

## **Фотолюминесценция, оптическое отражение и морфология анодной композиционной наноструктуры оксидов ниобия и алюминия на Si**

Формирование и исследование анодных композиционных наноструктур (АКН) на основе двухслойных систем вентильных металлов открывают широкие перспективы для разработки наноструктурированных материалов с новыми уникальными свойствами [1]. Особенностью таких АКН является то, что составляющие их наноструктурированные оксиды могут обладать не только диэлектрическими, но и полупроводниковыми свойствами, благодаря чему они находят применение в нанооптике и микроэлектронике. Примером таких оксидов могут служить ZnO [2], TiO<sub>2</sub> [3], WO<sub>3</sub> [4]. Среди полупроводниковых оксидов можно выделить оксид ниобия, который обладает электрохроматическими свойствами [5], чувствительностью к различным газам [6], а также находит применения в перовскитных солнечных элементах [7]. Основными преимуществами данного материала является его химическая и температурная инертность. Актуальным остается вопрос улучшения морфологических характеристик наноструктурированного оксида ниобия, например повышение устойчивости столбиков оксида ниобия при их высоком аспектном отношении. Одним из решением данного вопроса может быть создание АКН на основе массива наностолбиков оксида ниобия и матрицы анодного оксида алюминия (АОА) путем комбинирования приемов анодного оксидирования и химического травления. На основе аналогичного АКН уже созданы перспективные газочувствительные датчики [6, 8], а также существуют перспективы изготовления полупроводниковых приборов [9]. Исследование оптических и морфологических свойств АКН оксида ниобия и оксида алюминия представляет особую важность, так как позволяет составить полную картину возможностей приборного применения данного материала. Было установлено [10, 11], что оксид ниобия в различных наноструктурированных модификациях обладает фотолюминесцентными свойствами. В работе [10], посвящённой исследованию наноиглок оксида ниобия, были получены значения длин

волн, на которых наблюдался пик интенсивности излучения, равные 407 и 496 нм, с шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) 3.15 эВ. В работе [11] установлено, что пик излучения наноиголок оксида ниобия при температуре 9 К составил 490 нм, и при повышении температуры до комнатной преобладающим стал пик на длине волны 456 нм при ШЗЗ 3.3 эВ. На основании вышеперечисленного, исследование фотolumинесцентных свойств АКН массива наностолбиков оксида ниобия и оксида алюминия, его оптических и морфологических особенностей является актуальной задачей.

В данной работе был сформирован АКН методом электрохимического анодирования и химического травления двухслойной системы Al/Nb, а также проведено исследование фотolumинесценции, оптического отражения и морфологии АКН.

Для формирования АКН на кремниевые пластины методом магнетронного распыления наносили двухслойные системы Al/Nb. Затем в потенциостатическом режиме проводили электрохимическое анодирование верхнего слоя алюминия в 0.2 М водном растворе щавелевой кислоты при напряжении 53 В, после чего, в 0.5 М водном растворе борной кислоты реанодировали подслой ниобия до напряжения 400 В. Для создания АКН проводили удаление большей части АОА методом химического травления в течение 1200 с в 50 %-м растворе ортофосфорной кислоты при температуре 50 °С.

Морфология образцов с АКН была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи электронного микроскопа *Hitachi S-4800*. Исследование фотolumинесценции проводили на лазерном спектрометрическом комплексе *SOLAR MS 7504i*. Детектор представляет собой цифровую камеру *Proscan HS 101H* с кремниевой ПЗС матрицей. Источником света была ксеноновая лампа с максимальной мощностью 1 кВт. Монохроматические линии из спектра лампы выделялись при помощи двойного монохроматора *SOLAR DM 160*. Измерение проводилось при комнатной температуре 20 °С. Мощность ксеноновой лампы составляла 450 Вт. Ширина входной щели монохроматора *MS 7504i* составляла 100 мкм при выдержке 20 с и температуре детектора 0 °С. Оптические характеристики были измерены при помощи спектрофотометра *MC-121*. Сканирование поверхности экспериментального образца осуществлялось в диапазоне длин волн от 190 до

1100 нм с шагом 2 нм при падающем и отражённом угле  $10^\circ$  к нормали и длине волны возбуждения 340 нм.

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхности и скола сформированных АКН на Si пластинах. Из рисунка 1, *a* видно, что вся поверхность достаточно равномерно заполнена столбиками оксида ниобия, однако на поверхности присутствуют дефектные области, что предположительно, может быть связано с дефектами исходных металлических пленок, образованных при магнетронном распылении.

