

13.1;07.3;06

Синтез и структурные свойства тонких пленок YAG:Ce³⁺, полученных методом импульсного лазерного напыления

© О.В. Девецкий^{1,2}, А.А. Кравцов^{1,2}¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия² Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

E-mail: v2517@rambler.ru

Поступило в Редакцию 8 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2022 г.

Принято к публикации 16 декабря 2022 г.

Тонкие пленки YAG:Ce³⁺ синтезированы методом импульсного лазерного напыления. Впервые исследованы зависимости толщины, фазового состава и фотолюминесценции пленок от температуры подложки в процессе синтеза. Показано, что вне зависимости от температуры синтеза в пределах 100–400°C полученные пленки имели поликристаллическую структуру. При увеличении температуры подложки наблюдалось увеличение скорости роста пленок. Несмотря на поликристаллическую структуру пленок, после отжига при 900°C тонкие пленки YAG:Ce³⁺ демонстрировали выраженную фотолюминесценцию, что открывает возможность их применения в качестве модифицирующих покрытий для фотопреобразователей, а также для детекторов рентгеновского излучения.

Ключевые слова: импульсное лазерное напыление, YAG:Ce³⁺, функциональные покрытия, рентгеновская дифракция, люминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.04.54525.19420

В настоящее время иттрий-алюминиевый гранат и твердые растворы со структурой граната находят широкое применение в качестве материалов для изделий электроники и фотоники. В частности, из ряда гранатов наибольшей практической значимостью обладает иттрий-алюминиевый гранат, легированный церием (YAG:Ce³⁺). Благодаря выраженной широкой полосе фотолюминесценции в желтой области спектра [1] YAG:Ce³⁺ нашел применение в качестве люминофора в светодиодах белого свечения [2]. Кроме того, YAG:Ce³⁺ проявляет сцинтилляционные свойства и применяется для изготовления детекторов рентгеновского излучения [3,4]. Одним из перспективных направлений применения пленок YAG:Ce³⁺ является модификация свойств фотопреобразователей [5]. Обладая высокой прозрачностью в видимой области спектра, пленки YAG:Ce³⁺ способны преобразовывать ультрафиолетовое (320–380 nm) и синее (400–500 nm) излучение солнечного света в излучение с большими длинами волн (500–680 nm).

В связи с тем, что YAG:Ce³⁺ является высокотемпературным материалом, его пленки могут быть получены лишь некоторыми физическими методами, такими как жидкофазная эпитаксия [6], плазменное распыление [7] или импульсное лазерное напыление (PLD) [8].

Цель настоящей работы заключается в синтезе тонких пленок YAG:Ce³⁺ на подложках Si методом импульсного лазерного напыления и изучении влияния температуры подложки на их структурные свойства и люминесценцию.

Получение тонких пленок YAG:Ce³⁺ проводилось на экспериментальной установке импульсного лазерного

напыления [9,10]. Мишень формировалась путем одноосного холодного прессования стехиометрического порошка YAG:Ce³⁺ с составом, описываемым формулой Y_{2.98}Ce_{0.02}Al₅O₁₂. Порошок был синтезирован методом обратного химического соосаждения. В качестве подложек был использован монокристаллический p-Si (100). Подготовка образцов кремниевых подложек проводилась по модифицированному методу Ширази, описанному в работе [11]. Остаточное давление в камере достигало 10⁻⁴ Па. В качестве источника распыления использовалась вторая гармоника (532 nm) YAG-Nd³⁺-лазера. Температура подложки изменялась в диапазоне от 100 до 400°C. Плотность энергии лазерного излучения составляла 3.5 J/cm², время осаждения 90 min. Длительность импульса 10 ns, частота следования импульсов 15 Hz. Термический отжиг полученных пленок проводился на воздухе при температуре 900°C в течение 120 min.

