

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ТЕРБИЯ И НЕОДИМА В КСЕРОГЕЛЯХ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

М. В. Руденко^{1*}, Н. В. Гапоненко^{1*}, А. В. Мудрый², Т. И. Ореховская¹

УДК 535.37:546.65

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, Минск, П. Бровки, 6, Беларусь; e-mail: rudmash@gmail.com; nik@nano.bsuir.edu.by

² Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 17 августа 2015)

На пленках пористого анодного оксида алюминия золь-гель методом сформированы люминесцентные структуры алюмоиттриевого граната с редкоземельными элементами — тербием и неодимом (АИГ:Тb³⁺ и АИГ:Nd³⁺). Исследованы морфология, фазовый состав и люминесценция созданных структур. В спектрах фотолюминесценции структур АИГ:Тb³⁺ и АИГ:Nd³⁺ обнаружены полосы, обусловленные электронными переходами соответствующих редкоземельных элементов. Тонкая структура полос люминесценции, наблюдаемая для всех синтезированных образцов, связана с проявлением эффекта Штарка.

Ключевые слова: алюмоиттриевый гранат, редкоземельный элемент, пористый анодный оксид алюминия, люминесценция, золь-гель синтез.

Luminescent structures of yttrium alumina garnet with rare earth elements terbium and neodymium, YAG:Tb³⁺ and YAG:Nd³⁺, were formed by sol-gel route on films of porous anodic alumina. Morphology, phase composition and luminescence of the fabricated structures were investigated. Photoluminescence spectra of the structures containing YAG:Tb³⁺ and YAG:Nd³⁺ revealed emission bands due to electron transitions of the relevant rare earth elements. Fine structure of the luminescence bands, observed for all of the fabricated samples is associated with the Stark effect manifestation.

Keywords: yttrium alumina garnet, rare earth elements, luminescence, porous anodic alumina, sol-gel.

Введение. В последнее время широко применяются люминофоры на основе алюмоиттриевого граната Y₃Al₅O₁₂ (АИГ), легированного редкоземельными ионами (РЗИ). Ввиду своих оптических, механических и термических характеристик АИГ является подходящей матрицей для введения РЗИ, что позволяет использовать кристаллы в качестве активных элементов твердотельных лазеров, фото- и катодолюминофоров [1, 2], сцинтилляторов рентгеновского излучения [3]. АИГ, легированные Nd³⁺ и Ce³⁺, применяются в изготовлении лазеров и осветительных приборов нового поколения. АИГ, активированный Ce³⁺, является стабильным и долгослужущим люминофором и используется в жидкокристаллических дисплеях и электронно-лучевых приборах. АИГ, легированный тербием, — характерный узкополосный люминофор. Поэтому исследование люминесцентных свойств РЗИ в кристаллической решетке АИГ — актуальная задача современной лазерной физики и оптоэлектроники.

Лазерные кристаллы АИГ должны удовлетворять следующим требованиям: быть оптически однородными, иметь равномерное распределение активатора в объеме кристалла, не содержать примесей посторонних химических элементов, термоупругих напряжений, возникающих в процессе роста.

LUMINESCENCE OF TERBIUM AND NEODYMIUM IONS IN XEROGEL YTTRIUM ALUMINA GARNET ON POROUS ANODIC ALUMINA

M. V. Rudenko^{1*}, N. V. Gaponenko^{1*}, A. V. Mudryi², and T. I. Orekhovskaya¹ (¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Browki Str., Minsk, 220013, Belarus; e-mail: rudmash@gmail.com; nik@nano.bsuir.edu.by; ² National Academy of Sciences of Belarus, Scientific and Practical Materials Research Center, Minsk, Belarus)

Таким образом, особое внимание уделяется методам получения АИГ [4—7]. В настоящее время наиболее развита технология изготовления порошков по сравнению с технологией изготовления пленочных структур на основе АИГ [8—10], хотя последние также нашли практическое применение [9, 10]. Методы изготовления керамики с хорошими оптическими свойствами постоянно совершенствуются. АИГ получают золь-гель методом [11], осаждением из водных растворов [12], гидротермальным методом [13], пиролизом растворов [14], методом сжигания [15] и сольвотермальным методом [16].