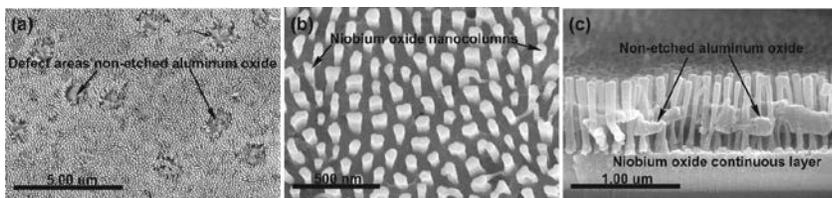


Рис. 1. Сканирующие электронные изображения поверхности и скола экспериментального образца с АКН основе оксидов ниобия и алюминия на Si.  
*a, b* – поверхность; *c* – поперечный скол

Данные дефекты, предположительно, могут оказывать значительно влияние на оптические и фотолюминесцентные характеристики АКН. При большем увеличении поверхности, рисунок 1, *b*, заметно, что столбики окружает тонкий слой матрицы АОА, которая поддерживает их в вертикальном положении. На рисунок 1, *c* где представлено СЭМ изображение поперечного скола экспериментального образца четко отображена композиция АКН, снизу вверх: кремниевая пластина – металлический ниобий – сплошной слой оксида ниобия – столбики оксида ниобия в поддерживающей тонкой матрице АОА. Высота столбиков составила 700 нм, а диаметр около 70 нм, расстояние между центрами столбиков 125 нм, высота, на которую столбики выступают из АОА, составила 303 нм, толщина оставшегося слоя АОА получилась 205 нм. Анализ СЭМ изображений позволяет сделать вывод о высокой упорядоченности и воспроизводимости наностолбиков оксида ниобия. Кроме того, на рисунке 1, *c* хорошо заметно, что АОА четко выполняет свою функцию поддержания столбиков в вертикальном положении, и в случае его отсутствия наностолбики сложились бы в пучки, опираясь друг на

друга. Также следуют отменить, что подбор режимов травления позволил минимизировать количество АОА, что должно положительно сказаться на полупроводниковых и фотолюминесцентных характеристиках АКН.

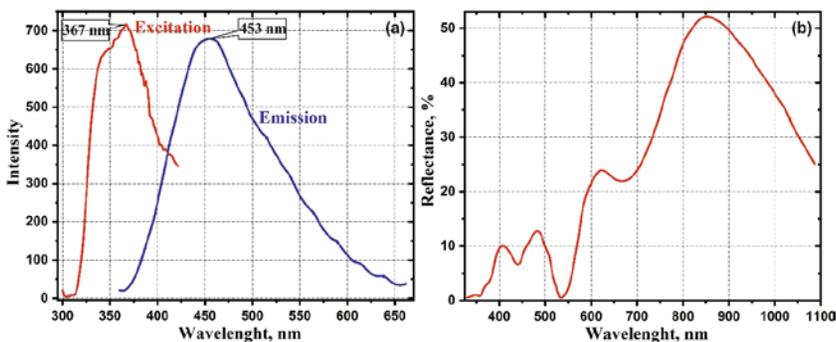
Спектры возбуждения (*Excitation*) и излучения (*Emission*) фотолюминесценции изображены на рисунке 2, *a*. Возбуждение фотолюминесценции АКН начинается примерно при длине волны 320 нм с дальнейшим резким ростом интенсивности до 710 от. ед. и последующем снижении до 350 от. ед. Четкий пик возбуждения отмечается на длине волны 367 нм. В работе представлен способ оценки и расчета ШЗЗ АКН на основе спектра возбуждения фотолюминесценции по соотношению

$$E_{ph}=1240 \cdot \lambda^{-1}, \quad (1)$$

где  $E_{ph}$  – энергия фотона, эВ,  
 $\lambda$  – длина световой волны, нм.

По результатам расчетов ШЗЗ АКН из оксидов ниобия и алюминия на кремниевой пластине составила 3.38 эВ, что полностью согласуется с результатами проведенных ранее другими авторами исследований для синтезированных наноиголок оксида ниобия [10].

На рисунке 2, *a* представлен спектр излучения фотолюминесценции АКН из оксида ниобия и алюминия на кремниевой пластине. Из рисунка 2, *a* видно, что фотолюминесценция начинается при длине волны около 370 нм и высветивается до 685 отн. ед., после чего снижается до своего минимума на длине волны около 660 нм. Максимум излучения приходится на длину волны 453 нм, где энергия фотона в соответствии с соотношением (1) составляет 2.8 эВ. Исходя из рассчитанных данных, можно предположить следующий механизм фотолюминесценции: фотовозбуждение перебрасывает электроны из валентной зоны оксида ниобия через запрещенную в зону проводимости, а процесс излучения фотонов происходит при их переходе электронов с метастабильного уровня в запрещенной зоне в валентную зону, на котором они оказываются в результате безызлучательного перехода из зоны проводимости. Представленный на рисунке 2, *a* спектр излучения достаточно растянут с 325 до 670 нм, что, предположительно, можно обосновать неоднородным составом АКН из оксида ниобия, содержащего субоксида [12], а также оксида алюминия.



