

УДК 621.315.592

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПЛАНАРНЫХ МИКРОСТРУКТУРАХ НАНОФОТОНИКИ

Л.С. ХОРОШКО, Т.И. ОРЕХОВСКАЯ, М.В. МЕЛЕДИНА, И.А. НИКОЛАЕНКО, А.С. КОЧЕВ,
А.М. АШАРИФ, Б.С. КОЛОСНИЦЫН, Н.В. ГАПОНЕНКО, А.В. МУДРЫЙ*

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
П. Бровка, 19, Минск, 220072, Беларусь*

Поступила в редакцию 20 марта 2012

Анализируются различные методы формирования люминесцентных пленочных структур на основе анодного оксида алюминия. Изготовление люминесцентных структур анодированием алюминия в щавелевой кислоте позволяет получить видимую невооруженным глазом фотолюминесценцию в синем диапазоне, которая сохраняется при хранении образцов в комнатных условиях в течение года и более. Ксерогель оксида алюминия, приготовленный в виде порошка, также демонстрирует люминесценцию в синем диапазоне, которая исчезает полностью после отжига порошка при температуре 800 °С. Исследована фотолюминесценция пористого анодного оксида алюминия, содержащего тербий, осажденный из растворов солей или в составе ксерогеля оксида алюминия, сформированного в порах анодного оксида алюминия. Обсуждаются перспективы формирования планарных микроструктур с использованием пористого анодного оксида алюминия, поддерживающих электромагнитные моды шепчущей галереи.

Ключевые слова: люминесценция, пористый анодный оксид алюминия, золь-гель синтез, фотолитография.

Введение

В течение последнего десятилетия возрастает интерес к синтезу микроструктур для различных оптических приложений. Микросферы из двуокиси кремния, легированные лантаноидами и соединенные с оптическим волноводом, используются для возбуждения на сферической поверхности оптических мод, так называемых мод шепчущей галереи [1]. Оптические резонаторы, поддерживающие моды шепчущей галереи обладают рекордно высокой добротностью $\sim 10^6$ и более [2]. Кроме этого, моды шепчущей галереи занимают малый объем, что привлекательно для изменения скорости спонтанного испускания возбужденных атомов и молекул, излучающих на частоте мод [3]. Изготовление планарных микрорезонаторов, поддерживающих моды шепчущей галереи, и их оптическое соединение с волноводом для возбуждения и извлечения моды является весьма сложной технологической задачей. Ряд изложенных технических решений их изготовления включает травление кремния, ионную имплантацию лантаноидов в микродиск или нанесение легированного лантаноидами ксерогеля по периметру микродиска [4-6].

На наш взгляд, своевременно обратить внимание на возможность изготовления планарных микроструктур нанофотоники, формируемых анодированием алюминия, фотолитографией и золь-гель методом [7-9]. Для наблюдения люминесценции могут быть использованы ионы, вводимые в состав ксерогеля, или осажденные из растворов солей в пористый анодный оксид

алюминия, или собственная люминесценция пористого анодного оксида алюминия. В данной работе исследуется люминесценция ионов в пористом анодном оксиде алюминия и в пленках ксерогелей, сформированных на его поверхности, и обсуждаются возможности изготовления планарных микроструктур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия с помощью фотолитографии.

Методика эксперимента

Для исследования собственной фотолюминесценции (ФЛ) пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) были синтезированы пленки ПАОА с толщиной пористого оксида 20 мкм анодированием в растворе 3,6 % щавелевой кислоты. Полученные образцы после сушки отжигались на воздухе при температуре 200 и 500 °С в течение 30 мин.

