

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 621.382:621.3.032.35

МОЛЧАН ИГОРЬ СЛАВОВИЧ

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕВРОПИЙ- И ТЕРБИЙСОДЕРЖАЩИХ
ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ**

Специальность 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Минск 2003

Работа выполнена в Учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель

к. т. н. Гапоненко Николай Васильевич,
Учреждение образования «Белорусский
государственный университет информатики и
радиоэлектроники,
лаборатория нанофотоники

Официальные оппоненты:

д. т. н., профессор, Лыньков Леонид
Михайлович
Учреждение образования «Белорусский
государственный университет информатики и
радиоэлектроники»,
факультет компьютерного проектирования

к.ф.-м.н., с.н.с. Понявина Алина Николаевна
Государственное научное учреждение
«Институт молекулярной и атомной физики
НАН Беларусь»,
лаборатория физики инфракрасных лучей

Оппонирующая организация:

Учреждение образования «Гомельский
государственный университет имени
Франциска Скорины»

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. В настоящее время требования к скорости передачи и обработки информации непрерывно возрастают. Это стимулирует поиск новых подходов, отличных от принятых в традиционной электронике. Представляет интерес использование света вместо электронов в качестве носителя сигнала. Это привело к созданию нового класса приборов и устройств для приема, передачи, усиления и преобразования светового сигнала. Однако, традиционные материалы электронной техники, применяемые для их создания, обладают рядом существенных недостатков. Например, кремний, несмотря на его технологичность, является непрямозонным материалом и соответственно имеет низкую способность к излучению света. В то же время, несмотря на высокую излучательную способность полупроводниковых соединений A^3B^5 , их широкое применение сдерживается высокой стоимостью и низкой термической стабильностью.

В последние годы в оптоэлектронике возрос интерес к легированию различных материалов лантанидами, благодаря узкой полосе спектральных линий, высокому квантовому выходу и низкому температурному тушению люминесценции. Область люминесценции лантанидов перекрывает практически весь оптический диапазон от УФ-области (Ce) и видимой (Tb, Eu) до ИК (Er, Nd).

Легирование лантанидами чаще всего выполняют посредством ионной имплантации, плазменного осаждения, магнетронного распыления, электроосаждения, а также золь-гель метода. В последнем случае, образуются твердые микропористые структуры – гели. Среди их достоинств можно отметить оптическую прозрачность, возможность изменять их состав, в том числе содержание лантанидов, в широком диапазоне.

Перспективным материалом для внедрения в него люминесцентных примесей является пористый анодный оксид алюминия благодаря его уникальной ячеисто-пористой структуре. Он формируется в процессе электролитического анодирования, как правило, в растворах неорганических кислот. Структура пористого анодного оксида алюминия представляет собой самоупорядоченные гексагональные ячейки, расположенные перпендикулярно поверхности, в центре которых находятся цилиндрические поры, диаметр которых может варьироваться от единиц до нескольких сотен нанометров, а глубина может составлять несколько сотен микрометров. Диаметр и глубина пор определяются составом и концентрацией электролита, приложенным напряжением и временем анодирования. Недавно было обнаружено, что применение специальных режимов позволяют получить практически идеальную структуру пор.

Упорядоченная структура пористого анодного оксида алюминия в настоящее время все чаще рассматривается как основа для создания низкоразмерных систем, и в некоторых случаях электрохимическое анодирование может служить альтернативой нанолитографии. Анодирование алюминия является недорогим методом получения высокоупорядоченных плотноупакованных пор с большой удельной поверхностью,

заполнение которых металлами, полупроводниками и диэлектриками представляет значительный интерес. Возможные применения таких структур весьма разнообразны, например, магнитные устройства записи и хранения информации сверхвысокой плотности, дисплеи на основе полевой эмиссии и т. д. Принимая во внимание также низкий коэффициент поглощения в оптическом диапазоне, высокую температурную стабильность, пористый анодный оксид алюминия является перспективным материалом для создания нового класса компонентов оптоэлектроники.

Многочисленные публикации по золь-гель синтезу легированных лантанидами материалов и применению пористого анодного оксида алюминия свидетельствуют о том, что их изучение выходит за рамки интересов материаловедов и технологов, становясь объектом исследования специалистов различных областей физики и химии. В настоящее время в технологиях светоизлучающих структур актуальным является разработка материалов, обладающих высокой излучательной способностью в видимом диапазоне при низкой стоимости. Как показали результаты предыдущих исследований, проведенных в лаборатории нанофотоники БГУИР, комбинация золь-гель метода и пористого анодного оксида алюминия является перспективным направлением для решения этой задачи. Однако закономерности поведения лантанидов, в частности, европия и тербия, в системах золь-гель плёнка/пористый анодный оксид алюминия остаются пока еще недостаточно изученными, что при всей привлекательности данного подхода является сдерживающим фактором его применения в технологии создания люминесцентных материалов и структур.

Решение названной проблемы может иметь принципиальный характер в разработке научных основ функционирования и технологии синтеза твердотельных светоизлучающих приборов, а также элементов дисплеев, основанных на технологиях с низкой себестоимостью – золь-гель методе и электрохимии.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнена в лаборатории нанофотоники Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках ГНТП «Электроника», «Наноэлектроника-XXI», «Низкоразмерные системы-2» и госбюджетных НИР: ГБЦ №01-3119 «Разработать научные основы технологии синтеза трехмерных фотонных кристаллов, легированных лантаноидами, и исследовать влияние запрещенной зоны для фотонов на фотолюминесценцию лантаноидов» (научный руководитель к. т. н. Н. В. Гапоненко), ГБЦ №01-7009 «Разработать физико-химические основы синтеза люминесцентных тонкопленочных структур на основе легированных лантаноидами нанотекстурированных ксерогелей на пористом анодном оксиде алюминия» (научный руководитель к. с. И. С. Молчан), ГБЦ №02-3058 «Разработать научные основы технологии синтеза люминесцентных пленочных структур на основе легированных лантаноидами ксерогелей со спектром люминесценции в инфракрасной, красной, зеленой, синей области спектра» (научный руководитель к. т. н. Н. В. Гапоненко), ГБЦ №02-3113 «Разработать физико-технологические основы создания тонкопленочных лазерных структур на основе люминесценции лантаноидов в нанотекстурированных ксерогелях» (научный

руководитель к. т. н. Н. В. Гапоненко), ГБЦ №02-7024 «Исследование фундаментальных основ процессов усиления фотолюминесценции лантаноидов в микропористых ксерогелях, сформированных в мезопористом анодном оксида алюминия» (научный руководитель к. т. н. Н. В. Гапоненко); а также международных грантов INTAS-Беларусь №97-0250 «Synthesis and investigation of composite three-dimensional structures for photonic applications» (научный руководитель к. т. н. Н. В. Гапоненко), INTAS №2100 «Enhanced luminescence and Raman scattering in periodic nanostructures» (научный руководитель д. ф.-м. н. С. В. Гапоненко), NATO Collaborative Linkage Grant (project N PST.CLG.978751) «Synthesis and characterisation of luminescent xerogel films confined in mesoporous anodic alumina» (научный руководитель к. т. н. Н. В. Гапоненко).

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является установление закономерностей формирования золь-гель методом оксидных пленок, легированных трехвалентными ионами тербия и европия, в порах анодного оксида алюминия и исследование их структурных и оптических свойств для создания на их основе твердотельных интегральных устройств отображения информации и оптоэлектроники.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить особенности алумооксидной и золь-гель технологий, провести анализ возможности их совместного использования при создании светоизлучающих структур;
- разработать методику синтеза люминесцентных структур, содержащих трехвалентные ионы европия и тербия с использованием золь-гель метода и алумооксидной технологии;
- исследовать оптические свойства систем европий- и тербийсодержащая пленка ксерогеля/пористый анодный оксид алюминия в зависимости от условий синтеза и параметров структуры в различных условиях возбуждения люминесценции;
- провести анализ факторов, обуславливающих повышенную интенсивность люминесценции лантанидов в структурах ксерогель/пористый анодный оксид алюминия;
- разработать методику формирования люминесцирующих изображений и электролюминесцентных светоизлучающих структур видимого диапазона для создания на их основе интегральных устройств отображения информации.

