

## ГАЛЬВАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АНОДНОЙ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ НА АЛЮМИНИИ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

М. И. Эйдельберг

Для выяснения механизма анодной гальванолюминесценции (АГ) и катодной вспышки (КВ) изучалась гальванолюминесценция (ГЛ) алюминия при возбуждении прямоугольными импульсами в зависимости от толщины анодной окисной пленки (АОП). Показано, что при росте АОП при постоянном установившемся токе в импульсах при достижении некоторой толщины появляются вспышки, и только при почти вдвое большей толщине начинается АГ. Пороговая напряженность поля АГ уменьшается с толщиной, что подтверждает ее механизм предпробной электролюминесценции. Интенсивность КВ растет с толщиной АОП в такой же степени, как АГ, что объясняется ее связью с ростом пространственного заряда. Подтверждается двухстадийный механизм КВ. На алюминиевом электроде с естественной окисной пленкой обнаружены КВ без наложения предварительного анодного импульса. Пространственный заряд в этом случае возникает в результате перестройки двойного электрического слоя в промежутке времени между включением катодных импульсов напряжения.

### В в е д е н и е

В настоящее время гальванолюминесценция (ГЛ), т. е. люминесценция электрода, связанная с образованием на нем твердых продуктов электрохимической реакции в виде сплошной диэлектрической пленки, известна для более чем 30 металлов [1, 2] и полупроводников [3], и все же это явление остается крайне мало изученным.

Различают анодную ГЛ (АГ), возникающую при пропускании постоянного тока в таком направлении, что изучаемый электрод служит анодом, и вспышки люминесценции: катодная вспышка (КВ) и анодная вспышка, наблюдаемые при изменении полярности включения электрода.

Относительно АГ большинство исследователей согласно с тем, что она имеет механизм предпробной электролюминесценции (ЭЛ), в пользу которого приводятся следующие наблюдения: 1) сильное электрическое поле в анодной окисной пленке (АОП) — порядка  $10^9$  В/м; 2) сильная зависимость яркости АГ от толщины АОП при постоянной плотности тока; 3) наличие нижнего порога толщины АОП, при которой появляется свечение. И только наблюдение ряда авторов, нашедших пропорциональность между яркостью АГ и плотностью ионного тока, делает такое заключение не до конца обоснованным [4].

Что же касается вспышек люминесценции, то они исследованы слабее, а суждения о их механизме расходятся. Двухстадийного рекомбинационного механизма придерживаются авторы [5], согласно которому КВ является результатом рекомбинации электронов с примесными ионами пространственного заряда, Смит [6] — межзонной рекомбинации запасенных электронов с дырками, Рузевич [7] — их рекомбинации через уровни в запрещенной зоне, Эйдельберг [8] — электронов с запасенными на поверхностных уровнях дырками. Прекращение катодного свечения связывается с уходом ионов пространственного заряда из области сильного поля, иссяканием запаса электронов или дырок. Во всех этих гипо-

тезах есть общее: возбуждение — «анодная поляризация» (АП) окисной пленки на первой стадии — и высвечивание запасенной энергии — испускание света на второй стадии. В противовес им Ганли [9] считает, что механизм КВ аналогичен механизму АГ — ударное возбуждение примесных центров. Необходимости АП также не придается должного значения в подробном обзоре [1].

Для выбора механизма нужны дополнительные экспериментальные факты, которые и дает импульсный метод изучения ГЛ.

### Методика эксперимента

Алюминиевая проволока марки АЕ (99.5% Al, остальное Fe, Cu, Si, Zn) диаметром 1.7 мм с открытой площадью поверхности 1.0 см<sup>2</sup> помещается в цилиндрическую электрохимическую ячейку с противоэлектродом из нержавеющей стали и платиновым зондом вблизи поверхности исследуемого электрода для измерения электродного потенциала. Образец электрополировался [10], травился в хромовой смеси и тщательно промывался перед погружением. В качестве электролита применялся водный раствор борной кислоты 30 г/л с добавлением буры до pH 6.05. ГЛ возбуждалась двоянными прямоугольными импульсами от генератора Г5-7А с усилителем мощности. Яркость люминесценции регистрировалась на экране электронного осциллографа С1-18, второй луч которого выписывал импульс тока или напряжения. Ячейку можно было переключать на измеритель емкости Р568 для определения толщины АОП. В расчетах бралась диэлектрическая постоянная, равная 10 [11]. Температура контролировалась термистором.

