

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 621.315.592

Вильегас Брито
Хуан Карлос

Фоточувствительные структуры на основе пленок широкозонных
полупроводников, сформированных золь-гель методом

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03 нанотехнологии и наноматериалы
(в электронике)

Научный руководитель
Гапоненко Николай Васильевич
доктор физико-математических наук,
профессор

Минск 2017

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный поиск новых материалов, используемых в качестве конвертеров или оптических фильтров с использованием простых и дешевых методов, привел к появлению таких методов, как золь-гель, а также материалов с возможностью включения в его кристаллическую структуру редкоземельных элементов с уникальными оптическими свойствами.

Благодаря люминесценции, обусловленной переходами 4f электронов, использование редкоземельных элементов в качестве легирующих примесей представляет интерес для светоизлучающих структур, конвертеров ионизирующего и ультрафиолетового излучения, планарных волноводов, оптических усилителей, покрытий для солнечных элементов.

Формирование легированных европием пленок на различных подложках осуществляется различными методами: магнетронным распылением, лазерной абляцией, молекулярно-лучевой эпитаксией, осаждением из растворов солей на пористые пленки и золь-гель методом. Среди указанных методов более экономичным является золь-гель метод. Золь, содержащий пленкообразующий прекурсор и растворимую соль европия, наносится на подложку методом центрифугирования или погружения, и после последующих операций термообработки переходит в пленку твердотельного ксерогеля, легированную европием. Операции центрифугирования и термообработки могут повторяться с целью увеличения толщины пленки, например, от 50 до 300 нм.

Однако его применение является сложным, поскольку для этого требуется кристаллическая матрица, способная принимать ионы и дистанцировать их друг от друга на определенном расстоянии. Например, гранат, особенно матрица YAG, (алюмоиттриевого композита yttrium alumina garnet $Y_3Al_5O_{12}$) имеющий кристаллическую решетку с постоянной решеткой 12 Å и низким оптическим поглощением в диапазоне 400-2000 нм. Он является идеальным для этой цели. В настоящее время использование YAG, связанного с редкоземельными элементами, получило широкое развитие в областях фотоконвертеров, особенно Eu^{3+} , который используется в качестве фотоконвертеров ультрафиолетового света.

Необходимо найти условия, при которых могут быть получены пленки или порошки YAG:Eu³⁺, которые при ультрафиолетовом возбуждении имеют высокую интенсивность люминесценции. Концентрация Eu³⁺, температура термообработки и кристаллическая фаза YAG:Eu³⁺ связаны с интенсивностью люминесценции образца. Важно отметить, что для формирования оптических фильтров - конвертеров в связи с применением образца в качестве фотоконвертеров возникает необходимость нахождения пленок YAG:Eu³⁺ с

низким оптическим поглощением в диапазоне 400-2000 нм, обладающих высокой адгезией.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации

Актуальность работы определяется необходимостью поиска новых пленок и покрытий с уникальными оптическими свойствами (отражение инфракрасного (ИК) или ультрафиолетового (УФ) излучения и люминесценции), которые будут использоваться для светоизлучающих структур, конвертеров ионизирующего и ультрафиолетового излучения, планарных волноводов, оптических усилителей, покрытий для солнечных элементов.

В настоящее время одной из наиболее часто используемых матриц для покрытий являются гранаты, которые могут включать в свою кристаллическую структуру редкоземельные ионы, имеющие видимую люминесценцию при возбуждении ИК- или УФ- излучением. Ионы европия, которые должны быть включены в матрицу YAG, способны преобразовывать длину волны возбуждения в диапазоне 260-400 нм на длину волны 600-760 нм.

В настоящее время большой интерес представляет разработка композитов YAG, легированных европием, с использованием простых и недорогих методов образования и осаждения на кристаллических подложках.

Цель и задачи исследования

Целью работы является исследование физико-химических закономерностей синтеза легированных европием алюмоиттриевых композитов в виде пленок и порошков и исследование их спектрально-люминесцентных и структурных свойств.

Задачами исследования являются:

1. Обзор литературы по методам формирования, свойствам и областям применения алюмоиттриевых композитов.
2. Разработка золя для формирования легированных европием алюмоиттриевых композитов.
3. Проведение морфологического и рентгенофазового анализа пленок и порошков алюмоиттриевых композитов.
4. Исследование оптических свойств пленок и порошков алюмоиттриевых композитов.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования является процесс формирования легированного европием алюмоиттриевых тонких пленок.

