

УДК 621.382:621.3.032.35

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ В СТРУКТУРАХ КСЕРОГЕЛЬ – ПОРИСТЫЙ АНОДНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Н.В. ГАПОНЕНКО¹, И.С. МОЛЧАН¹, А.А. ЛЮТИЧ², С.В. ГАПОНЕНКО², В.Е. БОРИСЕНКО^{1*}

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

² Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, 220072, Минск, пр. Скорины, 70

Поступила в редакцию 19 ноября 2003

Установлены закономерности формирования методом центрифугирования пленок ксерогелей в мезоскопических порах анодного оксида алюминия. Исследованы фотолюминесценция и пропускание пленок ксерогелей, легированных тербием и европием, сформированных на полированных подложках и в мезопорах анодного оксида алюминия. Проведен анализ факторов, приводящих к увеличению интенсивности люминесценции лантанидов в пористой матрице. Установлено, что увеличение интенсивности люминесценции реализуется благодаря многократному рассеянию возбуждающего излучения матрицей анодного оксида алюминия. Проанализирована оптических свойств структур на основе пористого анодного оксида алюминия. Предложены принципы формирования фотолюминесцентных изображений и электролюминесцентных структур на основе алюминия и золь-гель синтеза.

Ключевые слова: золь-гель, электрохимическое анодирование алюминия, люминесценция, пространственная анизотропия.

Введение

В настоящее время золь-гель технология является областью научных исследований, привлекающей своими возможностями быстро растущие ряды исследователей различных специальностей. Как известно, *золи* представляют собой дисперсию коллоидных частиц размером от 1 до 100 нм в жидкости. *Гелеобразование* обусловлено возникновением в объеме жидкой системы молекулярной сетки или каркаса взаимосвязанных полимерных цепочек микронного размера и субмикронных пор. Процесс гелеобразования обеспечивается изменениями как на молекулярном, так и на структурном уровне. При удалении жидкости из геля во время термообработки гель дает усадку и формируется монолит, называемый *ксерогелем*. Возможности золь-гель технологии активно используются как для получения объемных материалов, так и тонких оксидных пленок [1, 2]. Метод позволяет сравнительно легко варьировать химический состав, пористость и удельную поверхность пленок, изменяя этим их оптические и электрофизические свойства в широких пределах.

В технологии твердотельной электроники исследовались возможности применения пленок, полученных золь-гель методом, в качестве твердотельного источника диффузии [3, 4], тонкопленочных датчиков сорбционного типа, планарных волноводов и др. (см. таблицу). Ряд разработок золь-гель технологии успешно используется в промышленности для создания ис-

точника диффузии в полупроводники, защитных покрытий при легировании полупроводниковых соединений, синтеза трехмерных периодических структур и др.

Благодаря сравнительно невысокой вязкости коллоидных растворов золь-гель метод позволяет формировать пленки ксерогелей различного химического состава не только на гладкой поверхности полупроводниковых подложек, линз, стекол и др., но и в мезопористых матрицах [1, 5, 6]. Это открывает ряд перспектив применения метода для целенаправленного изменения химического состава, удельной поверхности и оптических свойств мезопористых образцов. Среди класса мезопористых материалов наиболее интересны те, которые могут быть синтезированы на подложке в интегральном исполнении с другими элементами оптоэлектроники. В течение последней декады в Лаборатории нанофотоники БГУИР выполнен ряд работ по синтезу пленок золь-гель методом в мезоскопических порах пористого кремния, пористого анодного оксида алюминия и синтетических опалов, а также проведены физико-химические исследования их свойств [7-10]. На наш взгляд, наибольшего интереса заслуживают работы с матрицей пористого анодного оксида алюминия, что связано с высокой прозрачностью матрицы в широком спектральном диапазоне [11, 12] и хорошей воспроизводимостью ее пористой структуры. Известно, что анодирование алюминия в определенных условиях позволяет получать пленки, представляющие собой самоорганизованные двумерные периодические структуры с ячейками гексагональной формы и регулируемым размером пор от 10 до 400 – 500 нм [13, 14].

**Особенности пленок, сформированных золь-гель методом,
и области их применения в твердотельной электронике**

Возможность получения пленок с однородно распределенными примесями с большими концентрациями	Источник диффузии в кремний и полупроводники A ^{III} B ^V
Создание пленок с низкими значениями диэлектрической постоянной ($k \leq 3$)	Межслойный диэлектрик для СБИС
Термическая стабильность при высоких температурах отжига	Предотвращение диссоциации и испарения полупроводниковых соединений A ^{III} B ^V
Получение пленок с высокой удельной поверхностью	Тонкопленочные датчики сорбционного типа
Возможность введения молекул красителей в микропоры ксерогелей	Планарные волноводы и лазерные материалы
Контроль за ростом коллоидных частиц	Синтез низкоразмерных периодических структур, коллоидных фотонных кристаллов
Синтез оксидов полупроводниковых материалов, легированных электрически активными примесями	Получение прозрачных токопроводящих пленок

В данном обзоре обобщены основные результаты синтеза и физико-химического анализа светоизлучающих структур видимого диапазона ксерогель – пористый анодный оксид алюминия, легированных тербием и европием, полученные в Лаборатории нанофотоники БГУИР.

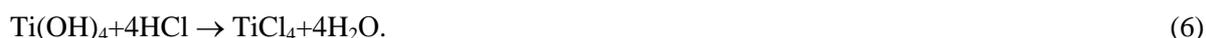
Методика подготовки образцов

Нами был синтезирован ряд коллоидных растворов зольей, содержащих лантаниды. Составы зольей задавались выбором соответствующих пленкообразователей, определяющих тип матрицы ксерогеля, и источников лантанидов, позволяющих получать в результате пленки ксерогелей TiO₂, Al₂O₃, In₂O₃, содержащих оксиды тербия и европия. Для их получения вначале готовился непосредственно пленкообразователь, после чего в него добавлялись растворы нитратов лантанидов в количестве, обеспечивающем определенное соотношение оксидов в ксерогеле.

