

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 621.357.8:620.198, 621.315.612.8:535.37

Позняк
Александр Анатольевич

**ФОРМИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО
АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
ДЛЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ СТРУКТУР**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 05.27.01 — ТВЁРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА,
РАДИОЭЛЕКТРОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ,
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА,
ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук**

Минск

2002

Работа выполнена в Учреждении образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, с.н.с.

СУРГАНОВ Виктор Фёдорович

Учреждение образования «Белорусский
государственный университет информатики и
радиоэлектроники», НИЛ 4.10

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

ЛЫНЬКОВ Леонид Михайлович

Учреждение образования «Белорусский
государственный университет информатики и
радиоэлектроники», факультет компьютерного
проектирования

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, доцент

БОРЗДОВ Владимир Михайлович

Учреждение образования «Белорусский
государственный университет», кафедра
физической электроники

кандидат технических наук, с.н.с.

ВОРОВЬЁВА Алла Ильинична

Учреждение образования «Белорусский
государственный университет информатики и
радиоэлектроники», НИЛ 4.2

Оппонирующая организация:

Учреждение Белорусского государственного
университета «Научно-исследовательский
институт физико-химических проблем»

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

актуальность темы диссертации

Развитие микро- и оптоэлектроники, повышение степени интеграции элементной базы, увеличение рабочих частот вычислительных систем, разрешающей способности фотоприёмных устройств и устройств отображения информации объясняют неослабевающее внимание к анодному оксиду алюминия, обладающему уникальной среди всех вентильных металлов ячеисто-пористой структурой. При этом подбором условий анодирования (природа и концентрация электролита, наличие специальных добавок, электрические и термические режимы) можно изменять в широких пределах электрофизические, оптические свойства и морфологические параметры анодных оксидных плёнок на алюминии. Комбинируя последовательно расположенные слои вентильных металлов и их оксидов, можно получать намного более широкий спектр свойств таких систем. Последующая обработка полученных анодных оксидных плёнок (порозаполнение, пропитка, окрашивание и т. д.) даёт дополнительные, практически ничем не ограниченные, способы управления исходными свойствами анодных оксидных плёнок на алюминии, что предоставляет принципиальную возможность применения алюмооксидной технологии для производства устройств оптоэлектроники высокой степени интеграции, устройств отображения информации и миниатюрных фотоприёмных устройств и матриц с высокой разрешающей способностью. Ещё одним доводом в пользу алюмооксидной технологии является её принципиальная совместимость со всеми ныне широко распространёнными технологиями, применяемыми в производстве полупроводниковых приборов, а также технологичность, экологичность и невысокая стоимость процессов и материалов. Однако многие исследования страдают несистематичностью, носят узкоприкладной характер, а выводы часто основываются на косвенных данных и недостоверны. А мнения относительно некоторых процессов, протекающих в процессе электрохимического анодного окисления алюминия, часто противоречивы. Перечисленные соображения показывают актуальность предпринятых автором исследований.

связь работы с крупными научными программами, темами

Работа выполнялась в *Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники* в рамках НИР по теме «Синтезировать тонкоплёночные люминесцирующие покрытия на основе легированного анодного оксида алюминия», выполненной в рамках республиканской научно-технической программы 72.01 Р «Новые материалы и технология их переработки» — задание 105 (х/д № 94-1023/98.94 Р), совместно с ИМАФ АН Беларуси в рамках проекта Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь «Исследование оптических

свойств низкоразмерных структур на основе анодных оксидных плёнок алюминия с органическими люминофорами» (НИР ФФИ РБ «Наука 96» № ФО 96-176), также НИР по темам «Разработать и освоить в производстве тонкоплёночные низкоконстантные диэлектрические материалы на основе пористых оксидов алюминия для изделий микроэлектроники» (НИР № 231.99 Р (х/д 99-1077)) и «Провести поисковые исследования по разработке тонкоплёночных автоэлектронных эмиссионных материалов на основе металло-оксидных матричных композиций и выдать научно-технические рекомендации по их использованию в вакуумной электронике» (НИР № 234.99 Р (х/д 99-1078)), соисполнителем которых являлся автор. Кроме того, часть исследований была выполнена как инициативные в 1994 – 1995 г. г. в университете Эрланген-Нюрнберг им. Фридриха-Александра (Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg), ФРГ, в рамках научной стажировки по линии Немецкой службы академического обмена (Deutscher Akademischer Austauschdienst — DAAD).

цель и задачи исследования

Целью работы является установление механизмов и закономерностей процессов электрохимического анодного оксидирования вентильных металлов (алюминия, тантала), их сплавов и многослойных композиций на их основе, зависимости свойств анодных оксидных плёнок от условий их формирования и определение принципиальных подходов к выработке методов модифицирования этих плёнок для получения новых люминесцирующих материалов и приборов на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести сравнительный анализ современных методов легирования анодных оксидных плёнок на алюминии;
- исследовать влияние условий осуществления процесса электрохимического анодирования на характер его протекания (кинетические особенности, наличие побочных процессов, выход по току и т. д.), структурные и оптические параметры анодных оксидных плёнок, их состав;
- разработать основные подходы к получению анодных оксидных плёнок на алюминии с воспроизводимыми от процесса к процессу параметрами, предложить направления развития методов легирования анодного оксида алюминия и провести исследования структуры, состава, люминесцентных и ИК спектроскопических свойств полученных по предлагаемым методикам оксидных плёнок;
- предложить варианты конструкций и технологии изготовления светоизлучающих и фоточувствительных элементов.

объект и предмет исследования

Объектом исследования являются вентиляные металлы — алюминий и его сплавы, тантал, а также многослойные композиции на их основе. Предметом исследования являются закономерности, механизмы, кинетические особенности процессов, протекающих при осуществлении анодного оксидирования вентиляных металлов в объёме электролита, образующегося анодного оксида, на границах разделов фаз и в их близости, и оказывающих влияние на оптические, структурные и иные характеристики формируемых анодных оксидных плёнок. Предметом исследования являются также закономерности процессов, протекающих при модификации (легировании) ранее уже сформированных анодных оксидных плёнок на алюминии.

методология и методы проведённого исследования

При решении поставленных задач использовали широко известные методы исследования элементного, фазового состава, микроструктуры и оптических свойств материалов.

Контроль элементного и фазового состава, структуры экспериментальных образцов осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (установка ДРОН 3.0), Оже-электронной, рентгеноэлектронной и ИК спектроскопии (установки фирмы *Perkin-Elmer*). Спектры возбуждения и фотолуминесценции образцов регистрировали на импульсном флуориметре *SFL-1211 А*. Спектры пропускания в видимой и ближней УФ областях спектра получали с помощью спектрофотометра *Beckman UV-5270*. Анализ электролита анодирования осуществляли с помощью атомно-эмиссионного плазменного спектрофотометра *Plasma-100* с индуктивно-связанной плазмой. Исследование поверхности проводили методами растровой электронной и оптической микроскопии, для электронно-зондовых исследований состава тонких плёнок применяли приставку к электронному микроскопу. Для обработки результатов, их графического представления и подготовки настоящей работы были использованы математические таблицы *Microsoft Excel 95* и *97*, текстовые процессоры *Microsoft Word 97* и *Microsoft Word 2000*, пакеты программ математической и графической обработки экспериментальных данных *Microcal Origin 5.0* и *6.0*, *Stanford Graphics 3.0*, пакет программ *ChemWindow 3.0*, а также графические редакторы *Visio 4.0* и *Visio 2000*, *Micrografx Designer 3.0*, *Microsoft Paint 4.0* и *Aldus PhotoStyler 2.0 Special Edition*.

