	Б.с. удален
7	100 г/л H_2SO_4	30	283,5	250	100	35	40
8	100 г/л H_2SO_4	20	283	100	10	25	30
9	100 г/л H_2SO_4	20	293	90	20	25	30
10	100 г/л H_2SO_4	20	298	87	29	25	30

Примечание. Расчет выполнен на основании информации [1].

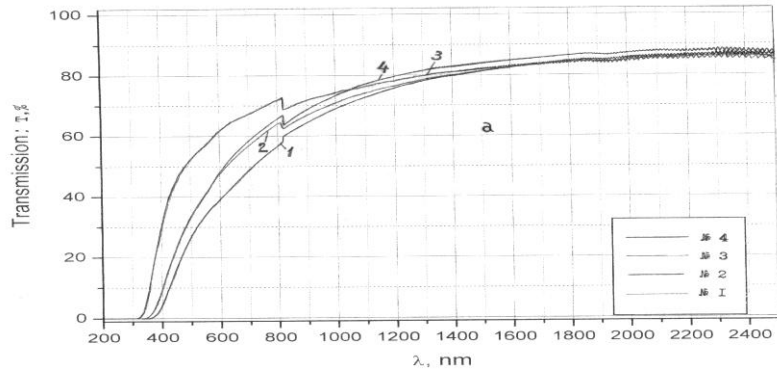
Результаты и их обсуждение

Проследим влияние присутствия барьерного слоя у образцов. Так, удаление барьерного слоя (№ 5) не вносит столь заметных изменений в спектре пропускания с $\lambda=200-2500$ нм по отношению к образцу с этим слоем (№ 1, рис. 1,а,б). Не обнаружено различия в спектрах образцов № 1 и 2, где в последнем при формировании пористой пленки Al_2O_3 был использован подход получения более совершенных пор, т.е. вначале создавался предварительный Al_2O_3 толщиной ~ 10 мкм и его удаляли, устраняя, тем самым, деформированный поверхностный слой и другие дефекты, а на оставшихся центрах роста пористой пленки формировался окончательный слой оксида алюминия.

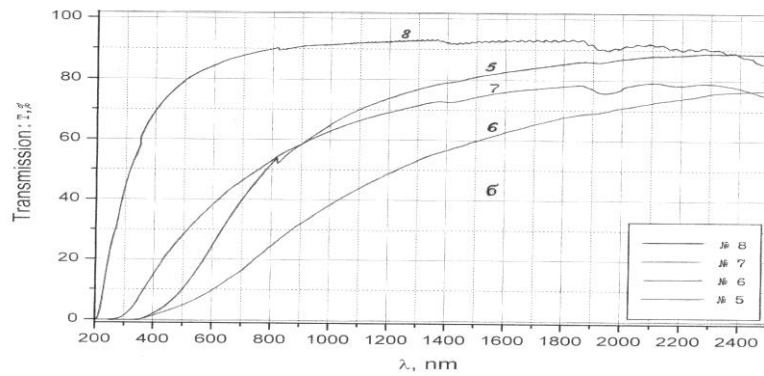
Влияние диаметра пор D видно на образцах № 1, 3, 4 и 7, 8, где D пропорционален величине приложенного напряжения U_a при соблюдении остальных факторов максимально одинаковыми. Для разных электролитов оно характеризуется тем, что в области $\lambda=400-800$ нм наибольший коэффициент пропускания T у образцов с наименьшим диаметром пор (№ 8 и 3).

Этот результат подтверждается и на образцах, в которых величина D варьировалась дополнительной операцией химического растрыва пор (№ 5 и 6 — последний подвергался растрыву).

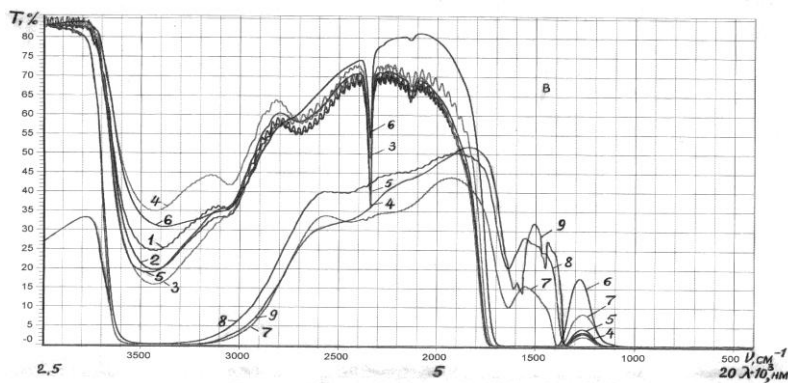
Одновременно на величину T влияет присутствие примеси в образцах, которая в процессе анодирования растет с увеличением напряжения U_a (№ 1, 3, 4 и 7, 8). Поэтому мы наблюдаем большее значение T для образцов № 8 и 3. Сравнение электролитов на основе серной, щавелевой кислот позволяет сказать о лучших результатах (№ 8, 7 и 1, 4), полученных для первого из них.