Титаносодержащий коллоидный раствор готовили путем растворения тетраэтоксититана Ti(OC₂H₅)₄ в 96 %-ном этаноле, при котором происходят следующие химические реакции:



Выпавший в результате гидролиза осадок $\text{Ti}(\text{OH})_4$ переводился в коллоидную форму добавлением концентрированной соляной кислоты до достижения рН, равного 1:



Алюмо- и индийсодержащие золи готовили посредством пептизации их гелей, свежееосажденных и отмытых от ионов Cl^- , полученных при взаимодействии хлоридов Al или In с гидроксидом аммония согласно реакциям:



или



Следующим шагом было добавление нитратов лантанидов, для чего использовали кристаллогидраты $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В работе использовались растворы зольей, позволяющие получить от 30 до 60 мас. % полуторного оксида лантанида в пленке ксерогеля.

В работе использовали пленки пористого анодного оксида алюминия толщиной от 1 до 90 мкм со средним диаметром пор около 100 нм, полученные анодированием алюминиевой фольги (99,999 %) или пленки алюминия (99,995 %), сформированного методом магнетронного распыления на кремниевых подложках. В качестве электролита использовали 1,2 М раствор фосфорной кислоты. Анодирование проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока $j=5-6$ мА/см².

Для получения свободных пленок пористого анодного оксида алюминия использовался метод двухстадийного анодирования. Анодирование предварительно отполированной алюминиевой фольги проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 170 В в электролите следующего состава: $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 89:10:1$ об. % [1, 15]. Первое анодирование проводили в течение 11 ч, после чего анодную пленку удаляли в растворе, содержащем 6 мас. % фосфорной кислоты и 1,8 мас. % хромового ангидрида при температуре 80–90°C. Второе анодирование проводили в идентичных условиях. Отделение пленки анодного оксида от алюминиевой фольги проводили в насыщенном растворе HgCl_2 .

Нанесение зольей на поверхность подложек монокристаллического кремния и пористого анодного оксида алюминия осуществлялось методом центрифугирования при скорости вращения 2700–3000 об/мин, длительность операции центрифугирования составляла 30 с. Затем для удаления влаги и остатков растворителя проводилась сушка образцов на воздухе при температуре 180–200°C. Для приготовления образцов, содержащих несколько слоев ксерогеля, операции сушки и центрифугирования повторялись необходимое число раз. В работе использовались образцы, содержащие от 1 до 10 слоев ксерогеля.

Структурные свойства и фотолюминесценция

Микрофотографии пленок ксерогеля диоксида титана, полученные на подложках монокристаллического кремния, показывают, что пленки достаточно однородны по толщине, составляющей около 400 нм (рис. 1,а). При нанесении золя в поры анодного оксида алюминия

имеет место последовательное заполнение объема пористой матрицы с увеличением количества центрифугированных слоев. В результате проведения одной операции центрифугирования в поры анодного оксида алюминия пленка ксерогеля распределяется в виде отдельных фрагментов на стенках и дне пор, оставляя основной объем пор незаполненным. Пленка ксерогеля формируется также и на поверхности анодного оксида, однако поры остаются открытыми, что не препятствует дальнейшему проникновению золя при последующем повторении операций центрифугирования. Заполнение пористого слоя происходит после 10 нанесений золя (рис. 1, б–г), что подтверждалось также методами ВИМС-анализа, атомно-силовой микроскопии [13, 16], ПЭМ [17, 18] и резерфордского обратного рассеяния [5].