Объект и предмет исследования. В качестве объекта исследования выбраны пленки ксерогелей, содержащие трехвалентные ионы европия и тербия, сформированные на гладких подложках монокристаллического кремния и кварца и в порах анодного оксида алюминия. Предметом исследования явились их структурные и оптические свойства в зависимости от условий формирования.

Методология и методы проведенного исследования. Для решения поставленных задач использованы современные методы экспериментального исследования оптических сред. Исследования оптических свойств пленок ксерогелей, активированных трехвалентными ионами европия и тербия, сформированных в

матрице пористого анодного оксида алюминия и на гладких подложках, проводили с использованием монокроматоров МДР-23У и JOBIN-YVON TRIAX 550, перестраиваемого аргонового лазера Innova 200 Coherent, гелиевого криостата замкнутого типа CCS-100EB Janis и др. оборудования. В структурных исследованиях использовали растровый и просвечивающий электронные микроскопы НИАСНИ. Исследование состава структур пленка ксерогеля/пористый анодный оксид алюминия проводили методами масс-спектроскопии вторичных ионов на установке CAMECA IMS-4f и резерфордовского обратного рассеяния.

Анализ полученных экспериментальных результатов проводили с использованием элементов теорий Джадда-Офельта и распространения света в пористых средах.

Научная новизна и значимость полученных результатов:

1. Установлены закономерности формирования методом центрифугирования пленок ксерогелей в мезоскопических порах анодного оксида алюминия, состоящие в том, что увеличение числа операций центрифугирования приводит к последовательному заполнению объема пор ксерогелем. В результате однократного нанесения методом центрифугирования пленкообразующего раствора в поры пленка ксерогеля формируется в виде отдельных фрагментов на дне и стенках пор, оставляя основной объем пор незаполненным. При нанесении до 10 слоев происходит заполнение пор ксерогелем.

2. Установлена зависимость интенсивности фотолюминесценции европия в пористом анодном оксиде алюминия от количества ксерогеля Eu-TiO₂ в порах при различных длинах волн возбуждающего излучения. При длинах волн возбуждения 275 и 300 нм происходит уменьшение интенсивности люминесценции с ростом количества ксерогеля в порах, в то время как при длине волны возбуждения 332 нм интенсивность люминесценции европия увеличивается пропорционально количеству ксерогеля в порах. Обнаруженная зависимость объясняется ослаблением возбуждающего излучения в порах при увеличении степени заполнения пор ксерогелем за счет резкого уменьшения коэффициента пропускания ксерогеля Eu-TiO₂ в коротковолновой области спектра.

3. Показано, что фотолюминесценция лантанидов в пленках ксерогелей, сформированных в пористом анодном оксиде алюминия, определяется тремя механизмами: непосредственное возбуждение ионов лантанита, возбуждение через матрицу ксерогеля и возбуждение через матрицу пористого оксида алюминия. Последний механизм реализуется благодаря многократному рассеянию возбуждающего излучения матрицей пористого анодного оксида алюминия и является основным фактором увеличения интенсивности фотолюминесценции в таких структурах.

4. Впервые обнаружена пространственная анизотропия люминесценции европия в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия, возникающая вследствие пространственного и частотного перераспределения плотности электромагнитных мод в периодической матрице пористого оксида алюминия.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Показано, что использование самоупорядоченной в процессе роста структуры пористого анодного оксида алюминия как матрицы для внедрения оптически активных лантанидов является простым и эффективным методом создания пленочных твердотельных светоизлучающих структур видимого диапазона, обладающих высокой интенсивностью люминесценции.

2. Установлено, что при заполнении пористого анодного оксида алюминия ксерогелем, содержащим европий или тербий, достигаются низкие температуры активации лантанидов, не превышающие 180 °C, что обуславливает возможность их интеграции в едином технологическом цикле с другими оптоэлектронными компонентами, для которых высокотемпературная обработка является деструктивной.

3. Обнаружено, что легированные тербием люминесцентные структуры на основе пористого анодного оксида алюминия имеют значительно более высокую интенсивность фотолюминесценции по сравнению с пленками, полученными более дорогим методом ионной имплантации.

4. Разработаны основы технологии получения люминесцирующих изображений с использованием анодирования алюминия, золь-гель синтеза и фотолитографии, а также электролюминесцентных структур для применения в устройствах интегрированной оптики и оптоэлектроники, а также в элементах дисплейных и индикаторных систем повышенной яркости и разрешения.

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (курс лекций «Наноэлектроника», 4 курс, специальность «Микроэлектроника»).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Введение нитратов тербия и европия в пленкообразующие коллоидные растворы $Ti(OH)_4$, $Al(OH)_3$ и $In(OH)_3$ с их последующим нанесением центрифугированием на поверхность пористого анодного оксида алюминия и термообработкой позволяет формировать ксерогели TiO_2 , Al_2O_3 и In_2O_3 , соответственно, содержащие оптически активные трехвалентные ионы тербия и европия, в пористом анодном оксиде алюминия толщиной от 1 до 30 мкм, причем степень заполнения пор может регулироваться количеством операций центрифugирования и термообработки.

2. В структурах легированная лантанидами пленка ксерогеля/пористый анодный оксид алюминия реализуется три механизма оптического возбуждения ионов лантанидов: непосредственное возбуждение иона лантанида, возбуждение через матрицу ксерогеля и возбуждение через матрицу пористого оксида. Третий механизм реализуется благодаря многократному рассеянию возбуждающего излучения матрицей пористого оксида алюминия и обуславливает значительно более высокую интенсивность фотолюминесценции лантанидов в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия по сравнению с аналогичными пленками ксерогелей, сформированными на гладких подложках монокристаллического кремния или кварца.

3. Интенсивность фотолюминесценции европия в пленках TiO_2 , сформированных в пористом анодном оксиде алюминия, уменьшается при длинах волн возбуждения 275 и 300 нм и увеличивается при длине волны возбуждения 332 нм с ростом количества ксерогеля в порах, что обусловлено конкурирующими процессами изменения оптического пропускания пленки ксерогеля и многократным рассеянием света матрицей пористого оксида алюминия.

4. Структуры, состоящие из пористого анодного оксида алюминия и легированной европием или тербием пленки ксерогеля, пригодны для получения люминесцирующих изображений и электролюминесцентных структур, функционирующих в красной и зеленой областях спектра, для создания на их основе интегральных твердотельных устройств отображения информации.

Личный вклад соискателя. Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в планировании экспериментальных работ, синтезе и исследовании экспериментальных образцов, а также анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов.

Часть представленных исследований проведены в сотрудничестве со специалистами из Института физики Вроцлавского технического университета (Польша), Университета науки и технологии (Манчестер, Великобритания), а также ИОНХ, ИМАФ, ИФТТИП НАНБ и НПО “ИНТЕГРАЛ”.

Апробация результатов диссертации. Основные положения диссертационной работы обсуждались и докладывались на II и III международных симпозиумах по физике и технологии алюминиевой поверхности “ASST 2000” и “ASST-2003” (Манчестер, Великобритания, 2000; Бонн, Германия, 2003), Международной конференции по возбужденным состояниям переходных элементов “ESTE-2001” (Вроцлав-Лядек Здрой, Польша, 2001), Международном симпозиуме “Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках” (Ст.-Петербург, Россия, 2001), ежегодных международных симпозиумах “Advanced Display Technologies” (Москва, Россия, 2000, Минск, 2001), 1-й конференции по микроэлектронике, микросистемам, нанотехнологии “MMN ‘2000” (Афины, Греция, 2000), Международных конференциях “Nanomeeting” (Минск 2001, 2003), Международных научно-технических конференциях “Современные средства связи” (Минск-Нарочь, 2000, 2001, 2002) и “Технологии изготовления многостадийных модулей” (Минск-Нарочь, 2002), 3-й международной конференции молодых ученых по проблемам оптики и науки высокотехнологичных материалов “SPO 2002” (Киев, Украина, 2002), а также на научно-технических семинарах, посвященных сканирующей зондовой микроскопии (Гомель, 2000), методам исследования полупроводниковых структур (Вроцлав, Польша, 2001), тонкопленочным лазерным структурам (Минск, 2002), фотонным кристаллам (Минск, 2002).

