

ния. Однако вид спектра конверсии не зависит от длины волны возбуждающего света, но существенно изменяется при изменении диаметра глобул. Отметим, что в спектрах фотолюминесценции проявляются линии, соответствующие линиям перехода редкоземельных элементов. В области стоп – зоны ГФК они усилены. Таким образом, можно говорить об усилении эффекта конверсии из коротковолновой области в длинноволновую. Этот эффект связан с плотностью поверхностных состояний, возникающих на поверхности ГФК и 4f – структурой ионов европия (III) и тербия (III) [7-8].

Наблюдаемый эффект конверсии электромагнитного излучения в глобулярных фотонных кристаллах открывает возможность создания новых типов зеркал с селективным отражением света в заданной области спектра. Такие зеркала могут найти применения в лазерных резонаторах и других оптических устройствах. Кроме того, введение люминофоров в поры глобулярных фотонных кристаллов позволит создать нелинейно-

УДК 621.794.61:661.862'022

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОДБОРУ МАТЕРИАЛА И УСЛОВИЙ АНОДИРОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ АЛЮМИНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ АНОДНОГО Al_2O_3 ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Литвинович Г.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Республика Беларусь

Разработки эффективных методов формирования покрытий поверхности металлов с заданным набором функциональных свойств, к числу которых относится и получение диэлектрических слоев Al_2O_3 на алюминии путем анодирования, требуют глубокого понимания механизма самого процесса и всех факторов, влияющих на состав и свойства получаемого продукта. Поэтому подбору марки алюминия для анодирования, подбору концентрации и составу электролита, его температуре, режимам и условиям проведения процесса, необходимо придавать первостепенное значение. Это объяснимо, т.к. чистота используемого материала, его состав, влияет на кинетику процесса анодирования, скорость роста и травления оксида, размерные параметры сформированной пленки, ее электрофизические свойства. Сразу отметим, что состав анодируемого алюминия определяет предельную толщину оксида алюминия d (Al_2O_3). Увеличение толщины Al_2O_3 затрудняет транспорт реагентов в зону его формирования и приводит к росту напряжения анодирования U_a , выделяемого тепла и скорости травления оксида. Для алюминия высокой чистоты рост U_a протекает плавно с увеличением d (Al_2O_3) до момента локальных прогаров.

В данной работе по изготовлению алюминиевых оснований с диэлектрическим слоем Al_2O_3

оптические зеркала и новые активны среды, перспективные для лазерной генерации.

1. Gorelik V. S. Optics of globular photonic crystals // Laser Physics. – 2008. – Vol. 18, no. 12. – P. 386.
2. Joannopoulos J. D., Meade R. D., Winn J. N. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. / Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1995.
3. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. / изд-во технико – теоретической литературы, Москва, 1953 г., 456 стр., стр. 411, 420, 425.
4. Виноградов А.П., А. В. Дорофеенко, А. М. Мерзлякин, А.А. Лисянский. Поверхностные состояния в фотонных кристаллах. // УФН, Март, 2010, Том 180, № 3, 249-262.
4. Горелик В. С., Л. С. Лепнев, А. О. Литвинова. Конверсия электромагнитного излучения в глобулярных фотонных кристаллах SiO_2 при коротковолновом излучении. // Неорганические материалы, 2014, том 50, № 10, с. 1–5.

получены и сопоставлены результаты анодирования Al высокой, технической чистоты и его сплава в различных электролитах при нескольких значениях плотностей тока и длительностях процесса. На сформированных образцах измерены толщина слоя Al_2O_3 , его пробивные напряжения. Осуществлен анализ и систематизированы полученные данные с целью дальнейшего информационного использования.

В работе использовался первичный алюминий высокой А99 и технической А5, А0 чистоты; его сплав АМг-2 (табл. 1). Образцы имеют три зоны анодирования размером 20x30 мм (рис.1). Анодирование осуществлялось в растворах 10%-ной щавелевой, 20%-ной серной и 1,2 М фосфорной кислот при плотностях тока $j=10, 20$ и 40 мА/см². Анодирование происходило с одной стороны образца. Для этого на образце первоначально формировалась тонкая пленка ~5 мкм анодного Al_2O_3 в соответствующем электролите, с целью увеличения адгезии, и после мойки, сушки, на его обратную сторону и разделительные полоски наносился маскирующий лак. Всего – 36 образцов.

Электрохимический процесс окисления алюминия проводился в двухэлектродной ванне с круговым Ni-катодом и охлаждаемым электролитом. Температура электролита поддержива-

лась в интервале 14-18°C, а на закрепленный в Ti-держателе вращающийся образец с источника постоянного тока подавалась заданная величина j_{const} (гальваностатический режим). Время анодирования в зонах 2 и 3 различалось по сравнению с 1-ой в 2 и 3 раза и рассчитывалось по формуле для данной j_a и толщин оксида Al_2O_3 равных 50, 100 и 150 мкм (в зонах 1, 2 и 3, соответственно).

$$d(Al_2O_3) = kjt = 0,03jt,$$

где d – толщина Al_2O_3 в мкм; j – плотность тока анодирования в mA/cm^2 ; t – время в минутах.