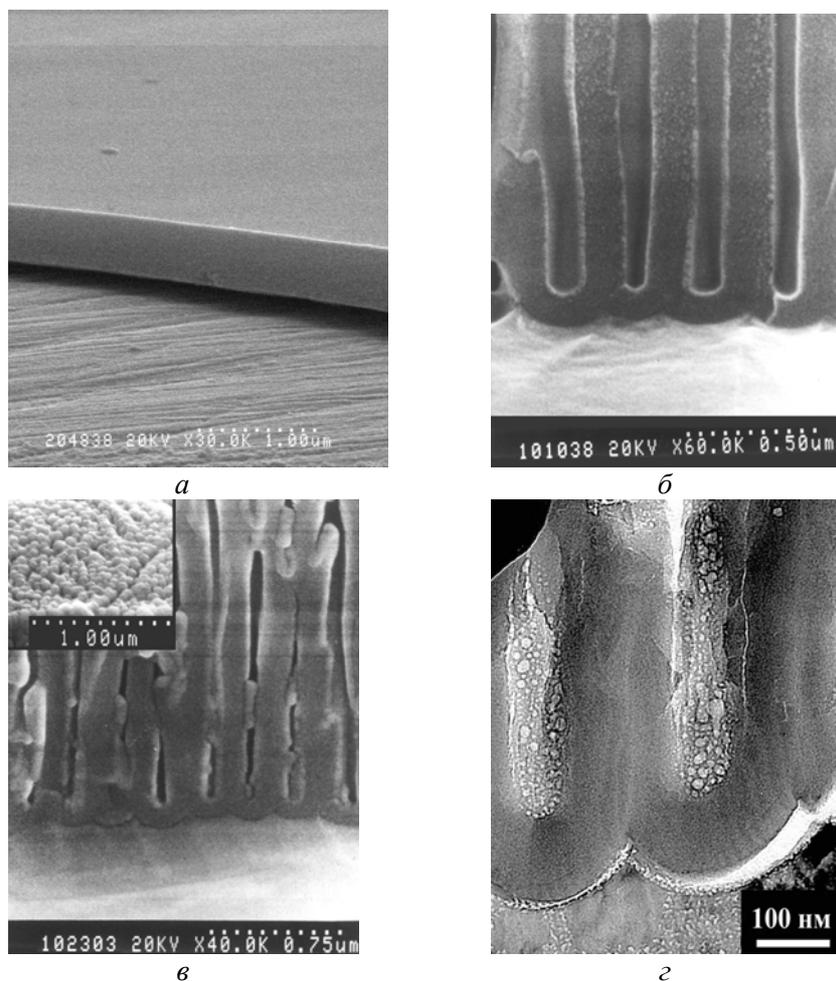
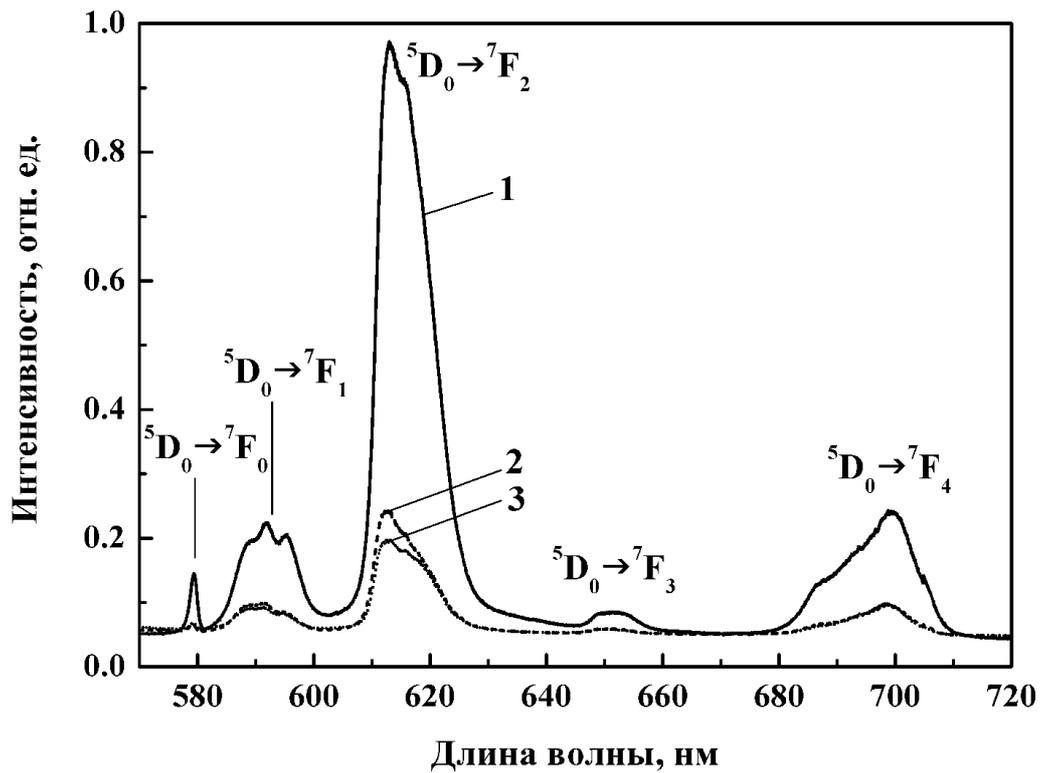


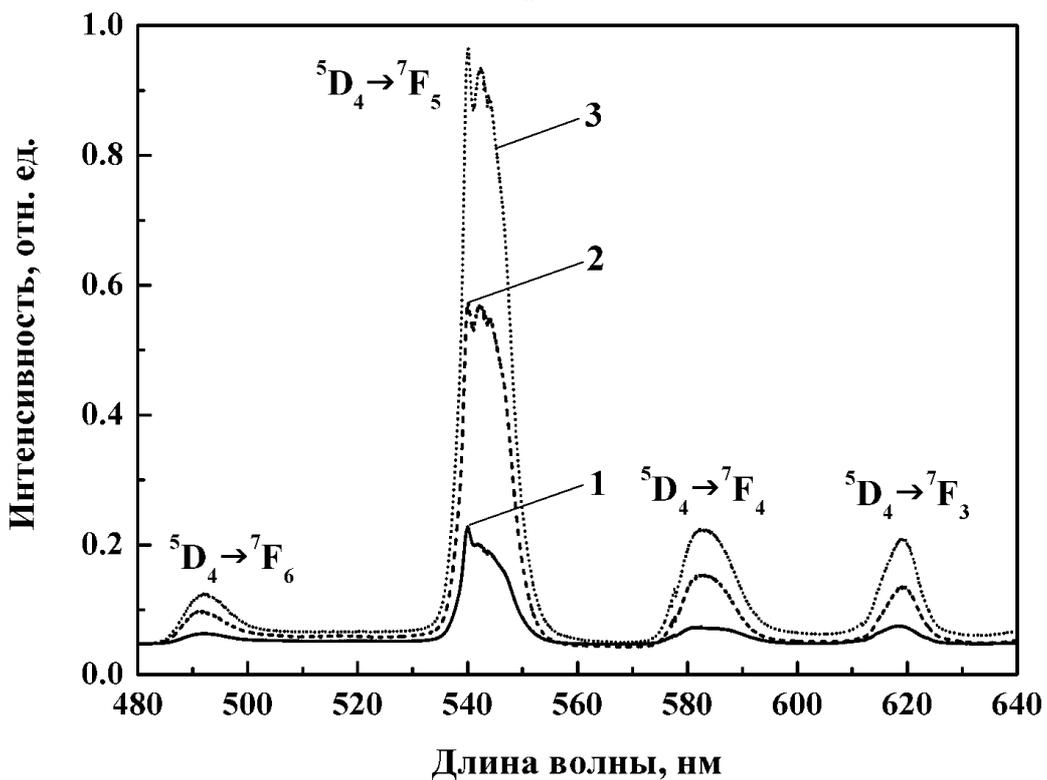
Рис. 1. Структура пленки оксида титана, сформированной на подложке монокристаллического кремния (а), а также поперечного сечения пористого анодного оксида алюминия: (б) — без пленки ксерогеля, (в) — после однократного нанесения пленки ксерогеля $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (на вставке приведен фрагмент поверхности), (г) — после десятикратного нанесения пленки ксерогеля $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Спектры фотолюминесценции образцов измерялись при различных длинах волн возбуждения в диапазоне от 275 до 332 нм. В качестве примера на рис. 2 представлены спектры люминесценции легированных европием и тербием пленок TiO_2 , In_2O_3 , Al_2O_3 , сформированных на пористом оксиде алюминия и зарегистрированных при $\lambda_{\text{возб}}=275$ нм. Они представляют собой типичный для трехвалентных ионов лантанидов набор полос с максимумами на 580, 591, 613, 655 и 703 нм с преобладающим максимумом на 613 нм для Eu -содержащих пленок (переходы ${}^7\text{F}_j$, где $j=0-4$ ионов Eu^{3+}), и на 490, 541, 587 и 623 нм с наиболее интенсивным сигналом в области 541 нм для Tb -содержащих пленок (переходы ${}^5\text{F}_j$, где $j=6-3$ ионов Tb^{3+}). Сравнение спектров пленок ксерогелей, сформированных на монокристаллическом кремнии и пористом анод-

