

УДК 621.382.002

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.А. ВРУБЛЕВСКИЙ¹, В.М. ПАРКУН¹, В. ВИДЕКОВ², М. РАССОВСКАЯ²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

² Софийский технический университет, ул. Кл. Охридски, 8, София-1000, Болгария

Поступила в редакцию 10 апреля 2008

Исследовано влияние термообработки на состав и люминесцентные свойства пленок пористого оксида алюминия, сформированных в растворе щавелевой кислоты с использованием методов фотолюминесцентной и ИК-спектроскопии. Показано, что температурная обработка пленок анодного оксида алюминия приводит к значительным изменениям фотолюминесцентных свойств. В результате термообработки пленок интенсивность люминесценции увеличивается, достигая максимума при температуре 500°C, и затем уменьшается. Анализ ИК спектров пленок полученных непосредственно после анодирования и термообработки показывает, что фотолюминесцентная эмиссия в анодных оксидных пленках определяется состоянием внедренных анионов щавелевой кислоты.

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, люминесценция, анодирование, щавелевая кислота.

Введение

В настоящее время установлено, что пленки анодного оксида алюминия обладают люминесцентными свойствами в области длин волн, соответствующих голубому спектру люминесценции [1-4]. Однако до сих пор, несмотря на большое количество работ, опубликованных по этой теме, причина наблюдаемой такой люминесценции пленок остается еще неясной. Обычно для объяснения причин люминесценции используются два основных предположения. Одно предписывает наблюдаемую эмиссионную полосу единично ионизированным оксидным вакансиям (F⁺ центрам) [5-6]. Согласно другой точке зрения, основанной на предложении [1], примеси щавелевой кислоты, внедренные в пленку в процессе формирования, могут трансформироваться в люминесцентные центры с люминесцентной полосой с максимумом длины волны 470 нм. Существует предположение [4], что трансформированные примеси щавелевой кислоты (предпочтительнее, чем F⁺ центры) могут быть ответственны за голубую люминесцентную эмиссию в анодных оксидных пленках алюминия. Подтверждением этой точки зрения являются многие экспериментальные результаты. Пленки анодного оксида алюминия, сформированные в щавелевой кислоте, содержат большое количество радикалов щавелевой кислоты, внедренных в объем пленок [7-9]. Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в анодных оксидных пленках сформированных в органических кислотах [10-12], что в противоречит предположению о том, что люминесценция может исходить преимущественно через решеточные дефекты (например, через оксидные вакансии).

В данной работе представлены результаты исследований по влиянию температуры обработки анодных оксидных пленок сформированных в щавелевой кислоте (ниже 700°C) на их люминесцентные свойства. Для изучения природы люминесцентных центров в таких пленках было проведено сравнение интенсивности люминесценции с результатами исследований структурных изменений в отожженных пленках методом просвечивающей ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Для экспериментов мы использовали алюминиевую фольгу (чистота 99.999%) толщиной 25 мкм. Анодирование алюминиевой фольги проводилось с двух сторон в 0,3 М растворе щавелевой кислоты (COOH)₂ при постоянном напряжении анодирования 40 В в течение 1,5 часов. В процессе анодирования электролит интенсивно перемешивался и его температура поддерживалась постоянной при 18°C с точностью ±0.1 с помощью термостата Thermo Haake DC10. Полученные пленки оксида алюминия были прозрачными и имели легкий золотистый оттенок. Поперечное сечение пористых пленок оксида алюминия было изучено с помощью сканирующего электронного микроскопа JOEL 840A. ИК спектры пропускания анодных пленок были получены с использованием спектрометра Bruker IFS 48 FTIR. Фотолюминесцентные измерения проводились на флуоресцентном спектрометре модели Perkin Elmer. Температурная обработка отдельных образцов проводилась на воздухе в течение 2 часов.

Результаты

На рис. 1 представлено поперечное сечение пленки пористого оксида алюминия сформированного двухсторонним анодированием в растворе щавелевой кислоты. Как видно из представленной фотографии пористый оксид алюминия имеет упорядоченную плотно упакованную ячеистую структуру с размером пор порядка 35 нм.