a



б



в

Рис. 1. Спектры пропускания анодных пленок Al_2O_3
(информацию об образцах см. в таблице)

Представляет интерес заметное смещение края полосы пропускания и изменение ее крутизны рассматриваемых образцов в области ультрафиолета. Наибольшая крутизна и смещение характерны спектрам образцов № 8 и 3, что может быть использовано при изготовлении на их основе фильтров, с учетом больших возможностей последующей их модификации.

Проанализируем основные изменения в ИК спектрах исследуемых образцов, т.е. несколько подробнее остановимся на рис. 1,в. Так, природа электролита анодирования заметно прослеживается на кривых 1–6 и 7–9. Это более сильное поглощение в области спектра $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания групп OH и молекул H_2O), наличие 1640 см^{-1} (деформационные колебания H_2O) и отсутствие 2340 см^{-1} (колебания молекул CO_2) полос у образцов, изготовленных в растворе серной кислоты. Увеличение напряжения анодирования (№ 3, 1, 4) приводит к общему снижению поглощения в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и росту интенсивности полос 2340 см^{-1} , а также 3050 и 2700 см^{-1} , соответствующих колебаниям встроенных из электролита в структуру анодного Al_2O_3 оксалат-анионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ или их производных. Удаление барьерного слоя Al_2O_3 (№ 5) и дополнительный растрав пор (№ 6) уменьшает интенсивность этих (3050 и 2700 см^{-1}) полос, что подтверждает снижение указанной примеси в образцах. Полное поглощение в области $400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, характеризующееся проявлением валентных колебаний связи Al–O, обусловлено толщиной исследуемых образцов.

Исследования образцов в качестве диффузно-рассеивающих пленок и их сопоставление с данными, полученными от других аналогов, приведены на рис. 2 и 3.

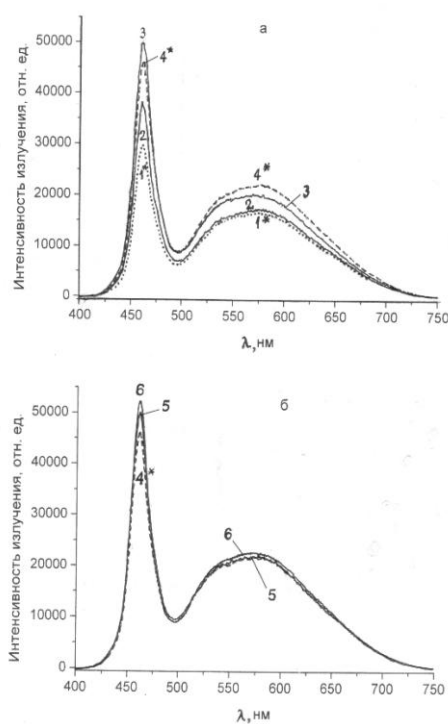


Рис. 2. Спектры излучения экрана узла подсветки с различными рассеивателями при одинаковых условиях регистрации и угле наблюдения $\theta=0$: оксидная пленка (1*); "Kimoto" PF-90S M/M (2); без рассеивателя (3); оксидная пленка (4*); голографическая-H (5); голографическая-V (6)