ном оксиде алюминия, показывает, что интенсивность люминесценции тербия и европия в пористом оксиде значительно выше, чем на полированных подложках монокристаллического кремния. 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 .



a



б

Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ксерогелей, содержащих 60 мас.% Eu_2O_3 (a) и Tb_2O_3 (б), сформированных на пористом анодном оксиде алюминия толщиной 5 мкм: 1 — TiO_2 ; 2 — In_2O_3 ; 3 — Al_2O_3 ; $\lambda_{\text{возб}}=275$ нм

Для исследования влияния условий синтеза на интенсивность люминесценции были приготовлены образцы, для которых концентрация оксидов лантанидов в ксерогеле варьирова-

лась 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. Обнаружено, что увеличение концентрации оксидов лантанидов в ксерогеле однозначно вызывает увеличение интенсивности люминесценции [18, 19]. Увеличение толщины пористого оксида алюминия также вызывает рост интенсивности люминесценции [20]. 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 лантанидов на единицу поверхности не всегда вызывает увеличение интенсивности фотолюминесценции лантанидов в структуре ксерогель–пористый анодный оксид алюминия.

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 144 раза при наименьшей используемой в работе концентрации лантанида в ксерогеле 30 мас. % [18]. Синтезированные образцы проявляют линейную зависимость интенсивности люминесценции основных полос тербия и европия от мощности возбуждающего излучения при используемых мощностях лазера до 30 мВт/см² [18, 19].

Сравнение интенсивности фотолюминесценции легированных тербием образцов, полученных золь-гель методом с имплантированными тербием пленками, 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 К), так и при комнатной температуре [21].

Механизмы фотовозбуждения люминесценции

Проанализируем 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. Рассмотрим спектры возбуждения фотолюминесценции пленок ксерогелей, сформированных как в пористом оксиде алюминия, так и на монокристаллическом кремнии (рис. 3). 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 [11, 22]. Мы связываем присутствие этой полосы 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 на 353, 373 нм 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 реализуются три механизма возбуждения ионов лантанидов, причем наиболее эффективным является возбуждение через матрицу пористого оксида, что следует из высокой интенсивности полосы возбуждения в области 280 нм.