Фазовый состав пленок был исследован методом малоугловой рентгеновской дифракции на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) с источником излучения CuK_α в геометрии ω–2θ при угле ω = 0.5°. Изучение морфологии поверхности пленок YAG:Ce³⁺ проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3-LMN (Tescan) с системой определения элементного состава AZtecEnergy Standart/X-max20. Спектры фотолюминесценции были измерены с помощью спектрофлуориметрического комплекса SFL-MDR (ООО „Спектр“, Россия). Длина волны возбуждения составляла 447 nm, интенсивность люминесценции исследовалась в диапазоне длин волн 460–740 nm. Толщина пленок была измерена методом

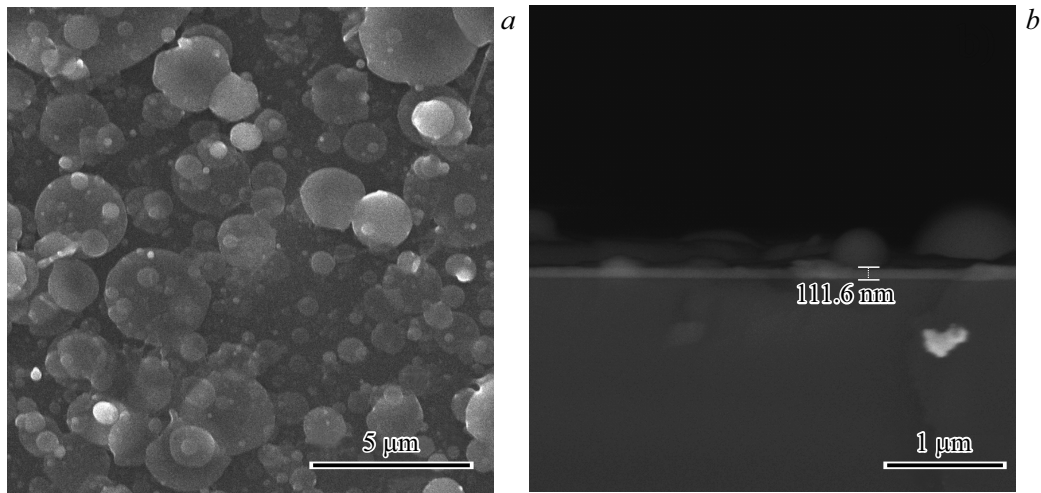


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности тонких пленок YAG:Ce^{3+} на подложке Si, полученных при температуре 400°C (a), и скола (b).

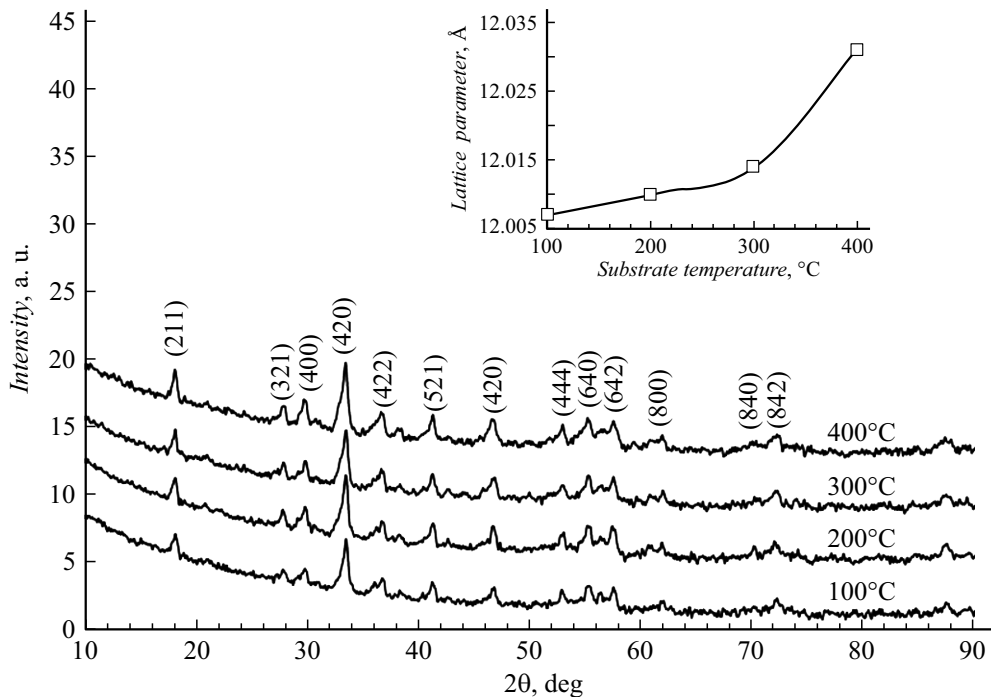


Рис. 2. Дифрактограммы тонких пленок YAG:Ce^{3+} , полученных при различных температурах подложки, после отжига. На вставке — зависимость параметра решетки YAG:Ce^{3+} от температуры подложки.