Опубликованность результатов. Материалы диссертации опубликованы в 28 печатных работах, включающие 9 статей в научно-технических журналах, 11 статей в материалах конференций, 8 тезисов докладов в сборниках тезисов конференций.

Общий объем опубликованных материалов – 87 страниц.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и одного приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 158 страниц, содержит 52 рисунка на 52 страницах, 5 таблиц и приложение на 1 странице. Список использованных источников включает 199 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе анализируются результаты, опубликованные в научной литературе по теме исследования. Выявлены вопросы, оставшиеся неразрешенными, обоснована необходимость исследований по теме диссертации.

В настоящее время является актуальной разработка материалов, обладающих высокой излучательной способностью в оптическом диапазоне и имеющих низкую себестоимость производства. Для их получения представляет интерес использование алюмооксидной и золь-гель технологий, не требующих дорогостоящего оборудования.

Пористый анодный оксид алюминия – наиболее интересный и уникальный продукт алюмооксидной технологии. Он имеет высокоупорядоченную периодическую структуру, формируемую и регулируемую в процессе роста, и может быть использован для построения компонентов и устройств самого широкого применения, включающих микроэлектронику, магнитную запись, дисплейные технологии, микромеханику и т. д. Оптическая прозрачность, возможность получения структуры, обладающей фотонными свойствами, делают материал привлекательным в технологиях оптики и оптоэлектроники.

Материалы, содержащие оптически активные трехвалентные ионы лантанидов, обладают уникальными люминесцентными свойствами, обусловленными особенностями их электронного строения. Спектры люминесценции лантанидов представляют наборы достаточно узких спектральных линий от УФ до ИК диапазона, а их положение практически не зависит от локального окружения ионов.

Золь-гель метод является мощным инструментом для создания широкого класса материалов различного применения – от тонких пленок до объемных монолитов. Возможность введения в золи примесей большинства химических элементов позволяет целенаправленно синтезировать материалы с заданными физико-химическими и оптическими свойствами и является перспективным методом получения активированных лантанидами люминесцентных материалов и пленок.

Проведенные ранее исследования свидетельствуют, что введение лантанидов золь-гель методом в матрицу пористого анодного оксида алюминия позволяет значительно повысить интенсивность люминесценции по сравнению с аналогичными

пленками, сформированными на гладких подложках. Принимая во внимание гибкость, сравнительно низкую себестоимость алюмооксидной и золь-гель технологий, а также имеющийся опыт по их использованию в процессах микроэлектроники, является актуальным исследование возможностей и перспектив их совместного использования при разработке высокоэффективных люминесцентных материалов.

В выводах сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методики приготовления экспериментальных образцов, а также дается описание методов исследования их структурных и оптических свойств. Особое внимание уделено контролю отдельных стадий приготовления образцов, включающему анализ структуры на основе данных растровой и просвечивающей электронной, а также атомной силовой микроскопии, состава с использованием масс-спектроскопии вторичных ионов и др. Кроме того, дается термодинамический анализ фазообразования при рассмотрении некоторых наиболее вероятных реакций при анодировании алюминия.

Разработаны методики приготовления коллоидных растворов гидроксидов титана, алюминия и индия, содержащих трехвалентные ионы европия и тербия, позволяющие формировать пленки ксерогелей с концентрацией полуторных оксидов лантанидов от 30 до 60 вес. %. Обнаружено, что наибольшей стойкостью обладают золи на основе гидроксидов алюминия и индия. Они сохраняют свои пленкообразующие свойства в течение 1 года, в то время как срок хранения титансодержащих золей не превышает двух-трех недель, что обусловлено фазовыми переходами соединений титана.

Разработана методика формирования пористого анодного оксида алюминия в фосфорнокислых электролитах на кремниевых и кварцевых подложках, а также алюминиевой фольге. Исследованы кинетика роста и структурные свойства анодного оксида алюминия. Термодинамический анализ анодных процессов показал, что, исходя из рассчитанных значений энергии Гиббса и оценки вероятности протекания химических реакций при анодировании алюминия, пленка анодного оксида алюминия имеет сложный состав, включающий как продукты электролита, так и другие, отличные от Al_2O_3 , компоненты, такие как $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, AlPO_4 и др.

Обнаружено, что при центрифугировании золь эффективно заполняет объем пор, причем имеет место последовательное заполнение с увеличением количества операций центрифугирования. В результате проведения одной операции центрифугирования пленка ксерогеля в порах анодного оксида алюминия распределяется неравномерно, в виде отдельных фрагментов, находящихся на стенах и дне пор, оставляя основной объем пор незаполненным. В результате проведения одной операции центрифугирования пленка ксерогеля формируется также и на поверхности анодного оксида, однако поры остаются открытыми для дальнейшего проникновения золя. Заполнение пористого слоя толщиной 30 мкм и диаметром пор 100 нм происходит после 10 нанесений золя (рис. 1).

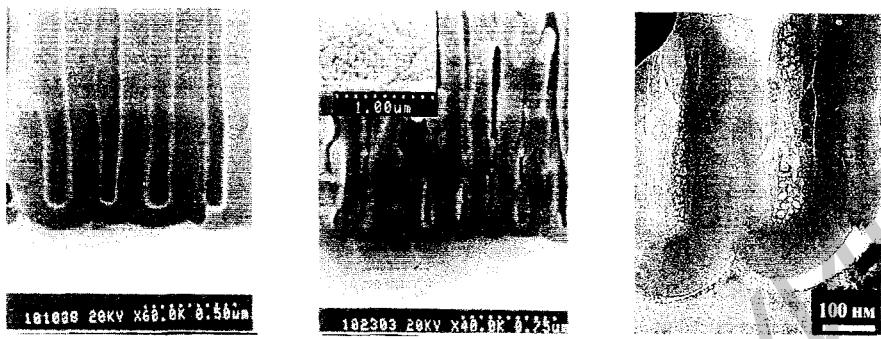


Рис. 1. Микрофотографии фрагментов поперечного сечения пористого анодного оксида алюминия, полученных методами растровой (а, б) и просвечивающей (в) электронной микроскопии: (а) – без пленки ксерогеля, (б) – после однократного нанесения пленки ксерогеля (на вставке приведен фрагмент поверхности), (в) – после десятикратного нанесения пленки ксерогеля

Оптические свойства образцов исследовали на основе измерения спектров фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и пропускания. Разработана методика получения угловых зависимостей спектров фотолюминесценции, пропускания и рассеяния синтезированных образцов.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния условий синтеза и условий регистрации на спектры фотолюминесценции пленок ксерогелей TiO_2 , Al_2O_3 и In_2O_3 , содержащих трехвалентные ионы тербия и европия, сформированных на гладких подложках и в порах анодного оксида алюминия.

Спектры измерялись при различных длинах волн возбуждения в диапазоне от 275 до 332 нм. Из сравнения спектров следует, что интенсивность люминесценции тербия и европия в пленках ксерогелей на пористом оксиде значительно выше, чем на гладких подложках монокристаллического кремния и может превышать два порядка величины. Среди исследованных типов пленок ксерогелей наибольшая интенсивность люминесценции тербия достигнута в ксерогелях Al_2O_3 , в то время как наибольшая интенсивность люминесценции европия наблюдается в ксерогелях TiO_2 .