Для формирования структур, демонстрирующих люминесценцию в зеленом диапазоне, были синтезированы образцы пористого анодного оксида алюминия, содержащие в порах трехвалентные ионы тербия, осажденные пропиткой в растворе азотнокислого тербия с концентрацией 30 мг/мл, а также легированный тербием оксид алюминия, сформированный в порах анодного оксида алюминия с помощью золь-гель синтеза. Для приготовления золя оксида алюминия в раствор ацетилацетона и изопропанола добавили в молярном соотношении $Al(OC_3H_7)_3$ и изопропоксид алюминия 1:2 с последующим перемешиванием в течение часа при комнатной температуре. После выдержки в течение часа проводился гидролиз модифицированного прекурсора в соответствии со стехиометрическим количеством воды в среде изопропанола. Золь стабилизировали азотной кислотой. В итоге образовывался чистый, светло-желтоватый золь оксида алюминия, который стабилен в течение одного месяца. Для введения легирующей примеси в состав золя добавлялась спирто-водная смесь нитрата тербия из расчета 40% Tb_2O_3 – 60 % Al_2O_3 , 50% Tb_2O_3 – 50 % Al_2O_3 или 60% Tb_2O_3 – 40 % Al_2O_3 (масс. %). Окончательная термообработка образцов с пленками ксерогелей проводилась при температуре 1000 °С в течение 30 мин для образцов ПАОА на кремниевых пластинах и 200 °С в течении 30 мин для образцов ПАОА на фольге алюминия.

Порошок оксида алюминия формировался из того же золя, что и пленки, и подвергался последовательному отжигу на воздухе при температурах 600, 700 и 800 °С в течение 30 мин.

Для возбуждения люминесценции использовалась ксеноновая лампа ДКСЭЛ-1000 (мощностью 1000 Вт) с набором оптических фильтров, обеспечивающих возбуждение в спектральной области 220-280 нм, в том числе и селективное возбуждение с использованием соответствующих интерференционных фильтров. Излучение, возникающее в области возбуждения образцов, собиралось в плоскости входной щели монохроматора при помощи сферического и плоского зеркал. В экспериментах использовался монохроматор МДР-23У с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Спектры возбуждения люминесценции регистрировались с использованием монохроматора МДР-12. Оптический сигнал регистрировался с помощью фотоэлектрического умножителя R7400U-20 (Hamamatsu, Japan). Все измерения проводились при комнатной температуре.

Возможность формирования люминесцентных структур с использованием фотолитографии исследовали как для анодирования алюминия в сочетании с золь-гель методом, так и без него. Для получения люминесцентных структур с использованием золь-гель метода исследовали золь оксида титана с учетом однородности формируемого из него покрытия и воспроизводимости результатов [7]. Для этого пленки пористого анодного оксида алюминия формировали на электрохимически полированной фольге алюминия толщиной 250 мкм марки А99 двухстадийным потенциостатическим анодированием в водном растворе 10% серной кислоты при напряжении 20 вольт. Толщина пленок пористого анодного оксида алюминия после второй стадии анодирования составила 20 и 50 мкм.

Структуры ПАОА формировались методом анизотропного травления ПАОА в окнах литографической маски. В качестве защитной маски использовался позитивный фоторезист S 1813.

Титаносодержащий коллоидный раствор (золь оксида титана) готовили путем растворения тетраэтоксититана $Ti(OC_2H_5)_4$ в 96 % этаноле. Концентрация оксида титана в растворе составила 33,4 мг/мл. Для приготовления зольей, содержащих европий, использовали кристаллогидрат азотнокислой соли европия $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Концентрация оксида лантанида в таком

растворе составила 28 мг/мл. Затем растворы пленкообразователя и спиртоводную смесь соли лантанида смешивали в количествах, необходимых для получения пленок ксерогеля с заданным соотношением содержания оксидов пленкообразователя и лантанида.

Для нанесения 8-ми слоев золя ($40\%TiO_2+60\%Eu_2O_3$) на поверхность подложек использовался метод центрифугирования с послойной сушкой при температуре 150-200 °С в течение 10 мин. Отжиг образца проводился при температуре 200 °С в течение 30 мин.

