

Д. О. Ильин, А. С. Вохминцев, А. В. Чукин, И. А. Вайнштейн

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Синтезированы мембраны анодированного оксида алюминия (АОА) толщиной 100 мкм в гальваностатическом режиме в растворе щавелевой кислоты. Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов после отжига в течение 5 часов в диапазоне 500...1250 °С. Показано, что фазовый состав отожженного АОА изменяется в следующем порядке: аморфный → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кубический) → δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обнаружено, что в спектрах катодолюминесценции рентгеноаморфных мембран наблюдается структурированная широкая полоса в области 2,1...2,65 эВ, связанная с кислород-дефицитными центрами F-типа. В образцах АОА с кристаллической структурой после высокотемпературного отжига 1100...1250 °С доминирует интенсивное красное свечение примесей Cr<sup>3+</sup> (1,78 эВ) и Mn<sup>4+</sup> (1,82 эВ).

**Ключевые слова:** α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рентгенофазовый анализ, анодирование, F-центры, ионы хрома и марганца.

Anodic aluminum oxide (AAO) membranes with 100 μm thickness were synthesized in galvanostatic mode in oxalic acid solution. Obtained samples after annealing in 500...1250 °C range for 5 h were analyzed by X-ray diffraction. Phase composition of annealed AAO changes in the following order: amorphous → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cubic) → δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It was found that there is a broad cathodoluminescence band in the region of 2,1...2,65 eV due to F-type oxygen deficient centers in amorphous membranes. Intensive red emission caused by Cr<sup>3+</sup> (1,78 eV) and Mn<sup>4+</sup> (1,82 eV) impurities dominates in AAO samples with crystalline structure after high temperature annealing in 1100...1250 °C range.

**Keywords:** α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, X-ray diffraction analysis, anodizing, F-centers, chrome and manganese ions.

Наноструктуры на основе анодированного оксида алюминия (АОА) представляют научный и практический интерес при разработке элементов микро- и оптоэлектроники [1]. Исходные матрицы нанопористого АОА широко используются в качестве шаблонов при формировании различных композитов и упорядоченных структур, геометрические параметры которых можно контролировать на стадии синтеза [2]. Известно, что материалы на основе оксида алюминия характеризуются собственной и примесной люминесценцией, характеристики которой существенно варьируются в зависимости от условий получения и фазового состава [3]. Цель данной работы состояла в изучении влияния температуры отжига на параметры спектров катодолюминесценции (КЛ) нанопористых мембран АОА.

## Образцы и методика

В качестве исходного материала использовалась фольга из технического алюминия ( $Al \geq 99,5\%$ , основные примеси — Fe и Si  $< 0,5\%$ ) толщиной 150 мкм [3]. Предварительно фольга отжигалась при температуре 500 °С в течение 5 ч для удаления дефектов прокатки. Перед анодированием алюминиевые пластинки помещались в этанол, в ультразвуковую ванну на 10 мин для обезжиривания поверхности. В качестве электролита использовался раствор 3,6 вес. %  $(COOH)_2$ . Первое анодирование проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  в течение 15 мин. Затем оксидная пленка удалялась в растворе ангидрида хрома и ортофосфорной кислоты при 90 °С за 45...60 мин. Второе анодирование проходило при тех же параметрах, что и первое, в течение 4 ч.

Для отделения оксидного слоя от алюминиевой пластинки, подложки окунались в водный раствор  $CuCl_2$ , после чего алюминий полностью растворялся. Наконец, мембраны АОА выдерживались в растворе ангидрида хрома и ортофосфорной кислоты при 90 °С в течение 5...10 мин для удаления остаточных продуктов предыдущих реакций и промывались в дистиллированной воде. Полученные слои АОА толщиной 100 мкм отжигались на воздухе в течение 5 ч при различных температурах. Было синтезировано семь образцов: исходный, т. е. без отжига (1), 500 °С (2), 700 °С (3), 900 °С (4), 1100 °С (5), 1200 °С (6) и 1250 °С (7).

Фазовый анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре PANalytical X'Pert Pro при облучении  $K_\alpha$  линией меди. XRD спектры регистрировались в диапазоне углов  $2\theta = 10...90^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$ . Измерение катодолюминесцентных (КЛ) спектров проводилось с использованием установки КЛАВИ в диапазоне длин волн 250...900 нм. Энергия электронов в пучке составляла 140...150 кэВ, длительность импульса — 2 нс, плотность тока —  $10^3 \text{ A/cm}^2$ .