### Анодная гальванолюминесценция

На рис. 1 показаны осциллограммы тока через ячейку и электродного потенциала и их изменение в результате роста АОП. По мере роста окисла

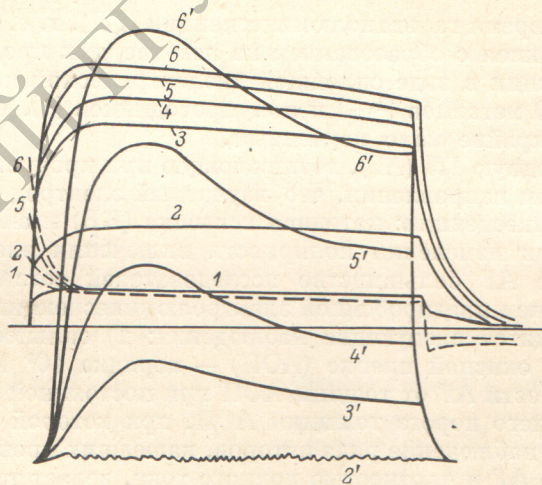


Рис. 1. Осциллограммы тока (штриховые кривые, 1—6), напряжения (1'—6') и анодной гальванолюминесценции (2'—6') при установившейся плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> и напряжениях 11, 24, 50, 56, 62 и 66 В соответственно. Длительность импульса 4 мс, частота 2 Гц.

при поддержании установившейся величины тока растет ток заряжения при включении и ток разряжения после выключения импульса, хотя емкость, измеренная мостом переменного тока на частоте 1000 Гц, при этом уменьшается. Значит релаксационный ток связан с поляризацией диэлек-

трика, с образованием объемного заряда, величина которого растет с толщиной.

Потенциал растет во время установления тока, что объясняется медленным формированием пространственного заряда. Медленность можно связать или с ионным характером заряда, или с формированием двойного электрического слоя на границе с электролитом и постепенным ростом напряженности электрического поля, необходимого для инжекции электронов. Максимальное значение потенциала определяется толщиной АОП. За исключением самых малых толщин, между потенциалом, который почти полностью определяется падением напряжения на АОП, и толщиной пленки, измеренной емкостным способом, выполняется линейная зависимость (рис. 2). Постоянная роста около  $10 \text{ \AA}/\text{В}$ . Отсюда можно рассчитать напряженность электрического поля формовки  $E_{\phi} = 10^9 \text{ В/м}$ .

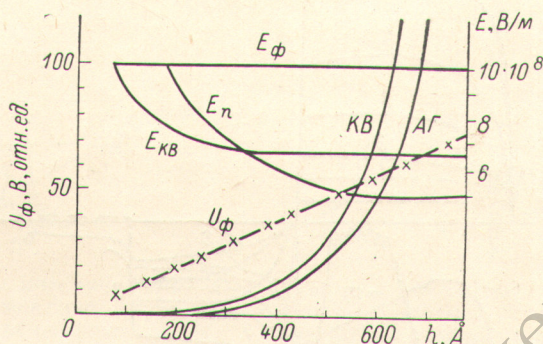


Рис. 2. Зависимость напряжения формовки  $U_{\phi}$ , интенсивности  $V$  анодной гальванолюминесценции АГ, и катодной вспышки КВ, напряженностей электрического поля формовки  $E_{\phi}$ , порога анодной гальванолюминесценции  $E_{\text{н}}$  и высвечивания катодной вспышки  $E_{\text{кв}}$  от толщины окисной пленки  $h$ .

