

УДК 535.376

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫЙ ГРАНАТ, ЛЕГИРОВАННЫЙ ТЕРБИЕМ

Л.С. ХОРОШКО<sup>1</sup>, М.В. РУДЕНКО<sup>1</sup>, А.В. КРИВОШЕЕВ<sup>1</sup>, М.В. МЕЛЕДИНА<sup>1</sup>,  
Н.В. ГАПОНЕНКО<sup>1</sup>, Т.Ф. РАЙЧЕНОК<sup>2</sup>, С.А. ТИХОМИРОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 8 февраля 2017

**Аннотация.** Приведены результаты синтеза и анализа пленочных структур, изготовленных из суспензии на основе золя диоксида титана и легированного тербием порошка иттрий-алюминиевого граната, полученного золь-гель методом, на подложке из текстурированной алюминиевой фольги. Синтезированные образцы демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию тербия с наиболее интенсивной полосой с максимумом 543 нм.

**Ключевые слова:** золь-гель метод, иттрий-алюминиевый гранат, диоксид титана, люминесценция.

**Abstract.** The results of synthesis and analysis of the film structures fabricated from suspensions based on titanium dioxide sol and terbium-doped yttrium aluminum composite powder are presented. The film structures comprising titania with terbium-doped yttrium aluminum garnet grains were fabricated by sol-gel method on the textured aluminum foil. The synthesized samples reveal strong room temperature terbium photoluminescence with the most intensive band at 543 nm.

**Keywords:** sol-gel method, yttrium-aluminum garnet, titanium dioxide, luminescence.

**Doklady BGUIR. 2017, Vol. 104, No. 2, pp. 58-62**

**Synthesis and properties of thin films made from suspension on the basis of powder composite yttrium aluminum, doped with terbium**

**L.S. Khoroshko, M.V. Rudenko, A.V. Kryvasheyev, M.V. Meledina,  
N.V. Gaponenko, T.F. Raichyonok, S.A. Tikhomirov**

### Введение

Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) – один из перспективных материалов, исследуемых в качестве радиационно-стойкого люминофора. ИАГ получают в виде пленок [1, 2], порошков [1, 3–5], керамики [6, 7], и волокон [8] многими способами, такими как твердотельные реакции, совместное осаждение, золь-гель синтез, термическое разложение, горение, гидротермальный отжиг и др. ИАГ, легированные лантаноидами, широко используются в качестве люминесцентных материалов, а также активной среды для лазера.

Для улучшения адгезии к подложке и увеличения интенсивности люминесценции с единицы поверхности представляет интерес разработка методов нанесения люминофоров на микро-, мезо- и макропористые слои подложек различных материалов [9]. Ранее было предложено создание люминесцентных изображений, используя текстурированную с применением фотолитографии матрицу пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) [10]. Известно, что текстурированный алюминий может быть получен с помощью микротравления различными кислотными составами через фотолитографическую маску [11]. В данной работе

исследована возможность получения на текстурированном алюминии покрытия из пленкообразующего золь диоксида титана, содержащего порошок легированного тербием ИАГ, предварительно сформированный золь-гель методом.

### Методика эксперимента

Образцы алюминиевой фольги обезжиривали в растворе дихромата калия в серной кислоте, затем тщательно промывали проточной дистиллированной водой и сушили на воздухе. Для улучшения адгезии фоторезиста проводили первичное анодирование подложек, затем образцы сушили на воздухе при температуре 150 °С в течение получаса для полного удаления влаги. Далее проводили фотолитографию и задубливание фоторезиста. Травление алюминия в окнах литографической маски осуществляли в растворе, содержащем концентрированную соляную кислоту и хлорную медь, при постоянном охлаждении. Глубина получаемых микроколодцев составляла около 20 мкм. После удаления фоторезиста полученные структуры тщательно промывали и сушили на воздухе при температуре 100–150 °С.

Золь ИАГ, легированный тербием, готовили путем растворения нитратов алюминия, иттрия и тербия в смеси лимонной кислоты и этилового спирта. Порошок ИАГ получали сушкой золя с последующей термообработкой при 1000 °С в течение 5 часов и измельчением в ступке. Золь для получения пленки диоксида титана готовили следующим образом: в изопропоксид титана добавляли 2,5 мл уксусной кислоты, 0,5 мл ацетилацетона и 2,5 мл уксусной кислоты. Измельченный порошок смешивали с золем  $TiO_2$  на встряхивателе, после чего полученную суспензию наносили на подложки из алюминиевой фольги с текстурированной поверхностью методом центрифугирования со скоростью 2700 об/мин. После нанесения каждого слоя образцы подвергали термообработке в течение 10 мин при 200 °С.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции полученных структур регистрировали с использованием спектрофлуориметра CM2203. 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 фирмы «Bruker AXS».

### Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) зафиксировал отчетливые линии рентгеновской дифракции, по положению и интенсивности совпадающие с известными стандартами для структуры  $Y_3Al_5O_{12}$  (PDF Card No.330040).

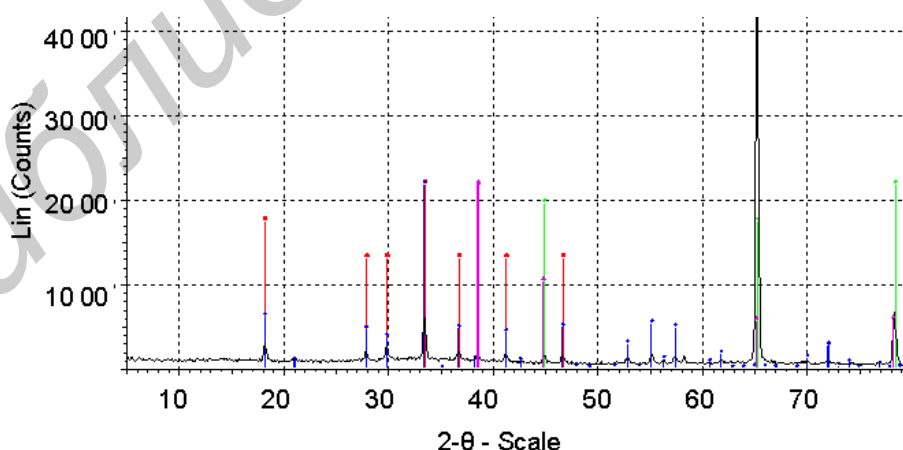


Рис. 1. Дифрактограмма пятислойной пленки с легированным тербием ИАГ

Фотографии, сделанные при помощи оптического (а) и электронного микроскопов (б, в), приведены на рис. 2.

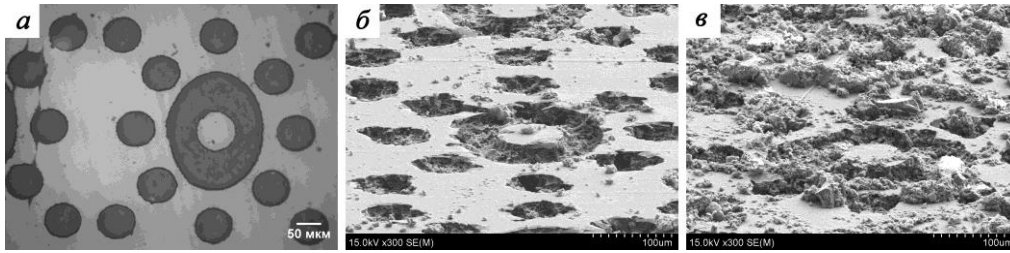


Рис. 2. Фотографии структуры текстурированной алюминиевой фольги до нанесения пленки с ИАГ (а), после нанесения 1 слоя пленки с ИАГ (б), после нанесения 5 слоев пленки с ИАГ (в)

Формирование однослойного покрытия сохраняет текстуру подложки. Нанесение пяти слоев скрывает исходный рисунок подложки, покрытие становится более неоднородным, наблюдаются агрегаты зерна граната с размером около десятков микрон. Возможно, более однородное покрытие, повторяющее рельеф подложки, может быть сформировано при измельчении зерна граната до меньших размеров с использованием шаровой мельницы.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения люминесценции синтезированных пленок для длины волны 543 нм.

