

УДК 621.315.592

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЕРБИЯ, ОСАЖДЕННОГО В ПЛЕНКИ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРА НИТРАТА ТЕРБИЯ

Л.С. СТЕПАНОВА<sup>1</sup>, Т.И. ОРЕХОВСКАЯ<sup>1</sup>, Н.В. ГАПОНЕНКО<sup>1</sup>, С.Я. ПРИСЛОПСКИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости 68 Минск, 220072, Беларусь

Поступила в редакцию 2 апреля 2010

Методом погружения в солевые растворы с последующей термообработкой синтезированы люминесцентные структуры на основе пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), содержащего трехвалентные ионы тербия. Обнаружено, что интенсивность фотолюминесценции тербия увеличивается с ростом толщины ПАОА, однако наибольшей направленностью излучения вдоль каналов пор имеют анодные пленки толщиной 10 мкм. Увеличение диаметра пор путем растравливания практически не влияет ни на интенсивность, ни форму индикатрисы фотолюминесценции

*Ключевые слова:* тербий, пористый анодный оксид алюминия, люминесценция.

### Введение

Известно, что в структурах на основе пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), содержащих легированную лантаноидами пленку (ксерогель), наблюдается интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) лантаноидов [1]. ФЛ наблюдается и для структур ПАОА, содержащих ионы лантаноидов, осажденные из растворов солей [2]. Кроме того, ПАОА, полученный в электролитах органических кислот (щавелевой, винной, сульфосалициловой, сульфаминовой), проявляет видимую ФЛ, обусловленную кислородными вакансиями и остатками органических соединений [3, 4]. Широкое применение находят люминесцентные структуры, содержащие трехвалентные ионы лантаноидов. Тербий используется для создания люминесцентных источников в зеленой области спектра, благодаря сильной эмиссии в диапазоне 540–555 нм. Использование пленок ПАОА в качестве упорядоченных структур для оптических активных центров позволяет добиться анизотропии люминесценции и увеличения ее интенсивности. В данной работе в зависимости от режимов формирования ПАОА исследованы интенсивности и формы индикатрисы ФЛ ионов тербия, инкорпорированных в пористый анодный оксид алюминия осаждением из водных растворов азотнокислых солей, проведена оценка влияния диаметра пор и толщины пленки ПАОА на интенсивность и направленность ФЛ тербия.

### Методика приготовления образцов

Для оценки влияния собственной люминесценции ПАОА на ФЛ тербия синтезированы пленки ПАОА толщиной ~17 мкм анодированием алюминиевой фольги в электролитах на основе щавелевой (3,6%) и ортофосфорной (10%) кислот. В полученные пленочные структуры ПАОА осаждались ионы тербия методом погружения ПАОА в течение трех суток в водный раствор азотнокислого тербия с концентрацией 30 мг/мл. После сушки при температуре 60°C в течение 30 мин образцы отжигались в течение 30 мин при температуре 200°C.

Для исследования влияния толщины оксидной пленки на ФЛ ионов тербия пленочные структуры ПАОА формировались анодированием электрохимически полированной алюминиевой фольги марки А99 толщиной 0,3 мм в фосфорнокислых электролитах. Анодирование проводилось в две стадии в потенциостатическом режиме. После первого анодирования "мокрый" оксид алюминия толщиной 20–30 мкм удалялся травлением в растворе на основе ортофосфорной кислоты (30%) и хромового ангидрида (10%) при температуре 90°C в течение 5 мин. Для получения люминесцентных структур пленки ПАОА окунали в водный раствор нитрата тербия с концентрацией 30 мг/мл. Окончательный отжиг проводился на воздухе при температуре 200–600°C в течение 30 мин.

Увеличение диаметра пор проводилось травлением в растворе ортофосфорной кислоты (1:1) при комнатной температуре со скоростью 1 нм в минуту.

Для исследования фотолюминесценции в качестве источника возбуждения использовался твердотельный Nd-лазер, работающий на длине 337 нм, и азотный лазер с длиной волны 329 нм.