Таблица 1 – Химический состав подложек Al

№	Марк a Al	Химический состав алюминия, % (по массе)							
		Al	Fe	Si	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti
1	A99	99,99	0,00 3	0,00 3	0,00 3	-	-	0,00 3	0,002
2	A5	99,5	0,30	0,25	0,02	-	-	0,06	0,015
3	A0	99,0	0,50	0,50	0,02	-	-	0,08	0,02
4	AMr2	осн.	0,40	0,13	0,01	1,75	1,16	0,03	0,01

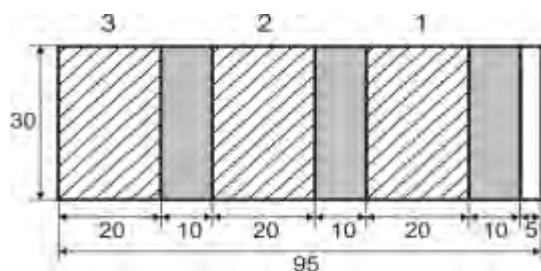


Рисунок 1 – Внешний вид образцов: 1, 2, 3 – зоны анодирования 20x30 мм; 10x30 мм – замаскированные полосы; 5x30 мм – контактная площадка

На сформированных образцах измерялась толщина слоя Al_2O_3 , осуществлялось ее сопоставление с расчетной величиной. Кроме того, измерялось значение пробивного напряжения $U_{пр.}$ оксида алюминия и прослеживалось его изменение от толщины $d(Al_2O_3)$ и состава образца. Использована возможность отметить и оценить влияние примеси в образцах на сам процесс анодирования и изменение геометрических и электрофизических свойств Al_2O_3 . Попытка сформировать образцы при $j_a=50 mA/cm^2$ (в 1,2 М растворе H_3PO_4 уже при $j_a=40 mA/cm^2$) в наших условиях оказалась безуспешной. При указанных значениях j_a с ростом толщины $d(Al_2O_3)$ наблюдается резкий рост U_a и прогар с быстро увеличивающейся площадью.

Анализируя полученные результаты можно сказать, что для электролитов щавелевой и серной кислот наблюдается закономерный рост напряжения анодирования с увеличением толщины оксида Al_2O_3 и он значительно меньше у образцов A99. У образцов, анодируемых в электролите фосфорной кислоты, такого роста U_a с толщиной Al_2O_3 , мы не замечаем из-за суще-

ственного травления самого оксида алюминия. Увеличение j_a для данных толщин Al_2O_3 дает большую скорость роста $d(Al_2O_3)$. Это происходит благодаря сокращению времени процесса и уменьшению травления оксида Al_2O_3 . Сопоставление величин $d(Al_2O_3)$ измеренных и расчетных показывает лучшее совпадение у образцов высокой чистоты A99 и A5 и A0, сформированных в водных растворах $H_2C_2O_4$ и H_2SO_4 кислот, и оно улучшается с ростом j_a . Для образцов, полученных в электролите фосфорной кислоты, следует отметить о значительном травлении Al_2O_3 и прогарах, которые возникают уже при $j=10 mA/cm^2$ у всех образцов с небольшими отличиями. Относительно величины пробивных напряжений ($U_{пр.}$) мы имеем ее рост с увеличением толщины оксида Al_2O_3 и плотности тока при анодировании для всех используемых образцов. В основном, значение $U_{пр.}$ обусловлено плотным барьерным слоем Al_2O_3 , лежащим между металлом и пористым оксидом Al, всегда сопутствующим процессу анодирования. Толщина этого тонкого и плотного барьерного слоя Al_2O_3 находится в прямо пропорциональной зависимости от напряжения анодирования U_a . С увеличением толщины этого барьерного слоя Al_2O_3 растет и $U_{пр.}$. Более высокие значения $U_{пр.}$ у наиболее чистых, беспримесных образцов, сформированных в электролите щавелевой кислоты. Присутствие примеси в образцах или продукта ее взаимодействия с компонентами электролита приводят к большим токам утечки, малым значениям пробивных напряжений (оксид Al_2O_3 формируемый в электролитах H_2SO_4 и H_3PO_4 кислот). О токах утечки следует заметить следующее, что у одних образцов мы фиксируем их на измеряемом приборе сразу после подачи потенциала на образец, для других фиксируется как бы потенциальный барьер. В этом проявляется, скорее всего, ряд факторов, таких как толщина и качество барьерного слоя Al_2O_3 , наличие примеси в образце, встраиваемые в оксид Al анионы электролита и др. В завершение обязательно нужно дополнительно указать на то, что варьированием условиями и режимами анодирования, составом электролита и его концентрацией (в том числе комплексных), интервалом температур проведения процесса и т.д., можно достичь оптимальных параметров, т.е. раздвинуть границы исследуемых величин, но все это не противоречит полученным здесь результатам.

