

БЛИЖНЕПОЛЕВАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРБИЙСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК КСЕРОГЕЛЕЙ ОКСИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ В ПОРАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

О. В. Сергеев¹, Н. В. Гапоненко¹, И. С. Молчан¹, В. Е. Борисенко¹, Р. Хайдерхоф², Л. Дж. Бальк²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, 220021 г. Минск, Беларусь.

² Университет Вуперталь, Фулдротштрассе 10, 42097 г. Вуперталь, Германия.

Различные люминесцентные устройства и приборы, функционирующие в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра, такие как твердотельные лазеры, светодиоды, электроннолучевые и плоскочелюстные дисплеи, а также устройства волоконной оптики составляют элементную базу нового поколения информационных систем. Создание таких приборов стало возможным во многом благодаря разработке новых материалов, содержащих оптически активные центры трехвалентных ионов лантаноидов, эффективно излучающих с высокой когерентностью и чистотой цвета в нескольких спектральных областях.

Для достижения необходимых параметров новых приборов и устройств создаваемые материалы и, соответственно, технологии их формирования должны отвечать ряду требований. В частности, интенсивно развиваемое в настоящее время производство дисплейных элементов высокого разрешения и яркости, а также электролюминесцентных приборов низкого напряжения ограничено особенностями люминесцентных материалов, синтезированных традиционными высокотемпературными методами и обладающих размерами люминофоров порядка 20–30 мкм. Разрешающая способность элементов на основе таких материалов не может быть улучшена из-за повышенного рассеяния света частицами, а недостаточная теплопроводность материала на малой контактной площади между сферическими частицами такого размера не позволяет применить высокоэнергетические источники возбуждения для увеличения яркости свечения. Решение данной проблемы может быть найдено в многократном уменьшении размера частиц. Тем не менее, простое размельчение люминофора приводит к значительному снижению эффективности люминесценции его частиц вследствие образования так называемого “мертвого” поверхностного слоя, в котором наблюдается рост безызлучательной рекомбинации по поверхностным дефектным состояниям [1].

Перспективным альтернативным способом производства низкоразмерных люминесцентных пленок является золь-гель метод, позволяющий формировать ксерогели с диаметром частиц порядка нескольких нанометров и более. Несомненными достоинствами метода являются его гибкость, низкая стоимость, простота подготовительных и основных операций, возможность управляемого внедрения высоких концентраций легирующих примесей с последующим однородным смешением всех компонент на молекулярном уровне, отсутствие радиационных дефектов и др. Ранее мы неоднократно сообщали об исследовании фотолюминесценции трехвалентных ионов эрбия в оксидных матрицах кремния, алюминия, железа, индия и титана, сформированных золь-гель методом на подложках монокремния и в пористых слоях [2–6]. По данным атомно-силовой микроскопии размер частиц в этих случаях варьируется в пределах 30–200 нм в зависимости от условий формирования [6].

Наряду с фотолюминесценцией, катодолюминесценция широко применяется как бесконтактный и относительно неразрушающий метод микроанализа оптических и электронных свойств люминесцентных материалов [7]. Одним из основных преимуществ катодолюминесцентного анализа является возбуждение эмиссии фотонов под локальным воздействием высокоэнергетичного электронного луча, что позволяет исследовать даже диэлектрики и полупроводники с большой шириной запрещенной зоны, тогда как для возбуждения фотолюминесценции в таких материалах требуются лазеры ультрафиолетового или даже дальнего УФ-диапазона. Свечение, вызванное облучением электронами высоких энергий, обусловлено всеми механизмами люминесценции, присутствующими в материале. Так, в полупроводниках возбуждение обычно приводит к генерации электронно-дырочных пар, либо к ионизации примесных уровней