### Результаты и обсуждение.

Для пленочных структур ПАОА, полученных анодированием в щавелевой и ортофосфорной кислотах с осажденными ионами тербия методом окунания исследованы спектры ФЛ (рис. 1).

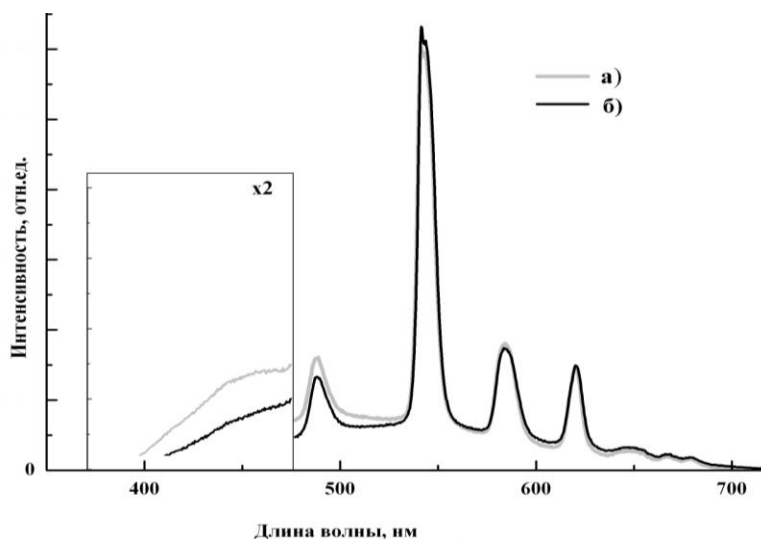


Рис. 1. Спектры ФЛ, полученные при  $\lambda_{\text{возб}}=337$  нм для пленочных структур ПАОА с осажденными ионами тербия, сформированных в 3,6% растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении  $U=60$  В (а) и в 10% растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при напряжении  $U=130$  В (б)

Структуры, сформированные в электролите на основе щавелевой кислоты, имеют интенсивную полосу ФЛ в области 440–480 нм, что соответствует собственной люминесценции ПАОА. Голубая люминесценция ПАОА хорошо различима на фоне ФЛ тербия.

Исследована ФЛ тербия, осажденного методом окунания, в пленки ПАОА толщиной 10, 20, 30, 50 мкм, сформированного анодированием в 1,2 моль/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при напряжении 130 В (рис. 2). Наблюдается рост интенсивности фотолюминесценции с увеличением толщины структур ПАОА.

Исследование индикатрис люминесценции показало, что с увеличением толщины пленки ПАОА изменяется форма индикатрисы люминесценции. Наибольшая направленность излучаемого света вдоль каналов пор, измеренная для длины волны 543 нм, наблюдается для толщины 10 мкм. Такие структуры могут представлять интерес для изготовления индивидуальных микродисплеев, расположенных вблизи глаза пользователя ("near to eye — NTE-microdisplays" [5]). Увеличение толщины пленки приводит к росту интенсивности люминесценции (рис. 3), однако форма индикатрисы при этом становится более изотропной.