В настоящей работе представлены результаты исследования синтезированного золь-гель методом АИГ, легированного тербием или неодимом. Определены параметры элементарной ячейки, проанализирована структура материала и обнаружены полосы люминесценции, соответствующие электронным переходам трехвалентных ионов тербия и неодима.

Эксперимент. Пленки АИГ получены из лимоннокислых зольей. Данный метод представляет собой модифицированный метод Печини, в основе которого лежит использование в качестве комплексообразователей хелатообразующих органических соединений, в данном случае лимонной кислоты и этиленгликоля. Использование лимонной кислоты способствует равномерному распределению компонентов в золе. Этиленгликоль и образованные в золе хелатные комплексы вступают в реакцию этерификации, а затем поликонденсации. Добавление этиленгликоля увеличивает вязкость золя и приводит к уплотнению золя при термообработке, в результате чего образуется вязкая полимерная смола.

Синтезированы золи АИГ стехиометрических составов $Y_{2.85}Nd_{0.15}Al_5O_{12}$ и $Y_{2.85}Tb_{0.15}Al_5O_{12}$. Для приготовления раствора использованы нитраты иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), неодима ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) и тербия ($Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$). В качестве растворителя взяты спиртовой раствор лимонной кислоты и этиленгликоль. Сначала растворяли нитраты алюминия и иттрия, затем в полученный раствор добавляли соль РЗ элемента. На последнем этапе синтеза в золь вводили этиленгликоль. Суммарная концентрация оксидов 49.6 мг/мл. Полученные золи были прозрачными и обладали стабильными свойствами. Некоторые золи подвергались многостадийной термообработке: при 80 °С в течение 40 мин, при 95 °С в течение 20 мин, при 105 °С в течение 20 мин.

В качестве подложек использованы монокристаллический кремний или пористый анодированный оксид алюминия (ПАОА), сформированный на монокристаллическом кремнии. Для создания слоев ПАОА на кремнии из навесок вольфрамовых проволочных испарителей термическим методом при температуре до 300 °С осаждались пленки алюминия толщиной ~3 мкм. Формирование ПАОА осуществлялось анодированием пленок алюминия в потенциостатическом режиме в две стадии. Пористое анодирование проводилось в растворе ортофосфорной кислоты концентрации 1.0 моль/л при напряжении 90 В. Анодный оксид алюминия, полученный в процессе первой стадии анодирования, селективно стравливался в растворе на основе ортофосфорной кислоты (30 %) и хромового ангидрида (10 %) при температуре 90—95 °С. Вторая стадия анодирования проводилась при тех же условиях, что и первая стадия. Структурированная поверхность пленки алюминия после удаления пористого оксида первой стадии анодировалась полностью по всей толщине. Далее с использованием метода центрифугирования со скоростью 2700 об/мин на подложках создавались пленки золя. В отдельных случаях тонкие слои зольей наносились на поверхность образцов с последующей пропиткой под вакуумом в течение 18 ч. Скорость центрифугирования для термообработанных зольей 5000 об/мин. После нанесения каждого слоя золя образцы подвергались термообработке при 200 °С в течение 10 мин, заключительная термообработка проводилась при температуре 1000 °С в течение 1 ч.

Спектры люминесценции регистрировали с использованием дифракционного монохроматора МДР-23У, оснащенного дифракционной решеткой 1200 штр/мм (обратная линейная дисперсия 13 Å/мм). В качестве детектора оптических сигналов служил фотоэлектронный умножитель типа R9110 (Hamamatsu, Япония). Фотолюминесценцию возбуждали излучением гелий-кадмиевого лазера с длиной волны генерации 325 нм.

