

06:09

Влияние тонкой пленки золота на оптические спектральные характеристики пористой мембраны анодного оксида алюминия

© Н.М. Ушаков^{1,2}, М.Ю. Васильков^{1,2}, Ф.С. Федоров^{1,2}

¹ Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

² Саратовский филиал Института радиотехники и электроники (ИРЭ) им. В.А. Котельникова РАН
E-mail: nmu@bk.ru

Поступило в Редакцию 30 октября 2016 г.

Экспериментально изучено влияние мезоструктурированной пленки золота, нанесенной на одну из сторон пористой мембраны анодного оксида алюминия, на ее оптические спектральные характеристики в диапазоне длин волн 200–900 нм. Показано, что влияние золотой пленки на спектральные характеристики композита проявляется на длинах оптических волн только выше 500 нм. Наличие тонкой пленки золота обеспечивает поверхностную проводимость мембраны $3.4 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ и оптическую прозрачность в пределах 10–20%, приводит к появлению аномального характера дисперсии в длинноволновой части спектра прозрачности и к уменьшению ширины запрещенной зоны композита с 5.61 eV для мембраны анодного оксида алюминия до 4.15 eV. Созданные и исследованные мембраны анодного оксида алюминия с тонкой золотой пленкой могут найти практическое применение в качестве прозрачных проводящих электродов для оптоэлектронных устройств с большой активной площадью приема/излучения света.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.14.44821.16550

Для многих оптоэлектронных приборов, таких как жидкокристаллические дисплеи, органические электролюминесцентные дисплеи, солнечные батареи и т.д., важными элементами являются оптически прозрачные проводящие электроды на основе оксидов (пленки и покрытия) [1]. Известные прозрачные проводящие оксиды (ППО), например оксид индия–олова, имеют высокую оптическую прозрачность, широ-

кую ширину запрещенной зоны и плазменную частоту в ИК-области спектра [2,3]. Однако основным недостатком таких ППО является влияние их резистивности на однородность излучательных характеристик приборов с большой активной площадью. Например, органический люминесцентный дисплей не может равномерно эмитировать свет со всей активной площади при использовании оксида индия-олова. Уменьшение резистивности таких покрытий за счет увеличения плотности свободных носителей заряда в пленке приведет к смещению плазменной частоты в видимую область спектра и снижению оптической прозрачности. Решение этой проблемы возможно, если использовать электроды из пористого алюминия (nanomesh electrode), как это предложено в работе [4]. Применение электродов из пористого алюминия обеспечивает высокие проводимость и прозрачность на большой площади, а также исключает использование редких металлов, подобных индию. Однако были исследованы только структуры с малым аспектным отношением (отношение диаметра поры к ее высоте) в пределах от 1.4 до 5, что сужает круг применения такого типа электродов.

Известны работы, в которых исследуются оптические свойства композитных материалов на основе пористых мембран оксида алюминия и разных металлов, заполняющих поры [5–7]. В таких структурах оптическая прозрачность мембраны обеспечивается межпоровыми областями пленки. В работе [5] исследовалась композитная структура $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в которой наличие нанонитей кобальта в порах придавало структуре свойства гиперболичности и поляризационной анизотропии, но значительно увеличивало оптические потери в материале. Для других композитных структур $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовались спектральная прозрачность и поляризационные свойства в работе [6], где было экспериментально показано, что прозрачность структуры $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ выше, чем у структуры $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в видимой и ближней ИК-области спектра. Если в качестве переходного металла используется золото в форме кластеров, внедренных в поры, то в зависимости от их размеров и пористости мембраны наблюдается частотный сдвиг резонанса поверхностных плазмонов либо в коротковолновую область („голубой сдвиг“), либо в длинноволновую область („красный сдвиг“) оптического спектра. При этом такие композитные материалы обладают почти на порядок лучшими нелинейными оптическими свойствами, чем для мембраны из оксида кремния [7]. Если направление „голубого“ частотного сдвига поверхностного плазмонного резонанса свя-

зано с уменьшением размеров заполненных металлом пор мембраны (квантово-размерный эффект), то „красный“ сдвиг вызван уменьшением электронной плотности и экранированием взаимодействия s - и d -электронов в переходном металле („spillout“ эффект). При этом размеры кластеров золота, как правило, не превышают 2 nm. Влияние более крупнозернистых мезоскопических пленок золота на оптические свойства мембраны пористого алюминия практически не изучено.

