

¹Л.С. Хорошко, ¹Т.И. Ореховская,
¹М.В. Меледина, ¹Н.В. Гапоненко,
²Т.Ф. Райченок, ¹Х.К. Вильегас Брито,
¹Е.Б. Чубенко, ¹А.В. Кривошеев, ¹К.С. Сукалин

ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

¹Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси
г. Минск, Республика Беларусь

Приведены результаты анализа люминесценции и технология формирования легированных лантаноидами иттрий-алюминиевых композитов золь-гель методом на различных подложках, включая кварцевое стекло, пористые анодные пленки и текстурированную алюминиевую фольгу. Предложена технология формирования люминесцентных композитов из суспензии золя и порошка люминофора. Обсуждаются перспективы применения таких структур в оптоэлектронике, конверсии и детектировании излучений.

The results of the luminescence and fabrication of the lanthanides doped yttrium-aluminum composites on the various substrates including quartz glass, porous anodic films and structured aluminum foil are presented. The technology of synthesis of luminescent composites from the suspension of sol and luminophore powder are proposed. The perspective of application of these structures in optoelectronics, radiation conversion and detection are discussed.

Введение

Одними из перспективных материалов, исследуемых в качестве радиолюминофоров, являются иттрий-алюминиевые композиты (ИАК), получаемые различными методами в виде пленок, порошков, керамики, волокон. Использование редкоземельных элементов в качестве легирующих примесей представляет интерес для светоизлучающих структур, конвертеров ионизирующего и ультрафиолетового излучения, планарных волноводов, оптических усилителей, солнечных элементов благодаря люминесценции, обусловленной переходами внутри 4f-оболочки [1–3]. Европий, как легирующая примесь, демонстрирует интенсивную люминесценцию в красной области спектра, зависящую от многих факторов, в том числе от

материала пленки, метода получения, условия возбуждения. Тербий используется для создания люминесцентных источников в зеленой области спектра благодаря сильной эмиссии в диапазоне 540...555 нм.

Разработка методов формирования композитов, легированных ионами редкоземельных элементов, на микро-, мезо- и макропористых слоях подложек из различных материалов актуальна для увеличения интенсивности люминесценции с единицы поверхности, а также для улучшения адгезии композитов к подложке. Используя в качестве подложек текстурированные с применением фотолитографии слои пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) и алюминиевой фольги можно получать люминесцентные изображения различной конфигурации [4, 5]. В данной работе исследована возможность получения люминесцирующих пленок, легированных тербием и европием, золь-гель методом на различных подложках, включая прозрачные материалы (кварц) и текстурированный алюминий.

Материалы и методы

ПАОА на кремнии формировали анодированием алюминия, нанесенного вакуумным напылением на кремниевые пластины, в фосфорнокислых электролитах, анодирование проводили в две стадии для получения высокоупорядоченной матрицы. ПАОА на кварце получали анодированием слоев алюминия (99,99%), напыленного на кварцевые подложки с подслоем тантала, в щавелевокислом электролите. Для формирования заданного рисунка на алюминиевой фольге образцы фольги обезжиривали в растворе хромовокислого калия в серной кислоте и проводили первичное анодирование для обеспечения достаточной адгезии фоторезиста. После проведения фотолитографии рисунок формировали травлением алюминия в окнах литографической маски в растворе на основе соляной кислоты и хлорной меди при постоянном охлаждении. Глубина получаемых элементов в виде микроколодцев составляла около 20 мкм.

Для формирования алюмоиттриевых композитов использовали золи на основе нитратов алюминия и иттрия, растворенных в смеси лимонной кислоты и этилового спирта, легирующие добавки вводились в виде азотнокислых солей европия и тербия. Для получения порошка ИАК золь высушивали на воздухе с последующей термообработкой при температуре 1000 °С в течение 5 часов и измельчением в ступке.

Золи наносили на подложки центрифугированием (скорость вращения 2700 об/мин, длительность операции 30 с) с сушкой каждого слоя при температуре 200 °С в течение 10 мин. Окончательная термообработка проводилась в течение 60 мин на воздухе, температура составляла 1000 °С для люминофоров, полученных на кварце, сапфире, ПАОА на кремнии и ПАОА на кварце, и 200–450 °С для подложек алюминиевой фольги.