Предметом исследования являются оптические свойства легированного европием алюмоиттриевых тонких пленок и параметры технологических процессов для их формирования.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Моделирование оценки вероятности протекания реакций в зависимости от изменения энергии Гиббса.
2. Состав разработанного золь и режимы формирования легированных европием аморфных пленок алюмоиттриевых композитов золь-гель методом и поликристаллического порошка граната.
3. Результаты оптического анализа легированных европием структур: спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, пропускания, показателя преломления
4. Моделирование легированных европием структур как элементов многослойных фильтров с целью их использования для повышения фоточувствительности солнечного элемента за счет просветления оптики, а также контроля (отражения) теплового ИК-излучения с учетом зависимости показателя преломления пленок как от материала, так и способов термообработки.

Личный вклад соискателя

Все основные результаты и выводы, представленные в работе, были получены лично автором или при его непосредственном участии. Аналитическое и экспериментальное исследование формирования легированных европием алюмоиттриевых композитов было проведено соискателем лично. Золь для формирования алюмоиттриевых композитов был разработан совместно с научным руководителем, доктором физико-математических наук, профессором Н. В. Гапоненко и инженером-технологом НИЛ 4.5 “Нанофотоника“ НИЧ БГУИР Сукалиным К.С. Во время работы над диссертацией были исследованы зависимости интенсивности фотолюминесценции алюмоиттриевых композитов от концентрации европия и температуры термообработки.

Апробация результатов диссертации

Основные теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы докладывались на X-международной конференции, аморфные и микрокристаллические полупроводники 2016, Санкт-Петербург, Россия, 4-7 июля 2016, 53-ой научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, Беларусь, 2-3 мая 2017, 8-ой международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ, 2017, 24 мая 2017 г., г. Москва, Россия и международной конференции по физике, химии и применению наноструктур «Nanomeeting-2017», 30 мая – 2 июня, Минск.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 2 работах материалов трудов конференций, 2 статьи приняты к опубликованию в реферируемых журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 82 наименований. Общий объем диссертации составляет 79 страниц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы формирования легированных европием алюмоиттриевых композитов с целью их применения в качестве конвертеров излучения для фоточувствительных структур, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **первой главе** проведен обзор литературы по методам формирования и свойствам гранатов. Показано, что наиболее часто используемым методом для формирования гранатов YAG является золь-гель метод. Эффективным и недорогим методом осаждения тонких пленок на кристаллические подложки является метод центрифугирования золь с последующей термообработкой.

Во **второй главе** отражены различные методы анализа композитов и тонких пленок YAG, легированных европием. Показано, что рентгенография используется для измерения кристаллической структуры после термообработки, а метод РЭМ и энергодисперсионного анализа - для определения концентраций и распределения элементов в тонких пленках YAG.

Оптические свойства порошка и пленок алюмоиттриевых композитов исследовались методами люминесценции, возбуждения люминесценции, эллипсометрии. Также исследовались спектры пропускания пленок на кварцевых подложках.

В **третьей главе** описан золь-гель метод и методика для формирования композитов YAG, а также представлены вычисления свободной энергии Гиббса с помощью метода CALPHAD для того, чтобы определить, какая из трех фаз композитов Al_2O_3 - Y_2O_3 (YAG, YAM, YAP) наиболее вероятно формируется в зависимости от концентрации соединений Al_2O_3 и Y_2O_3 . Сделан вывод, что при соотношении Y/Al 3/1 получается YAG-фаза. В конце главы описаны свойства образцов алюмоиттриевых композитов с различной концентрацией европия, температурой термообработки и подложки.

В **четвертой главе** приведены результаты измерения толщины пленок YAG, нанесенных на кварцевую подложку с использованием РЭМ, которая составляет около 200 нм. Методом энергодисперсионного микроанализа установлено, что в

тонких пленках YAG соотношение Y/Al составляет 3/5, что соответствует фазе $Y_3Al_5O_{12}$.

Показатель преломления пленок YAG, легированных европием, был определен с помощью метода эллипсометрии и составил 1,8.

В результате рентгенографии было выявлено, что тонкие пленки YAG, осажденные на кварцевую подложку, имеют аморфную структуру после термообработки при температуре 1000 °С в течение 30 мин. Однако, порошки композитов $Al_2O_3-Y_2O_3$, легированные европием, имеют кристаллическую структуру YAG, имеющую размер постоянной решетки приблизительно 12 Å. Таким образом, полученная фаза является фазой YAG.