Хорошо известно, что физические свойства пленок пористого оксида алюминия непосредственно определяются их структурой и могут быть изменены после тепловой обработки [13]. Чтобы получить информацию о влиянии температурной обработки на анионы щавелевой кислоты встроенных в анодную оксидную пленку, записывались и анализировались ИК спектры пропускания пленок термообработанных при различных температурах.



Рис. 1. Микрофотография поперечного сечения пленки пористого оксида алюминия, сформированной двухсторонним анодированием в растворе щавелевой кислоты при 40 В

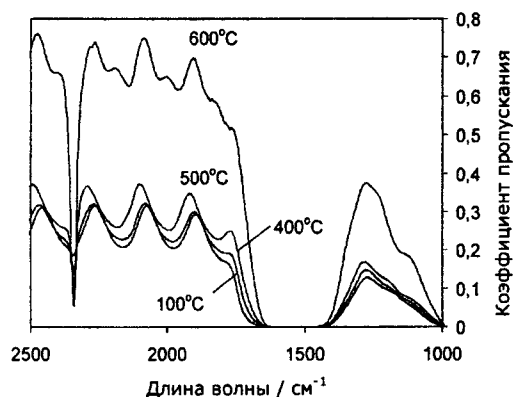


Рис. 2. ИК спектры пропускания для пленок пористого оксида алюминия, сформированных в растворе щавелевой кислоты после термообработки на воздухе при различных температурах

Рис. 2 показывает ИК спектры пленок после термообработки на воздухе при различных температурах в диапазоне длин волн 2600 - 1000 см⁻¹. Все спектры показывают полосу погло-

щения при длине волны 2339 см^{-1} . Возникновение полосы поглощения с пиком на длине волны 2339 см^{-1} связывается с поглощением CO_2 [14].

Анализ ИК спектров показывает, что пик поглощения CO_2 увеличивается значительно для пленок обработанных при 600°C , хотя увеличение полосы поглощения наблюдается уже при 400°C (Рис.3).

Факт увеличения пика поглощения с температурой свидетельствует об увеличении содержания CO_2 в термообработанных анодных оксидных пленках. Это может быть результатом термического разложения анионов щавелевой кислоты встроенных в анодные оксидные пленки. Для пленок анодного оксида алюминия обработанных при 600°C коэффициент прозрачности резко увеличивается (рис.2). Это является результатом изменений в составе анодных оксидных пленок, которые могут быть связаны с завершением процесса термического разложения анионов щавелевой кислоты в пленках. Как хорошо известно, аморфная структура анодных оксидных пленок алюминия начинает трансформироваться в кристаллическую при температурах выше 800°C [10] и, следовательно, не может быть ответственна за такие изменения. Рис. 4 показывает фотолюминесцентные спектры пленок оксида алюминия, возбужденных на различных длинах волн.

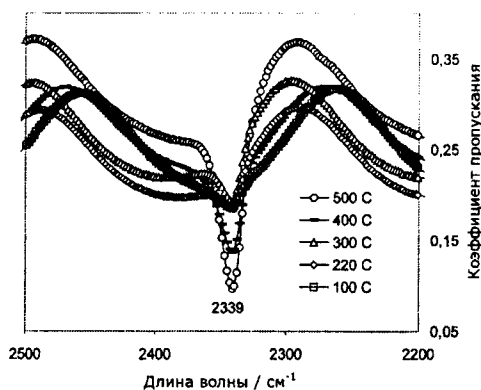


Рис. 3. ИК спектры пропускания для пленок пористого оксида алюминия в диапазоне длин волн $2500 - 2200 \text{ см}^{-1}$ (фрагмент из рис.2.)