Для исследования структурных характеристик пленок использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Hitachi S4800. Дифрактограммы образцов снимались с помощью дифрактометра Bruker AXS D8 Advance.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения ксерогелей алюмоиттриевого граната, сформированного из термообработанного золя на слое ПАОА на подложке из монокристаллического кремния. Толщина пленки ксерогеля ~750 нм (рис. 1, а). Как видно из рис. 1, б, поверхность пленки состоит из продолговатых кристаллитов длиной ~0.4 мкм.

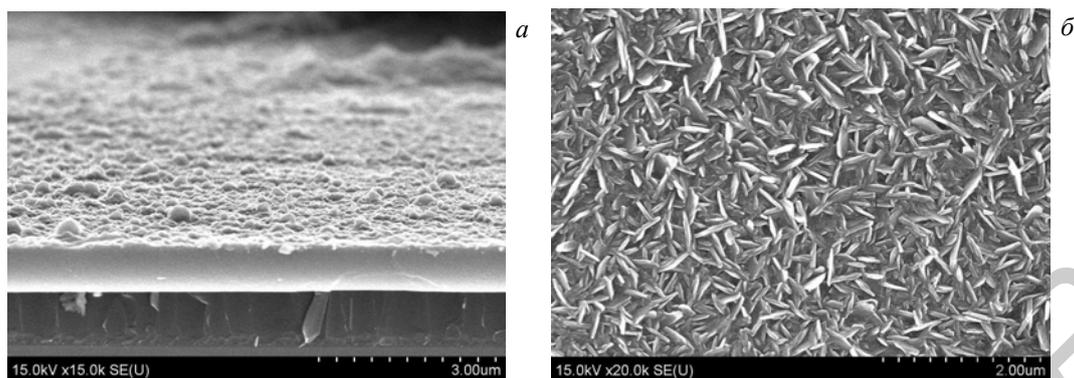


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечного скола (*a*) и поверхности (*б*) пленки ксерогеля алюмо-иттриевого граната, сформированного из термообработанного золя на подложке ПАОА/кремний после пропитки в вакууме и термообработки при ~ 1000 °С в течение 1 ч

Формирование фазы АИГ подтверждено методом рентгеновской дифракции. На рис. 2 представлены дифрактограммы нелегированного АИГ и АИГ, содержащего тербий (рис. 2, *б*), полученных пропиткой в вакууме с последующей термообработкой при 1000 °С. Дифрактограмма нелегированного АИГ содержит линии дифракции, соответствующие кубической кристаллической фазе $Y_3Al_5O_{12}$ с параметром элементарной ячейки ~ 12.01 Å. Вертикальные линии соответствуют данным PDF01-072-1315/A/. Согласно рис. 2, *б*, АИГ, содержащий тербий, характеризуется фазой граната $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ с параметром решетки 12.0241 Å (PDF01-082-0575(C)). Линии, принадлежащие фазе Tb_2O_3 , отсутствуют, что может свидетельствовать о сравнительно высоком качестве граната, не содержащего дополнительных фаз.