Таким образом, в выполненных исследованиях подтверждается факт ограничения роста толщины анодного оксида алюминия, которая отличается для образцов разной марки Al и зависит от электролита и его концентрации, температуры проведения процесса анодирования, а также режимов и условий формирования Al_2O_3 . Большая толщина формируемого Al_2O_3 харак-

терна алюминию высокой чистоты и ее величина несколько увеличивается с повышением плотности тока анодирования. Здесь же наблюдается

УДК 535.34, 535.37

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ШИРОКОПОЛОСНОЙ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ: СТЕКЛОКЕРАМИКА С НАНОКРИСТАЛЛАМИ $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ И КРИСТАЛЛЫ $\text{Bi}^+:\text{CsCdCl}_3$

Лойко П.А.¹, Романов А.Н.², Дымшиц О.С.³, Трусов Л.А.²,
Втюрина Д.Н.⁴, Корчак В.Н.⁴, Скопцов Н.А.¹, Юмашев К.В.¹

¹ Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация

³ ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Российская Федерация

⁴ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Российская Федерация

Октаэдрически координированные ионы Ni^{2+} в кристаллах шпинели MgAl_2O_4 характеризуются широкой полосой люминесценции в области 1–1.4 мкм (максимум полосы соответствует длине волны излучения 1.15 мкм, а общая ширина на полувысоте FWHM более 200 нм). Эта люминесценция связана с излучательной релаксацией с низшего возбужденного состояния ${}^3\text{T}_{2g}$ в основное ${}^3\text{A}_{2g}$ и может возбуждаться излучением InGaAs лазерных диодов с длиной волны излучения 960 нм, соответствующей полосе поглощения ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$.

Альтернатива сложной технологии синтеза монокристаллов – управляемое выращивание в стеклянной матрице наноразмерных кристаллов шпинелей XAl_2O_4 ($\text{X} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Li}$), содержащих ионы Ni^{2+} , путем вторичной термической обработки исходного никель-содержащего стекла. Под влиянием неоднородного уширения величина FWHM для полосы люминесценции достигает 250–300 нм, а искажение структуры шпинели приводит к смещению максимума полосы в области 1.1–1.3 мкм. Это обуславливает привлекательность таких материалов для широкополосного усиления лазерного излучения.

Стекла, поли- и моно-кристаллы с ионами висмута также обладают интенсивной люминесценцией в области 1–1.5 мкм (FWHM до 300 нм), а характерное время затухания люминесценции может составлять сотни мкс. Известны висмут-содержащие силикатные, боратные, фосфатные, хлоридные стекла, хлоридные кристаллы KAlCl_4 , KMgCl_3 , TlCl . Было показано, что ответственными за ИК люминесценцию в висмут-содержащих материалах являются соединения висмута в низкой степени окисления (субвалентные соединения): люминесценция была зарегистрирована для одновалентного катиона Bi^+ , а также поликатионов Bi_5^{3+} , Bi_2^{4+} , Bi_8^{2+} . Это обуславливает интерес к висмут-содержащим кристаллам как активным средам для лазеров с перестройкой длины волны выходного излучения.

В настоящей работе по методу Бриджмена были получены монокристаллические образцы CsCdCl_3 , легированные Bi^+ . Синтез производился

лучшее совпадение толщин $d(\text{Al}_2\text{O}_3)$ измеренных и расчетных, а также более высокие значения пробивных напряжений и меньшие токи утечки.

на основе хлоридов CdCl_2 , CsCl , BiCl_3 , которые смешивались в заполненном аргоном сухом боксе и помещались в кварцевый контейнер для роста кристаллов вместе с избытком металлического висмута. В процессе плавления, некоторое количество металлического висмута реагировало с трихлоридом висмута, образуя монокатион Bi^+ в расплаве, который в дальнейшем входил в состав кристалла CsCdCl_3 в виде изоморфной примеси замещения. Фотография полученных кристаллов показана на рисунке 1.

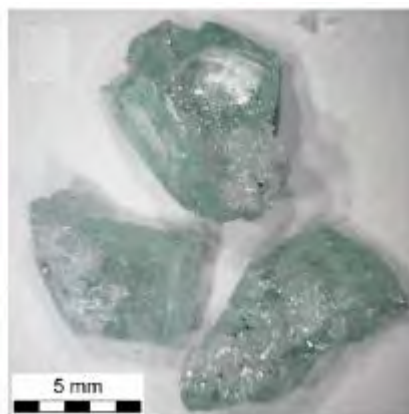


Рисунок 1 – Фотография синтезированных монокристаллов CsCdCl_3 с ионами Bi^+

Исследована широкополосная ИК люминесценция данных кристаллов, рисунок 2. Спектры фотолюминесценции регистрировались на монохроматоре ARC SpectraPro SP-305 при помощи InGaAs фотодетектора.

В работе также исследованы спектрально-люминесцентные свойства стеклокерамики с нанокристаллами $\text{Ni}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$. В исходное цинково-алюмо-силикатное стекло, допированное оксидом никеля NiO (0.1–1 мол%), была введена смесь катализаторов кристаллизации, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. Стекло синтезировалось при температуре ~1580 °С. Для формирования нанокристаллов исходное стекло подвергалось вторичной термообработке при температуре 800 °С в течение 6 ч (первая ступень) и при температурах 900–1100 °С в течение