внутри запрещенной зоны. Анализ оптических спектров при релаксации возбужденных состояний позволяет получить информацию о физических свойствах материала, природе дефектов по параметрам спектра фотонов, эммитированных в процессе рекомбинации. Более того, основываясь на возможности генерации «горячих» электронов в приповерхностных слоях материалов под воздействием больших электрических полей можно рассматривать катодолюминесценцию как удобный безэлектродный метод опробирования различных материалов на предмет дальнейшего использования в электролюминесцентных устройствах. Однако пространственное разрешение, достигаемое в классических системах катодолюминесцентного анализа, невелико – порядка 1 мкм и более. Обычно используемые при регистрации эммитированных фотонов параболические зеркала или оптическое волокно находятся в режиме так называемого «дальнего поля», и в данном случае разрешение принципиально ограничено диаметром электронного луча, диффузией неосновных носителей заряда и переносом энергии в образце. Объем рассеиваемой энергии можно уменьшить понижением энергии электронного луча либо применением просвечивающей электронной микроскопии [8]. Но вследствие неизбежных во время подготовки образцов структурных изменений материала и, соответственно, увеличения поверхностной рекомбинации основных носителей заряда однозначность и истинность результатов исследования методом ТЭМ определить сложно.

Объединение растрового электронного микроскопа со сканирующим ближнеполевым оптическим микроскопом (СБОМ) позволяет обойти существующие физические ограничения в достижении высокого пространственного разрешения, определяемого в данном случае только диаметром апертуры светопроводящего зонда [9]. В этом случае возбуждение катодолюминесценции и отображение поверхности образца осуществляется с помощью электронного луча РЭМ, а регистрация излучения совместно с детектированием объемной топографии поверхности выполняется посредством волоконного зонда СБОМ. Схема разработанной РЭМ-СБОМ системы, принципы работы основных элементов и конструкция СБОМ были представлены ранее [10].

Ранее из растворных композиций синтезированы эрбийсодержащие пленки оксида титана, обладающие высоким показателем преломления $\sim 2,4$, которые после 10 послойных нанесений полностью и равномерно заполняли поры анодного оксида алюминия глубиной 3 мкм и диаметром 30 нм, а планаризированный поверхностный слой содержал кластеры глобул ксерогеля размером около 200 нм [6]. Был отмечен рост интенсивности фотолюминесценции эрбия на длине волны 1,53 мкм с увеличением числа слоев пленок ксерогеля. Эффективная толщина люминесцентного слоя была достигнута благодаря применению подложки пористого оксида алюминия с однородной периодической структурой, обеспечившей воспроизводимость результатов. О перспективности этого материала свидетельствует тот факт, что надежный каркас, образованный стенками пор позволяет формировать пленки ксерогеля заданной толщины без типичного для центрифугированных пленок растрескивания и отслаивания.

В данной работе мы развиваем тему исследований пленочных структур этого класса. Методами фото- и катодолюминесценции охарактеризованы тербийсодержащие пленки ксерогелей оксида титана, сформированные на пористом анодном оксиде алюминия.

Тербийсодержащие золи TiO_2 синтезировали следующим образом: титаносодержащий раствор был приготовлен смешением тетраэтоксититана с 96% этанолом. Путем добавления концентрированной соляной кислоты до $pH=1$ выпавший в результате гидролиза осадок гидроксида титана был переведен в коллоидную форму. Концентрация титана в полученном стабилизированном золе составила 31,1 мг/моль в пересчете на оксид. Затем в раствор была добавлена смесь нитрата тербия с этанолом и водой. Концентрация оксида тербия в готовом растворе составила 20 мас. %.

Технология формирования пористого анодного алюминия с глубиной пор от 2 до 30 мкм и диаметром около 120 нм описана в [12]. Золь-композиции осаждались на подложки методом центрифугирования при скорости вращения 2500 об/мин. Затем образцы подвергались двухстадийной стабилизации на воздухе, состоящей из тридцатиминутной сушки при $180^{\circ}C$ и отжига на воздухе при $250^{\circ}C$. Затем цикл нанесения и термообработки пленки повторялся до формирования 10-ти слойной пленки.