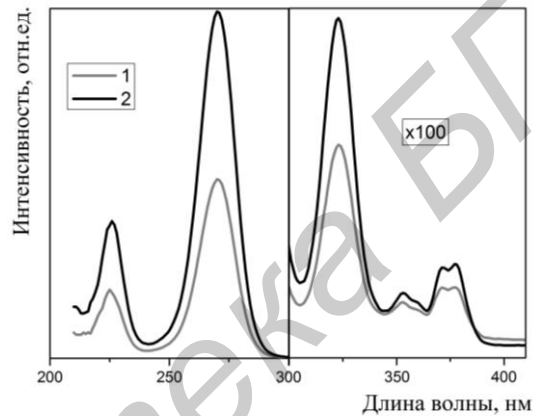


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции синтезированных пленок с ИАГ: 1 – однослойная пленка; 2 – пятислойная пленка

В спектрах возбуждения люминесценции пленок наблюдаются интенсивные полосы в области 225–280 нм, которые могут относиться к переходам  $4f^{11}5d$  ионов тербия. Также наблюдаются менее интенсивные полосы с максимумами 330 и 375 нм, относящиеся к внутрицентровым переходам  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ ,  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$  [12].

На рис. 4 приведены спектры люминесценции пленок, содержащих 1 и 5 слоев  $TiO_2$  с порошком легированного тербием ИАГ.

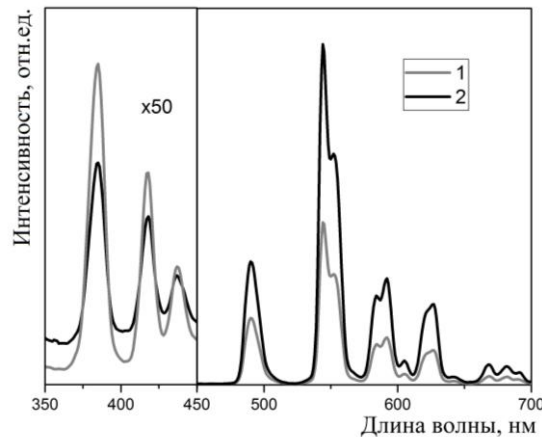


Рис. 4. Спектры люминесценции синтезированных пленок с ИАГ (длина волны возбуждения 280 нм): 1 – однослойная пленка; 2 – пятислойная пленка

Оба образца демонстрируют фотолюминесценцию, характерную для трехвалентных ионов тербия, содержащихся в композите. При этом регистрируется штарковское расщепление полос с максимумами 545 нм и 592 нм. Наблюдаются полосы люминесценции, которые 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 ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ ).

Предложенный метод может быть применен для формирования люминофоров широкого оптического диапазона за счет выбора ионов лантанидов. Возможно, улучшение метода даст возможность улучшить однородность покрытия и формировать люминесцентные изображения с заданным рисунком и пленочные конвертеры излучения.

### Заключение

Предложен метод формирования композитов, содержащих люминофор, на текстурированных подложках алюминия. Композит формируется из суспензии, состоящей из золя оксида титана, и порошка ИАГ, легированного лантаноидами. Для полученного композита после нанесения на подложки и сушки при температуре 200 °С зарегистрирована фотолюминесценция тербия с наиболее интенсивной полосой с максимумом 543 нм. Представляет интерес опробовать предложенный метод формирования люминофора на различных подложках для пленочных конвертеров оптического и ионизирующего излучения, излучающих в широком оптическом диапазоне.

*Авторы выражают благодарность профессору Г.П. Яблонскому за стимулирующую дискуссию.*

### Список литературы

1. Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique / E. Garskaite [et al.]. // J. of the European Ceramic Society. 2010. Vol. 30. P. 1707–1715.
2. Waveguiding terbium-doped yttrium aluminum garnet coatings based on the sol-gel process / A. Potdevin [et al.]. // Thin Solid Films. 2009. № 517. P. 4610–4614.
3. Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method / G. Xu [et al.]. // Materials Letters. 2006. Vol. 60. P. 962–965.
4. Tong S., T. Lu, W. Guo Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-precipitation method // Materials Letters. 2007. Vol. 61. P. 4287–4289.
5. Preparation and characterization of  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) nano-powder by co-precipitation method / Su J. [et al.]. // Materials Research Bulletin. 2005. Vol. 40. P. 1279–1285.
6. Optical properties of the polycrystalline transparent Nd:YAG ceramics prepared by two-step sintering / Li J. [et al.]. // Ceramics International. 2012. Vol. 38. P. S649–S652.
7. Densification and optical properties of transparent Ho:YAG ceramics / Li J. et. al. // Optical Materials. 2013. Vol. 35. P. 748–752.
8. Preparation, microstructure and properties of yttrium aluminum garnet fibers prepared by sol-gel method / Li C. [et al.]. // Materials Chemistry and Physics. 2009. Vol. 113. P. 31–35.
9. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Минск : Беларуская навука, 2003. 136 с.
10. Способ формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой поверхности: патент РБ № 15052 / Н.В. Гапоненко, Т.И. Ореховская, М.В. Меледина, С.Я. Прислопский, С.В. Гапоненко, Д.А. Циркунов, В.Е. Борисенко, А.С. Турцевич.
11. Сокол В.А. Анодные оксиды алюминия. Минск : Бестпринт, 2011. 430 с.
12. Фотолюминесценция ионов  $Tb^{3+}$  в ксерогелях алюмоиттриевых гранатов / Г.К. Маляревич [и др.]. // ФТП. 2009. Т. 43, С. 170–172.