Результаты и обсуждение

Образцы, изготовленные в электролите щавелевой кислоты, имеют интенсивную полосу ФЛ в области 410-550 нм (рис. 1,а), что соответствует собственной люминесценции ПАОА [10, 11]. Наблюдаемая люминесценция характеризуется большой полушириной и может быть обусловлена как наличием кислородных вакансий, так и присутствием органических групп в ПАОА. ФЛ сформированных нами пленок ПАОА заметна невооруженным глазом. Более высокая интенсивность ФЛ достигнута для образца, отожженного при более высокой температуре; подобное изменение интенсивности ФЛ отмечено и в работе [11] для мембран пористого анодного оксида алюминия толщиной 50-100 мкм. Существенно, что ФЛ сформированных пленок ПАОА (рис. 1,а) является стабильной, поскольку спектры ФЛ тех же образцов, зарегистрированные через год, идентичны спектрам, полученным непосредственно после синтеза образцов.

Известно, что номинально чистые анион-дефектные монокристаллы $\alpha-Al_2O_3$, выращенные методом направленной кристаллизации, проявляют фото-, радио- и термолюминесценцию, связанную с кислородными вакансиями. [12-14]. В связи с этим представляет интерес исследовать возможность синтеза люминесцентных порошков и пленок для синего диапазона золь-гель методом. Однако при исследовании ФЛ-порошка оксида алюминия, приготовленного из золя изопророксида алюминия, обнаружено убывание интенсивности ФЛ по мере увеличения температуры отжига на воздухе. ФЛ исчезает полностью после отжига при температуре 800 °С (рис. 1,б).

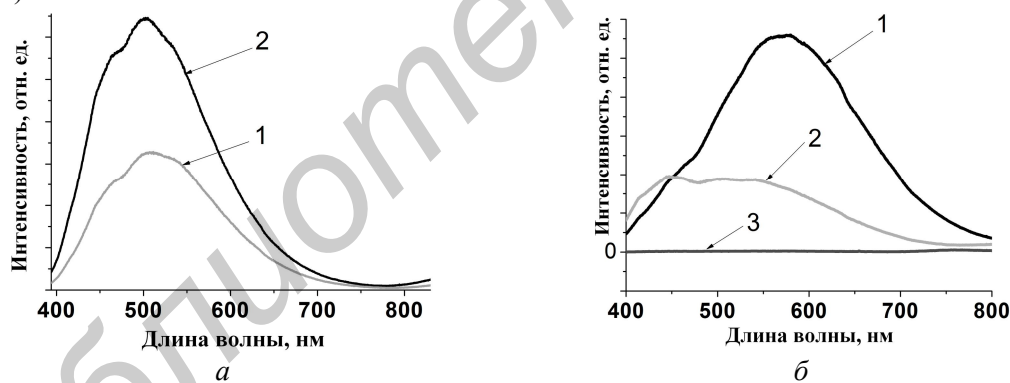


Рис. 1. Спектры ФЛ оксида алюминия: пленок ПАОА, выращенных в электролите щавелевой кислоты (а) и порошков ксерогеля (б): отжиг при 200 (а – 1), 500 (а – 2), 600 (б – 1), 700 (б – 2) и 800 °С (б – 3)

Таким образом, анодные пленки оксида алюминия, полученные в электролите щавелевой кислоты, могут представлять интерес для формирования микроструктур с широкой полосой люминесценции в видимой области. Сужение полосы люминесценции для микроцилиндров и микродисков, изготовленных из пленок ПАОА, может быть вызвано возбуждением в них мод шепчущей галереи.

Изменение спектра ФЛ микроструктур на основе пленок ПАОА может быть достигнуто при возбуждении не матрицы ПАОА, а встроенной в ней примеси. Как было показано ранее, в пористом анодном оксиде алюминия, наряду с собственной люминесценцией, наблюдается интенсивная люминесценция трехвалентных ионов лантаноидов, которые можно вводить как осаждением ионов солей, так и золь-гель методом в каналы пор диаметром от ~40 нм и более [7]. В частности, фото-, катодо- и рентгенолюминесценцию тербия мы наблюдали при комнатной температуре для структур ксерогель оксида алюминия/ПАОА [15], однако зависимость интенсивности ФЛ от концентрации тербия не исследовалась.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения ФЛ для образцов ПАОА на кремнии с пленкой ксерогеля $Tb_2O_3-Al_2O_3$ с различной концентрацией тербия (масс. %) приведены на рис. 2.