АГ появляется не сразу, а начиная с некоторой пороговой толщины, примерно равной  $200 \text{ \AA}$ , хотя напряженность электрического поля  $E_{\phi}$  при этом остается постоянной. Следовательно, появление АГ определяется не только напряженностью поля в АОП, но и ее толщиной, что является несомненным признаком предпробойной ЭЛ.

Порог толщины, регистрируемый установкой, зависит также от тока формовки. При уменьшении тока пороговая яркость достигается при больших толщинах АОП, хотя  $E_{\phi}$  при этом почти не меняется. Поэтому интересно проследить наступление той же пороговой яркости при дальнейшем росте толщины. Из рис. 2 видно, что при постоянной напряженности поля яркость растет сверхлинейно. Для каждой толщины  $h$  показана напряженность  $E_{\text{н}}$ , при которой яркость  $V$  снижается до пороговой. Хорошо видно, что  $E_{\text{н}}$  уменьшается с увеличением толщины АОП, стремясь к постоянному пределу. Такой характер зависимости  $E_{\text{н}}$  от толщины аналогичен зависимости пробивной напряженности от толщины слоя диэлектрика при малых толщинах [12] и характерен для равноркостных кривых предпробойной ЭЛ цинксulfидных пленок [13].

### К а т о д н а я   в с п ы ш к а

Для наблюдения поляризационных вспышек в зависимости от толщины АОП опыт проводился следующим образом. АОП формовалась на двоярном импульсе длительностью  $2+2 \text{ мс}$ , а затем у второго импульса менялась полярность. Остановимся в дальнейшем для определенности на свойствах КВ, потому что она лучше изучена.

На осциллограммах (рис. 3) видно, как при постоянном установившемся анодном токе растет анодное напряжение, пропорциональное толщине АОП. В катодный импульс напряжение тоже растет, но не столь быстро, но главное — меняется постепенно характер переходного процесса. Максимум напряжения становится более глубоким и перемещается к началу импульса. Катодный ток тоже растет, причем его минимум противостоит максимуму напряжения. Максимум КВ наблюдается в момент максимума напряжения.

Интенсивность КВ, как известно, зависит от уровня АП, определяемом напряжением  $U_a$  и длительностью  $\tau_a$  анодного импульса и временем  $t_0$ , прошедшим после выключения анодного импульса [8]. В данном случае, когда  $\tau_a$ ,  $t_0$  и ток формовки постоянны, а  $U_a$  растет пропорционально

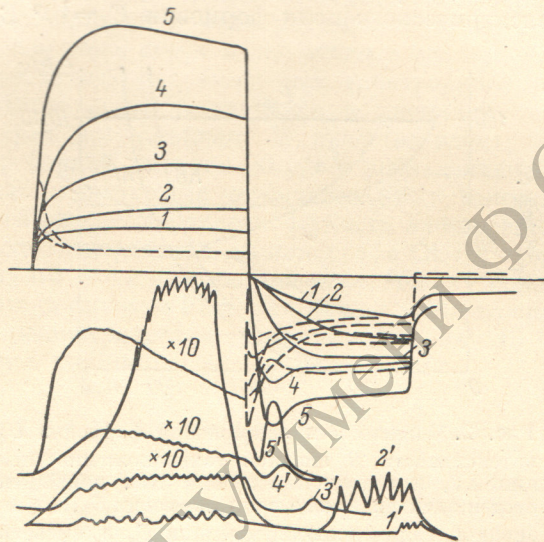


Рис. 3. Осциллограммы тока (штриховые кривые), напряжения (1—5) и соответствующих вспышек люминесценции (катодные вспышки: 1'—5').

толщине, напряженность поля в анодный импульс не зависит от толщины, и уровень АП может зависеть таким образом только непосредственно от толщины АОП. На рис. 2 показано, что при постоянной напряженности поля  $E_p$  в анодный импульс КВ появляется при некоторой толщине, равной примерно  $100 \text{ \AA}$ , вдвое меньшей порога АГ. Затем интенсивность КВ растет сверхлинейно, примерно в такой же степени, как растет интенсивность АГ.