* кривые 1, 4 образцов № 1, 2 из [2], соответственно

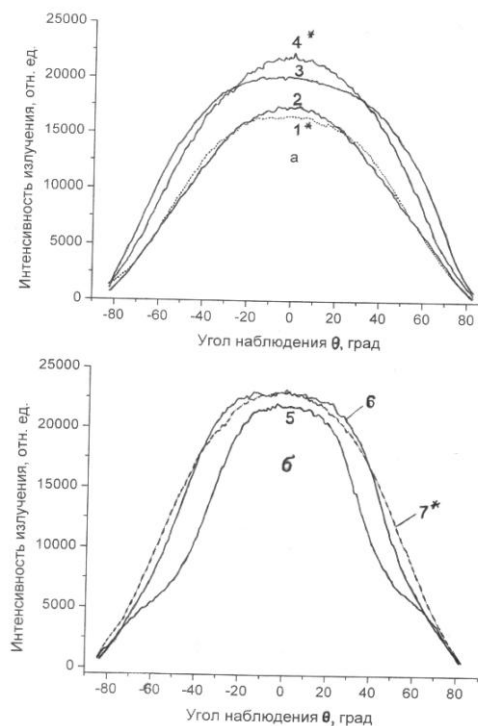


Рис. 3. Зависимости интенсивности излучения экрана узла подсветки с различными рассеивателями от угла наблюдения θ (регистрация на длине волны 575 нм): оксидная пленка (1*); "Kimoto" PF-90S M/M (2); без рассеивателя (3); оксидная пленка (4*); голографическая-H (5); голографическая-V (6); оксидная пленка (7*)

* кривые 1, 4, 7 образцов № 1, 2, 3 из [2], соответственно

Важным результатом этих исследований является повышенная яркость экрана узла подсветки при ее комплектации некоторыми оксидными пленками. Из представленных в таблице, образец № 6 имеет зависимости, аналогичные № 2 [2] на рис. 3,а,б. Диффузно-рассеивающая пленка — важный элемент повышения оптических характеристик ЖКИ и они используются для создания равномерной освещенности подсветки ЖКИ, для устранения бликов и уменьшения коэффициента отражения, для увеличения яркости экранов и изменения угла обзора. Ана-

лиз эксперимента (разные электролиты, величины U_a и T , продолжительность процесса анодирования, дополнительный растрав пор) дает основание полагать, что диффузное рассеяние света в нашем случае обусловлено преимущественно микроструктурированной поверхностью исследуемых образцов.

Заключение

Рассмотрена возможность использования диффузно-рассеивающих пленок на основе пористого анодного оксида алюминия. Экспериментально полученные зависимости оптических характеристик пористых пленок анодного Al_2O_3 позволили осуществить выбор образцов, обеспечивающих высокую степень равномерности рассеяния света экрана узла подсветки. При этом не только не происходит потери света, но и обнаруживается увеличение яркости свечения экрана. Сопоставление характеристик этих пленок с зарубежными аналогами показало, что они ничем не уступают последним, а по некоторым параметрам даже превосходят их. Нужно отметить при этом обоснованную перспективу дальнейшего улучшения параметров пористых пленок на основе анодного оксида алюминия и использования их не только в качестве диффузно-рассеивающих покрытий, но и как усилителей яркости свечения ЖК индикаторов. Возможность же модификации прозрачных пленок пористого анодного оксида алюминия делает их перспективными для производства фильтров и других элементов опто- и нанoeлектроники.

На основании анализа экспериментальных результатов выполненной работы показано, что диффузное рассеяние света пористой пленкой анодного Al_2O_3 обусловлено, можно полагать, преимущественно микроструктурированной поверхностью исследуемых образцов.

Автор глубоко признателен старшему научному сотруднику ЦАСИ ИМАФ НАН Беларуси П.П. Першукевичу за помощь в проведении измерений.

OPTICAL PROPERTIES OF FREE ANODIC ALUMINA FILMS DEPENDING ON CONDITIONS AND REGIMES OF SHAPING

G.V. LITVINOVICH

Abstract

Optical characteristics of the free standing porous alumina films have been investigated depending on anodizing regimes. It has been shown that the film transmission in the range of wavelength $\lambda=200-2400$ nm strongly depends on pore diameter. Films with the smaller pore diameter have the highest transmission and the highest slope grade of the transmission band edge. Moreover these films are characterized by the blue shift of the transmission spectrum. An increase of pore diameter leads to the significant increase of the diffusion scattering of the light. Removal of the thin dense barrier Al_2O_3 layer as well as an increase of the concentration of the impurities inserted into alumina don't influence the transmission spectrum in the range of wavelength $\lambda=200-2400$ nm, while significant change of transmission spectrum has been observed in the range of wavelength $\lambda=2500-25000$ nm. Finally, optical properties of the investigated films have been shown to be very close to the best foreign analogues used for the liquid crystal indicators.

Литература

1. Сокол В.А. Электрохимическая технология гибридных интегральных микросхем. Минск, 2004. С. 83–98.
2. Сокол В.А., Першукевич П.П., Литвинович Г.В., Яковцева В.А. // Изв. Белорус. инж. акад. 2005. № 1 (19)/5. С. 56–58.