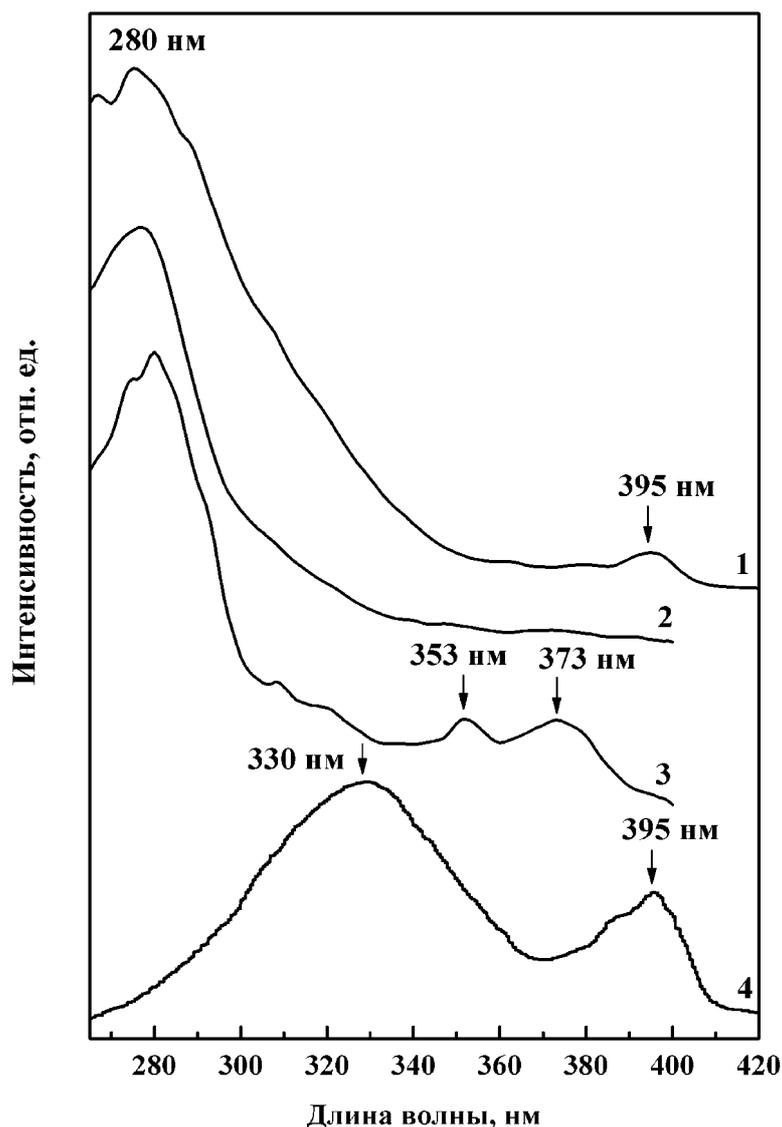


Рис. 3. Спектры возбуждения фотолюминесценции пленок ксерогелей, сформированных однократным центрифугированием на пористом анодном оксиде алюминия толщиной 30 мкм (1–3) и монокристаллическом кремнии (4): 1, 4 — 40 мас. % $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\lambda_{\text{изл}}=617$ нм), 2 — 40 мас. % $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 — 40 мас. % $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\lambda_{\text{изл}}=545$ нм)

На рис. 4, (а–в) 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, г). Действительно, в коротковолновой области наблюдается 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 лантанида. Полученные результаты указывают на то, что возбуждение лантанидов в области 280 нм связано с условиями распространения света в структуре ксерогель – пористый анодный оксид алюминия.

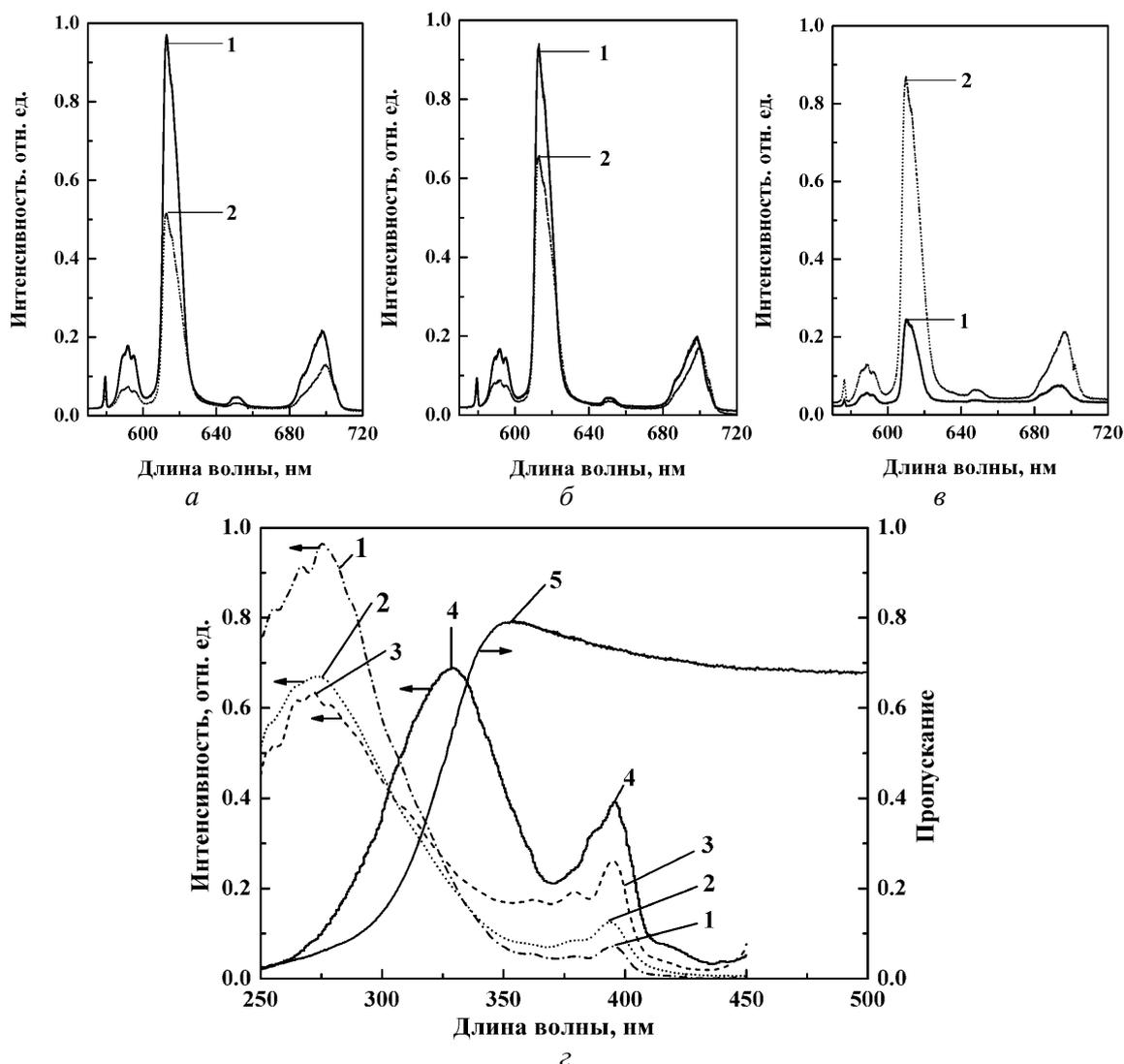


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции одно- (кривые 1) и пятислойных (кривые 2) пленок TiO_2 , содержащих 60 мас. % Eu_2O_3 , сформированных на пористом анодном оксиде алюминия толщиной 2 мкм, зарегистрированные при различных длинах волн возбуждения: *a* — 275 нм, *б* — 300 нм, *в* — 332 нм; *г* — спектры возбуждения фотолуминесценции (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 возбуждающих фотонов приводит 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 отно-

сительно 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 $l^*>1$ 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.