Для заполнения микроколодцев на алюминиевой фольге легированными тербием ИАК использовали суспензию порошка композита в

золе диоксида титана. Золь для получения пленки диоксида титана готовили на основе изопророксида титана с добавлением уксусной кислоты и ацетил-аcetона. Измельчённый порошок перемешивали с золом TiO_2 на шейкере, после чего суспензию методом центрифугирования наносили на подложки из алюминиевой фольги с текстурированной поверхностью.

Спектры люминесценции полученных структур регистрировали с использованием спектрофлуориметра SM2203 при возбуждении излучением, выделенным из спектра ксеноновой лампы. Морфологический анализ пленок проводили методом растровой электронной микроскопии на установке HITACHI S-4800 и оптической микроскопии на оптическом микроскопе МИКРО 200Т. Спектры рентгеновской дифракции были получены на установке D8-ADVANCE Bruker AXS.

Результаты и обсуждение

Все полученные структуры с ИАК, легированным европием, проявляют фотолюминесценцию (ФЛ) при возбуждении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 394 нм, выделенным из спектра ксеноновой лампы. В спектрах ФЛ наблюдаются полосы в области 588–713 нм, зарегистрированные максимумы люминесценции соответствуют оптическим переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (588 и 594 нм); $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (608 и 629 нм); $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (648 и 654 нм); $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (694, 699, 708 и 713 нм) трехвалентных ионов европия.

В спектрах люминесценции ИАК на структурированной алюминиевой фольге максимально интенсивная полоса люминесценции соответствует оптическому переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (рис. 1), что характерно для люминесценции европия в аморфной матрице [1].

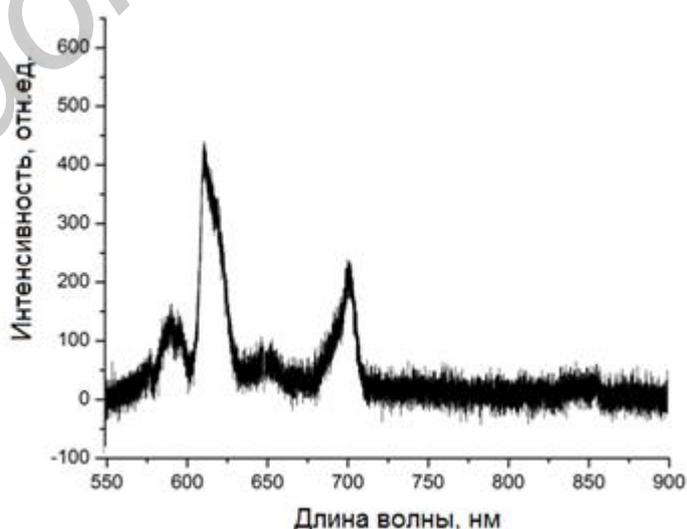


Рис. 1. Спектр ФЛ ксерогеля ИАК:Eu после термообработки при температуре 450 °С, сформированном на структурированной алюминиевой фольге

Пятислойная пленка ксерогеля на ПАОА на подложке кварца демонстрирует видимую ФЛ, однако интенсивность ФЛ на полученном спектре ниже, чем для остальных образцов, в связи с сильным рассеянием и неполной регистрацией выходного излучения (рис. 2 б).