научная новизна и значимость полученных результатов

1. Установлена степенная зависимость количества растворённого алюминия от времени для тонких плёнок оксида алюминия, покрывающего алюминий, в водных кислотных электролитах без приложения напряжения при взаимодействии в течение $10^2 \dots 10^4$ мин.

2. Обнаружен и исследован переход ионов Al^{3+} в раствор с момента подачи анодного напряжения для потенциодинамического и гальваностатического режимов анодирования тонких плёнок алюминия в кислотных электролитах и установлено, что для потенциодинамического режима зависимость количества растворённого алюминия от плотности анодного тока и скорости роста напряжения носит степенной характер.

3. Экспериментально установлено растворение материала тонких плёнок тантала и структуры $Ta-Al$ при их электрохимическом анодировании и показано, что масса растворённого тантала растёт пропорционально продолжительности анодирования, анодному напряжению и концентрации электролита.

4. Установлено, что в процессе электрохимического анодирования плёнок сплава $AlSi$ (1 %) на Ta наблюдается появление и накопление в электролите $Si(IV)$, количество которого пропорционально времени анодирования и обратнопропорционально величине анодного напряжения и обнаружено явление повышения концентрации легирующего элемента вблизи границы раздела оксид — металл при анодировании термодинамически нестабильных гомогенных сплавов алюминия с медью и серебром.

5. Осуществлены процессы модифицирования анодного оксида алюминия ионами переходных металлов путём проведения анодного процесса в растворах их хелатов; поверхности пористого анодного оксида хелатными комплексами алюминия, синтезируемыми непосредственно в ходе анодирования; а также путём переменноточкового осаждения ZnS в матрицу пористого оксида.

6. При осуществлении реакции анодного оксидирования алюминия в растворах хелатов переходных металлов впервые обнаружено явление осцилляции анодного напряжения.

практическая значимость полученных результатов

1. Установлена возможность воспроизводимого изменения фотолюминесцентных и ИК спектроскопических свойств анодных оксидных плёнок на алюминии путём изменения отношения анодируемой площади к объёму электролита.

2. Разработаны способы легирования анодных оксидных плёнок на алюминии:

- в процессе их создания с применением хелатных комплексных соединений,
- халькогенидами металлов, в частности, ZnS , путём переменноточкового доаноодирования ранее сформированной пористой матрицы Al_2O_3 -анодного;

3. Предложены варианты конструкций и технологические маршруты изготовления светоизлучающих и фоточувствительных элементов, раз-

работанные с учётом установленных особенностей формирования и легирования анодных оксидных плёнок.

основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. При выдержке токоплёночных образцов алюминия в водных растворах кислот скорость растворения *Al* зависит от природы кислоты и толщины оксида, покрывающего образец; накопление ионов металла происходит по степенному закону. После подачи анодного напряжения количество ионов Al^{3+} в электролите зависит от природы кислоты и характеризуется степенной зависимостью от плотности тока и скорости роста анодного напряжения. Процессы анодирования тонких плёнок сплава *AlSi* (1 %), *Ta* и композиций *Ta-Al* в водных растворах кислот сопровождаются накоплением кремния и тантала в электролите, причём количество растворённого *Si* пропорционально продолжительности анодирования и обратнопропорционально величине анодного напряжения, а масса растворённого *Ta* зависит от плотности тока, прямопропорциональна концентрации кислоты и напряжению.

2. Реакция анодирования вентильных металлов в водных растворах кислот сопровождается эжекцией ионов металла, электрохимическим и химическим растворением образующегося оксида, внедрением компонентов электролита в структуру анодного оксида. Соотношение названных процессов зависит от природы вентильного металла, природы и концентрации кислоты, электрических режимов, соотношения размеров образца и объёма электролита, других условий анодирования и определяет структурные и оптические свойства оксида.

3. Электрохимическое анодирование термодинамически нестабильных гомогенных сплавов алюминия с медью и серебром сопровождается концентрированием легирующих металлов на границе раздела металл — образующийся оксид (при этом серебро окислено, а медь присутствует в виде Cu^0), причём кажущаяся ширина зоны накопления зависит от природы электролита, пропорциональна продолжительности анодной обработки и обратнопропорциональна плотности тока.

4. Электрохимическое анодирование алюминия в присутствии анионных хелатных комплексных соединений переходных металлов сопровождается осцилляциями анодного напряжения и ведёт к легированию оксидных плёнок ионами переходных металлов, в присутствии хелатообразующих реагентов — к возникновению комплексных соединений с ионом Al^{3+} на поверхности анодного оксида. Осаждение халькогенидов переходных металлов в ранее полученную матрицу пористого анодного оксида алюминия осуществимо путём её переменноточкового электрохимического доанодирования. Указанные процессы приводят к изменению структурных и оптических свойств анодного оксида.

Личный вклад соискателя

Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в подготовке и проведении теоретического анализа методов и средств легирования анодных оксидных плёнок на алюминии, подготовке и постановке экспериментов по электрохимическому анодному оксидированию вентильных металлов, в проведении измерений оптических свойств, изучении строения и состава анодных оксидных плёнок, анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных. Определение целей и задач большей части исследований проводилось совместно с научным руководителем к. т. н. В.Ф. Сургановым, а интерпретация и обобщение полученных результатов с соавторами большинства работ к. т. н. Г.Г. Горохом и к. т. н. А.М. Мозалевым. Написание и оформление диссертационной работы осуществлялось с учётом рекомендаций д. т. н., проф. А.М. Лынькова.

апробация результатов диссертации

Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на международных конференциях «8. Internationale Leichtmetalltagung» (Leoben-Wien, Österreich, 1987), 31-м конгрессе международного союза чистой и прикладной химии — IUPAC (Sofia, Bulgaria, 1987), «40-th and 47-th Annual Meetings of the International Society of Electrochemistry» (Kyoto, Japan, 1989, and Veszprem, Hungary, 1996), международном симпозиуме «Advanced Display Technologies» (Partenit, Krim, Ukraine, 1997), VII Всесоюзной конференции по электрохимии (Черновцы, 1988), III и IV международных НТК «Современная технология гибридных интегральных микросхем, включая элементы сверхпроводниковой электроники» (Нарочь, 1994, 1996 г. г.), II, V и VI международных конференциях «Современные средства связи» (Нарочь, 1997, 2000 и 2001 г. г.), V Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы твёрдотельной электроники и микроэлектроники» (Дивноморское, 1998 г.), I международной НТК «Новые технологии изготовления многокристалльных модулей» (Нарочь, 2000 г.), республиканских научно-технических конференциях «Теория и практика анодного окисления алюминия» (Казань, 1988, 1990 г. г.), межотраслевом научно-техническом семинаре «Электрохимическая алюмооксидная технология создания микросхем» (Нарочь, 1991).

опубликованность результатов.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 32 печатных работах общим объёмом 102 страницы. По материалам диссертационной работы опубликовано: 1 обзор в сборнике научных трудов, 18 статей в научно-технических журналах, 6 статей в сборниках материалов конференций и 7 тезисов докладов в сборниках тезисов конференций.