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

Анизотропия фотолюминесценции

Кроме того, распространение света в пористой матрице с анизотропной структурой обуславливает пространственное и частотное перераспределение плотности фотонных состояний (электромагнитных мод). Исследование угловых зависимостей пропускания свободных пленок пористого анодного оксида алюминия при нормально падающем возбуждающем свете показало, что форма этих зависимостей изменяется с длиной волны возбуждения (рис. 5,а), что, по-видимому, связано со сравнимыми величинами параметров структуры пористой матрицы (диаметр пор, расстояние между ячейками) и длин волн возбуждения. На индикатрисах рассеяния (рис. 5,б), зарегистрированных, наоборот, при различных углах падения возбуждающего света, обнаруживается три максимума: направление первого из них совпадает с направлением распространения возбуждающего сигнала, второй направлен в сторону его зеркального отражения, а направление третьего перпендикулярно поверхности образца.

Наличие первого максимума обусловлено прохождением света через образец в направлении его распространения. Вторым максимум возникает вследствие отражения падающего света параллельными поверхностями стенок пор. И, наконец, третий является следствием несовершенства структуры мембраны (неровная внутренняя поверхность пор, неоднородности коэффициента отражения) [23]. Свет диффузно рассеивается на этих дефектах в условиях, при которых существует анизотропия плотности фотонных состояний. При таких условиях вероятность рассеяния света в определенном направлении пропорциональна плотности фотонных состояний в данном направлении [24]. Эта величина принимает свое максимальное значение в направлении оси пор и минимальное — в перпендикулярных направлениях. Поэтому свет рассеивается в основном вдоль оси пор, обуславливая появление третьего максимума на индикатрисе рассеяния.

Проведенное экспериментальное определение индикатрисы люминесценции европия (рис. 5,в) свидетельствует, что люминесценция европия в пористом анодном оксиде алюминия действительно анизотропна и характеризуется двукратным превышением интенсивности люминесценции в направлении вдоль пор по сравнению с контрольным однородным тонкопленочным образцом.

Применение

Структуры пористый оксид алюминия/ксерогель, проявляют интенсивную фотолюминесценцию, видимую невооруженным глазом. В связи с этим нами был разработан маршрут изготовления люминесцирующих изображений, реализуемый при помощи процессов электрохимического анодирования алюминия, фотолитографии и золь-гель синтеза (рис. 6,а). Кремниевая подложка с предварительно напыленным слоем алюминия (шаг 1) покрывается фоторезистом 2. После этого следуют операции фотолитографии, в результате чего в резисте создаются окна, соответствующие форме требуемого рисунка, 3. Далее проводят анодирование алюминия в окнах 4 и осаждение в поры золь-гель пленки 5. После снятия фоторезиста 6 под воздействием возбуждающего света можно наблюдать фотолюминесценцию с участков, содержащих

ксерогель 7. Пример такого изображения, люминесцирующего в красной области, полученного введением в поры Eu-содержащей золь-гель пленки, представлен на рис. 6,б.