Для исследования влияния условий синтеза на интенсивность люминесценции были приготовлены образцы, для которых концентрация оксидов лантанидов в ксерогеле варьировалась от 30 до 60 вес. %, толщина пористого анодного оксида алюминия изменялась от 0,5 до 30 мкм, а количество слоев ксерогеля составляло от 1 до 10. Структуры легированного европием и тербием ксерогель TiO_2 /пористый анодный оксид алюминия подвергались термообработке на воздухе в диапазоне температур 200...900 °C, длительность термообработки составляла 30 мин. Обнаружено, что увеличение концентрации оксидов лантанидов в ксерогеле однозначно вызывает увеличение интенсивности люминесценции. Увеличение толщины пористого оксида алюминия также вызывает рост интенсивности

люминесценции. Однако, увеличение количества ксерогеля в порах, достигаемое путем увеличения операций центрифугирования, может приводить и к ослаблению люминесценции, что наблюдается при длине волны возбуждения 280 нм. Из вышесказанного следует, что увеличение количества оптически активных центров на единицу поверхности не всегда вызывает увеличение интенсивности фотолюминесценции лантанидов в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия.

При исследовании влияния температуры отжига от 200 до 900 °С на фотолюминесценцию ксерогелей TiO_2 , содержащих трехвалентные ионы европия и тербия, сформированных на пористом оксиде алюминия, обнаружены немонотонные зависимости интенсивности люминесценции с ростом температуры отжига, характеризуемые наличием минимума интенсивности при температуре отжига около 500 °С. Возможные причины наблюдаемых зависимостей связаны с процессами последовательного удаления физически и химически адсорбированной воды из пленки ксерогеля и анодного оксида алюминия, а также химического взаимодействия их компонентов (как указывалось выше, анодный оксид алюминия может включать отличные от Al_2O_3 продукты взаимодействия электролита с алюминием или оксидом алюминия, образуемые в процессе анодирования) при повышении температуры отжига.

Структуры ксерогель/пористый анодный оксид алюминия демонстрируют достаточно низкое температурное тушение фотолюминесценции тербия и европия в диапазоне температур 300...10 К. Для тербийсодержащих алюмогелей изменение интенсивности люминесценции в указанном температурном диапазоне не превышает 1,4 раза при наименьшей используемой в работе концентрации лантанда в ксерогеле 30 вес. %. Синтезированные образцы проявляют линейную зависимость интенсивности люминесценции основных полос тербия и европия от мощности возбуждающего излучения при используемых мощностях лазера до 30 мВт/см².

Сравнение интенсивности фотолюминесценции легированных тербием образцов, полученных золь-гель методом, с пленками, полученными методом ионной имплантации показывает, что использование структур пористый анодный оксид алюминия/ксерогель позволяет достичь 15...20-кратного увеличения интенсивности люминесценции тербия по сравнению с ионно-имплантированными пленками как при температуре жидкого гелия (10 K), так и при комнатной. В ионно-имплантированных пленках оксида циркония спектры фотолюминесценции имеют более тонкую структуру благодаря штарковскому расщеплению. Из анализа спектров также следует, что интенсивность фотолюминесценции ионно-имплантированных образцов сравнима лишь с золь-гель пленками, сформированными на гладких подложках.

В четвертой главе проанализированы причины, приводящие к увеличению интенсивности фотолюминесценции лантанидов в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия на основе анализа спектров фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и пропускания пленок ксерогелей, сформированных на гладких подложках и в пористом анодном оксиде алюминия.

Для установления причин интенсивной люминесценции лантанидов в структурах ксерогель/пористый оксид нами были проанализированы спектры возбуждения фотолюминесценции пленок ксерогелей, сформированных как в пористом оксиде алюминия, так и на монокристаллическом кремнии (рис. 2). Как для тербий-, так и для европийсодержащих ксерогелей, сформированных на пористом оксиде алюминия, независимо от состава матрицы ксерогеля, присутствует интенсивная широкая полоса в области 280 нм, в то время как в спектре пленки, полученной на монокристаллическом кремнии, эта полоса отсутствует. Мы связываем присутствие этой полосы на 280 нм с возбуждением через матрицу пористого анодного оксида алюминия (первый механизм возбуждения). Для пленки, сформированной на подложке монокристаллического кремния, полоса в области 280 нм отсутствует и максимум наблюдается в области 330 нм, что соответствует возбуждению иона лантанида через матрицу ксерогеля (второй механизм возбуждения). Кроме того, в спектрах присутствуют полосы 353, 373 для тербийсодержащих ксерогелей и 395 нм для европийсодержащих, соответствующие непосредственному возбуждению ионов лантанидов (третий механизм возбуждения). Таким образом, в структурах ксерогель/пористый анодный оксид алюминия реализуется три механизма возбуждения ионов лантанидов, причем наиболее эффективным является возбуждение через матрицу пористого оксида, что следует из высокой интенсивности полосы в области 280 нм.

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции европийсодержащих пленок оксида титана, сформированных на пористом анодном оксиде алюминия в результате проведения одной и пяти операций центрифугирования. При длинах волн возбуждения 275 и 300 нм интенсивность люминесценции уменьшается с ростом количества ксерогеля, в то время как при 332 нм наблюдается противоположная зависимость. Такая зависимость связана со спектрами возбуждения фотолюминесценции, полученными для структур, содержащих от одного до десяти слоев ксерогеля (рис. 4). Действительно, в коротковолновой области наблюдается

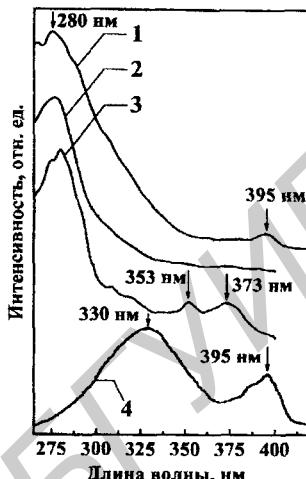


Рис. 2. Спектры возбуждения фотолюминесценции пленок ксерогелей, сформированных однократным центрифугированием на пористом анодном оксиде алюминия толщиной 30 мкм (1-3) и монокристаллическом кремний (4):
1, 4 – 40 вес. % $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$,
2 – 40 вес. % $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$,
3 – 40 вес. % $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

уменьшение интенсивности с увеличением числа слоев, а с длины волны возбуждения 325 нм интенсивность, наоборот, увеличивается. В свою очередь, такой ход зависимости может быть интерпретирован при помощи спектра пропускания пленки ксерогеля. В области 275 и 300 нм прозрачность пленки достаточно низкая, что ухудшает условия распространения возбуждающего излучения в ксерогеле, сформированном в объеме пор. Причем, чем выше степень заполнения пор, тем сильнее ослабляется свет от источника возбуждения и уменьшается вероятность передачи энергии возбуждения ионам лантанida.

На основании этого можно сделать вывод, что возбуждение в области 280 нм связано с условиями распространения света в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия.

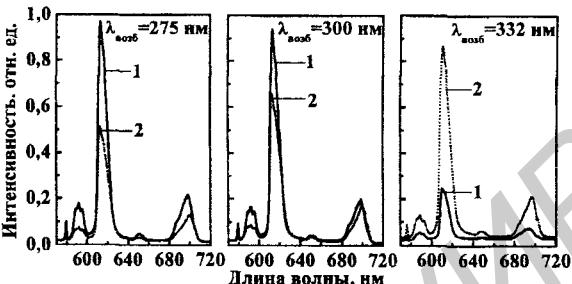


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции одно- (кривые 1) и пятислойных (кривые 2) пленок TiO_2 , содержащих 60 вес. % Eu_2O_3 , сформированных на пористом анодном оксиде алюминия толщиной 2 мкм, зарегистрированные при различных длинах волн возбуждения: а – 275 нм, б – 300 нм, в – 332 нм

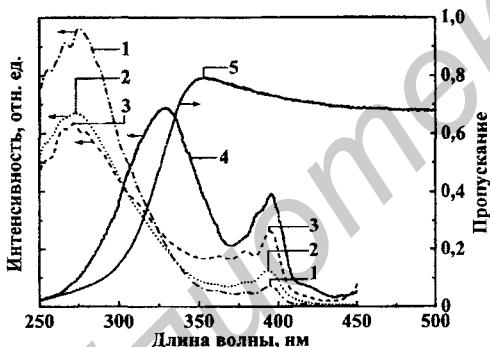


Рис. 4. Спектры возбуждения фотолюминесценции (кривые 1-4, кривая 4 показана в масштабе, отличном, чем для кривых 1-3) и пропускания (кривая 5), полученные для европийсодержащих пленок TiO_2 : кривые 1, 2, 3 соответствуют одно-, пяти- и десятислойным пленкам ксерогелей, сформированным на пористом анодном оксиде алюминия толщиной 30 мкм, кривые 4, 5 – однослойные пленки ксерогелей, сформированные на монокристаллическом кремнии и кварце, соответственно

Сравнение спектров люминесценции европийсодержащих пленок ксерогелей различного состава (TiO_2 , Al_2O_3 и In_2O_3), сформированных на кварцевых подложках и имеющих одинаковую толщину, с их спектрами пропускания, указывает на отсутствие названного эффекта. При всех длинах волн возбуждения интенсивность люминесценции уменьшается с ростом оптической прозрачности пленки ксерогеля, взятой на этой длине волны.