структура и объём диссертации

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами по каждой главе, заключения и списка использованных источников. Общий объём работы — 184 страницы. Она включает 100 страниц машинописного текста, 131 рисунок на 51 странице, 15 таблиц на 5 страницах, библиографию из 264 наименований на 20 страницах и приложения на 8 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристике работы определено основное направление, обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи работы, изложены положения, выносимые на защиту, охарактеризована научная новизна, научная и практическая значимость полученных в работе результатов.

В первой главе рассмотрены возможные способы легирования анодного оксида алюминия (АОА). На основе анализа литературных источников показано, что внедрение примесных атомов (Mn , Cr , Fe , $P3Э$) в АОА приводит к изменению его люминесцентных свойств, проявляющихся как в процессе анодирования, так и при возбуждении светоизлучающих матриц, созданных на основе модифицированного Al_2O_3 анодного. Показано, что электрохимическими (низкотемпературными) методами удалось сформировать из алюминия рубиновые плёнки $\alpha-Al_2O_3$, оптические свойства которых идентичны оптическим свойствам синтетического рубина, что является перспективным для созданий тонкоплёночных квантовых генераторов на основе рубиновых плёнок АОА. Показана необходимость дальнейшего совершенствования метода преобразования аморфного оксида, окрашенного ионами Cr^{3+} в $\alpha-Al_2O_3$, и тщательное изучение вопросов возбуждения этого материала не только УФ излучением и электронным пучком, но, возможно, и электрическим полем.

Во второй главе рассмотрены условия электрохимического гальваностатического ($ГСт$) анодирования (водные растворы органических кислот: щавелевой ($ЩК$), малоновой ($МК$) и винной ($ВК$) и неорганической — ортофосфорной ($ОФК$) и потенциодинамического ($ПД$) анодного оксидирования тонких плёнок алюминия, рассмотрены кинетические параметры процесса анодного окисления Al и зависимость параметров анодного процесса от плотности тока j_a .

Для случая $ГСт$ анодного окисления установлена корреляция между кинетическими зависимостями анодного напряжения U_a , толщины проанодированного слоя металла Δh и удельной массы m_s растворённого в электролите Al . Установлено, что при анодировании Al во всех изученных электролитах растворение начинается сразу же при анодной поля-

ризации и продолжается в течение всего процесса анодирования. Оказалось, что скорость растворения Al во время роста барьерной анодной оксидной плёнки (БАОП) превышает, как правило, скорость растворения в период стационарного роста и, чем выше константа диссоциации кислоты, тем больше средняя скорость растворения алюминия и тем ниже скорость растворения на стадии линейного роста анодного напряжения (участок образования БАОП). При упорядочении ячеистой структуры анодного оксида, когда наблюдается незначительное снижение анодного напряжения, скорость растворения резко падает. Средняя скорость окисления алюминия снижается также с уменьшением константы диссоциации электролита.

Исследованы рост и растворение АОА при ГСт анодировании в 0,4 М ШК в интервале j_a 0,3...1,6 $mA \times cm^2$. Получены экспериментальные зависимости m_s , времени анодирования t и коэффициента объёмного роста K_p от j_a . Расчётным путём получены зависимости заряда, расходуемого на полное окисление алюминия q_{ox} , плотности тока растворения j_s , заряда, перешедшего в ходе анодирования с ионами Al^{3+} в электролит q_s , от j_a . Установлено, что минимальное количество электричества, расходуемое на осуществление побочных процессов и относительная стабильность K_p в интервале плотностей анодного тока 4,5...13 $mA \times cm^2$ делает область этих значений j_a оптимальной для воспроизводимого и экономичного анодирования в производственных условиях. Выдвигается гипотеза о соотношении процессов, протекающих в ходе электрохимического анодирования алюминия.

Изучено растворение алюминия (99,99 %) в процессе его анодирования в водном 0,6 М растворе МК в широком интервале j_a (1,0...1,6 $\times 10^2$ $mA \times cm^2$). Получены эмпирические t , q_s , $j_s = f(j_a)$. Установлено, что при увеличении j_a происходит уменьшение m_s , величина которой стремится к константе, физический смысл которой — минимальное количество алюминия, которое должно раствориться из растущего АОА для образования пористой анодной оксидной плёнки (ПАОП) на Al . Показано, что ячеисто-пористая структура АОА при изменении j_a в пределах 1,0...1,6 $\times 10^2$ $mA \times cm^2$ не претерпевает принципиальных изменений.

Исследованы процессы ПД анодного оксидирования тонкоплёночных образцов алюминия в разбавленных (0,1 М) растворах ОФК, ШК, МК, ВК, сульфосалициловой (ССК), лимонной (ЛК) и борной (БК) кислот. Получены экспериментальные зависимости j_a , m_s , j_s и j_s/j_a от скорости роста анодного напряжения $\partial U_a/\partial t$ и m_s , $j_s = f(j_a)$. В результате обработки экспериментальных данных оказалось, что зависимости m_s , $j_s = f(\partial U_a/\partial t)$ для большинства из изученных электролитов подчиняются уравнению вида:

$$y = a + bx^c. \quad (1)$$

Исключением является раствор БК.

Зависимость $j_a = f(\partial U_a / \partial t)$ для всех электролитов, кроме раствора БК, имеет следующий вид:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} + A_2. \quad (2)$$

Такой же как (1) зависимости подчиняется и функция $j_s = f(j_a)$ для всех электролитов, кроме раствора БК.

Рассчитаны константы и коэффициенты для исследованных растворов кислот. На основании полученных данных делается вывод о том, что количество растворённого Al в основном определяется несколькими одновременно протекающими на аноде и в прианодной области электролита процессами, а именно:

- ускоренным в результате приложенного электрического поля и протекания тока химическим растворением барьерной оксидной плёнки (БОП) (электрохимическим растворением);
- эжекцией ионов Al^{3+} , не встретивших в оксиде противоиона O^{2-} , из поверхности барьерной оксидной плёнки в электролит;
- комплексообразованием находящихся в растворе ионов Al^{3+} с анионами электролита и/или их производными
- и встраиванием части этих комплексов в структуру АО.

В третьей главе рассмотрены вопросы взаимодействия тонких плёнок алюминия с электролитами анодирования. Установлено, что при изменении соотношения площади анодируемой поверхности и объёма электролита на характер протекания процесса анодирования оказывают влияние несколько тенденций. С одной стороны, при уменьшении объёма электролита происходит снижение общего количества гидратированных анионов и катионов, участвующих в осуществлении электрохимической реакции, что приводит к «обеднению» электролита и снижению количества встраивающихся в анодную оксидную плёнку (АОП) примесей (это приводит к первоначальному снижению интенсивности фотolumинесценции (ФЛ)). С другой стороны, при достижении некоего критического значения V_3/S_a , происходит значительный разогрев электролита, особенно в прианодной области, приводящий к снижению напряжения анодирования, как на начальном этапе, так и на стадии стационарного роста АОП. При этом увеличивается дефектность АОП, возрастает количество встраивающихся в АО анионов электролита, и эта

тенденция начинает преобладать. Об этом свидетельствует последующее увеличение интенсивности ФЛ и увеличение поглощения в ИК диапазоне, обусловленного увеличением количества встроенных СОО-групп. Меняется также и степень гидратации получаемого оксида. Кроме того, изменение температуры электролита, влияющее на соотношение кристаллической и аморфной фаз в составе АОА приводит также к изменению интенсивности соответствующих полос поглощения на ИК спектрах.