Методика зондового сканирования позволяет получать объемный рисунок топографии поверхности (рис. 1а) и соответствующее распределение интенсивности катодолюминесценции (рис. 1б) при возбуждении катодного свечения импульсами электронного луча с частотой 12 кГц и средней энергией 150 кэВ. Топографические исследования свидетельствуют о том, что поверхность пленки ксерогеля планаризирована и однородна, высота отдельных неровностей рельефа поверхности составляет менее 10 нм, а средний диаметр частиц не превышает 50 нм. Полученные изображения также подтверждают отсутствие дефектных нарушений поверхности, вызванных термообработкой. По данным ближнеполевой зондовой регистрации излучения при комнатной температуре максимальная интегрированная интенсивность катодолюминесценции относится к островковым участкам глобу-

лярной сети, в которых отдельные частицы наиболее тесно связаны и образуют кластерные структуры. Между тем, возможно различить и влияние отдельных глобул, что может быть принято к сведению с целью разработки дисплейных элементов высокого разрешения.

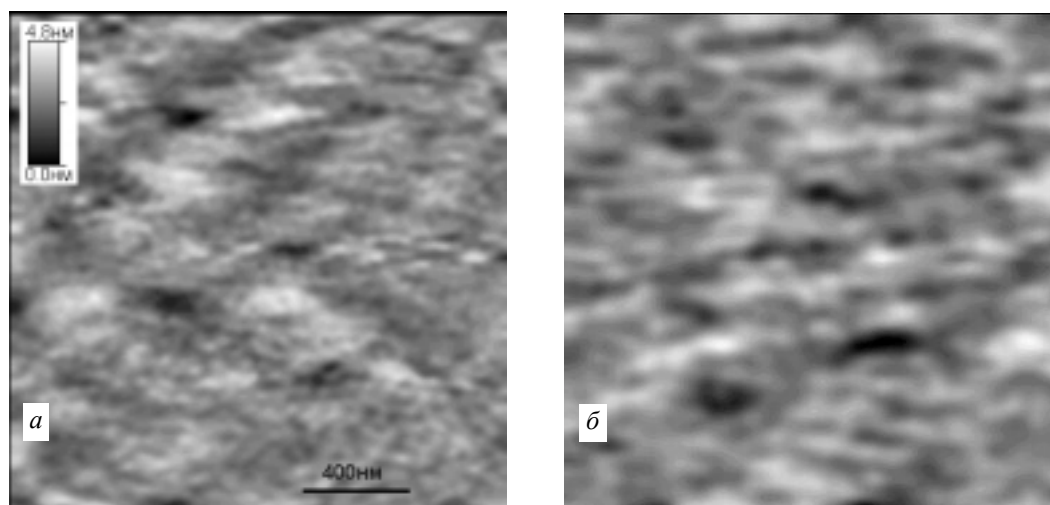


Рис. 1. Изображение топографии поверхности (а) и соответствующее тому же участку образца интегральное распределение интенсивности ближнеполевой катодолуминесценции (б) тербийсодержащей пленки ксерогеля TiO_2 на пористом анодном оксиде алюминия, полученные при использовании оптоволоконного зонда с апертурой порядка 30 нм

При записи спектров катодолуминесценции (рис. 2) была внесена поправка на спектральную чувствительность оптического тракта $K=k(\lambda)$. Спектр интенсивного излучения, зарегистрированного при комнатной температуре, состоит из двух серий линий в спектральных областях 370–480 нм и 490–700 нм, соответствующих переходам ионов тербия $^5D_4 \rightarrow ^7F_i$ ($i=0, \dots, 4$) и $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0, \dots, 6$). Количество разрешенных линий возросло по сравнению с данными фотолуминесцентного анализа, что объясняется увеличением числа задействованных механизмов возбуждения люминесценции. Высокий выход катодолуминесценции наблюдается в голубой области из состояния 5D_3 , что свидетельствует о снижении вероятности безызлучательной релаксации из этого состояния на уровень 5D_4 , как это обычно происходит в случае возбуждения фотонами при повышенных концентрациях ионов тербия.