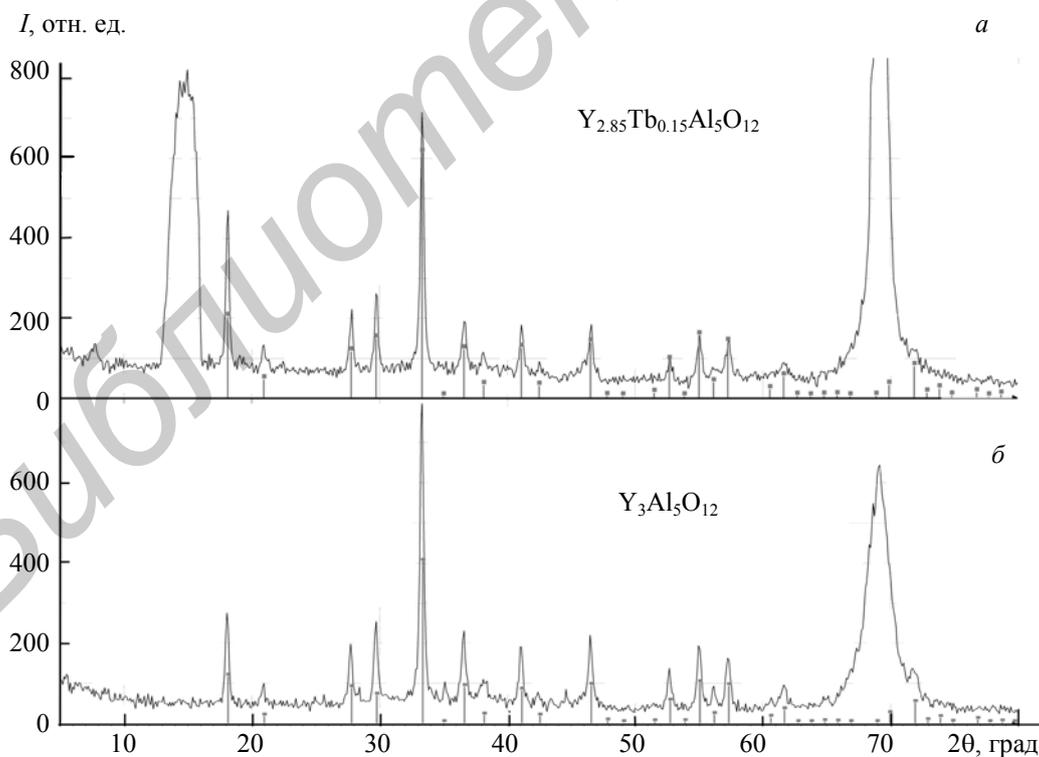


Рис. 2. Дифрактограммы пленки ксерогеля алюмоиттриевого граната, сформированного на подложке ПАОА на монокристаллическом кремнии после пропитки в вакууме и термообработки при ~ 1000 °С в течение 1 ч: *a* — термообработанный золь нелегированного АИГ; *б* — золь АИГ без термообработки, легированный тербием

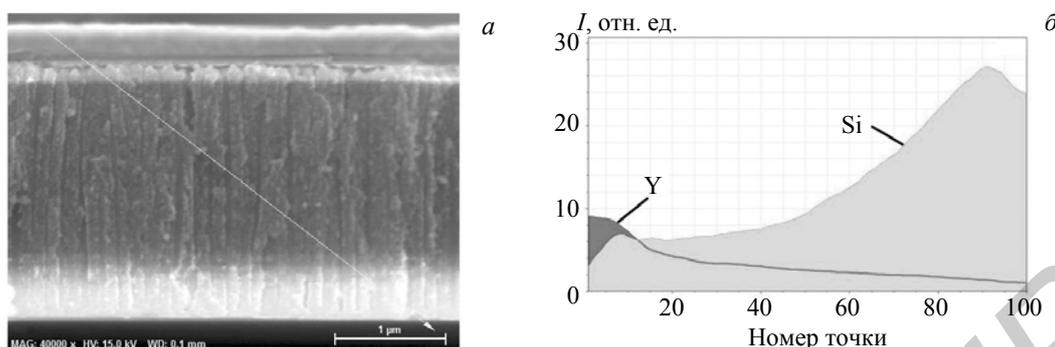


Рис. 3. Данные энергодисперсионного анализа ксерогеля $Y_{2.85}Tb_{0.15}Al_5O_{12}$, сформированного на пористом анодном оксиде алюминия центрифугированием пяти слоев после термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$

О формировании ксерогеля в ПАОА можно судить по данным энергодисперсионного микроанализа (рис. 3), показывающим содержание иттрия вдоль наклонной линии (рис. 3, а), пересекающей слой ПАОА от поверхности (слева сверху) к границе раздела с подложкой кремния (справа внизу). Из рис. 3, б видно, что содержание иттрия уменьшается от поверхности к дну пор (рис. 3, а), что свидетельствует о содержании алюмоиттриевого ксерогеля в порах.