Установлено, что при выдержке алюминия покрытого как «естественным» оксидом, так и слоем БАОП до 35 мин в 0,1 М ОФК, ССК, МК, ВК и АК в заметных количествах Al появляется только в первом растворе, накопление происходит по линейному закону. При более продолжительной выдержке ($10^2 \dots 10^4$ мин) подобных образцов в 0,6 М СК, ОФК, ССК, ЩК, МК, ВК и АК рост концентрации Al в растворе подчиняется степенной зависимости:

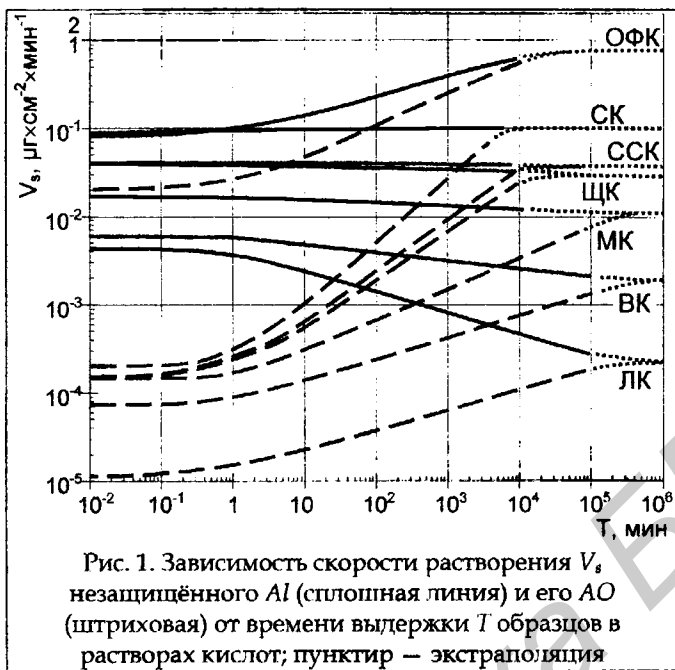
$$m_s = a \cdot (1 + T)^b, \quad (3)$$

где a и b — эмпирические величины;

T — время выдержки образца в растворе кислоты, мин.

Скорость растворения и характер её изменения зависит от природы кислоты и состояния поверхности образца. Так, в ОФК и СК скорость растворения всех образцов со временем растёт, скорость растворения неокисленного образца в ССК постоянна, а покрытого слоем БАОП возрастает. Для остальных растворов характерно падение скорости растворения алюминия, покрытого слоем естественного оксида и рост для образцов с БАОП. Для всех электролитов наблюдается сближение со времени скоростей растворения алюминия неокисленного и покрытого слоем БАОП вплоть до достижения оксидом толщины, характерной для данного раствора (рис. 1), после чего скорость растворения во времени не изменяется. Предложена классификация электролитов по степени их агрессивности по отношению к алюминию. Критерием растворяющей способности служит значение показателя степени эмпирической зависимости $m_s = f(t)$ для металла, не покрытого БАОП.

Четвёртая глава посвящена исследованию процесса анодирования многослойных тантал-алюминиевых структур и бинарных гетеро- и гомогенных сплавов алюминия. В связи с широким применением в одном технологическом цикле вместе со слоями чистого алюминия и его сплавов, плёнок других материалов, актуальным является вопрос об их электрохимическом поведении в распространённых электролитах анодирования, в т. ч. данные о происходящих при этом процессах растворения. В литературе опубликованы экспериментальные данные лишь о



растворении алюминия в процессе его анодирования в растворах кислотных электролитов. По другим вентиляльным металлам экспериментально установленная информация об их растворении в процессе анодирования отсутствует. Осуществлённые исследования восполняют этот пробел.

Экспериментально доказано, что тантал растворяется при его электрохимическом анодировании в щавелевокислом электролите.

Оказалось, что количество растворённого тантала пропорционально анодному напряжению. Предполагается, что основной вклад в растворение тантала при анодировании вносит эжекция ионов $Ta(V)$ в электролит, величина которой составляет около 1% от величины анодного тока. Увеличение концентрации электролита приводит к усилению растворения тантала. Увеличение плотности анодного тока в интервале значений $2,5 \times 10^{-2} \dots 7,5 \times 10^{-1} \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ приводит вначале к усилению растворения тантала, затем в области плотностей тока $8,0 \times 10^{-1} \dots 1,2 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ наблюдается резкий ступенчатый спад зависимости растворения тантала от j_a , а в интервале $1,2 \dots 3,25 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ масса растворённого металла вновь растёт (рис. 2).

При изучении анодного окисления двухслойной тонкоплёночной структуры $Ta-Al$ оказалось, что во время анодирования слоя алюминия, находящегося над танталом, появления $Ta(V)$ в электролите анодирования (1 М ЦК) в обнаружимых количествах не происходит. При приближении фронта анодирования к границе раздела $Ta-Al$ происходит резкое увеличение концентрации тантала в электролите. Обнаружена тенденция к увеличению массы растворённого в электролите тантала с ростом плотности тока пористого анодирования.

При электрохимическом анодировании плёнок сплава $AlSi$ в растворе ЦК наблюдается появление и накопление в растворе электролита

Si (IV). Процесс растворения кремния происходит в течение всего времени анодирования, но наиболее заметным становится при достижении фронтом анодирования кремниевых частиц, выпавших у основания плёнки сплава на границе раздела с подложкой (подслоем тантала). Количество растворённого кремния пропорционально времени анодирования и обратнопропорционально величине анодного напряжения (рис. 3).

В результате исследования процессов анодирования высокочистого алюминия и его сплавов с медью, серебром и цинком в растворе БК и цитратном буферном растворе оказалось, что для чистого алюминия и его сплавов с медью и цинком при анодировании в растворе БК, доля электричества, расходуемая на осуществление побочных по отношению к образованию АОА процессов ниже, чем в растворе цитратного буфера. Это объясняется, в частности, более высокой растворяющей способностью цитратного буфера и участием цитрат-аниона в Red-Ox-реакциях.

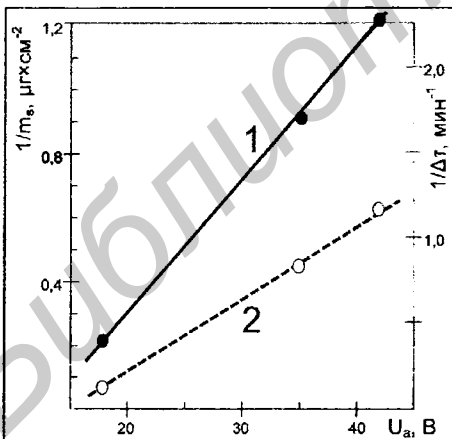


Рис. 3. Зависимость $1/m_s$ (1) и $1/\Delta t$ (2) от напряжения анодирования U_a (В) системы AlSi (1%) – Ta в 1 М ЩК. m_s – удельная масса растворённого кремния, $\mu\text{г}\cdot\text{см}^{-2}$, Δt – время анодирования, мин