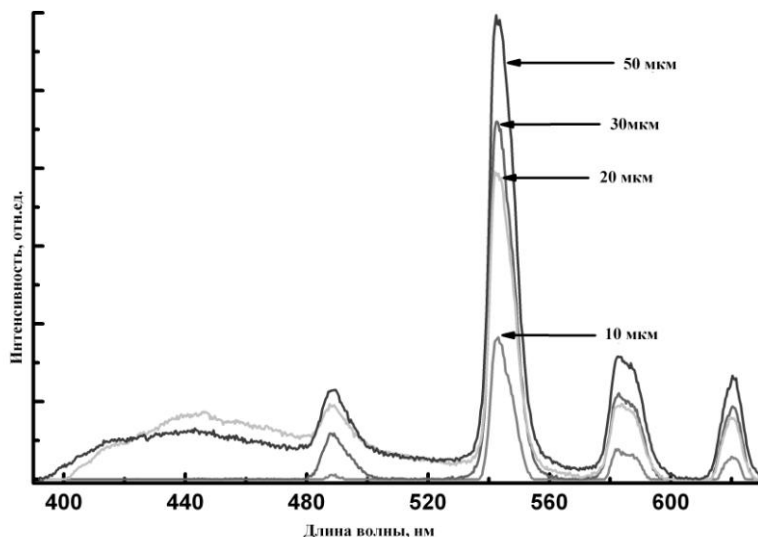


Рис. 2. Зависимость фотолуминесценции тербия при  $\lambda_{\text{возб}}=329$  нм, осажденного в пленочные структуры ПАОА толщиной 10, 20, 30, 50 мкм, сформированного анодированием в 1,2 моль/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при напряжении 130 В

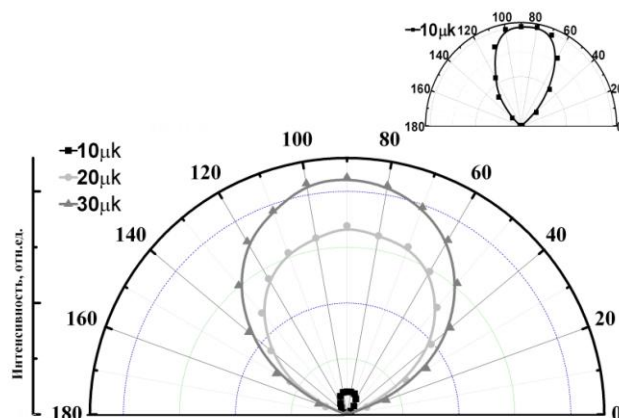


Рис. 3. Индикатриса люминесценции тербия для длины волны 543 нм при  $\lambda_{\text{возб}}=329$  нм, полученная для пленок ПАОА толщиной 30 (1), 20 (2) и 10 (3) мкм. На вставке — индикатриса люминесценции для пленки ПАОА толщиной 10 мкм

Для исследования влияния диаметра пор на интенсивность и направленность ФЛ использовались пленки ПАОА толщиной 10 мкм, полученные анодированием в 1,2 моль/л растворе фосфорной кислоты при напряжении 130 В.

Для получения структур с различным диаметром пор образцы пленок ПАОА подвергались травлению в водном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) в течение 15, 30, 60 мин. После сушки в течении 10 мин при температуре  $60^\circ\text{C}$  образцы окунались на 72 ч в раствор нитрата тербия. Отжиг образцов производился при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Исследованы спектры и индикатрисы ФЛ (рис. 4, 5). В спектрах ФЛ, полученных для обоих образцов, наблюдаются четкие полосы, которые соответствуют оптическим переходам трехвалентных ионов тербия:  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j=3, 4, 5, 6$ ) (490 нм (переход  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ), 543 нм ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ), 583 нм, 620 нм). Максимум наблюдается в области 543 нм (зеленая область), что также характерно для тербия. Очевидно, что увеличение диаметра пор не дает видимого эффекта усиления ФЛ тербия и мало влияет на направленность излучения.