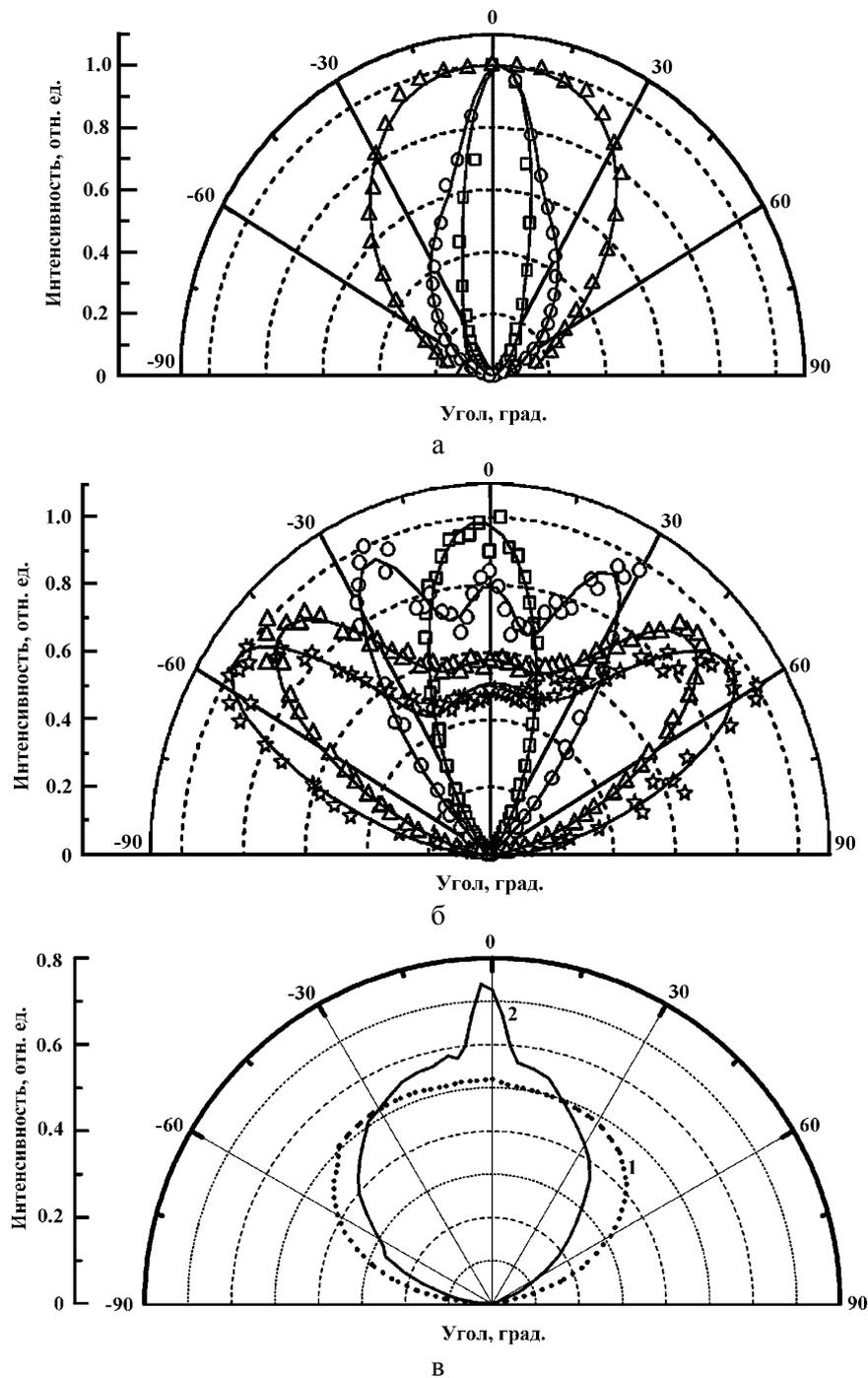
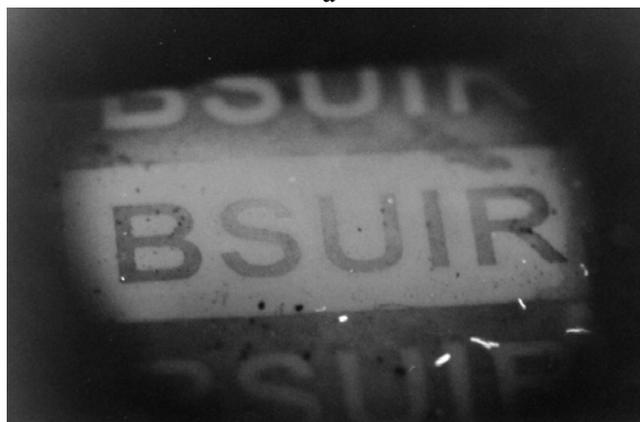
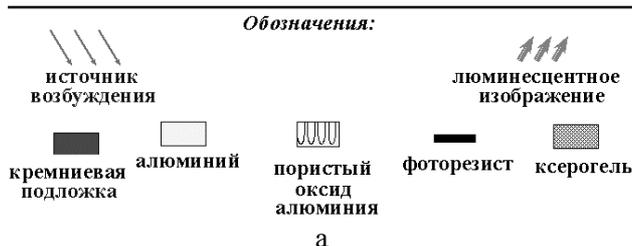
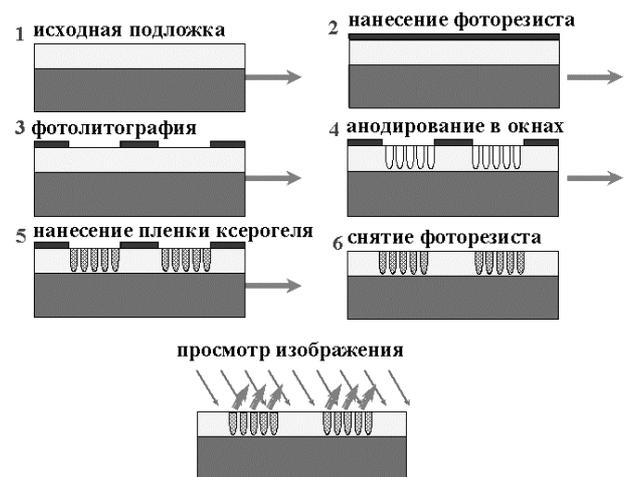


Рис. 5. *а* — индикатрисы пропускания пористого анодного оксида алюминия толщиной 90 мкм, полученные при возбуждении лазером на длинах волн 531 (O) и 632 нм (□), и стеклянной пластинки (△); *б* — индикатрисы рассеяния пористого оксида алюминия толщиной 90 мкм, полученные при различных углах падения α луча лазера (632 нм): □ — $\alpha=0^\circ$, O — $\alpha=30^\circ$, △ — $\alpha=50^\circ$, ☆ — $\alpha=70^\circ$; *в* — индикатрисы люминесценции европия в ксерогеле TiO₂, сформированного на монокристаллическом кремнии (1) и в анодном оксиде алюминия толщиной 30 мкм (2), $\lambda_{\text{возб}}=348$ нм



б

Рис. 6. Схематичное представление процесса изготовления люминесцентных изображений с использованием фотолитографии, алюмооксидной технологии и золь-гель синтеза (а) и фотография люминесцирующей на длине волны 611 нм структуры Eu-содержащий ксерогель–пористый анодный оксид алюминия (б)

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. 7,а). В качестве люминофоров использовались легированные европием и тербием электропроводящие ксерогели оксидов индия и олова. На рис. 7,б представлены вольтамперные характеристики таких структур. Структуры на основе оксида олова проявляют видимую электролюминесценцию при приложении 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).

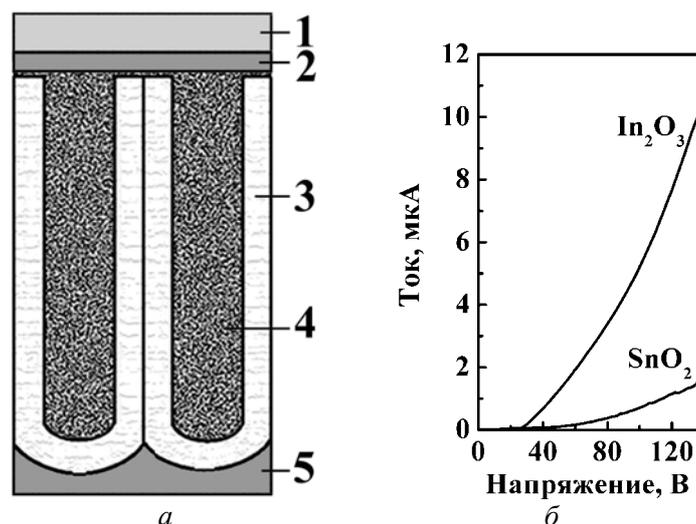


Рис. 7. *a* — схема электролюминесцентной ячейки на основе структуры пористый анодный оксид алюминия/ксерогель: 1 — стекло, 2 — прозрачный электрод, 3 — пористый оксид алюминия, 4 — ксерогель, 5 — непрозрачный электрод; *б* — вольтамперные характеристики европийсодержащих электролюминесцентных структур на основе пористого анодного оксида алюминия, площадь образцов $5 \times 5 \text{ см}^2$

Несмотря на достаточно высокие рабочие напряжения разработанных электролюминесцентных структур, использование неорганических ксерогелей, по нашему мнению, является более перспективным по сравнению с органическими люминофорами. Одним из путей снижения рабочих напряжений является синтез электропроводящих люминофоров, имеющих более низкие значения электрического сопротивления по сравнению с простыми оксидами индия или олова. В настоящее время нами проводятся работы по синтезу и исследованию электрических и оптических свойств двойных оксидов индия и олова (ИО).