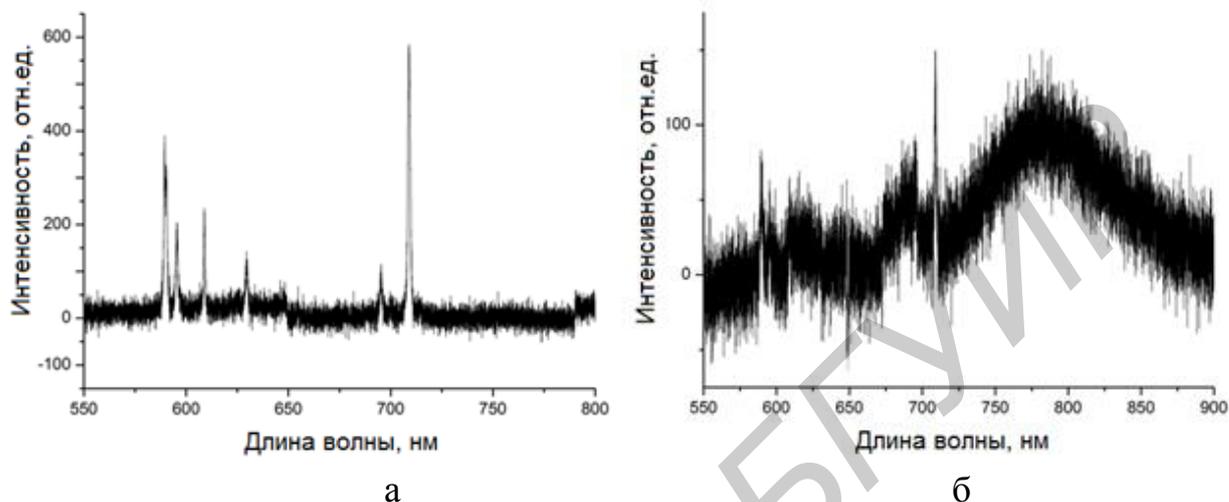


Рис. 2. Спектры ФЛ ксерогеля ИАК:Eu, сформированного на кварцевом стекле (а) и ПАОА на кварце (б)

Для пленок ИАК, легированных европием, сформированных на сапфировой подложке и на ПАОА на монокремнии, зарегистрирована наибольшая интенсивность люминесценции (рис. 3).

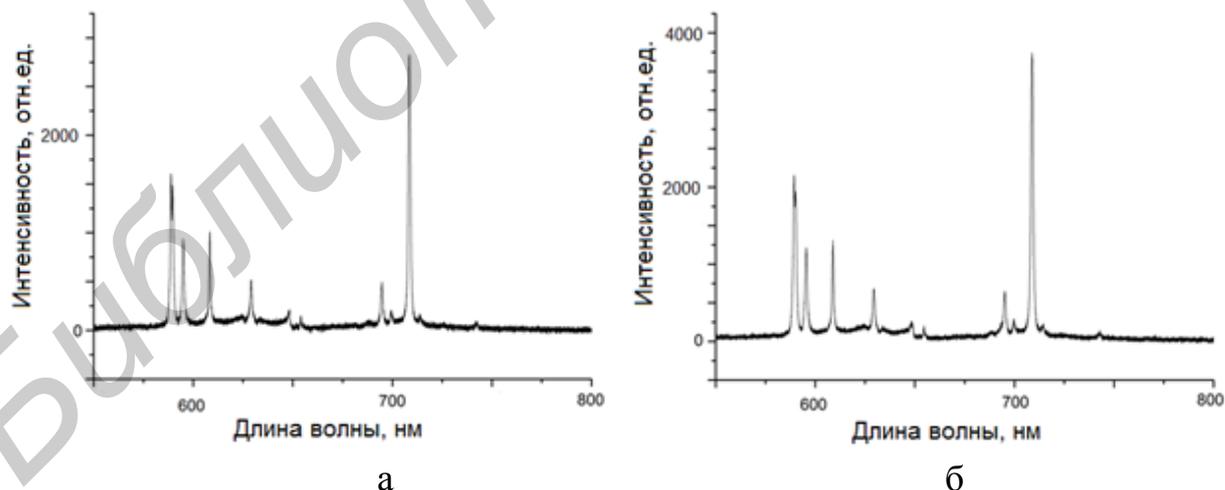


Рис. 3. Спектры ФЛ ксерогеля ИАК:Eu после термообработки при температуре 1000 °С, сформированном на ПАОА на кремнии (а) и на сапфировой подложке (б)

Таким образом, формируемый из золя ИАК на различных подложках демонстрирует видимую невооруженным глазом люминесценцию европия в

красной области спектра при возбуждении ультрафиолетовым излучением. Однако, рассеяние и неполная регистрация выходного излучения с образца ксерогеля на ПАОА на кварце снижает регистрируемую интенсивность излучения.

Рентгенофазовый анализ пленок, полученных из суспензии TiO_2 /ИАК (рис. 4), зафиксировал отчётливые линии рентгеновской дифракции, по положению и интенсивности совпадающие с известными стандартами для структуры $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF Card No.330040).