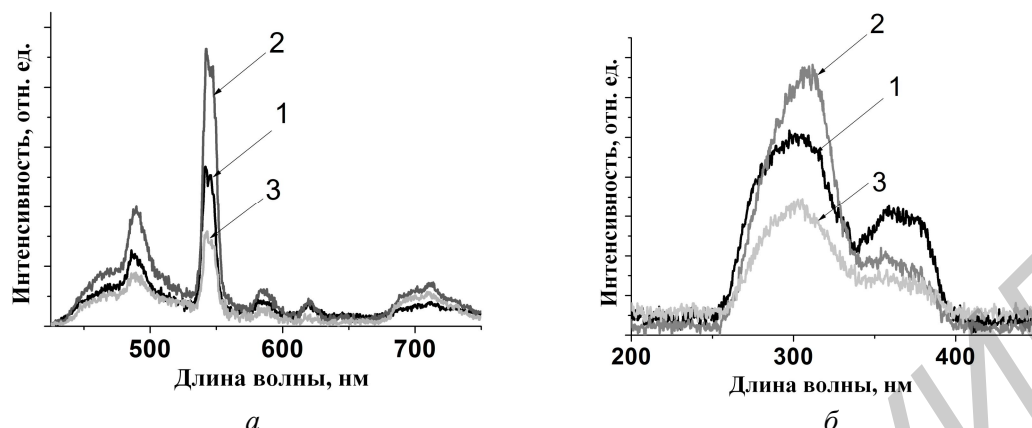


Рис. 2. Спектры ФЛ (а) и возбуждения люминесценции (б) содержащих тербий образцов ПАОА на кремнии с пленкой ксерогеля $Tb_2O_3-Al_2O_3$ с концентрацией тербия (масс. %):
1 – 40 % Tb_2O_3 – 60 % Al_2O_3 , 2 – 50 % Tb_2O_3 – 50 % Al_2O_3 , 3 – 60 % Tb_2O_3 – 40 % Al_2O_3

Наибольшая интенсивность ФЛ достигается для ксерогеля состава 50 % Tb_2O_3 – 50 % Al_2O_3 , уменьшение интенсивности при большей концентрации тербия вызвано, скорее всего, концентрационным тушением ФЛ.

Для создания структур с применением фотолитографии и золь-гель технологии использовался ПАОА с диаметром пор не более 20 нм. На поверхность ПАОА наносилась 8-слойная пленка ксерогеля оксида титана, которая закрывала поры ПАОА, образуя ровную поверхность, на которую затем наносился фоторезист. Анизотропное травление структуры ксерогель/ПАОА в окнах полученной литографической маски с заданным рисунком производилось травителем, состоящим из соляной кислоты и фторид-ионов, после чего фоторезист удалялся.

На рис. 3 представлены изображения сформированных структур ксерогеля оксида титана / ПАОА. Толщина полученных структур составила 20 и 50 мкм. Анализ люминесценции в сформированных микроструктурах является предметом наших дальнейших исследований.