Заключение

Таким образом, структуры микропористый ксерогель–мезопористый анодный оксид алюминия проявляют усиленную фотолюминесценцию внедренных в ксерогель лантанидов. Наблюдаемая высокая интенсивность люминесценции обусловлена многократным рассеянием света пористой матрицей, анизотропией рассеяния света и анизотропией люминесценции с максимумом вдоль каналов пор матрицы анодного оксида алюминия. Структуры микропористый ксерогель – мезопористый анодный оксид алюминия могут служить основой для изготовления люминесцентных надписей и электролюминесцентных пленок.

Благодарности

Данная работа выполнялась при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ), проект В-276.2. Авторы выражают благодарность Е.А. Степановой, Д.А. Циркунову, А.В. Мудрому, Я.А. Соловьеву и Р. Кудравцу за техническую помощь.

LUMINESCENCE OF TERBIUM AND EUROPIUM IN XEROGEL – POROUS ANODIC ALUMINA STRUCTURES

N.V. GAPONENKO, I.S. MOLCHAN, A.A. LUTICH, S.V. GAPONENKO, V.E. BORISENKO

Abstract

The peculiarities of formation of spin-on xerogel films in mesoscopic pores of anodic alumina have been determined. The photoluminescence and optical transmittance of europium- and terbium-doped xerogel films fabricated onto polished substrates and porous anodic alumina have been investigated. The analysis of factors driving the enhancement of lanthanide luminescence in porous matrix is carried out. It is speculated that enhancement of the luminescence is realized due to multiple scattering of exciting light by porous anodic alumina matrix. The spatial anisotropy of optical properties of porous anodic alumina-based structures has been analyzed. The principles of photoluminescent image fabrication and design of electroluminescent structures based on electrochemical anodization of aluminum and sol-gel synthesis are proposed.

Литература

1. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Мн.: Беларуская навука, 2003. 136 с.
2. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель, 2002. 208 с.
3. Борисенко В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве. Мн., 1992. 248 с.
4. Borisenko V.E., Hesketh P.J. Rapid Thermal Processing Semiconductors Plenum. New York, 1997. 358 p.
5. Gaponenko N.V // Synthetic Metals. 2001. Vol. 124, № 1. P. 125–130.
6. Гапоненко Н.В // Журн. прикл. спектр. 2002. Т. 69, № 1. С. 5–21.
7. Бачило Е.Э. Закономерности формирования, влагосорбционные и оптические свойства оксидных пленок, полученных из тетраэтоксисилана: Автореф. дис. / БГУИР. Минск, 1997. 18 с.
8. Сергеев О.В. Светоизлучающие микроструктуры на основе эрбий-,тербий- и европийсодержащих покрытий, формируемых золь-гель методом: Автореф. дис. / БГУИР. Минск, 2001. 22 с.
9. Шушуннова В.В. Фотонные кристаллы на Si/SiO₂ периодических структурах и интегральные оптические элементы на их основе: Автореф. дис. / БГУИР. Минск, 2003. 21 с.
10. Молчан И.С. Оптические свойства европий- и тербийсодержащих оксидных пленок, сформированных золь-гель методом в пористом анодном оксиде алюминия: Автореф. дис. / БГУИР. Минск, 2003. 24 с.
11. Гапоненко Н.В., Молчан И.С., Гапоненко С.В., и др. // Журн. прикл. спектр. 2003. Т. 70, № 1. С. 57–61.
12. Лыньков Л.М., Мухуров Н.И. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Мн.: Бестпринт, 2002. 216 с.
13. Сокол В.А // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 3. С. 243–246.
14. Thompson G. E., Furneaux R.C., Wood G.C., et al. // Nature. 1978. Vol. 272, № 5652. PP. 433–435.
15. Li A.P., Muller F., Gosele U. // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. Vol. 3, № 3. PP. 131–134.
16. Gaponenko N.V., Sergeev O.V., Stepanova E.A., et al. // J. Electrochem. Soc. 2001. V.148, № 2. PP. H13–H16.
17. Gaponenko N.V., Davidson J.A., Hamilton B., et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76, № 8. PP. 1006–1008.
18. Gaponenko N.V., Molchan I.S., Sergeev O.V., et al. // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149, № 2. PP. H49–H52.
19. Molchan I.S., Gaponenko N.V., Kudrawiec R., et al. // J. Alloys Comp. 2002. Vol. 341. PP. 251–254.
20. Kudrawiec R., Misiewicz J., Bryja L., et al. // J. Alloys Comp. 2002. Vol. 341. PP. 211–213.
21. Pivin J.C., Gaponenko N.V., Molchan I.S., et al. // J. Alloys Comp. 2002. Vol. 341. PP. 272–274.
22. Molchan I.S., Gaponenko N.V., Kudrawiec R., et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151, № 1. PP. H16–H20.
23. Ruckschloss M., Wirschem Th., Tamura H. // J. Lumin. 1995. Vol. 63. P. 279–287.
24. Gaponenko S. V // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 140303-1–140303-4.