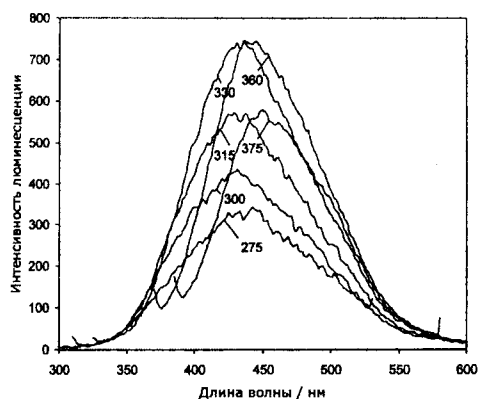


Рис. 4. Фотолуминесцентные спектры термообработанных при 400°C пленок пористого оксида алюминия, сформированных в растворе щавелевой кислоты, при возбуждении на различных длинах волн

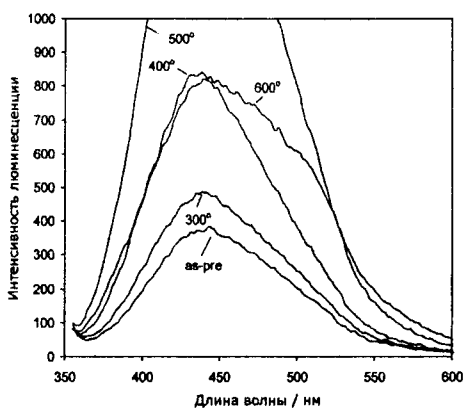


Рис.5. Фотолуминесцентные спектры пленок пористого оксида алюминия, сформированных в растворе щавелевой кислоты, после термообработки при различных температурах (возбуждение на 345 нм)

Очевидно, что широкая эмиссионная полоса люминесценции возникает в диапазоне $300-600 \text{ нм}$. С увеличением длины волны возбуждения интенсивность люминесценции сначала увеличивается, при длине волны возбуждения $330-360 \text{ нм}$ достигает максимума, а затем уменьшается. На рис. 5 показаны фотолуминесцентные спектры для пленок пористого оксида

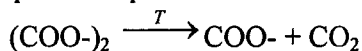
алюминия, обработанных при различных температурах, на длине волны возбуждения 345 нм.

Пленки показывают широкую эмиссионную полосу с максимумом при длине волны 435 нм. Как видно из рис.5, интенсивность люминесценции увеличивается заметно при температуре обработки выше 400°C и достигает максимума при 500°C, а затем уменьшается значительно при 600°C.

Результаты

Можно предположить, что в пленках анодного оксида алюминия встроенные анионы щавелевой кислоты имеют мостиковую двузубчатую связь с катионами алюминия. С большой вероятностью можно утверждать, что молекула радикала щавелевой кислоты в свежееанодированной аморфной структуре оксида алюминия не лежит в одной плоскости. Как следствие наблюдается минимальная интенсивность люминесценции в свежееанодированных пленках оксида алюминия. С увеличением температуры отжига наблюдается упорядочение структуры оксидной пленки с относительным выравниванием структуры молекулы радикала щавелевой кислоты. Как результат, с увеличением температуры отжига увеличивается интенсивность люминесценции в пленках (рис.5). При температуре отжига 500°C интенсивность люминесценции увеличивается скачком. Это можно объяснить тем, что под действием температуры двузубчатая связь встроенных радикалов щавелевой кислоты с катионами алюминия в анодном оксиде разрушается и трансформируется в однозубчатую. В этом случае молекула радикала щавелевой кислоты получает некоторую свободу во вращении, и будет стремиться расположиться в одной плоскости. Следовательно, изменениями в пространственной структуре молекулы щавелевой кислоты можно объяснить причину скачкообразного увеличения люминесценции в пленках оксида алюминия, обработанных при температуре 500°C. Следует отметить, что ИК спектры анодных оксидных пленок, обработанных при 500°C, показывают интенсивность пика поглощения диоксида углерода значительно меньшую, чем пленки обработанные при 600°C.