В настоящей работе предлагается и исследуется другой тип прозрачного проводящего электрода на основе пористого анодного оксида алюминия с тонкой пленкой золота на одной из сторон. Предполагалось, что такие структуры обеспечивают высокую оптическую прозрачность и проводимость при высоких значениях аспектного отношения. Поэтому основной целью работы являлась проверка данной гипотезы путем измерения спектральных оптических характеристик таких структур.

Изготовление мембраны проводилось методом двухстадийного анодирования алюминия (99.999%) в щавелевокислом электролите, 0.3 M $C_2H_2O_4$, при напряжении 40 V и температуре 2–5°C в течение 6 h; диаметр пор был увеличен химическим травлением в том же электролите в течение 1.5 h при 30°C. Остаточный алюминий селективно удалялся химическим травлением, после чего удалялся барьерный слой Al_2O_3 в соответствии с [8] и одна из сторон мембраны металлизировалась золотом. После этого этапа были исследованы оптические свойства полученных мембран с напыленным слоем золота и без него. Использовались мембраны со следующими параметрами: средняя плотность пор $\rho \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, длина поры $L \approx 11 \mu\text{m}$, средний диаметр поры $d_p \approx 65 \text{ nm}$, аспектное отношение 169, межпоровое расстояние $D_{int} \approx 105 \text{ nm}$, пористость $\approx 35\%$. Поры упорядочены гексагонально (рис. 1, *a*). На поверхность мембраны напылялся слой золота толщиной около 100 nm с использованием установки магнетронного распыления (Cressington sputter coater 108 auto). Золотая пленка имела мезапористую структуру с размером зерна 25–30 nm и частично покрывала внутренние стенки пор (рис. 1, *b*).

Спектральные оптические измерения были проведены на спектрометре Lambda 950 с интегрирующей сферой. Световой поток падал на сторону образца, свободную от золотой пленки. Основными измеряемыми параметрами были коэффициент диффузного отражения $R_s = I_R/I_0$ и коэффициент диффузного пропускания $T_s = I_s/(1 - R)I_0$ оптических сигналов через образец, где I_R , I_s и I_0 — интенсивности отраженного,

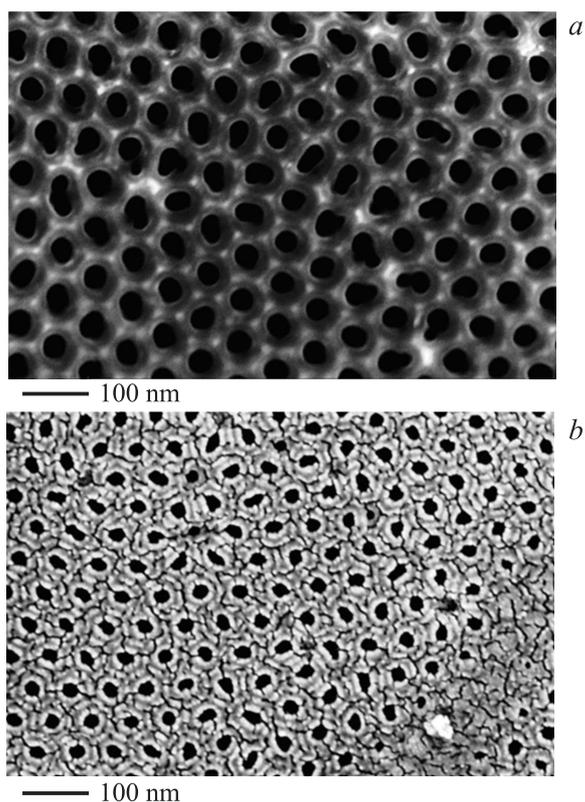


Рис. 1. Микрофотографии мембраны анодного оксида алюминия с односторонним золотым покрытием: *a* — поверхность мембраны без золотой пленки; *b* — с золотой пленкой.

прошедшего и входного оптического сигнала соответственно. Для количественной оценки оптических потерь в материале одним из важных шагов проводимых измерений является определение коэффициентов оптического поглощения k_a и рассеяния k_s . Чтобы однозначно определить значения этих параметров, необходимо измерить три независимые переменные R_{sd} , T_{sd} и T_{sc} , представляющие собой диффузный коэффициент отражения, диффузный коэффициент пропускания и коллимированный

коэффициент пропускания соответственно. Обработка измеренных спектров проводилась с использованием двухпотоковой модели Кубелки–Мунка [9].