По нашему мнению, в области возбуждения через матрицу пористого анодного оксида алюминия преобладающим фактором становится многократное

рассеяние возбуждающего света матрицей пористого оксида алюминия. Многократное рассеяние и интерференция рассеянных волн приводят к росту эффективной "длины свободного пробега" фотонов l^* , которая может во много раз превышать геометрическую толщину образца l в направлении падающего извне излучения. Поскольку материалы структуры ксерогель/анодный оксид алюминия имеют относительно высокие показатели преломления, можно предположить, что отмеченный эффект должен иметь место. В этом случае интенсивность поглощенного излучения $W=W_0[1-(1-R)\exp(-kl^*)]$, благодаря условию $l^*>l$ может на порядок и более превышать интенсивность, поглощаемую в однородном образце W с такими же значениями коэффициента поглощения k и l (здесь R – коэффициент отражения). Другим следствием многократного рассеяния света в пористом оксиде является ослабление коротковолнового излучения, проходящего через анодный оксид, что выражается в резком уменьшении оптического пропускания пленки анодного оксида при длинах волн, меньших 500 нм.

Кроме того, распространение света в пористой матрице обуславливает пространственное и частотное перераспределение плотности фотонных состояний (электромагнитных мод). Это подтверждается существованием угловых зависимостей пропускания и рассеяния пленок пористого анодного оксида алюминия, а также анизотропией люминесценции европия в пористом оксиде алюминия (рис. 5).

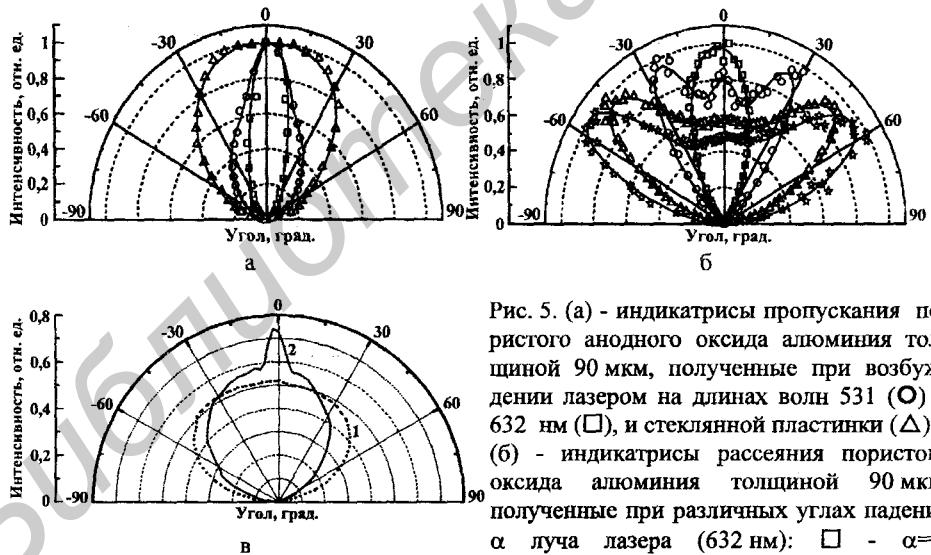


Рис. 5. (а) - индикатрисы пропускания пористого анодного оксида алюминия толщиной 90 мкм, полученные при возбуждении лазером на длинах волн 531 нм (\bullet) и 632 нм (\square), и стеклянной пластинки (Δ); (б) - индикатрисы рассеяния пористого оксида алюминия толщиной 90 мкм, полученные при различных углах падения α луча лазера (632 нм): \square - $\alpha=0^\circ$, \bullet - $\alpha=30^\circ$, Δ - $\alpha=50^\circ$, \star - $\alpha=70^\circ$; (в) - индикатрисы люминесценции европия в ксерогеле TiO_2 , сформированного на монокристаллическом кремни (1) и в анодном оксиде алюминия толщиной 30 мкм (2), $\lambda_{возб}=348$ нм

Обнаруженная анизотропия фотoluminesценции европия в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия характеризуется двукратным превышением интенсивности люминесценции в направлении вдоль каналов пор,

что вносит вклад в увеличение интенсивности фотолюминесценции в исследуемых структурах.

В ходе исследований было обнаружено отсутствие влияния нанотекстурированной поверхности алюминия, находящейся под барьерным слоем, на увеличения интенсивности люминесценции.

Таким образом, в структуре ксерогель/пористый оксид алюминия наиболее эффективное возбуждение лантанидов реализуется через матрицу анодного оксида благодаря многократному рассеянию возбуждающего излучения этой матрицей.

В пятой главе рассмотрены прикладные аспекты использования структур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия, легированных тербием и европием. Продемонстрирована возможность создания люминесцирующих изображений с использованием процесса фотолитографии, а также электролюминесцентных структур.

Структуры пористый оксид алюминия/ксерогель проявляют интенсивную фотолюминесценцию, видимую невооруженным глазом. В связи с этим, нами были разработаны маршруты изготовления люминесцирующих изображений, реализуемые при помощи процессов электрохимического анодирования алюминия, фотолитографии и золь-гель синтеза. Один из них основан на проведении операции литографии на слое пористого оксида алюминия, в другом анодирование алюминия осуществляют через маску фоторезиста. В этой главе представлены цветные фотографии надписей, люминесцирующих красным и зеленым цветом вследствие возбуждения источником УФ излучения легированных европием и тербием ксерогелей в пористом анодном оксиде алюминия.

Несомненный практический интерес представляют светоизлучающие структуры с возбуждением электрическим током. В связи с этим, нами была разработана и изготовлена электролюминесцентная ячейка с использованием алюмооксидной и золь-гель технологий (рис. 6 а). В качестве люминофоров использовались легированные европием и тербием электропроводящие ксерогели оксидов индия и олова. На рис. 6 б представлены вольтамперные характеристики таких структур. Структуры на основе оксида олова проявляют видимую электролюминесценцию при приложении

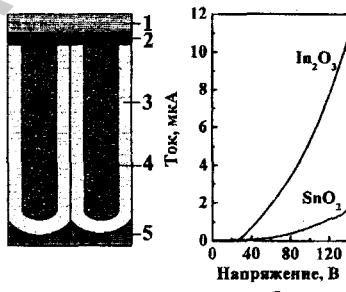


Рис. 6. (а) – схема электролюминесцентной ячейки на основе структуры пористый анодный оксид алюминия/ксерогель: 1 – стекло, 2 – прозрачный электрод, 3 – пористый оксид алюминия, 4 – ксерогель, 5 – непрозрачный электрод;
 (б) – вольтамперные характеристики европийсодержащих электролюминесцентных структур на основе пористого анодного оксида алюминия, площадь образцов $5 \times 5 \text{ см}^2$

напряжения, превышающего 90 В, в то время как для оксида индия рабочие напряжения лежат в диапазоне от 40 В. Структуры демонстрируют электролюминесценцию в широком диапазоне температуры отжига (200...900 °C).