### References

1. Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique / E. Garskaite [et al.]. // J. of the European Ceramic Society. 2010. Vol. 30. P. 1707–1715.
2. Waveguiding terbium-doped yttrium aluminum garnet coatings based on the sol-gel process / A. Potdevin [et al.]. // Thin Solid Films. 2009. № 517. P. 4610–4614.
3. Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method / G. Xu [et al.]. // Materials Letters. 2006. Vol. 60. P. 962–965.

4. Tong S., T. Lu, W. Guo Synthesis of YAG powder by alcohol–water co-precipitation method // *Materials Letters*. 2007. Vol. 61. P. 4287–4289.
5. Preparation and characterization of  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) nano-powder by co-precipitation method / Su J. [et al.]. // *Materials Research Bulletin*. 2005. Vol. 40. P. 1279–1285.
6. Optical properties of the polycrystalline transparent Nd:YAG ceramics prepared by two-step sintering / Li J. [et al.]. // *Ceramics International*. 2012. Vol. 38. P. S649–S652.
7. Densification and optical properties of transparent Ho:YAG ceramics / Li J. [et. al.]. // *Optical Materials*. 2013. Vol. 35. P. 748–752.
8. Preparation, microstructure and properties of yttrium aluminum garnet fibers prepared by sol-gel method / Li C. [et al.]. // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 113. P. 31–35.
9. Gaponenko N.V. Plenki, sformirovannyye zol'-gel' metodom na poluprovodnikah i v mezoporistykh matricah. Minsk: Belaruskaja navuka. 2003. 136 p. (in Russ.)
10. Sposob formirovaniya risunka dlya polucheniya lyuminescentnogo izobrazhenija na alyuminievoj poverhnosti: patent BY № 15052. / N.V. Gaponenko, T.I. Orekhovskaya, M.V. Meledina, S.Ya. Prislopskij, S.V. Gaponenko, D.A. Tsirkunov, V.E. Borisenko, A.S. Turtsevich. (in Russ.)
11. Sokol V.A. Anodnye oksidy alyuminiya. Minsk : Bestprint. 2011. 430 s. (in Russ.)
12. Fotolyuminescencija ionov  $Tb^{3+}$  v kserogelyah alyumoitrievykh granato / G.K. Maljarevich [i dr.]. // *FTP*. 2009. T. 43, S. 170-172. (in Russ.)

#### Сведения об авторах

Хорошко Л.С., научный сотрудник НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Кривошеев А.В., магистрант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Руденко М.В., научный сотрудник НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Меледина М.В., ведущий инженер-технолог НИЛ 4.2 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Гапоненко Н.В., д.ф.-м.н., профессор, заведующий НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Райченко Т.Ф., к.ф.-м.н., вед. научн. сотр. лаборатории физики инфракрасных лучей Института физики им. Степанова НАН Беларуси.

Тихомиров С.А., член-корреспондент НАН Беларуси, научный руководитель лаборатории физики инфракрасных лучей Института физики им. Степанова НАН Беларуси.

#### Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-17-293-88-75;  
e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by  
Гапоненко Николай Васильевич

#### Information about the authors

Khoroshko L.S., research associate of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Kryvasheyev A.V., master student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Rudenko M.V., research associate of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Meledina M.V., senior process engineer of SRL 4.2 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Gaponenko N.V., D. Sci., professor, head of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Raichyonok T.F., PhD, leading researcher in Laboratory of Infrared Physics of Stepanov Institute of Physics NAS of Belarus.

Tikhomirov S.A., corresponding member of NAS of Belarus, scientific director of Laboratory of Infrared Physics Institute of Physics of Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus.

#### Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovka st., 6,  
Belarusian state university of informatics and  
radioelectronics  
tel. +375-17-293-88-75;  
e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by  
Gaponenko Nikolai Vasilievich