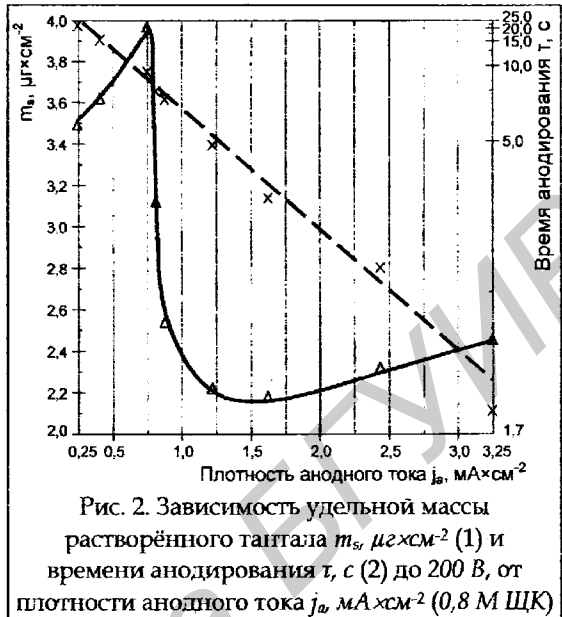


Рис. 2. Зависимость удельной массы растворённого тантала m_s , $\mu\text{г}\cdot\text{см}^{-2}$ (1) и времени анодирования τ , с (2) до 200 В, от плотности анодного тока j_a , $\text{mA}\cdot\text{см}^{-2}$ (0,8 М ЩК)

На примере сплавов с медью и серебром обнаружено явление «выталкивания» легирующего элемента из образующегося оксида к границе раздела оксид – металл (рис. 4). Кажущаяся ширина зоны накопления легирующего компонента зависит от продолжительности анодирования и природы электролита, что связано с ухудшением качества поверхности анодируемого образца из-за неравномерности его растворения и, как следствие, развитием рельефа границы раздела

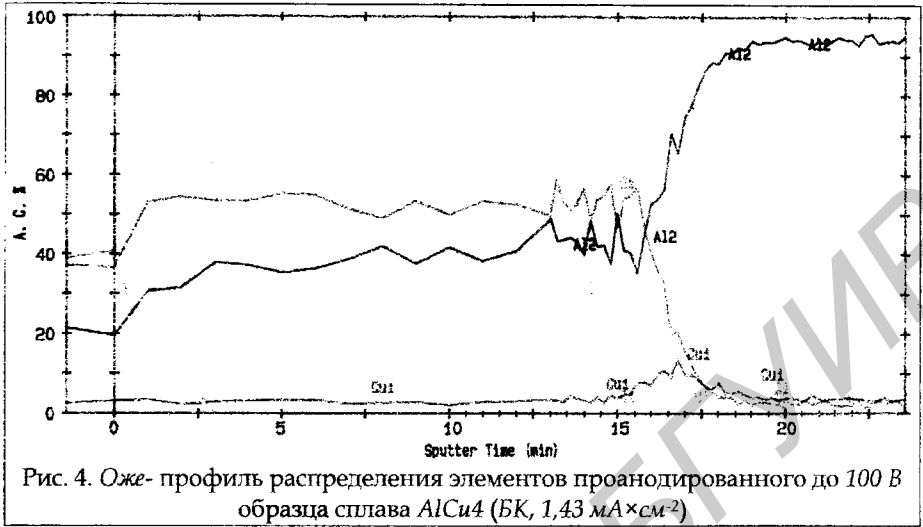


Рис. 4. Оже-профиль распределения элементов проанодированного до 100 В образца сплава $AlCu_4$ (БК, $1,43 \text{ MA} \times \text{CM}^2$)

оксид — металл, что приводит к «размытию» границы раздела во время Оже-анализа. В результате определения валентного состояния легирующих компонентов, присутствующих в оксиде оказалось, что медь присутствует в неокисленном состоянии, а серебро, вероятнее всего окислено. Возможно, это объясняется более высокой электроотрицательностью меди по сравнению с серебром.

В пятой главе рассмотрены исследования, посвящённые разработке технологии формирования тонкоплёночных светоизлучающих структур анодированием алюминия. В частности, исследованы процессы анодного окисления в ГСт режиме в растворах сульфатов $Co(III)$, $Cu(III)$, $Fe(III)$, $Mn(III)$ и $Zn(III)$. Исследовано также анодирование алюминия в растворе комплексного соединения состава $K_2[Zn(edta)]$ в ГСт условиях в интервале значений j_a $1,5 \dots 3,0 \times 10^1 \text{ MA} \times \text{CM}^2$. Впервые для реакций электрохимического анодирования обнаружено явление осцилляции (рис. 5) анодного напряжения. Получены ИК спектры поглощения и ФЛ. АОП алюминия, полученные в указанных условиях, отличаются тёмно-серой, почти чёрной окраской и высоким поглощением во всём исследованном ИК диапазоне. Фотолюминесцентные свойства образцов практически не отличаются от свойств ранее изученных нелегированных АОА. В составе АО методами РЭС, Оже-электронной спектроскопии и электронного зонда обнаружены примеси азота, серы, углерода и цинка в концентрациях порядка единиц % ат.

Изучен процесс анодирования в растворе комплексного соединения кобальта состава $K_4[Co(C_2O_4)_3]$. Исследования осуществлены в широком интервале плотностей анодного тока ($1,5 \dots 1,10 \times 10^2 \text{ MA} \times \text{CM}^2$) в электролитах с концентрацией комплексной соли 1,1 и 1,9 М. Исследованы ИК спектроскопические и фотолюминесцентные свойства, состав плё-

нок АОА, полученных в указанных условиях. В составе АОП обнаружены примеси углерода, серы и кобальта. Показана возможность легирования матрицы ПАОА сульфидами металлов, в частности ZnS , с целью получения люминесцирующих материалов. Легирование

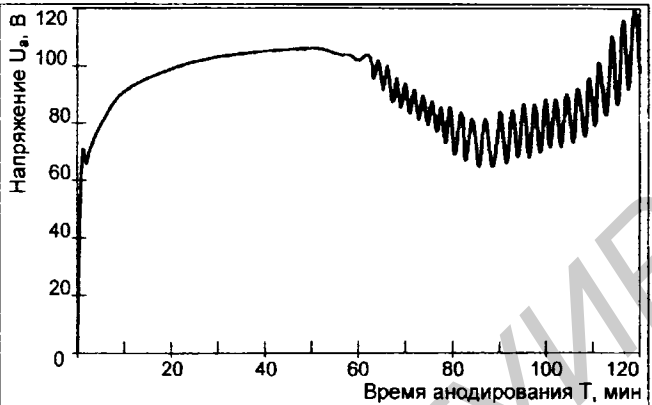


Рис. 5. Кинетика анодирования алюминия в 0,5 М растворе $K_2[Zn(edta)]$ при плотности тока $j_a 5 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$

осуществляется путём повторного анодирования при переменном напряжении ранее полученной ПАОП Al_2O_3 в электролите, содержащем ионы $S_2O_3^{2-}$ и Zn^{2+} . Предложены возможные направления развития описанного подхода к модификации ПАОП.

Получены образцы ПАОП на Al с поверхностью, модифицированной хелатными фотолюминесцирующими комплексными соединениями алюминия путём осаждения непосредственно в процессе анодирования. Соединения расположены на поверхности ПАОП, включая стенки пор, предположительно в виде мономолекулярного слоя.