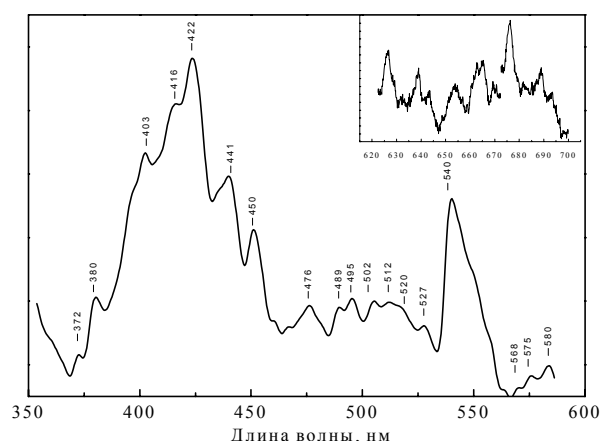


Рис. 2. Спектр катодолуминесценции тербийсодержащей пленки ксерогеля TiO_2 на пористом анодном оксиде алюминия (на врезке – длинноволновая область спектра)

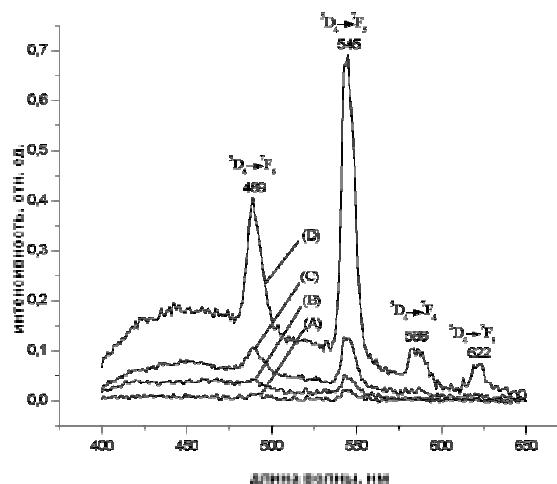


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции тербийсодержащей пленки ксерогеля TiO_2 на монокремнии (А), пористом анодном оксиде алюминия толщиной 950 нм (В,С) и 30 мкм (D)

На рис. 3 показаны спектры фотолюминесценции пленок $\text{TiO}_2:\text{Tb}$, соответствующие длине волны возбуждения 312 нм. По спектрам идентифицируются три излучательных перехода: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ с наиболее яркой зеленой линией перехода $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Отмечается рост интенсивности свечения при повышении концентрации ионов тербия в пленке (рис.4) и увеличении числа слоев пленки ксерогеля, а также с увеличением толщины пористого слоя анодного оксида алюминия.

По результатам исследований образцов методом обратного Резерфордского рассеяния концентрация тербия в пленке ксерогеля после термообработки составила 2 ат.%, а по спектру представленному на рис. 5 можно заключить, что толщина 10-слойной пленки почти в 15 раз больше однослойной. Интенсивность обратного рассеяния ионами He атомами тербия выше, чем атомами Ti и Al. Судя по пологости низкоэнергетической части пиков Tb и Ti можно сделать вывод о проникновении этих атомов в поры оксида алюминия. Этот факт также подтверждается результатами исследований методом просвечивающей электронной микроскопии.