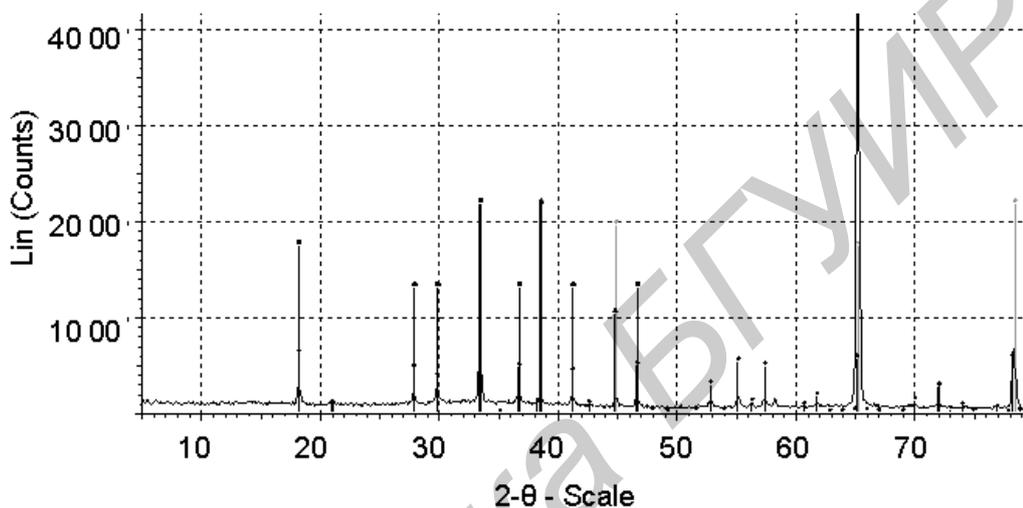


Рис. 4. Дифрактограмма пятислойной пленки TiO_2 с ИАК на микроструктурированной алюминиевой фольге

Конфигурация полученных элементов после травления через маску фоторезиста приведена на рис. 5. Фотографии поверхности, сделанные при помощи электронного микроскопа, после формирования одного и пяти слоев композита TiO_2 /ИАК:Ть приведены на рис. 6.

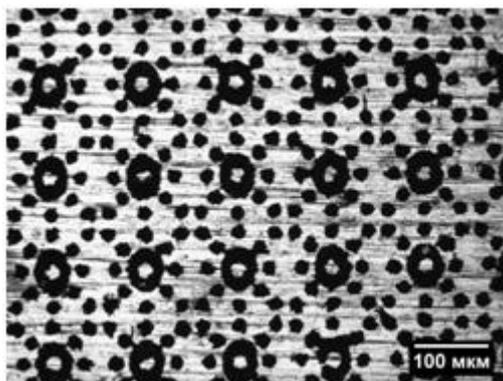


Рис. 5. Фотография поверхности микроструктурированной алюминиевой фольги

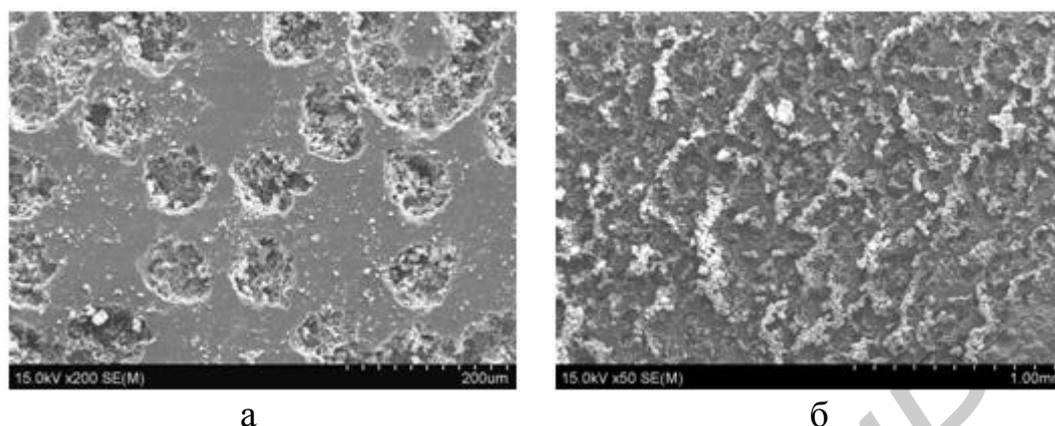


Рис. 6. Поверхность микроструктурированной алюминиевой фольги после формирования одного (а) и пяти (б) слоев композита из суспензии $\text{TiO}_2/\text{ИАК:Тб}$ и термообработки

При нанесении одного слоя суспензии поверхность подложки сохраняет исходную конфигурацию, основная часть ксерогеля с включениями порошка формируется в микроколодцах. Пятислойное покрытие скрывает исходный рисунок микроструктурированной подложки, покрытие становится неоднородным, наблюдаются агрегация композита с образованием зерен размером порядка 10 мкм.

Спектры ФЛ пленок, полученных на микроструктурированной алюминиевой фольге из суспензии диоксида титана и порошка ИАК:Тб, приведены на рис. 7, длина волны возбуждения 280 нм.