На основании измеренных спектров определен комплексный показатель преломления $n^* = n_0 - ik$, проведены оценки средних значений безразмерных параметров — показателя преломления (n_0) и показателя поглощения (k), а также определена ширина запрещенной зоны образцов двух типов — мембраны Al_2O_3 с открытыми поверхностями и мембраны, покрытой с одной стороны тонкой пленкой золота.

На рис. 2, *a, b* приведены оптические спектральные зависимости отражения и пропускания света через образцы с открытой поверхностью пористой мембраны оксида алюминия (кривая 1) и с напыленной на обратной стороне мембраны пленкой золота (кривая 2). Открытая мембрана становится практически прозрачной для света начиная с 350 nm и не имеет каких-либо особенностей в измеряемом диапазоне от 350 до 900 nm. В коротковолновой области спектра от 200 до 350 nm пониженные значения отражения/пропускания открытой пористой мембраны связаны с УФ-поглощением света (кривая 1, рис. 2, *a, b*), что полностью совпадает с рядом известных результатов (см., например, [10]).

В отличие от свободной мембраны спектральное пропускание мембраны с золотой пленкой имеет ряд особенностей. Влияние золотой пленки на спектр отражения композита начинается с длины волны 550 nm и растет в „красную“ сторону ИК-области спектра. Соответственно растет показатель преломления в этой области спектра, что указывает на появление участка аномальной дисперсии в таких структурах (измеренная дисперсионная зависимость не приведена). Спектр пропускания имеет максимум на 500 nm, что обусловлено началом роста поглощения света в золотой пленке на более длинных волнах. Согласно данным измерения показателя поглощения k в золотых пленках, приведенным в работе [11], поглощение имеет минимум на длине волны 500 nm и значительно возрастает в сторону увеличения оптических длин волн. Все это указывает на то, что на длинах волн больше 500 nm в оптическом поведении мембраны с золотой пленкой доминирующим является поведение самой золотой пленки.

Различия для таких мембран также были обнаружены (рис. 2, *c*) в значениях ширины запрещенной зоны, которые составили 5.61 и 4.15 eV соответственно. Данное явление можно объяснить эффектом деполяризации поверхностного дипольного барьера оксида алюминия

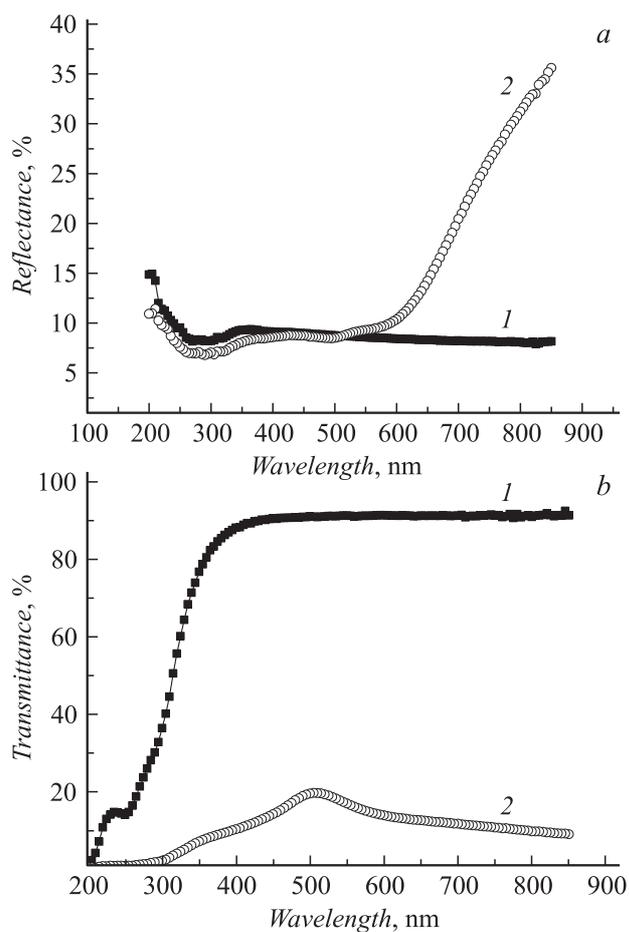


Рис. 2. Спектральные оптические характеристики мембраны анодного оксида алюминия с золотой пленкой на тыльной стороне к световому потоку: диффузное оптическое отражение (*a*) и пропускание (*b*) свободной мембраны (*1*) и с нанесенной золотой пленкой (*2*); коэффициент оптического поглощения (*c*) мембраны Al_2O_3 без пленки (кривая *1*, $E_g = 5.61$ eV) и мембраны с золотой пленкой (кривая *2*, $E_g = 4.15$ eV).