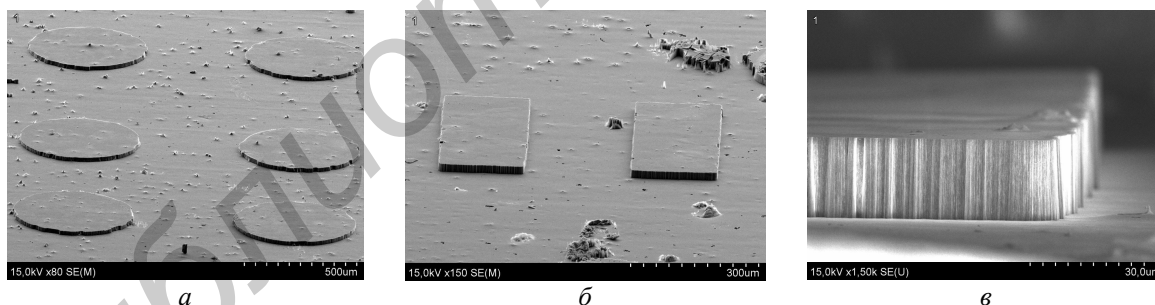


Рис.3. Структуры ПАОА, полученные методами анодного окисления, золь-гель, фотолитографии и анизотропного химического травления: а - микродиски диаметром 600 нм; б, в – прямоугольные структуры высотой 20 мкм.

Заключение

Таким образом, микроструктуры размером порядка 100 мкм могут быть сформированы на основе ПАОА с пленкой ксерогеля. Выбор режима анодирования и легирующих ионов в ксерогеле позволят изменять в видимом диапазоне область люминесценции микроструктур. Задачей дальнейших исследований является изготовление люминесцирующих микродисков, оптически соединенных планарным волноводом для возбуждения в них мод шепчущей галереи.

LUMINESCENCE OF ALUMINUM OXIDE FILMS AND PERSPECTIVES OF THEIR APPLICATION IN NANOPHOTONICS PLANAR MICROSTRUCTURES

L.S. KHOROSHKO, T.I. OREKHOVSKAYA, M.V. MELEDINA, I.A. NIKOLAENKO,
A.S. KOCHEV, A.M. ASHARIF, B.S. KOLOSITSYN, N.V. GAPONENKO, A.V. MUDRY

Abstract

Various methods of fabrication the luminescent film structures based on porous anodic alumina are analyzed. Manufacturing of luminescent structures by anodizing aluminum in oxalic acid allows observation of visible to the naked eye photoluminescence in the blue range, which remains under ambient conditions for a year or longer. Alumina xerogel prepared in a form of powder demonstrates luminescence in the blue range, which disappears totally after annealing at 800 °C. Photoluminescence of porous anodic alumina which contains terbium ions in the xerogel of alumina or deposited from solutions of salts formed in the anodic alumina pores has been investigated. The perspectives of formation of planar microstructures using a porous anodic alumina supporting electromagnetic whispering gallery modes are discussed.

Список литературы

1. *Cai M., Painter O., Vahala K.J.* // Optics letters. 2000. Vol. 25, №19. P. 1430-1432.
2. *Vahala K.J.* // Nature. 2003. Vol. 424. P. 839-846.
3. *Gaponenko S. V.* // Introduction to Nanophotonics. Cambridge University Press. 2010. P. 484.
4. *Polman A., Min B., Kalkman J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, №7. P. 1037-1039.
5. *Yang L., Armani D.K.* // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83, №5. P. 825.
6. *Knight J. C., Dubreuil N., Sandoghdar V. et al.* // Optics Letters. 1996. Vol. 21, №10. P. 698-700.
7. *Гापоненко Н.В.* Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Мн., 2003.
8. *Позняк А.А.* Модифицированный анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе. Мн., 2007.
9. *Сокол В.А.* Анодные оксиды алюминия. Мн., 2011.
10. *Wu J.H., Wu X.L., Tang N. et al.* // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 72. P. 735-737.
11. *Du Y., Cai W.L., Mo C.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74, №20. P. 2951-2953.
12. *Кортюв В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В. и др.* // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, №12. С. 2143-2147.
13. *Кортюв В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В.* // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, №9. С. 1538-1543.
14. *Кортюв В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В. и др.* // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, № 7. С. 1202-1208.
15. *Gaponenko N.V., Kortov V.S., Smirnova N.P. et al.* // Microelectronic Engineering. 2012. Vol. 90. P. 131-137.