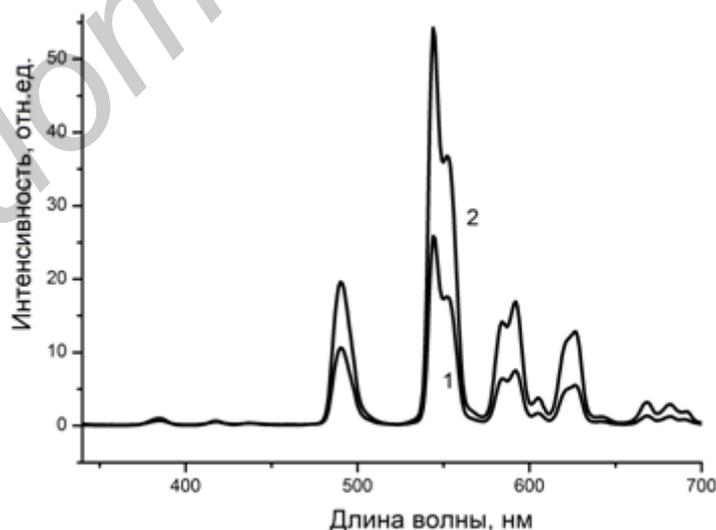


Рис. 7. Спектры люминесценции пленок $\text{TiO}_2/\text{ИАК:Тб}$, сформированных на структурированной алюминиевой фольге: двухслойная (1) и пятислойная (2) пленка ксерогеля

Полученные структуры демонстрируют фотолюминесценцию, характерную для трехвалентных ионов тербия, наблюдаемые полосы

люминесценции относятся к переходам с уровня 5D_4 : 490 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 543 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 592 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$), 628 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$), а также с уровня 5D_3 : 385 нм (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$), 430 нм (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$).

Таким образом, для формирования люминесцентного рисунка с сохранением исходной конфигурации поверхности подложки достаточно нанесения трех слоев суспензии $TiO_2/ИАК:Тб$.

Заключение

Разработана лабораторная технология формирования легированных лантаноидами пленок алюмоиттриевого композита золь-гель методом, демонстрирующих интенсивную фотолюминесценцию европия и тербия. Предложен метод формирования композитов, содержащих люминофор, на текстурированных подложках алюминия из суспензии, состоящей из золя оксида титана, и порошка иттрий-алюминиевого композита, легированного тербием. Предложенный метод может быть применен для формирования люминофоров широкого оптического диапазона за счет выбора ионов лантаноидов. Задачей дальнейших исследований является улучшение метода получения легированных лантаноидами однородных покрытий и формирование с их применением люминесцентных изображений с заданным рисунком и пленочных конвертеров излучения.

Список использованных источников

1. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах / Н.В. Гапоненко. – Минск : Бел.наука, 2003. – 136 с.
2. Руденко М.В. Люминесценция ионов тербия и неодима в ксерогелях алюмоиттриевого граната в пористом анодном оксиде алюминия / М.В. Руденко, Н.В. Гапоненко, А.В. Мудрый, Т.И. Ореховская // ЖПС. – 2016. – Т. 83, N 1. – С. 143–147.
3. Хорошко Л.С. Рентгено-, катодо- и фотолюминесценция алюмоиттриевых композитов в пленках пористого анодного оксида алюминия / Л.С. Хорошко, В.С. Кортов, Н.В. Гапоненко, Т.Ф. Райченок, С.А. Тихомиров, В.А. Пустоваров // ЖПС. – 2016. – Т. 83, N 3. – С. 363–366.
4. Гапоненко Н.В. Способ формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой поверхности / Н.В. Гапоненко, Т.И. Ореховская, М.В. Меледина, С.Я. Прислопский, С.В. Гапоненко, Д.А. Циркунов, В.Е. Борисенко, А.С. Турцевич // Патент РБ №15052 : заявитель Институт физики НАН Беларуси и БГУИР. – № а20091888; заявл. 29.12.2009; опубл. 13.07.2011.
5. Хорошко Л.С. Маскирующие золь-гель покрытия для фотолитографии микронного разрешения / Л.С. Хорошко, Т.И. Ореховская, М.В. Меледина, Н.В. Гапоненко // X Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов»:

*материалы конф. в 3-х Т., Минск, 16—18 сентября 2015 г. / ФТИ НАН
Беларуси. – Мн, 2015. – Т.1. – С. 208-212.*

Библиотека БГУИР