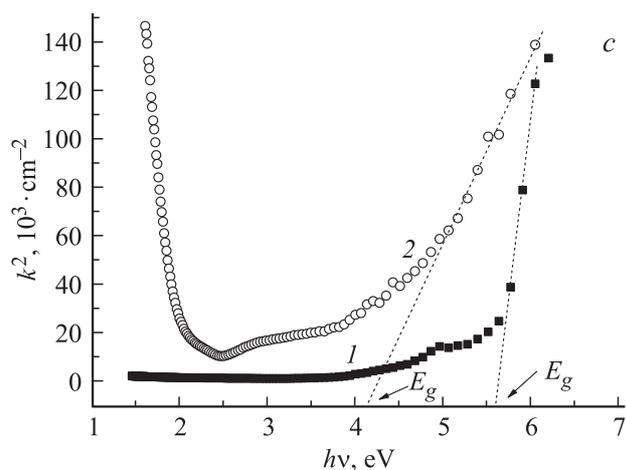


Рис. 2 (продолжение).

атомами золота, что приводит к уменьшению работы выхода золота и, следовательно, к уменьшению общей ширины запрещенной зоны композитной структуры.

Проводимость золотой пленки толщиной 100 нм составила $3.4 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, что соответствует результатам работы [12]. Оптическая прозрачность мембраны с золотой пленкой была в пределах от 10 до 20% в широком диапазоне от 400 до 850 нм, что сравнимо с результатами работы [4], но аспектное отношение наших образцов на 2 порядка выше, чем в образцах пористого алюминия.

Таким образом, предлагаемые композитные структуры на основе пористого оксида алюминия и тонкой золотой пленки могут быть использованы в качестве проводящих прозрачных электродов в устройствах оптоэлектроники с большой активной площадью излучения/поглощения света. Кроме того, наличие аномальной дисперсии и керамическая структура материала позволяют использовать такие материалы в качестве нелинейных рабочих сред для нелинейно-оптического преобразования сверхкоротких импульсов лазерного излучения для получения искусственного белого света.

Авторы выражают благодарность М. Улеманн (M. Uhlemann) и А. Геберт (A. Gebert), Институт изучения твердых тел и материалов г. Дрездена (Германия) (IFW Dresden), за помощь в выполнении работы. Авторы Ф.С. Федоров, М.Ю. Васильков благодарят Министерство образования и науки РФ за частичную поддержку работы в рамках проекта 16.1119.2017/ПЧ.

Список литературы

- [1] *Minami T.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20. P. S35.
- [2] *Kim H., Gilmore C., Pique A.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. N 11. P. 6451–6461.
- [3] *Fortunato E., Ginley D., Hosono H., Paine D.C.* // *MRS Bull.* 2007. V. 32. N 3. P. 242–247.
- [4] *Nakanishi T., Tsutsumi E., Masunaga K.* et al. // *Jpn Soc. Appl. Phys. Appl. Phys. Expr.* 2011. V. 4. P. 025201-1.
- [5] *Tang H.J., Wu F.Q., Zhang S.* // *Appl. Phys. A.* 2006. V. 85. P. 29.
- [6] *Tang H., Wu F., Wei Y., Li Q.* // *Chin. Opt. Lett.* 2005. V. 3. N 12. P. 722.
- [7] *Dhara S., Sundaravel B., Ravindran T.R.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 399. N 4–6. P. 354–358.
- [8] *Fedorov F.S., Dunne P., Gebert A., Uhlemann M.* // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. N 12. P. D568–D574.
- [9] *Ушаков Н.М., Коцубей В.И., Зансис К.В., Кособудский И.Д.* // *Оптика и спектроскопия.* 2004. Т. 96. № 5. С. 874–879.
- [10] *Farahmandjou M., Golabiyani N.* // *J. Ceram. Process. Res.* 2015. V. 16. N 2. P. 237–240.
- [11] *Ordal M.A., Long L.L., Bell R.J.* et al. // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. N 7. P. 1099–1119.
- [12] *Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А.* // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. В. 3. С. 24.