На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции ксерогеля АИГ $Y_{2.85}Tb_{0.15}Al_5O_{12}$, сформированного в матрице ПАОА толщиной $\sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$ после пропитки в вакууме и термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 1—3). В спектрах присутствуют основные линии, принадлежащие трехвалентному тербию, соответствующие электронным переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. Интенсивность полосы 545 nm увеличивается при нанесении большего количества слоев золя. Наибольшую интенсивность люминесценции имеют образцы, полученные при нанесении золя на поверхность с последующей пропиткой в вакууме. Для всех образцов наблюдается расщепление полос 545 nm и 492 nm на компоненты, обусловленное эффектом Штарка. Во всех спектрах присутствуют дополнительные слабоинтенсивные компоненты в области $350\text{--}450\text{ nm}$ на $\lambda = 384, 416$ и 438 nm (переходы $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$) и в области $650\text{--}700\text{ nm}$ на $\lambda = 680, 670, 650\text{ nm}$ (переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$) [8, 17].

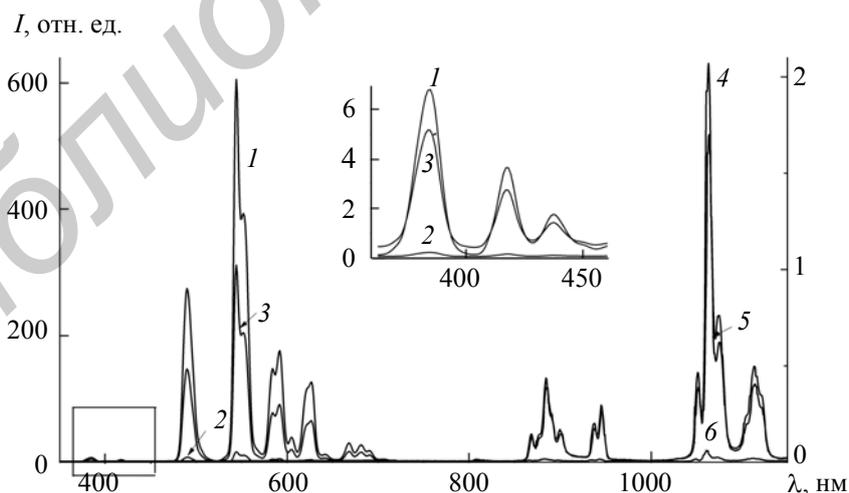


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции ксерогеля $Y_{2.85}Tb_{0.15}Al_5O_{12}$ на пористом анодном оксиде алюминия после термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (1 — пропитка в вакууме двух слоев золя, 2 — центрифугирование трех слоев золя, 3 — центрифугирование пяти слоев золя) и ксерогеля $Y_{2.85}Nd_{0.15}Al_5O_{12}$ после нанесения одного слоя золя методом центрифугирования и термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (4 — термообработанный золь на ПАОА; 5 — термообработанный золь на подложке кремния; 6 — нетермообработанный золь на подложке ПАОА)

На рис. 4 также представлены спектры фотолюминесценции ксерогеля $Y_{2.85}Nd_{0.15}Al_5O_{12}$, сформированного в матрице ПАОА (кривые 4—6). Энергетические уровни ионов Nd^{3+} под действием поля в поликристалле расщепляются на штарковские подуровни, в результате в спектрах проявляется несколько компонент. В области 850—950 нм наблюдается шесть линий, соответствующих переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ [18, 19], на $\lambda = 868, 884, 890, 900, 938$ и 945 нм. Наиболее интенсивная — линия 884 нм. Область люминесценции ~1040—1150 нм соответствует переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ [20] и содержит линии 1052, 1064, 1075 и 1114 нм с наиболее интенсивной головной линией 1064 нм.