эллипсомерии на спектроскопическом эллипсомере SE800 (Sentech Instruments GmbH).

Морфология поверхности пленок YAG:Ce^{3+} была исследована после термического отжига (рис. 1). На поверхности пленок YAG:Ce^{3+} , полученных при температуре подложки 400°C (рис. 1, a), наблюдалось присутствие капель, имеющих сферическую форму. Средний размер капель составлял 124 nm . Кроме того, присутствовали крупные капли размером $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$. Средний размер капель на поверхности пленки YAG:Ce^{3+} после отжига (рис. 1, a) составлял 83 nm . Крупные капли на

поверхности пленки ассоциированы с более мелкими. На рис. 1, b представлена микрофотография скола образца тонкой пленки YAG:Ce^{3+} после отжига. Пленка сплошная и имеет толщину около 111 nm . На рис. 2 представлены дифрактограммы тонких пленок YAG:Ce^{3+} после отжига. Анализ дифрактограмм показал, что пленки образованы одной фазой со структурой граната, определяемой составом $\text{Y}_{2.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. До отжига пленки были рентгеноаморфными. Для всех образцов наибольшую интенсивность имеют рефлексы, соответствующие плоскостям (211) и (420), также присутствуют менее

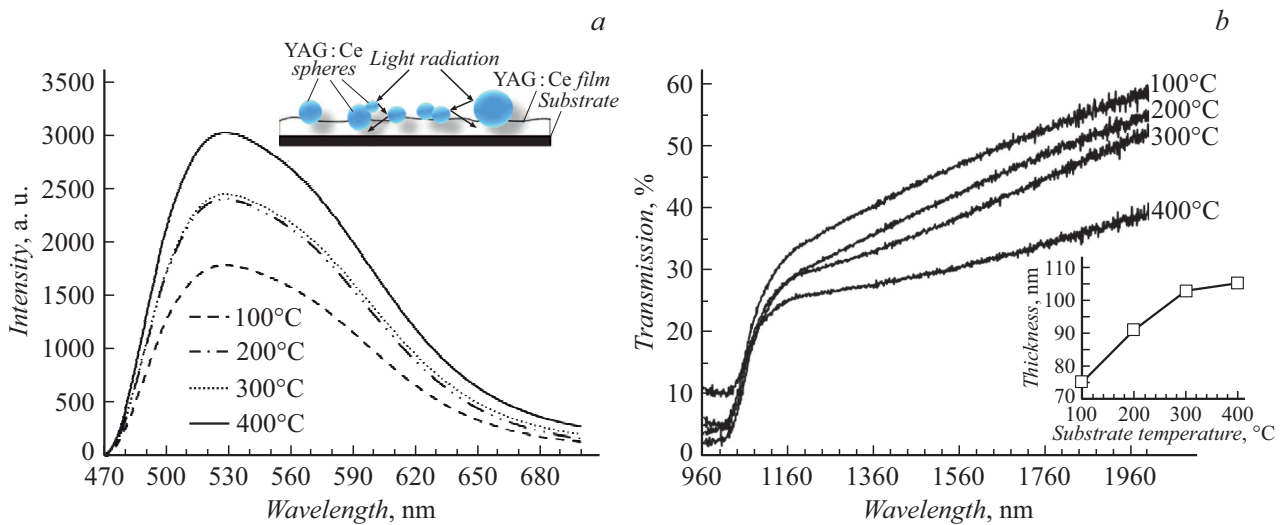


Рис. 3. Спектры люминесценции (а) и ИК-пропускания (б) тонких пленок YAG:Ce³⁺ после отжига.

интенсивные рефлексы (321), (400), (422) и (521). Это свидетельствует о поликристаллической структуре тонких пленок и отсутствии преимущественной ориентации, совпадающей с кристаллографической ориентацией подложки Si (111). Параметр кристаллической решетки YAG:Ce³⁺ в тонких пленках возрастал от 12.007 до 12.031 Å с увеличением температуры подложки, что косвенно может свидетельствовать об увеличении доли встроившихся катионов церия (вставка на рис. 2).