Несмотря на достаточно высокие рабочие напряжения разработанных электролюминесцентных структур, использование неорганических ксерогелей по нашему мнению является более перспективным по сравнению с органическими люминофорами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики синтеза коллоидных растворов на основе гидроксидов титана, алюминия и индия, содержащие трехвалентные ионы европия и тербия, для формирования оксидных пленок ксерогелей с концентрацией оксидов лантанидов от 30 до 60 вес. %. Показано, что золь-гель метод позволяет формировать пленки не только на гладких поверхностях, но и в объеме мезопористых образцов. Установлено, что при нанесении золей методом центрифугирования в поры анодного оксида алюминия диаметром 100...170 нм имеет место последовательное заполнение объема пор с увеличением количества операций центрифугирования. В результате проведения одной операции центрифугирования пленка ксерогеля распределяется неравномерно, в виде отдельных фрагментов, находящихся на стенках и дне пор, оставляя основной объем пор незаполненным. Заполнение пористого слоя толщиной 30 мкм происходит после 10 нанесений золя [1-3, 5, 7, 12, 13, 21, 24, 27].

2. Обнаружено, что в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия интенсивность фотолюминесценции тербия и европия значительно выше по сравнению с аналогичными пленками, сформированными на гладких подложках монокристаллического кремния или кварца. Для тербийсодержащих пленок оксида индия в пористом анодном оксиде алюминия толщиной 5 мкм достигается более чем 300-кратное увеличение интенсивности люминесценции при возбуждении на длине волны 332 нм. Среди исследованных типов ксерогелей независимо от типа подложки (пористый оксид алюминия или монокристаллический кремний) наибольшая интенсивность люминесценции тербия достигается в ксерогелях оксида алюминия, в то время как наибольшая интенсивность люминесценции европия получена для ксерогелей оксида титана. Для тербийсодержащих пленок, полученных ионной имплантацией и сформированных золь-гель методом в пористом анодном оксиде алюминия толщиной 30 мкм, показано, что интенсивность последних в 15...20 раз выше в диапазоне температур от 10 К до комнатной. Пленки ксерогелей, сформированные в пористом анодном оксиде алюминия, имеют низкие значения температурного тушения фотолюминесценции. В структурах тербийсодержащий алюмогель/пористый анодный оксид алюминия интенсивность люминесценции тербия изменяется не более чем в 1,4 раза в диапазоне температур 10...300 К [4, 6, 7, 10-12, 14, 16, 23, 25, 26].

3. Установлено, что в структурах легированный европием или тербием

ксерогель/пористый анодный оксид алюминия реализуется три основных механизма возбуждения лантанидов: непосредственное, осуществляющееся через возбуждение одного из оптических переходов лантанида, возбуждение через матрицу ксерогеля и возбуждение через матрицу пористого анодного оксида алюминия, причем последний механизм является наиболее эффективным. Предполагается, что данный механизм реализуется благодаря многократному рассеянию возбуждающего излучения матрицей пористого оксида алюминия и является основным фактором, обуславливающим высокую интенсивность люминесценции лантанидов в структурах ксерогель/пористый анодный оксид алюминия [3, 5, 7, 9, 18].

4. Изучена зависимость интенсивности люминесценции европийсодержащих пленок оксида титана, сформированных в пористом анодном оксиде алюминия, от степени заполнения пор, характеризуемая тем, что при увеличении количества центрифугированных слоев ксерогеля от 1 до 5 интенсивность фотолюминесценции европия уменьшается при длинах волн возбуждающего излучения 275 и 300 нм и увеличивается при длине волны 332 нм. Обнаруженная зависимость объясняется конкурирующим взаимодействием оптического пропускания пленки ксерогеля и многократным рассеянием света пористой матрице анодного оксида алюминия [3, 7-9].

5. Обнаружена угловая зависимость спектров фотолюминесценции европия в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия, характеризуемая двукратным превышением интенсивности люминесценции в направлении вдоль оси пор. Угловое перераспределение интенсивности спонтанного испускания обусловлено неравномерным распределением плотности фотонных состояний (электромагнитных мод) в пористой матрице анодного оксида алюминия [8, 19, 28].

6. Разработаны основы технологии получения люминесцирующих изображений видимого диапазона, отличающиеся от известных использованием пористой матрицы анодного оксида алюминия для достижения высокой интенсивности люминесценции и реализуемые при помощи процессов электрохимического анодирования алюминия, фотолитографии и золь-гель синтеза. Разработана конструкция электролюминесцентной ячейки на основе пористого анодного оксида алюминия, в которой в качестве люминофоров используются внедренные в поры неорганические европий- или тербийсодержащие ксерогели оксидов индия или олова. Использование данной конструкции позволяет достичь ряда преимуществ по сравнению со стандартными электролюминесцентными ячейками на основе многослойных структур на основе органических люминофоров, включающими простоту изготовления, большую стойкость к электрическому пробою между электродами, а также высокую термическую стойкость ввиду отсутствия органических компонентов. Показано, что при использовании ксерогеля оксида индия электролюминесценция в ячейке наблюдается при приложении напряжения, не превышающего 40 В, при токе порядка десятков микроампер [7, 8, 15, 17, 20, 22].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в научно-технических журналах

1. Борисенко В. Е., Бачило Е. Э., Грожик В. А., Молчан И. С., Гапоненко Н. В. Фазообразование в структурах гель-полупроводник, содержащих редкоземельные элементы // Журн. неорг. химии.— 1994.— Т. 39, № 10.— С. 1634-1640.
2. Гапоненко Н. В., Борисенко В. Е., Бачило Е. Э., Грожик В. А., Молчан И. С. Термодинамическая оценка химического взаимодействия компонентов в структурах полупроводник-стеклопленка, легированная редкими землями или оксидами металлов второй группы // Доклады АН Беларуси.— 1997.— Т. 41, №1.— С. 64-68.
3. Gaponenko N. V., Molchan I. S., Thompson G. E., Skeldon P., Pakes A., Kudrawiec R., Bryja L., Misiewicz J. Photoluminescence of Eu-doped titania xerogel spin-on deposited on porous anodic alumina // Sensors and Actuators A.— 2002.— Vol. 99.— P. 71-73.
4. Pivin J. C., Gaponenko N. V., Molchan I. S., Kudrawiec R., Misiewicz J., Bryja L. , Thompson G. E., Skeldon P. Comparison of terbium photoluminescence from ion implanted and sol-gel-derived films // J. Alloys Comp.—2002.— Vol. 341.— P. 272-274.
5. Kudrawiec R., Misiewicz J., Bryja L., Molchan I. S., Gaponenko N. V. Photoluminescence investigation of porous anodic alumina with spin-on europium-containing titania sol-gel films // J. Alloys Comp.— 2002.— Vol. 341.— P. 211-213.
6. Molchan I. S., Gaponenko N. V., Kudrawiec R., Misiewicz J., Bryja L., Thompson G. E., Skeldon P. Visible luminescence from europium-doped alumina sol-gel- derived films confined in porous anodic alumina // J. Alloys Comp.— 2002.— Vol. 341.— P. 251-254.
7. Gaponenko N. V., Molchan I. S., Sergeev O. V., Thompson G. E., Pakes A., Skeldon P., Kudrawiec R., Bryja L. , Misiewicz J., Pivin J. C., Hamilton B., Stepanova E. A. Enhancement of green terbium-related photoluminescence from highly doped microporous alumina xerogels in mesoporous anodic alumina // J. Electrochem. Soc.— 2002.— Vol. 149, № 2.— P. H49-H52.
8. Gaponenko N. V., Molchan I. S., Thompson G. E., Lambertini V., Repetto P. High-efficient luminescent sources fabricated in mesoporous anodic alumina by sol-gel synthesis // J. SID.— 2003.— Vol. 11, № 1.— P. 27-32.
9. Гапоненко Н. В. , Молчан И. С., Гапоненко С. В., Мудрый А. В., Лютич А. А., Миссевич Я., Кудравец Р. Об увеличении интенсивности люминесценция ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в структуре микропористый ксерогель/мезопористый анодный оксид алюминия // Журн. прикл. спектр.— 2003.— Т. 70, № 1.— С. 57-61.