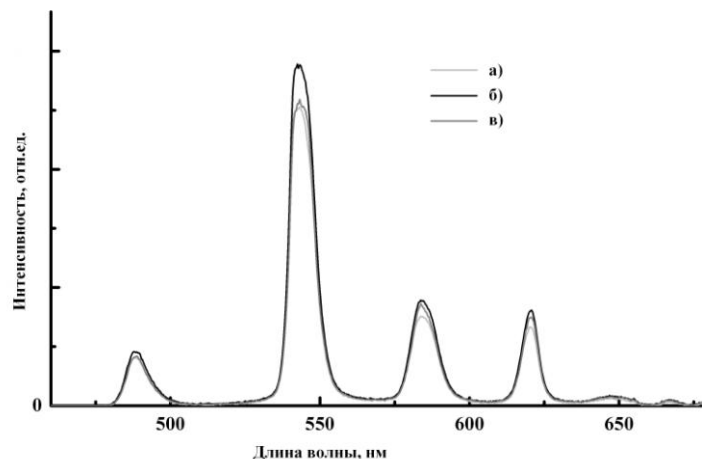


Рис. 4. Спектры ФЛ тербия, полученные при  $\lambda_{\text{возб}}=337$  нм для пленок ПАОА с разным диаметром пор, полученных травлением в растворе ортофосфорной кислоты в течение 15 мин (а); в течение 30 мин (б); в течение 60 мин (в)

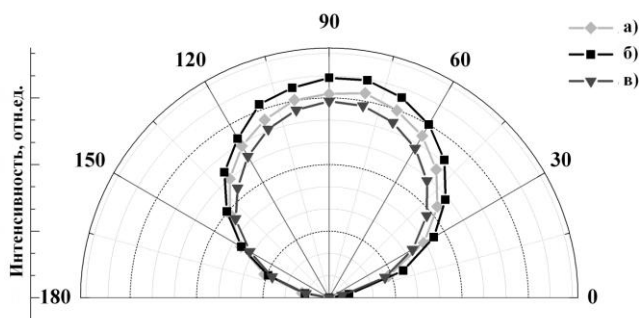


Рис. 5. Индикатрисы люминесценции тербия для длины волны 543 нм при  $\lambda_{\text{возб}}=337$  нм, полученные для пленок ПАОА с разным диаметром пор, полученных травлением в растворе ортофосфорной кислоты в течение 15 мин (а); в течение 30 мин (б); в течение 60 мин (в)

### Заключение

Формирование люминесцентных структур в ПАОА осаждением ионов тербия из растворов позволяет получить сравнительно интенсивную люминесценцию, что дает возможность использовать этот метод для создания люминесцентных изображений. Собственная ФЛ ПАОА, сформированного в электролитах на основе органических кислот, визуально различима на фоне ФЛ тербия. С увеличением толщины пленки ПАОА наблюдается значительный рост интенсивности ФЛ тербия, при этом, согласно анализу индикатрис ФЛ, направленность излучаемого света вдоль каналов пор наибольшая для толщины 10 мкм. Увеличение диаметра пор матрицы ПАОА толщиной 10 мкм практически не влияет на интенсивность ФЛ тербия, при этом форма индикатрисы люминесценции становится более изотропной.

## TERBIUM LUMINESCENCE DEPOSITED FROM SOLUTION OF TERBIUM NITRATE ON POROUS ANODIC ALUMINA

L.S. STEPANOVA, T.I. OREKHOVSKAYA, N.V. GAPONENKO, S.Y. PRISLOPSKI

### Abstract

Luminescent structures based on porous anodic alumina 5-50  $\mu\text{m}$  thick were fabricated in electrolytes on the basis of phosphoric acid. Trivalent terbium ions were deposited by dipping from solution of salts on porous anodic alumina. The photoluminescence spectra and indicatrices of luminescence were examined. It was revealed that luminescence intensity increases with increase of the PAA thickness, while and the most anisotropic indicatrix was observed for the films 10  $\mu\text{m}$  thick. Increase in diameter of the pores with additional etching does not result in either luminescence intensity or anisotropy of luminescence.

### ЛИТЕРАТУРА.

1. *Гaponenko H.B.* Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах // Минск, 2003.
2. *Gaponenko N.V., Hluzd Y.V., Maliarevich G.K., Molchan I.S. et. al.* // *Materials Lett.* 2009. № 6. P. 621–624.
3. *Wu J.H., Wu X.L., Tang N. et. al.* // *Applied Physics A.* 2001. Vol. 72. P. 735–737.
4. *Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74, № 20. P. 2951
5. *Jaguiro P., Katsuba P., Lazarouk S., Smirnov A.* // *Acta Physica Polonica.* 2007. Vol. 112. P. 1037–1042.