На рис. 3, а представлены спектры люминесценции тонких пленок YAG:Ce³⁺, полученных при различных температурах подложки, после отжига. Все полученные образцы пленок обладают выраженной фотолюминесценцией с максимумом интенсивности на длине волны 528 nm, смещения максимума при увеличении температуры подложки не наблюдалось. На спектрах присутствует широкая полоса люминесценции от 480 до 680 nm. Такая форма спектра является типичной для люминофора YAG:Ce³⁺. Анализируя результаты измерения люминесценции, можно заключить, что увеличение температуры подложки во время PLD-процесса не оказывает влияния на форму спектра и не вызывает появления новых полос люминесценции, но приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции. Анализ спектров пропускания образцов в диапазоне 960–1960 nm (рис. 3, б) показал, что при увеличении температуры подложки в интервале 100–300°C коэффициент пропускания снижается незначительно, при 400°C пропускание пленок снижается более чем на 5%, что согласуется с результатами эллипсометрии: с увеличением температуры подложки от 100 до 400°C наблюдалось увеличение скорости роста пленок и, как следствие, толщины пленок YAG:Ce³⁺ от 75 до 105 nm (вставка на рис. 3, б).

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что метод импульсного лазерного напыления

позволяет получать тонкие поликристаллические пленки YAG:Ce³⁺. Данные пленки характеризуются развитой структурированной поверхностью, что позволяет эффективнее улавливать возбуждающее излучение за счет эффекта переотражения (вставка на рис. 3, а). При увеличении температуры подложки во время PLD-процесса наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, несмотря на одинаковую температуру отжига. Этот факт свидетельствует о том, что температурная активация способствует более полному встраиванию ионов активатора (Ce³⁺). Полученные пленки могут эффективно применяться в качестве люминесцентных меток, чувствительных к синему и рентгеновскому излучению, а также для изготовления оптических модифицирующих преобразующих покрытий.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Южного научного центра РАН (номер государственной регистрации 122020100326-7 и 122020100254-3) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета и при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Kravtsov, I.S. Chikulina, S.N. Kichuk, V.A. Tarala, M.S. Nikova, O.V. Devitsky, J. Phys.: Conf. Ser., **2094**, 022021 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2094/2/022021

- [2] A. Markovskiy, V. Gorbenko, T. Yokosawa, J. Will, E. Spiecker, M. Batentschuk, J. Elia, A. Fedorov, M. Pakula, M. Kaczmarek, Y. Zorenko, *J. Alloys Compd.*, **932**, 167159 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167159
- [3] P. Bilski, A. Mrozika, M. Kłosowska, W. Gieszczyka, Yu. Zorenko, K. Kamada, A. Yoshikawa, O. Sidletskiy, *Mater. Sci. Eng. B*, **273**, 115448 (2021). DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115448
- [4] P. Prusa, M. Kucera, J.A. Mares, M. Hanus, A. Beitlerova, Z. Onderisinova, M. Nikl, *Opt. Mater.*, **35** (12), 2444 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.06.051
- [5] G. Shao, C. Lou, D. Xiao, *J. Lumin.*, **157**, 344 (2015). DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.08.064
- [6] M. Kučera, K. Nitsch, M. Nikl, M. Hanuš, *Rad. Measurements*, **45** (3-6), 449 (2010). DOI: 10.1016/j.radmeas.2009.12.031
- [7] P. Ctibor, J. Sedláček, T. Hudec, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, **62** (5), 382 (2021). DOI: 10.1016/j.bsecv.2021.02.002
- [8] X. Cao, S. Sun, B. Lu, Y. Liu, R. Ma, H. Cao, H. Ma, H. Huang, *J. Lumin.*, **223**, 117222 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117222
- [9] A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin, I.V. Kasyanov, D.A. Nikulin, O.S. Pashchenko, *Thin Solid Films*, **743**, 139064 (2022). DOI: 10.1016/j.tsf.2021.139064
- [10] А.С. Пащенко, О.В. Девицкий, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, О.С. Пащенко, *Письма в ЖТФ*, **48** (10), 24 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.10.52552.19164 [A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin, M.L. Lunina, O.S. Pashchenko, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (5), 53 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.05.53481.19164].
- [11] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (4), 666 (1986). DOI: 10.1149/1.2108651