Статьи в материалах конференций

10. Сергеев О. В., Гапоненко Н. В., Молчан И. С., Борисенко В. Е., Хайдерхоф Р., Бальк Л. Дж. Ближнеполевая катодолюминесценция, фотолюминесценция и структурные особенности тербийсодержащих пленок ксерогелей оксида титана, сформированных в порах анодного оксида алюминия // 4-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Материалы докл., Гомель, 24-25 октября 2000 г. / Гомель, 2000.— С. 40-43.
11. Молчан И. С., Ступак А. П., Степанова Е. А., Томпсон Дж., Скелдон П., Гапоненко Н. В. Фотолюминесценция тербия и европия в золь-гель пленках на пористом оксиде алюминия // Современные средства связи: Материалы конф., Нарочь, 25-29 сентября 2000 г. / Известия Белорусской инженерной академии.— 2000.— Т. 9/2, №1.— С. 33-35.
12. Gaponenko N. V., Skeldon P., Thompson G. E., Hamilton B., Davidson J. A., Pivin J. C., Stupak A. P., Stepanova E. A., Molchan I. S. Characterisation of the luminescent Tb doped xerogel films processed on mesoporous anodic alumina // ASST-2000 Conference Proceedings / Benelux Metallurgie.— 2000.— Vol. 40, № 3-4.— P. 543-547.
13. Молчан И. С. Европийсодержащие ксерогели на пористом анодном оксиде алюминия // Современные средства связи: Материалы конф., Нарочь, 1-5 октября 2001 г. / Известия Белорусской инженерной академии.— 2001.— Т. 11/3, №1.— С. 13-15.
14. Molchan I. S., Pachinin V. I., Misiewicz J., Kudrawiec R., Thompson G. E., Skeldon P., Mileshko L. P. Europium photoluminescence in sol-gel derived titania xerogel on porous anodic alumina // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting 2001, ed. by Borisenko V. E., Gaponenko S. V., Gurin V. S.— World Scientific, Singapore, 2001.— P. 221-224.
15. Gaponenko N. V., Molchan I. S., Thompson G. E. Sol-gel films in mesoporous anodic alumina for thin-film information display // Advanced Display Technologies, Proceedings of 10th SID Symposium, ed. by Smirnov A.— Minsk, 2001.— P. 18-22.
16. Molchan I. S., Stepanova E. A., Thompson G. E., Skeldon P., Gaponenko N. V. Europium photoluminescence in titania xerogel on porous anodic alumina // International Symposium FLOWERS of Russia-2001 / Proc. SPIE.— 2001.— Vol. 4511.— P. 58-60.
17. Молчан И. С., Гапоненко Н. В., Циркунов Д. А. Люминесцентные структуры, сформированные золь-гель методом на пористом анодном оксиде алюминия // Новые технологии изготовления многокристальных модулей: Мат. докл. междунар. НТК 30 сентября – 4 октября 2002.— Минск, 2002.— С. 209-211.
18. Молчан И. С., Гапоненко Н. В., Литвинович Г. В., Циркунов Д. А. Люминесцентные свойства ксерогелей, содержащих лантаниды, в матрице пористого анодного оксида алюминия // Современные средства связи: Материалы конф., Нарочь, 30 сентября - 4 октября 2002 г. / Известия Белорусской

- инженерной академии.— 2002.— Т. 14/2, №2.— С. 45-47.
19. Lutich A. A., Molchan I. S. Anisotropic light scattering by porous anodic alumina. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting 2003, ed. by Borisenko V. E., Gaponenko S. V., Gurin V. S.— World Scientific, Singapore, 2003.— P. 256-259.
20. Molchan I. S., Gaponenko N. V., Tsyrkunov D. A., Misiewicz J., Kudrawiec R., Lambertini V., Repetto P. Electroluminescent xerogels fabricated in porous anodic alumina // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting 2003, ed. by Borisenko V. E., Gaponenko S. V., Gurin V. S.— World Scientific, Singapore, 2003.— P. 273-276.

Тезисы докладов

21. Борисенко В. Е., Бачило Е. Е., Грожик В. А., Молчан И. С., Гапоненко Н. В. Термодинамический анализ фазообразования в структурах гель-полупроводник с редкоземельными элементами // Научная конференция, посвященная 30-летию коллектива БГУИР: Тез. докл., Минск, 15-18 февраля 1994 г. / БГУИР.— Минск, 1994.— С. 180-181.
22. Gaponenko N. V., Sergeev O. V., Molchan I. S., Pivin J. C., Heiderhoff R., Balk L. J., Skeldon P., Thompson G. E. Characterisation of Tb-doped xerogel films processed on porous anodic alumina // 1st Conference on Microelectronics, Microsystems, and Nanotechnology MMN '2000: Book of abstracts, 20-22 November, 2000 / Athens, Greece, 2000.— P. 65.
23. Molchan I. S., Gaponenko N. V., Misiewicz J., Kudrawiec R. Europium-doped luminescent xerogel films processed on porous anodic alumina // Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках: Тез. докл. междунар. симпозиума, Санкт-Петербург, Россия, 23-24 октября 2001 г. / Издательство СПбГТУ.— Санкт-Петербург, 2001.— С. 40.
24. Gaponenko N. V., Sergeev O. V., Molchan I. S., Thompson G. E., Skeldon P., Hamilton B., Pivin J. C., Kudrawiec R., Bryja L., Misiewicz J. Erbium, terbium and europium photoluminescence from xerogel solids mesoscopically confined in porous anodic alumina of 1 to 30 μm thick // Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках: Тез. докл. междунар. симпозиума, Санкт-Петербург, Россия, 23-24 октября 2001 г. / Издательство СПбГТУ.— Санкт-Петербург, 2001.— С. 39.
25. Pivin J. C., Gaponenko N., Molchan I., Misiewicz J., Kudrawiec R., Bryja L., Mudryi A. V. Comparison of terbium photoluminescence from ion implanted and sol-gel-derived films // 5th International Conference on Excited states of transition elements ESTE 5: Book of Abstracts, 6-11 June, 2001 / Wroclaw-Ladek Zdroj, Poland, 2001.—P. P24.
26. Molchan I., Gaponenko N., Misiewicz J., Kudrawiec R., Bryja L., Thompson G. E., Skeldon P. Visible Luminescence from europium-doped alumina sol-gel derived films

- confined in porous anodic alumina // 5th International Conference on Excited states of transition elements ESTE 5: Book of Abstracts, 6-11 June, 2001 / Wroclaw-Ladek Zdroj, Poland, 2001.—P. P41.
27. Kudrawiec R., Misiewicz J., Bryja L., Molchan I., Gaponenko N., Thompson G. E., Skeldon P. Photoluminescence investigation of porous anodic alumina with spin-on europium-containing titania sol-gel films // 5th International Conference on Excited states of transition elements ESTE 5: Book of Abstracts, 6-11 June, 2001 / Wroclaw-Ladek Zdroj, Poland, 2001.—P. P40.
28. Lutich A. A., Molchan I. S. Anisotropic optical properties of the porous anodic alumina matrixes // 3rd International Young Scientists Conference on Problems of Optics & High Technology Material Science SPO 2002: Book of abstracts, October 24-26, 2002 / Kyiv, Ukraine, 2002.—P. 41.

РЕЗЮМЕ

МОЛЧАН Игорь Славович

Оптические свойства европий- и тербийсодержащих оксидных пленок, сформированных золь-гель методом в пористом анодном оксиде алюминия

Ключевые слова: золь-гель метод, ксерогель, пористый анодный оксид алюминия, тербий, европий, фотолюминесценция.

Целью работы является установление закономерностей формирования золь-гель методом оксидных пленок, легированных трехвалентными ионами тербия и европия, в порах анодного оксида алюминия и исследование их структурных и оптических свойств для создания на их основе твердотельных интегральных устройств отображения информации и оптоэлектроники.

Объектом исследования являются пленки ксерогелей, содержащие трехвалентные ионы тербия и европия, сформированные на гладких подложках и в порах анодного оксида алюминия. Предметом исследования являются их структура и оптические свойства.