Представлены варианты конструкций и методики изготовления светоизлучающих и фоточувствительных элементов, разработанные согласно предложенным принципам легирования АОП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены новые научные результаты и установлены основные закономерности и характерные особенности процессов формирования анодных оксидов вентильных металлов (Al , Ta), сплавов и их многослойных композиций, которые позволили предложить физические принципы получения модифицированных анодных оксидных плёнок на Al .

1. Установлено, что при гальваностатическом анодировании тонких плёнок Al в водных растворах ортофосфорной, щавелевой, малоновой и винной кислот существует корреляция между временными зависимостями анодного напряжения, толщины окисленного и удельной массы растворённого Al ; растворение начинается сразу же при анодной поляризации и продолжается в течение всего процесса анодирования. Рассчитаны скорости растворения и окисления Al для каждой стадии пористого анодирования, и их средние значения. Изучены рост и растворение анодного оксида при гальваностатическом анодировании тонких плёнок Al в 0,4 М и 0,6 М вод-

ных растворах щавелевой и малоновой кислот в интервале плотностей анодного тока $3,0 \times 10^{-1} \dots 1,6 \times 10^1$ и $1,0 \dots 1,6 \times 10^2$ $\text{mA} \times \text{cm}^2$ соответственно. Получены зависимости удельной массы растворённого Al , заряда, перешедшего с ионами Al^{3+} в электролит с единицы площади поверхности анода, плотности тока растворения, времени анодирования и коэффициента объёмного роста от плотности тока. Оказалось, что при увеличении плотности тока происходит снижение удельной массы растворённого Al , стремящейся к константе, физический смысл которой — минимальное количество алюминия, растворяющегося при образовании пористого оксида. Показано, что при изменении плотности тока на два порядка ячеисто-пористая структура анодного оксида, сформированного в малоновой кислоте, принципиальных изменений не претерпевает [1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 28, 31].

2. Изучены процессы потенциодинамического анодирования тонких плёнок Al в $0,1 \text{ M}$ водных растворах ортофосфорной, щавелевой, сульфосалициловой, малоновой, винной, лимонной и борной кислот и обнаружено растворение алюминия, происходящее, независимо от режимов и природы кислоты, с самого начала анодирования. Установлен вид и определены постоянные для эмпирических зависимостей удельной массы растворённого Al , плотностей анодного тока и тока растворения от скорости роста анодного напряжения и плотности тока растворения от плотности анодного тока [3, 4, 13, 15, 26, 27, 29, 30].

3. Исследовано влияние отношения площади проанодированной поверхности Al к объёму электролита на протекание процесса анодирования и на состав и свойства анодного оксида. Показано, что кинетические особенности процесса, его температурные режимы, растворение Al_2O_3 анодного, его морфологические параметры, а также химический и фазовый состав зависят от соотношения проанодированной площади и объёма электролита, что выражается в изменениях фотолюминесцентных и ИК спектроскопических свойств. Рассмотрены возможные механизмы такого влияния, связывающие интенсивность фотолюминесценции с дефектностью структуры анодной оксидной плёнки, обуславливаемой, в свою очередь, влиянием тепловых, электрических и концентрационных факторов. Изучено взаимодействие незащищённого и покрытого барьерным оксидом Al с водными растворами кислот и показано, что при выдержке в течение $10^2 \dots 10^4$ мин в $0,6 \text{ M}$ серной, ортофосфорной, сульфосалициловой, щавелевой, малоновой, винной и лимонной кислот количество растворённого Al подчиняется степенной зависимости от времени. Наблюдается сближение со временем скоростей растворения неокисленного металла и покрытого барьерным слоем [17].

4. Оказалось, что при анодировании тонких плёнок Ta и структур Ta-Al в водных растворах щавелевой кислоты происходят процессы растворения Ta ; показано, что его количество в электролите пропорционально, в первом случае, концентрации кислоты и времени анодирования, и, в обоих случа-

ях, анодному напряжению. Изучены процессы электрохимического анодирования плёнок сплава $AlSi$ (1 %) на Ta ; при этом обнаружено появление в электролите $Si(IV)$, количество которого пропорционально времени и обратно пропорционально напряжению анодирования [10, 11, 20, 21, 22, 25].

5. Исследования анодирования «массивных» образцов Al (99,999 %) и термодинамически нестабильных гомогенных сплавов Al с Cu , Ag и Zn в растворах борной кислоты и цитратного буфера показали, что при анодировании в первом электролите доля электричества, расходуемая на осуществление побочных по отношению к образованию Al_2O_3 процессов ниже, чем во втором. На примере сплавов с Cu и Ag обнаружено явление концентрирования легирующего элемента на границе раздела Al — оксид. Оказалось, что медь в составе анодного оксида присутствует в виде Cu^0 , а серебро окислено [18].

6. Изучены процессы анодирования «массивных» образцов Al (99,999 %) в гальваностатическом режиме в растворах чистых сульфатов $Co(III)$, $Cu(III)$, $Fe(III)$, $Mn(III)$ и $Zn(III)$ и с добавками комплексообразователей, а также в растворах $K_4[Co(C_2O_4)_3]$ и $K_2[Zn(edta)]$. В последнем случае обнаружено явление осцилляции анодного напряжения. Исследованы ИК спектроскопические и фотолюминесцентные свойства полученных в растворах комплексных соединений плёнок анодного оксида, в составе которых методами РЭС, Оже-электронной спектроскопии и электронного зонда обнаружены примеси C , S , Co и Zn в концентрациях порядка единиц % ат. Показана возможность легирования матрицы пористого анодного оксида алюминия халькогенидами металлов, в частности ZnS , путём её повторного анодирования при переменном напряжении с целью получения светоизлучающих материалов. Получены образцы Al_2O_3 -анодного, легированного хелатом алюминия непосредственно в процессе анодирования. С учётом полученных результатов рассмотрены возможные направления развития методов модифицирования анодных оксидных плёнок на Al , а на основе анализа литературных и собственных данных предложены варианты конструкций и технологии изготовления светоизлучающих и фоточувствительных элементов [12, 14, 19, 23, 24, 32].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

статьи в научно-технических журналах

1. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г., Мозалев А.М., Метто С.К., Позняк А.А. Методика определения скорости растворения анодных оксидных плёнок в процессе анодирования алюминия // Заводская лаборатория. — 1987. — Т. 53. — № 11. — С. 2592 - 2594.
2. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г., Позняк А.А., Мозалев А.М. Изучение начальных стадий анодирования алюминия в малоновокислом электролите с применением метода атомно-эмиссионной плазменной спектрометрии // ЖПХ. — 1988. — Т. 61. — № 9. — С. 2011 - 2014.