Почему же растет интенсивность КВ? Она может расти по двум причинам: из-за роста уровня АП или из-за роста напряженности поля в катодный импульс. Как показано на рис. 2, напряженность поля в момент наблюдения КВ  $E_{КВ}$  не растет, а даже несколько убывает. Таким образом, рост интенсивности КВ с толщиной можно объяснить ростом уровня АП. Последний растет в такой же степени, как интенсивность АГ. Если АГ имеет механизм предпробойной ЭЛ, то ее сопровождает образование пространственного заряда, и именно с его образованием следует связать АП.

КВ достигает максимума в фазе с напряжением, что объясняется сильной зависимостью интенсивности КВ от напряжения. В свою очередь максимум напряжения является следствием создания пространственного заряда в анодный импульс. Уменьшение анодного напряжения при постоянной толщине пленки не только уменьшает интенсивность КВ, но и катодное напряжение. Рис. 4 иллюстрирует снижение анодного напряжения до порога КВ. При этом интенсивность КВ снижается на 3 порядка, уменьшается глубина максимума катодного напряжения и он смещается

к началу импульса. Видно, что КВ раньше затухает из-за недостаточного уровня АП. Анодный ток резко уменьшается, а катодный в минимуме несколько увеличивается, следуя за максимумом напряжения (на рисунке не показано). Аналогично действует уменьшение уровня АП уменьшением  $\tau_a$  или увеличением  $t_0$ . При разгорании КВ после включения анодного импульса также по мере установления пространственного заряда растет интенсивность КВ, глубина максимума катодного напряжения и его удаление от начала импульса.

Иначе влияет уменьшение катодного напряжения при постоянном уровне АП (рис. 5). Снижение катодного напряжения уменьшает глубину максимума и отодвигает его от начала импульса. КВ уменьшается по интенсивности и следует за максимумом напряжения. Можно предположить,

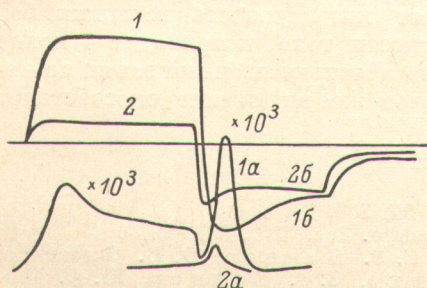


Рис. 4. Изменение интенсивности и формы катодной вспышки (1а, 2а) и катодного импульса напряжения (1б, 2б) при уменьшении анодного напряжения от  $U_\phi = 80$  В (1) до порогового значения 14 В (2).

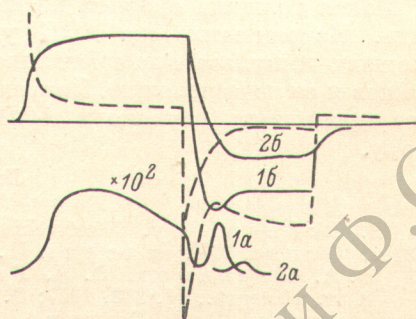


Рис. 5. Изменение интенсивности и формы катодной вспышки (1а, 2а), катодного напряжения (1б, 2б) и тока (штрихи) при неизменном значении анодного напряжения  $U_\phi = 62$  В и снижении катодного напряжения до порогового.

что замедляется разрушение пространственного заряда, вследствие чего максимум напряжения и КВ запаздывают, максимум расплывается, амплитуда КВ уменьшается, она зависит от скорости установления напряжения [14].

Таким образом, опыт подтверждает поляризационный характер КВ и объемный характер этой поляризации. Наличие порога толщины КВ можно также объяснить необходимостью создания в АОП минимального пространственного заряда. При катодном включении появление КВ совпадает с разрушением этого заряда, причем интенсивность КВ связана со скоростью разрушения. Откуда приходят частицы противоположного знака — электроны из металла [5, 8] или ионы (дырки) из электролита [6, 7] — из приведенного опыта нельзя сделать заключение.