*a* – фотолуминесценция; *b* – оптическое отражение

Рис. 2. Спектры возбуждения (*Excitation*), излучения (*Emission*) фотолуминесценции и оптического отражения АКН на основе оксидов ниобия и алюминия на Si

На рисунке 2, *b* изображен спектр оптического отражения АКН. Оптическое поглощение присутствует в ультрафиолетовом диапазоне, так как энергия фотонов на этом промежутке соответствует ШЗЗ материала и почти всё оптическое излучение в этом диапазоне поглощается экспериментальным образцом. Следует отметить, что по причине использования в качестве подложки для АКН кремниевой пластины, исследовать спектральную зависимость пропускания АКН не представлялось возможным. Вероятно, что часть прошедшего оптического излучения через АКН была отражена кремниевой пластиной, но оценить этот вклад на данном этапе исследований не представляется возможным. На длине волны 370 нм начинает плавно возрастать оптическое отражение и с небольшой осцилляцией на длине волны 440 нм достигает своего пика на длине волны 480 нм, после чего резко уменьшается практически до нулевой отметки на 538 нм. Полное отсутствие отражения в данной точке может быть объяснено тем, что весь падающий свет рассеивается на развитой поверхности АКН и кремниевой пластине. После прохождения этого минимума отражение начинает резко возрастать с небольшой осцилляцией на длине волны 670 нм, предположительно, из-за неоднородности поверхности сильно растягивается в спектре и достигает своего пика на длине волны 850 нм, – более половины оптического излучения на данной длине волны отражается.

В заключении можно отметить, что сформированный АКН показал эффективное оптическое отражение в диапазоне длин волн от 540 нм до 1000 нм, а максимальная отражающая эффективность наблюдается на длине волны 850 нм и составляет 52 %. Ширина запрещенной зоны АКН составила 3.38 эВ, пик фотолуминесценции наблюдается на длине волны 453 нм. Дальнейшая оптимизация процесса формирования АКН сделает их многообещающим материалом для использования в нанооптике и микроэлектронике.

### Список литературы

1. Evolution of Surface Morphology, Crystallite Size, and Texture of  $\text{WO}_3$  Layers Sputtered onto Si-Supported Nanoporous Alumina Templates / V. Khatko [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – V. 155, № 7. – P. 116–123.
2. Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition / B.P. Zhang [et al.] // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83, № 8. – P. 1635–1637.
3. Bamboo-Type  $\text{TiO}_2$  Nanotubes: Improved Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells / D. Kim [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – V. 130, № 49. – P. 18454–18455.
4. Fabrication of  $\text{WO}_3$  nanodot-based microsensors highly sensitive to hydrogen / R. Calavia [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – V. 149, № 2. – P. 352–361.
5. Ozer, N. Preparation and properties of spin-coated  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  films by the sol-gel process for electrochromic applications / N. Ozer, D. Chen, C. M. Lampert // Thin Solid Films. – 1996. – V. 277, № 1–2. – P. 162–168.
6. On-chip sensor solution for hydrogen gas detection with the anodic niobium-oxide nanorod arrays / Z. Pytlíček [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – V. 284, № 1. – P. 723–735.
7. Room-Temperature Processed  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as the Electron Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells / X. Ling [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2017. – V. 9, № 27. – P. 23181–23188.
8. Formation and gas-sensing properties of a porous-alumina-assisted 3-D niobium-oxide nanofilm / A. Mozalev [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 229. – P. 587–598.

9. Pligovka, A. Anodic Niobia Column-like 3-D Nanostructures for Semiconductor Devices / A. Pligovka, A. Lazavenka, G. Gorokh // IEEE Transactions on Nanotechnology. – 2019. – V. 18, № 125. – P. 790–797.
10. Preparation and spectroscopic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods / Y. Zhou [et al.] // Journal of Luminescence. – 2008. – V. 128, № 8. – P. 1369–1372.
11. Hydrothermal growth and optical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod arrays / J. He [et al.] // Journal of Materials Chemistry C – 2014. – V. 2, № 38. – P. 8185 – 8190.
12. Морфология и состав дефектированных массивов ниобиевых оксидных неоднородностей, сформированных анодированием двухслойной систем Al/Nb / А. Плиговка [и др.] // Журнал Технической Физики – 2020. – №. 11. – в печати.