3. Сурганов В.Ф., Позняк А.А., Горох Г.Г. Растворение анодного оксида на начальной стадии процесса анодирования алюминия в водных растворах органических кислот // ЖПХ. — 1989. — Т. 62. — № 12. — С. 2670 - 2673.
4. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. Изучение растворения алюминия на начальной стадии анодирования в фосфорнокислом электролите // ЖПХ. — 1990. — Т. 63. — № 9. — С. 2060 - 2062.
5. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г., Мозалев А.М., Позняк А.А. Исследование роста и растворения анодного оксида алюминия в щавелевокислом электролите // Весті Акадэміі навук БССР, серыя хімічных навук. Мінск. — 1991. — № 6. — С. 61 - 65.
6. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. Кинетика растворения алюминия при его анодировании в фосфорнокислом электролите // ЖПХ. — 1991. — Т. 64. — № 8. — С. 1756 - 1758.
7. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Позняк А.А. Исследование особенностей анодного окисления плёнок алюминия в оксалатном электролите при варьировании плотности анодного тока // ЖПХ. — 1991. — Т. 64. — № 10. — С. 2183 - 2186.
8. Сурганов В.Ф., Горох Г.Г., Мозалев А.М., Позняк А.А. Рост и растворение анодного оксида алюминия в растворе щавелевой кислоты // Защита металлов. — 1991. — Т. 27. — С. 125 - 126.
9. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. Кинетика растворения алюминия при электрохимическом анодировании в виннокислом электролите // ЖПХ. — 1992. — Т. 65. — № 11. — С. 2592 - 2594.
10. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Позняк А.А., Метто С.К. Растворение кремния при электрохимическом анодировании плёнок сплава алюминий-кремний // ЖПХ. — 1995. — Т. 68. — Вып. 6. — С. 953 - 955.
11. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Позняк А.А. Растворение тантала при электрохимическом анодировании в щавелевокислом электролите // ЖПХ. — 1995. — Т. 68. — Вып. 9. — С. 1466 - 1469.
12. Сурганов В.Ф., Коркин Н.И., Позняк А.А. Создание светоизлучающих покрытий на основе анодного оксида алюминия в процессе электрохимической реакции // Известия Белорусской инженерной академии. Минск. — 1996. — № 1 (1). С. 6 - 9.
13. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. Растворение алюминия на начальной стадии анодирования в растворе борной кислоты // ЖПХ. — 1997. — Т. 70. — Вып. 3. — С. 424 - 426.
14. Сурганов В.Ф., Коркин Н.И., Позняк А.А. Анодный оксид алюминия — перспективный материал для создания новой элементной базы аппаратуры средств связи // Известия Белорусской инженерной академии. Минск. — 1997. — № 1 (3)/3. — С. 15 - 17.
15. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. Растворение анодного оксида алюминия на начальной стадии анодирования в водных растворах винной и сульфосалициловой кислот // ЖПХ. — 1998. — Т. 71. — Вып. 2. — С. 244 - 247.

16. Сурганов В.Ф., Позняк А.А. Исследование растворения алюминия при его анодирования в растворе малоновой кислоты // ЖПХ. — 2000. — Т. 73. — Вып. 2. — С. 221 - 224.
17. Позняк А.А., Лубчинский А.Г., Сурганов А.В. Взаимодействие водных растворов кислот с алюминием и его анодным оксидом // Известия Белорусской инженерной академии. — 2000. — № 1 (9)/2. — С. 54 - 56.
18. Позняк А.А., Кнёрншильд Г., Штратманн М. Особенности анодного окисления гомогенных бинарных сплавов алюминия в водных электролитах // Известия Белорусской инженерной академии. Минск. — 2001. — № 1 (11)/3. — С. 20 - 23.

статьи в сборниках научных трудов

19. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Позняк А.А. Рубиновые плёнки анодного оксида алюминия // Зарубежная электронная техника. — 1989. — № 9. — С. 85 - 92.

материалы конференций

20. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Позняк А.А. Особенности анодирования плёнок тантала в щавелевокислом электролите // Электрохимическая алюмооксидная технология создания микросхем. Материалы межотраслевого научно-технического семинара, Минск, 23 - 27 сентября 1991 г. / НТЦ «Информтехника». — Москва, 1991. — 62 - 64.
21. Мозалев А.М., Позняк А.А., Метто С.К. Исследование растворения тантала при электрохимическом анодировании двухслойной структуры Ta-Al // Современная технология гибридных интегральных микросхем, включая элементы сверхпроводниковой электроники: Материалы 3-ей международной НТК / БГУИР. — Минск, 1994. — С. 165 - 168.
22. Мозалев А.М., Метто С.К., Позняк А.А. Исследование растворения кремния при электрохимическом анодировании двухслойной структуры Ta — AlSi (1%) // Современная технология гибридных интегральных микросхем, включая элементы сверхпроводниковой электроники: Материалы 3-ей международной НТК / БГУИР. — Минск, 1994. — С. 216 - 218.
23. Sarganov V., Korkin N., Poznyak A. Light-Emitting Porous Aluminium Anodic Oxide with the ZnS Nanosize Dots Electrochemically Precipitated to the Pores Bottom // Advanced Display Technologies: Proceedings of the VI-th International Symposium, Partenit, Crimea, Ukraine, October 12 - 16, 1997 / The Society for Information Display. — 1997. — P. 136 - 139 (PB-6).
24. Позняк А.А., Кнёрншильд Г., Штратманн М. Некоторые особенности процесса анодирования алюминия в водных растворах комплексных соединений цинка и кобальта // Актуальные проблемы твёрдотельной электроники и микроэлектроники: Труды пятой Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Дивноморское, 6 - 11 сентября 1998 г. / ТРТУ. — Таганрог, 1998. — С. 38 - 39.
25. Горох Г.Г., Позняк А.А. Влияние соотношения объёма электролита и площади анодного оксида алюминия на его состав и свойства // Новые технологии

изготовления многокристалльных модулей: Материалы международной НТК, Нарочь, 25 – 29 сентября 2000 г. / БГУИР. — Минск, 2000. — С. 48 – 52.

тезисы конференций

26. Sarganov V.F., Mozalev A.M., Gorokh G.G., Poznyak A.A. Dissolution of Oxide Films During the Aluminium Anodization in Aqueous Solutions of Organic and Inorganic Acids // 8. Internationale Leichtmetalltagung, Leoben-Wien, 1987, Kurzfassungen der Vorträge. 1987. S. G06.
27. Sarganov V.F., Gorokh G.G., Poznyak A.A. At dissolution processes investigation at the initial stages of its anodizing by atomic emission plasma spectrometry method // Book of abstracts of 31-th Congress IUPAC. Bulgaria, Sofia. 1987.
28. Горох Г.Г., Позняк А.А., Мозалев А.М. Изучение кинетики растворения, образования и роста анодного оксида алюминия при гальваностатическом анодировании в водных растворах ортофосфорной, щавелевой и малоновой кислот // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по электрохимии. Черновцы. 1988. Т. 2. С. 316 – 317.
29. Позняк А.А. О растворении анодного оксида алюминия в процессе его анодирования в водных растворах органических и неорганических кислот // Теория и практика анодного окисления алюминия (Анод-88): Тезисы докладов республиканского научно-технического семинара, Казань, апрель 1988 г. / КАИ — Казань, 1988. — С. 56 – 58.
30. Sarganov V., Poznyak A. Anodic oxide dissolution during aluminium anodization in organic and inorganic acids solutions // International Society of Electrochemistry, 40-th ISE Meeting: Extended Abstracts. September 17 - 22, 1989. Japan, Kyoto. — 1989. — P. 1323 -1324.
31. Позняк А.А., Мозалев А.М. Комплексное исследование процесса анодирования алюминия в щавелевокислом электролите // Теория и практика анодного окисления алюминия «Анод-90»: Тезисы докладов республиканской НТК, Казань, 11 – 12 октября 1990 г. / КАИ. — Казань, 1990. — Ч. 1. — С. 61 – 63.
32. Sarganov V., Stratmann M., Poznyak A. Phenomenon of Selfoscillating Anodic Voltage During Aluminium Anodizing in Aqueous Solutions Containing Complex Compounds of Zinc and Cobalt // Abstracts 47-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Hungary, Veszprem. 1996. — P. 37.