В ИК спектрах пропускания для анодных оксидных пленок, обработанных при 600°C наблюдается резкое увеличение прозрачности с 50% (для пленок при 500°C) до 80%, и, одновременно скачкообразное увеличение интенсивности поглощения на длине волны диоксида углерода. Увеличение прозрачности пленок свидетельствует о значительном уменьшении содержания примесей в пленке. Таким образом, экспериментальные результаты служат прямым свидетельством того, что температура обработки при 600°C приводит к термическому разложению встроенных радикалов щавелевой кислоты в соответствии с реакцией:



Интенсивность люминесценции в таких отожженных пленках резко уменьшается (рис.5).

Результаты исследований показывают, что электронная структура щавелевой кислоты ответственна за люминесценцию пористых пленок оксида алюминия с внедренными радикалами щавелевой кислоты. Влияние температуры на усиление люминесценции связано с уменьшением искажений в пространственной структуре молекулы щавелевой кислоты за счет перехода к более плоской пространственной форме.

Заклучение

Результаты изучения люминесценции в отожженных пленках анодного оксида алюминия показывают, что примеси щавелевой кислоты, внедренные в анодные пленки при анодировании, ответственны за фотолюминесцентные свойства. Влияние температуры на усиление люминесценции связано с уменьшением искажений в пространственной структуре молекулы щавелевой кислоты за счет перехода к более плоской пространственной форме. В пленках анодного оксида алюминия, обработанных при температуре 600°C и выше, интенсивность люминесценции значительно падает, что связано с завершением процесса термического разложения встроенных радикалов щавелевой кислоты.

Данная работа выполнялась в рамках проекта T07MC-057 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF NANOPOROUS ANODIC ALUMINA.

I.A. VRUBLEVSKY, V.M. PARKOUN, V. VIDEKOV, M. RASSOVSKA

Abstract

Influence of heat treatment on composition and photoluminescence properties of nanoporous alumina films formed in oxalic acid by means of IR spectroscopy and photoluminescence spectral measurements has been studied. It has been showed that heat treatment of porous alumina films formed in oxalic acid leads to considerable changes in their photoluminescence properties. After heat treatment of anodic films the intensity of photoluminescence (PL) increases reaching a maximum at the temperature of around 500°C and then decreases. IR spectra of as-grown and heat-treated films have demonstrated that PL emission in the anodic alumina films is related with the state of oxalate species incorporated in the oxide lattice.

Литература

1. Yamamoto Y., Baba N., Tajima S.// Nature. 1981. Vol.289. P. 572.
2. Tajima S., Baba N., Shimizu K., Mizuki I.// Electrocomponent Science and Technology. 1976. Vol. 3. P. 91.
3. Li Z., Huang K.// J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol.19. art. No.216203.
4. Gao T., Meng G.W., Zhang L.D.// J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol.15. P. 2071.
5. Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J., Zhang L.D.// Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. P. 2951.
6. Li Y., Meng G.W., Zhang L.D., Phillipp F.// J. Phys.: Condens. Matter. 2001. Vol. 13. P. 2691.
7. Thompson G.E., Wood G.C.// Treatise on Materials and Technology. 1983. Vol. 23, Academic Press, New York, Chapter 5.
8. Vrublevsky I., Parkoun V., Sokol V., Schreckenbach J.// Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 236. P. 270.
9. Jagminas A., Vrublevsky I., Kuzmarskyte J., Jasulaitiene V.// Acta Materialia. 2008. Vol. 56. P. 1390.
10. Xu W.L., Zheng M.J., Wu S., Shen W.Z.// Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 4364.
11. Sun X., Xu F., Li Z., Zhang W.// J. Luminescence. 2006. Vol. 121. P. 588.
12. Li Z., Huang K.// Luminescence. 2007. Vol. 22. P. 355.
13. Vrublevsky I., Parkoun V., Schreckenbach J., Goedel W.// Appl. Surf. Sci. 2006. Vol. 252. P. 5100.
14. Heilmann A., Jutzi P., Klipp A., Kreibitz U., Neuendorf R., Sawitowski Th., Schmid G.// Adv. Mater. 1998. Vol. 5. P. 10.