## Результаты и обсуждение

XRD спектры (рис. 1) для образцов 1–3 демонстрируют рентгеноаморфность соответствующих структур. Этот факт вполне согласуется с известными данными о том, что АОА без какой-либо температурной обработки является аморфным [5, 6]. В спектре для образца 4 наблюдаются линии, которые свидетельствуют о наличии наряду с аморфным состоянием фазы  $Al_2O_3$  с кубической кристаллической решеткой. В образце 5 (1100 °С) присутствуют две фазы:  $\alpha-Al_2O_3$  и  $\delta-Al_2O_3$ . При последующем повышении температуры отжига в синтезированных образцах 6 и 7 АОА обнаружена только  $\alpha$ -фаза (см. таблицу). Таким образом, при повышении температуры отжига регистрируется качественное изменение фазового состава мембран АОА в следующем порядке: аморфный  $\rightarrow Al_2O_3$  (кубический)  $\rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ . Для определения количественного соотношения между фазами требуется использование дополнительных методик рентгеновской спектроскопии.

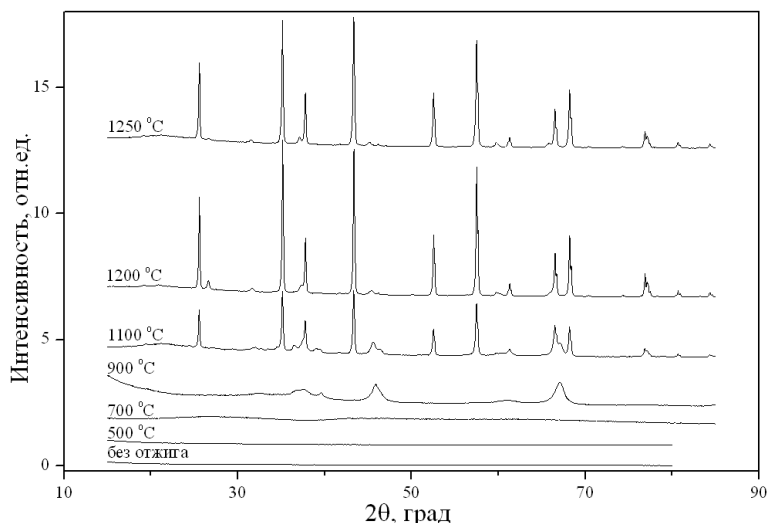


Рис. 1. Рентгенограммы для образцов АОА после отжига при различных температурах

*Изменение кристаллической структуры АОА для различных температур отжига*

№ обр.	Температура отжига, °С	Состояние АОА
1	–	рентгеноаморфный
2	500	рентгеноаморфный
3	700	рентгеноаморфный
4	900	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кубический)
5	1100	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	1200	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	1250	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

На рис. 2 представлены измеренные спектры КЛ для всех синтезированных образцов. Видно, для АОА с аморфной и кристаллизовавшейся структурой наблюдается существенное различие полученных зависимостей по форме и положению полос свечения. Для образца 1 наблюдается широкая полоса в области 2...3 эВ и узкий пик 1,78 эВ. Для образцов 2 и 3 в той же области можно выделить два пика: 2,1 и 2,65 эВ. Для 4-го образца имеет место широкий пик в области 2,4 эВ и слабый пик 1,78 эВ. В КЛ спектрах образцов 5–7 наряду со слабым свечением 2,3...2,5 эВ наблюдаются интенсивные пики 1,78 и 1,82 эВ.

Известно, что люминесцирующими центрами в неотожженных слоях АОА являются кислородные вакансии (F-, F<sup>+</sup>-, F<sub>2</sub>-центры и т. д.) и примесные комплексы, попавшие в оксидный слой в ходе электрохимического окисления [7–9]. В зависимости от соотношения этих дефектов может происходить как синее, так и красное смещение эмиссионной полосы с доминированием тех или иных пиков, что и наблюдается для образцов 1–3. Отметим, что при формировании в АОА кри-

сталлической структуры (образцы 4–7) начинает доминировать примесная люминесценция в области 1,78 и 1,82 эВ, связанная с ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  [10], соответственно. Указанные примеси присутствуют в исходной алюминиевой фольге.