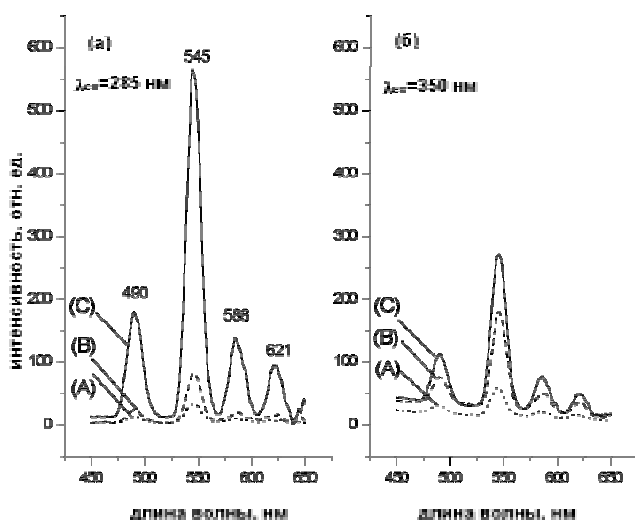


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции тербийсодержащей пленки ксерогеля TiO_2 пористом анодном оксиде алюминия толщиной 2,9 мкм с концентрацией тербия 1,1 (А), 2,1 (В) и 7 ат.%(С)

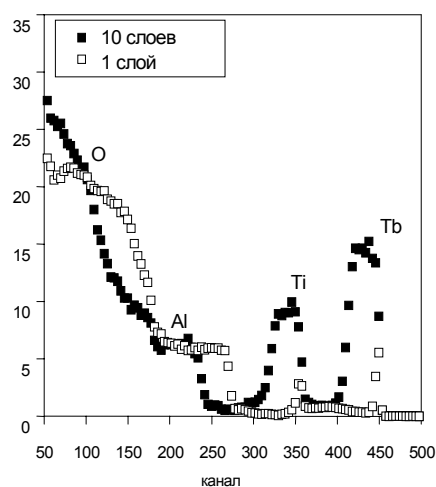


Рис. 5. Спектр обратного Резерфордского рассеяния пористого оксида алюминия покрытого пленкой ксерогеля $\text{TiO}_2:\text{Tb}$

По результатам проведенных исследований можно рекомендовать тербийсодержащие пленки ксерогелей оксида титана на пористом анодном алюминии к применению в светочувствительных, электро- и катодолуминесцентных устройствах видимого диапазона. Методом контактной фотолитографии сформированы первые люминесцентные структуры на базе структур пленка ксерогеля – анодный оксид алюминия.

Литература

1. Hase T., Kano T., Nakazawa E., Yamamoto H. // Adv. Electron Phys. –1990. – Vol. 79. – P.271-275.
2. Gaponenko N.V., Parkun V.M., Katernoga O.S., Borisenko V.E., Mudryi A.V., Stepanova E.A., Rat'ko A.I., Cavanagh M., O'Kelly B. and McGilp J. F. // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297. – P. 202 – 204.
3. Гапоненко Н.В., Мудрый А.В., Степанова Е.А., Ратько А.И., Сергеев О.В., Борисенко В.Е. // Неорг. Матер. – 1998. – Т. 34. – С. 952-955.
4. Гапоненко Н.В., Мудрый А.В., Степанова Е.А., Ратько А.И., Баран А.С., Сергеев О.В., Шушунюва В.В. // Известия Белорусской Инженерной Академии. – 1997. - С. 102-105.
5. Gaponenko N.V., Mudryi A.V., Sergeev O.V., Stepikhova M., Palmeshofer L., Jantsch W., Pivin J.C., Hamilton B., Baran A.S., Rat'ko A.I. // J. Lumin. – 1999. - Vol. 80. - P. 399-403.
6. Gaponenko N.V., Sergeev O.V., Misiewicz J., Gnaser H., Heiderhoff R., Cramer R.M., Balk L.J., Dunbar A., Hamilton B. // Proc. SPIE Vol. 3725, p. 239-242, International Conference on Solid State Crystals '98: Epilayers and Heterostructures in Optoelectronics and Semiconductor Technology.
7. Yacobi B.G., Holt D.B. // New York: Plenum Press 1990.
8. Graham R.J., T Moustakas.D., Disko M.M. // J.Appl.Phys. vol.69, N5. 1991 p.3212-3218.
9. Cramer R.M., Ebinghaus V., Heiderhoff R. and Balk L.J. //J.Phys. D: Appl.Phys. 1998 vol. 31 p.1918–1922.
10. Сергеев О.В., Хайдерхоф Р., Бальк Л.Д. // Известия Белорусской Инженерной Академии. – 1999. – С. 200–202.