Позняк Аляксандр Анатольевіч

Фармаванне мадыфікаванага аноднага аксіду алюмінію дзеля святловыпраменьваючых структур

Ключавыя словы: вентыльныя металы, алюміній, сплавы, электрахімічнае аанадаванне, анодны аксід, легіраванне, мадыфікаванне, аптычныя ўласцівасці, люмінесцэнцыя, святловыпраменьваючыя структуры.

Аб'ектам даследвання з'являюцца вентыльныя металы — алюміній і ягоныя сплавы, тантал, а таксама іхнія шматслойныя кампазіцыі.

Прадметам даследвання з'яўляюцца заканамернасці, механізмы і асаблівасці працэсаў і з'яў, адбываючыхся пры электрахімічным аанадаванні вентыльных металаў ды ўплываючых на ўласцівасці анодных аксідных плёнак, а таксама працэсы мадыфікавання (легіравання) анодных аксідных плёнак, палярэдне сфармаваных на паверхні алюмінію.

Мэтай працы з'яўляецца вызначэнне механізмаў і заканамернасцяў электрахімічнага аанадавання вентыльных металаў, сплаваў ды іхніх шматслойных кампазіцый, а таксама ўплыву умоў атрымання анодных аксідных плёнак на іхнія ўласцівасці і распрацоўка метадаў легіравання гэтых плёнак дзеля выпрацоўкі новых матэрыялаў ды ўстройстваў.

Даследаваны працэсы аанадавання алюмінію ў растворах хелатаў пераходных металаў. Прапанаваны метадыкі электрахімічнага сінтэзу неарганічнага люмінафору (ZnS), легіруючага матрыцу порыстага аноднага аксіду алюмінію, а таксама мадыфікавання паверхні аноднага аксіду алюмінію з дапамогай арганічных комплексаўтваральнікаў.

Метадамі рэнтгенафнага аналізу, рэнтгена-, Ажэ-электроннай і ПЧ спектраскапіі, атамна-эмісійнай плазмовай спектрафотаметрыі, скануючай электроннай мікраскапіі даследаваны асаблівасці працэса аанадавання, элементны састаў ды крысталічная структура атрыманых матэрыялаў, іхняя марфалогія, атрыманы іхнія фоталумінесцэнтныя характарыстыкі. Здабытыя ў выніку выканання працы грунтоўныя фізічныя дадзеныя ды высвятленыя ўзаемасувязі дазваляюць паўтаральна вырабляць анодныя аксідныя плёнкі з зададзенымі параметрамі.

Прапанаваны канструкцыі святловыпраменьваючых і фотапрыёмных устройстваў. Выкрытыя заканамернасці праходжання працэсаў электрахімічнага аанадавання могуць знайсці прымяненне ў розных галінах электроннай тэхнікі і тэхналогіі, а таксама з'явіліся асновай дзеля распрацоўкі тэхналагічных працэсаў, выкарыстаных пры вырабе прамысловых ці вопытных партый вырабаў мікраэлектронікі.

Позняк Александр Анатольевич

Формирование модифицированного анодного оксида алюминия для светоизлучающих структур

Ключевые слова: вентильные металлы, алюминий, сплавы, электрохимическое анодирование, анодный оксид, легирование, модификация, оптические свойства, люминесценция, светоизлучающие структуры.

Объектам исследования являются вентильные металлы — алюминий и его сплавы, тантал, а также их многослойные композиции.

Предметам исследования являются закономерности, механизмы и особенности процессов и явлений, происходящих при электрохимическом анодировании вентильных металлов и влияющих на свойства анодных оксидных плёнок, а также процессы модификации (легирования) анодных оксидных плёнок, предварительно сформированных на поверхности алюминия.

Целью работы является установление механизмов и закономерностей электрохимического анодирования вентильных металлов, сплавов и их многослойных композиций, а также влияния условий получения анодных оксидных плёнок на их свойства и разработка методов легирования этих плёнок для производства новых материалов и устройств.

Исследованы процессы анодирования алюминия в растворах комплексных хелатов переходных металлов. Предложены методики электрохимического синтеза неорганического люминофра (ZnS), легирующего матрицу пористого анодного оксида алюминия, а также модификации поверхности анодного оксида алюминия с помощью органических комплексобразователей.

Методами рентгенофазового анализа, рентгено-, Оже-электронной и ИК спектроскопии, атомно-эмиссионной плазменной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии исследованы особенности процесса анодирования, элементный состав и кристаллическая структура полученных материалов, их морфология, получены их фотолюминесцентные характеристики. Данные, полученные в результате работы, позволяют воспроизводимо получать анодные оксидные плёнки с заданными параметрами.

Предложены конструкции светоизлучающих и фотоприёмных устройств. Раскрыты закономерности протекания процессов электрохимического анодирования могут найти применение в различных областях электронной техники и технологии, а также послужили основой для разработки технологических процессов, использованных при изготовлении промышленных или опытных партий изделий микроэлектроники.

SUMMARY

Poznyak Alexander Anatol'evich

**Light-emitting structures
based on modified anodic alumina films**

Keywords: Valve metals, Aluminium, Alloys, Electrochemical anodizing, Anodic oxides, Doping, Modification, Optical properties, Luminescence, Light-emitting structures.

Objects of study are valve metals: aluminium, aluminium alloys, tantalum, and their multilayer compositions.

Subjects of research are the law-governed nature, mechanisms and peculiarities of processes that occur in the course of the electrochemical anodization of valve metals and that affect the characteristics of anodic oxide films, as well as modification (doping) processes of anodic oxide films performed on an aluminium surface.

The purpose of the investigation is: (i) to elucidate the mechanisms of electrochemical anodizing of valve metals, alloys and their multilayer compositions; (ii) to ascertain in what a manner the characteristics of anodic oxide films are influenced by condition under which they are prepared; (iii) to work out the methods of the films doping to produce new materials and devices.

The processes of aluminium anodizing in solutions of complex transition metal chelates are investigated. The methods are proposed which enable to synthesize the inorganic ZnS luminophore electrochemically that dopes the porous aluminium oxide matrix, as well as the methods to modify the surface of anodic aluminium oxide by means of organic complexing agents. Chemical element composition, morphology, crystal structure, and photoluminescence characteristics of materials obtained are studied by means of X-ray phase analysis, X-ray electron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, and IR spectroscopy; plasma atomic emission spectrophotometry as well as scanning electron microscopy. The findings make it possible to prepare oxide films of required properties reproducibly.

The design of photoreceiving and light-emitting devices is suggested. The findings of the thesis in respect to electrochemical anodizing processes may be used in various branches of electronic technology. At present, they were taken as a basis of technological processes employed to manufacture some microelectronic devices in pilot batches or in mass production.

ПОЗНЯК
Александр Анатольевич

**ФОРМИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО
АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
ДЛЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ СТРУКТУР**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 05.27.01 — ТВЁРДОТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА,
РАДИОЭЛЕКТРОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ,
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА,
ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 18.02.2002. Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,63.

Уч.-изд. л. 1,4. Тираж 90 экз. Заказ 90.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Учреждение образования

«Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники»

Лицензия АП № 156 от 05.02.2001

Лицензия АВ № 509 от 03.08.2001

220013, Минск, П. Бровка, 6