Было проведено исследование возбуждения легированных европием алюмоиттриевых композитов в диапазоне длин волн 260-400 нм и полученной люминесценции в диапазоне 550-720 нм. Спектр отражения и пропускания YAG:Eu³⁺ композитов изучался с помощью спектрофотометра в диапазоне 200-2000 нм.

В данной главе были получены результаты моделирования различных конфигураций пленок YAG (показатель преломления 1,8) с пленками цеолита (показатель преломления 1,2) и наиболее подходящие конфигурации слоев, достигающих отражения инфракрасного света до 80%.

В **выводах** кратко изложены основные результаты магистерской диссертации по получению легированных европием алюмоиттриевых композитов в виде пленок и порошков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что:

1) После термообработки при температуре 1000 °С в течение 30 мин полученные композиты, нанесенные на кварцевые подложки $Al_2O_3-Y_2O_3$, являются аморфными с показателем преломления 1,8. Если они образуются в виде порошков, то являются кристаллическими, и имеют состав $Y_3Al_2O_{12}$ и постоянную решетку 12,03 Å.

2) Спектр возбуждения находится в диапазоне 260-400 нм с основными пиками поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ (318 нм); ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (365 нм); ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (380 нм); ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393 нм); ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (413 нм). Для всех образцов YAG:Eu³⁺ наблюдается люминесценция переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (588 нм); ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (608 и 629 нм); ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (654 нм); ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (710 нм). Показано, что соотношение интенсивностей полос люминесценции зависит от концентрации европия и температуры термообработки. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переход имеет более высокую интенсивность люминесценции YAG:Eu³⁺ для температур 200, 400, 600, 800 и 1200 °С; и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ переход - при температуре 1000 °С.

3) Установлено, что пленки YAG:Eu³⁺ обладают низким оптическим поглощением в диапазоне 400-2000 нм. В ходе моделирования структур пленок YAG (с толщиной 213 нм) и цеолита (с толщиной 150 нм) было обнаружено, что

при структуре YAG-цеолита-YAG, имеющей 7 слоев, отраженный свет в инфракрасном диапазоне уменьшается на 90%, а при структуре, имеющей 17 слоев, оптическое отражение достигает 98%.

Рекомендации по практическому использованию

Легированные европием аморфные пленки могут быть применены в качестве прозрачных покрытий, преобразующих ультрафиолетовое излучение в видимое, что может повысить к.п.д. кремниевых солнечных элементов за счет ослабления термализации электронов и снижения деградации солнечных элементов, инициируемой ультрафиолетовым излучением. Отсутствие кристаллитов делает аморфные пленки прозрачными, что повышает их пропускание для широкого спектрального диапазона в области чувствительности солнечных элементов. Легированные европием аморфные пленки также представляют интерес для изучения спонтанного испускания в микрорезонаторах, распределенных брегговских отражателях и других структурах с анизотропией плотности фотонных состояний. Предложенные легированные европием алюмоиттриевые композиты представляют интерес для конвертеров ультрафиолетового излучения в длинноволновый оптический диапазон до 710 нм, в котором чувствительны кремниевые солнечные элементы. Они также могут использоваться в качестве фильтров в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазоне.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. М.В. Руденко, Л.С. Хорошко, Х.К. Вильегас Брито, Е.Б. Чубенко, К.С. Сукалин, Н.В. Гапоненко, Фотолюминесценция структур с ксерогелем алюмоиттриевого граната, легированного европием, X-международной конференции, аморфные и микрокристаллические полупроводники 2016, Санкт-Петербург, Россия, 2016, 242-243 с.

2. Х.К. Вильегас Брито, Люминесценция европия в алюмоиттриевых композитах /53-я научно-техническая конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГИР, Минск, Беларусь, 2017

3. Н.В. Гапоненко, Х.К. Вильегас Брито, К.С. Сукалин Люминесценция европия в алюмоиттриевых композитах на кварцевых подложках / 8-й Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ», Москва, Россия, 2017, 90-91 с.

4. J.C. Villegas Brito, N.V. Gaponenko, K.S.Sukalin, Europium luminescence from amorphous yttrium alumina films / международная конференция по физике, химии и применению наноструктур «nanomeeting-2017», Минск, Беларусь, 2017, 129-131 с.

5. Х.К Вильегас Брито, Н.В. Гапоненко, К.С. Сукалин, Т.Ф. Райченко, С.А. Тихомиров, В.А. Янковская, Н.И. Каргин. Люминесценция европия в алюмоиттриевых композитах на кварцевых подложках // Журнал прикладной спектроскопии // Т.84, №4 (2017) (принята к опубликованию)

Библиотека БГУИР