Заключение. На основе алюмоиттриевого граната с редкоземельными ионами сформированы люминесцентные структуры. Данные энергодисперсионного микроанализа и растровой электронной микроскопии подтверждают формирование ксерогеля в порах матрицы пористого анодного оксида алюминия. Анализ дифрактограмм показывает, что ксерогель характеризуется кристаллической структурой граната. Ксерогель АИГ:Тб³⁺ обладает фотолюминесценцией с наиболее интенсивными линиями 492 и 545 нм, соответствующими электронным переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ионов Тб³⁺. В спектре ионов неодима, введенного в АИГ, наблюдаются полосы люминесценции 850—950 нм и 1040—1150 нм, соответствующие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, с наиболее интенсивной полосой 1064 нм. Полученные структуры демонстрируют характерное для алюмоиттриевого граната штарковское расщепление полос люминесценции трехвалентных ионов Тб³⁺ и Nd³⁺. Синтезированные на основе алюмоиттриевого граната структуры могут представлять интерес для создания пленочных преобразователей излучения, матричных конверторов ионизирующего излучения [21], а также лазерных структур.

Авторы выражают благодарность Д. В. Жигулину (филиал “Научно-технический центр “Бел-микросистемы” ОАО “ИНТЕГРАЛ”, управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ”) за анализ образцов методами электронной микроскопии.

- [1] Y. Zorenko, T. Voznyak, V. Gorbenko, E. Zych, S. Nizankovski, A. Danko, V. Puzikov. *J. Lumin.*, **131** (2011) 17—21
- [2] A. Ikesue, T. Kinoshita. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 1033
- [3] М. В. Коржик. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов, Минск, БГУ (2003) 121
- [4] A. Ikesue, K. Yoshida. *J. Mater. Sci.*, **34** (1999) 1189—1195
- [5] J. Lu, K. Ueda, H. Yagi. *J. Alloys Compd.*, **341** (2002) 220—225
- [6] A. A. Kaminsky, V. B. Kravchenko, Y. L. Kopylov. *Phys. Status Solidi (a)*, **204**, N 7 (2007) 2411—2415
- [7] A. J. Sangher, B. Shaw, W. Kim. *Proc. SPIE*, **7912** (2011) 79121Q-1
- [8] G. A. Hirata, O. A. Lopez, L. E. Shea, J. Y. Yi, T. Cheeks, J. McKittrick. *J. Vac. Technol. A*, **14**, N 3 (1996) 1694—1696
- [9] J. A. Greer, H. J. Van Hook, M. D. Tabat, H. Q. Nguyen, G. Gammie, P. F. Koufopoulos. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **345** (1994) 281
- [10] J. A. Greer, H. J. Van Hook, H. Q. Nguyen, M. D. Tabat, G. Gammie, P. F. Koufopoulos. *SID Proc.*, **35** (1994) 827
- [11] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, J. Xu. *J. Cryst. Growth*, **279** (2005) 357
- [12] Y. Wang, L. Zhang, Y. Fan, J. Luo, D. E. McCready, C Wang, L. An. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, (2005) 284
- [13] T. Takamori, L. D. Dawid. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** (1986) 1282
- [14] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, K. Okuyama. *Mater. Res. Bull.*, **35** (2000) 789
- [15] A. Fernandez, J. Somers. *J. Mater. Sci.*, **38** (2003) 2331
- [16] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, F. Han. *Mater. Res. Bull.*, **39** (2004) 1923
- [17] A. Podhorodecki, M. Banski, J. Misiewicz, J. Serafinczuk, N. V. Gaponenko. *J. Electrochem. Soc.*, **157**, N 6 (2010) H628-H632
- [18] Hua Gong, Ding-Yuan Tang, Hui Huang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **4** (2009) 812—817
- [19] V. Lupei, A. Lupei, C. Tiseanu, S. Cxeorgescu, C. Stoicescu, P. M. Nanau. *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 10
- [20] Jiang Lib, Yubai Pan, Fagui Qiu, Yusong Wu, Wenbin Liua, Jingkun Guo. *Ceram. Int.*, **33** (2007) 1047—1052
- [21] Н. В. Гапоненко, В. С. Кортов, М. В. Руденко, В. А. Пустоваров, С. В. Звонарев, И. А. Николаенко. Матричный преобразователь ионизирующего излучения (варианты), патент РФ № 115506 (2012)