Для проведения экспериментальных исследований использовалась следующая аппаратура: растровый и просвечивающий электронные микроскопы НТАСН1, ВИМС анализатор CAMECA IMS-4f, монохроматоры МДР-23У и JOBIN-YVON TRIAX 550, перестраиваемый аргоновый лазер Innova 200 Coherent, гелиевый криостат замкнутого типа CCS-100EB Janis и др. оборудование.

Впервые при комнатной температуре обнаружена интенсивная фотолюминесценция трехвалентных ионов тербия и европия в пленках TiO_2 , Al_2O_3 и In_2O_3 , синтезированных золь-гель методом в порах анодного оксида алюминия при возбуждении от источника УФ излучения небольшой мощности. Исследовано влияние условий сингеза и регистрации на оптические свойства синтезированных структур. Установлены низкие значения температурного тушения люминесценции исследуемых структур: уменьшение интенсивности люминесценции для ксерогелей $Tb_2O_3-Al_2O_3$ в пористом анодном оксиде алюминия не превышает 1,4 раза в диапазоне температур 10...300 К.

Определены три основных механизма возбуждения лантанидов в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия: 1 – непосредственное возбуждение ионов лантанцида, 2 – возбуждение через матрицу ксерогеля и 3 – возбуждение через матрицу пористого оксида алюминия. Сделано предположение, что 3-й механизм является основным фактором увеличения интенсивности фотолюминесценции лантанидов, внедренных в матрицу пористого оксида алюминия, причем основной его составляющей впервые предложено рассматривать многократное рассеяние возбуждающего света матрицей пористого анодного оксида алюминия.

Показано, что ксерогели на основе оксидов индия и олова, сформированные в пористом анодном оксиде алюминия, демонстрируют электролюминесценции под воздействием приложенного напряжения.

РЭЗЮМЭ

МОЛЧАН Ігар Слававіч

Аптычныя ўласцівасці еўропій- і тэрбіутрымліваючых аксідных плёнак, сфарміраваных золь-гель метадам у порыстым анодным аксідзе алюмінію

Ключавыя слова: золь-гель метад, ксерагель, порысты анодны аксід алюмінію, тэрбій, еўропій, фоталюмінесценцыя.

Мэтай работы з'яўляецца вызначэнне заканамернасцяў фарміравання золь-гель метадам аксідных плёнак, легіраваных трохвалентнымі іонамі тэрбію і еўропію, у порах аноднага аксіду алюмінію і даследванне іх структурных і аптычных уласцівасцяў для стварэння на іх аснове цвёрдацельных інтэгральных прыбораў адлюстравання інфармацыі і оптагелектронікі.

Аб'ектам даследвання з'яўляючыся плёнкі ксерагелей, якія ўтрымліваюць трохвалентныя іоны тэрбію і еўропію, сфарміраваныя на гладкіх падложках і ў порах аноднага аксіду алюмінію. Прадметам даследвання з'яўляючыся іх структура і аптычныя ўласцівасці.

Для правядзення эксперыментальных даследаваній выкарыстоўвалася наступнае абсталяванне: растрывы і прасвечваючы мікраскопы НІТАСНІ, аналізатар мас-спектраспекціі другасных іонаў САМЕСА IMS-4f, монахраматары МДР-23У і JOBIN-YVON TRIAX 550, пераладжваемы аргонавы лазер Innova 200 Coherent, гелевыя крыястат замкнутага тыпу CCS-100EB Janis і іншое абсталяванне.

Упершыню пры пакаёвай тэмпературы выяўлена інтэнсіўная фоталюмінесценцыя трохвалентных іонаў тэрбію і еўропію ў плёнках Ti_2O_5 , Al_2O_3 і In_2O_3 , сінтэзаваных золь-гель метадам у порах аноднага аксіду алюмінію пры ўзбуджэнні ад крыніцы ультрафіялетавага выпраменяньня невялікай магутнасці. Даследаваны ўплыў умоў сінтэзу і рэгістрацыі на аптычныя ўласцівасці сінтэзаваных структур. Устаноўлены ніzkія значэнні тэмпературнага тушэння люмінесценцыі даследуемых структур – змяненне інтэнсіўнасці люмінесценцыі для ксерагелей Tb_2O_3 – Al_2O_3 у порыстым анодным аксідзе алюмінію не перавышае 1,4 разы ў дыяпазоне тэмператур 10...300 K.

Вызначаны тры асноўныя механізмы аптычнага ўзбуджэння лантанідаў у структуры ксерагель/порысты анодны аксід алюмінію: 1 – непасрэдна ўзбуджэнне іонаў лантаноїда, 2 – узбуджэнне праз матрыцу ксерагелю і 3 – узбуджэнне праз матрыцу порыстага аксіду алюмінію. Зроблена дапушчэнне аб tym, што 3-ці механізм з'яўляецца асноўным фактарам павелічэння інтэнсіўнасці фоталюмінесценцыі лантанідаў у матрыцы порыстага аксіду алюмінію, прычым яго асноўным складнікам упершыню пррапануецца разглядаць шматразовая рассеянне ўзбуджаючага матрыцы порыстага аноднага аксіду алюмінію.

Паказана, што ксерагелі на аснове аксідаў індію і олава, сфарміраваныя ў порыстым анодным аксідзе алюмінію, дэманструюць электралюмінесценцыю пад уздзеяннем прыкладзенага напружання.

SUMMARY

MOLCHAN Igor S.

Optical properties of europium- and terbium-doped oxide films fabricated in porous anodic alumina by sol-gel method

Keywords: sol-gel method, xerogel, porous anodic alumina, terbium, europium, photoluminescence.

The object of the investigation is terbium- and europium-doped xerogel films fabricated on flat substrates and into pores of anodic alumina. The topic of investigations is their structural and optical properties.

The aim of the work is to determine the regularities of formation of sol-gel-derived oxide films doped by trivalent terbium and europium ions into pores of anodic alumina, and to investigate their structural and optical properties for creation of solid-state integral information display and optoelectronics devices .

The following equipment was used in the experimental investigations: scanning and transmission electron microscopes HITACHI, SIMS-analyzer CAMECA IMS-4f, monochromators MDR-23U and JOBIN-YVON TRIAX 550, attuned argon laser Innova 200 Coherent, close-cycle helium cryostat CCS-100EB Janis, and other equipment.

For the first time the intense photoluminescence of trivalent terbium and europium ions in sol-gel-derived films TiO_2 , Al_2O_3 и In_2O_3 fabricated in the pores of anodic alumina was revealed using the UV excitation source of relatively low power. The influence of synthesis and registration conditions on spectral-luminescent properties of investigated structures was studied. The low values of temperature quenching of luminescence was revealed. The luminescence intensity of xerogel $Tb_2O_3\text{-}Al_2O_3$ confined in porous anodic alumina changes by less than factor of 1.4 in the temperature range 10...300 K.

Three main mechanisms of lanthanide excitation in the structure xerogel/porous anodic alumina was determined: 1 – direct excitation of lanthanide ion, 2 – excitation through xerogel matrix, and 3 – excitation through porous anodic alumina matrix. It was assumed that the 3rd one is the main factor responsible for enhancement of lanthanide photoluminescence embedded in the porous anodic alumina matrix. The main component of the 3rd mechanism was proposed for the first time to be multiple scattering of exciting light by the matrix of porous anodic alumina.

It was shown that the xerogels based on indium and tin oxides fabricated in porous anodic alumina demonstrate electroluminescence under application of electric voltage.

МОЛЧАН ИГОРЬ СЛАВОВИЧ

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕВРОПИЙ- И ТЕРБИЙСОДЕРЖАЩИХ
ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ
МЕТОДОМ В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ**

Специальность 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 03.09.2003.

Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

Усл.печ.л. I, 63.

Уч.-изд. л. I, 4.

Тираж 80 экз.

Заказ 438.

Издатель и полиграфическое исполнение

Учреждение образования

«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Лицензия ЛП № 156 от 30.12.2002.

Лицензия ЛВ № 509 от 03.08.2001.

220013, Минск, ул. П. Бровки, 6