#### Поляризация отдыха

Одна из гипотез механизма КВ связывает АП с поверхностными состояниями АОП. Причиной послужило восстановление АП во время отдыха при заполнении электрохимической ячейки органическими жидкостями [15]. Аналогичное явление можно наблюдать и в водных растворах неорганических электролитов. Если на алюминиевый электрод, не подвергавшийся анодированию, сразу подать катодные импульсы, то, увеличив плотность тока до  $30 \text{ мА/см}^2$  и выждав индукционный период  $5-10$  мин, можно наблюдать вспышку люминесценции. С помощью адсорбционных фильтров было показано, что спектр этих вспышек близок к спектру КВ. С КВ их сблизает также поляризационный характер, проявляющийся в том, что их интенсивность сильно зависит от длительности импульса и времени, прошедшего между импульсами. Так, при увеличении частоты импульсов от 2 до 20 Гц интенсивность вспышек

уменьшается в 6–8 раз, а к 80 Гц спадает до нуля. Увеличение длительности импульса на частоте 2 Гц с 1 до 2 мс уменьшает амплитуду вспышек вдвое. Уже сам факт затухания свечения еще до выключения напряжения говорит об их поляризационном характере.

Таким образом, при малых толщинах окисной пленки ( $< 40 \text{ \AA}$ ) вспышки люминесценции наблюдаются и без анодного включения, однако не без состояния АП. Так же как и в [15], АП восстанавливается во время отдыха, видимо, за счет перестройки двойного электрического слоя. Последний имеет ту же полярность, что и при анодном включении, вызывая накопление заряда того же знака, объемного или поверхностного. Катодное включение вызывает нейтрализацию заряда и связанную с этим вспышку люминесценции.

Малая толщина окисной пленки целиком участвует в накоплении заряда. Нарастание же АОП уменьшает интенсивность вспышки без анодного импульса при постоянной плотности тока, и приводит в конце концов к ее исчезновению. Получается, что пространственный заряд не может проникнуть глубоко в АОП; анодное же включение способствует этому.

#### Литература

- [1] S. Ikonopisov. *Electrochim. Acta*, 20, 783, 1975.
- [2] I. Gruss, Th. Maskus. *J. Electrochim. Soc.*, 120, 337, 1973.
- [3] Ю. А. Пасечник, О. М. Гецко, С. Г. Банцер, О. В. Снитко. *Опт. и спектр.*, 43, 372, 1977; О. П. Гецко, С. Г. Банцер, Ю. А. Пасечник, О. В. Снитко, В. И. Чайкин. Тез. докл. VI Всес. конф. по электролюминесценции, Днепропетровск, 67, 1977.
- [4] Ю. Е. Гардин, Л. Л. Одынец. В сб.: *Электролюминесценция твердых тел*, 210. «Наукова думка», Киев, 1971.
- [5] W. Ch. van Geel, C. A. Pistorius, B. C. Bouma. *Philips Res. Rep.*, 12, 467, 1957.
- [6] A. W. Smith. *Canad. J. Phys.*, 35, 1151, 1957.
- [7] Z. Ruziewicz. *Bull. Academ. Polon. Sci., Ser. Sci. chim.*, 8, 667, 1960.
- [8] М. И. Эйдельберг. *Опт. и спектр.*, 20, 866, 1966.
- [9] W. P. Ganley. *Thin Solid Films*, 11, 91, 1972.
- [10] А. В. Шрейдер. *Оксидирование алюминия и его сплавов*. Металлургиздат, М., 1960.
- [11] Л. Н. Заггейм. *Электролитические конденсаторы*. Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.
- [12] Н. И. Лебедева. *ФТТ*, 16, 585, 1974.
- [13] В. П. Васильченко, К. Ю. Пийр, К.—С. К. Ребане. Тр. по электролюминесценции. Уч. записки тартуского унив., 69, 1973.
- [14] М. И. Эйдельберг. В сб.: *Электролюминесценция твердых тел*, 206. «Наукова думка», Киев, 1971.
- [15] М. И. Эйдельберг. *Опт. и спектр.*, 16, 97, 1964.

Поступило в Редакцию 7 февраля 1978 г.