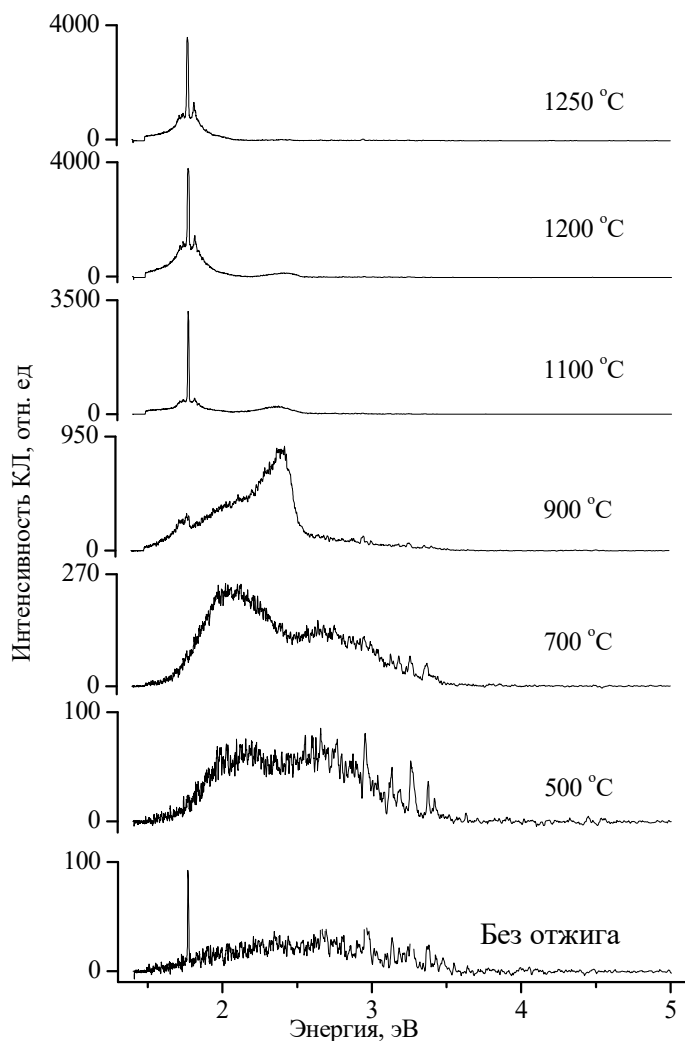


Рис. 2. Спектры КЛ для образцов АОА после отжига при различных температурах

### Заключение

В настоящей работе выполнено исследование нанопористых структур АОА, полученных двойным анодированием в щавелевой кислоте, методами рентгенофазового и катодолюминесцентного анализа. Установлено, что изменения люминесцентных свойств зависят от изменений фазового состава вследствие варьирования условий отжига синтезированных оксидных структур. Проанализированные эксперимен-

тальные данные позволяют утверждать, что в нанопористом АОО с рентгено-аморфной структурой преобладает люминесценция в области 2,1...2,65 эВ, обусловленная кислородными вакансиями (F-, F<sup>+</sup>-, F<sub>2</sub>-центры и т. д.). При кристаллизации оксида до α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100 °С и выше доминирует примесная люминесценция в красной области, связанная с ионами Cr<sup>3+</sup> (1,78 эВ) и Mn<sup>4+</sup> (1,82 эВ).

### Литература

1. *Jani et al.* Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications / *Progress In Material Sciences*. 2013. № 8. P. 636–704.
2. *Nuczko A.* Template-based synthesis of nanomaterials / *Appl. Phys. A*. 2000. № 70. P. 365–376.
3. *Mukhurov N. I. et al.* Influence of electrolyte composition on photoluminescent properties of anodic aluminum oxide / *Journal of Applied Spectroscopy*. Vol. 75. No. 2. 2008. P. 214–218.
4. ГОСТ 618-73. Фольга алюминиевая для технических целей. Технические условия. М., 2002. 10 с.
5. *Kirchner et al.* Structural characterisation of heat-treated anodic alumina membranes prepared using a simplified fabrication process / *Journal of Membrane Science*. 2007. № 287. P. 264–270.
6. *Yuan et al.* Mechanism of one-step voltage pulse detachment of porous anodic alumina membranes / *Electrochimica Acta*. 2006. № 51. P. 4589–4595.
7. *Ning X., Kai-di M., Qian W.* The photoluminescence and thermoluminescence properties of nanoporous alumina films which processed in different annealing conditions / *Eighth International Conference on Thin Film Physics and Applications // Proc. of SPIE*. 2013. Vol. 9068. P. 906811-1–12.
8. *Gao T., Meng G., Zhang L.* Blue luminescence in porous anodic alumina films: the role of the oxalic impurities / *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. № 15. P. 2071–2079.
9. *Мухуров Н. И.* Фотолюминесценция F-центров в пленках анодного оксида алюминия // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2010. Т. 77. № 4. С. 591–595.
10. *Гасенкова И. В., Мухуров Н. И., Жвавый С. П.* Фотолюминесценция анодного оксида алюминия в α-фазе / *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы: сб. докл. междунар. симп. (Минск, 10–12 апр. 2013 г.)*. В 2 ч. Ч. 2 // Минск: Беларуская навука., 2013. С. 225–229.