

Фотолюминесценция ионов Tb³⁺ в ксерогелях алюмоиттриевых гранатов

© Г.К. Маляревич, Н.В. Гапоненко[¶], А.В. Мудрый,
Ю.Н. Дроздов*, М.В. Степихова*, Е.А. Степанова

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

* Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 3 апреля 2008 г. Принята к печати 22 апреля 2008 г.)

На основе коллоидного раствора, содержащего металл-ионы тербия, иттрия и алюминия, получены порошок и пленки алюмоиттриевого граната тербия состава Tb_{0.15}Y_{2.85}Al₅O₁₂ на монокристаллическом кремнии и на пористом анодном оксиде алюминия. Отжиг образцов в температурном интервале 200–1100 °С приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции в диапазоне длин волн 480–640 нм, вызванной внутриаионными переходами иона Tb³⁺ $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$). Отжиг структур при температуре 900 °С и выше приводит к появлению слабых по интенсивности полос фотолюминесценции в области 667 и 681 нм, соответствующих переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$, и к штарковскому расщеплению термов при комнатной температуре, что свидетельствует о существовании кристаллического окружения ионов Tb³⁺. Ширина на половине максимума спектральных линий в области 543 нм уменьшается с ~ 10 до $\sim (2-3)$ нм при повышении температуры отжига ксерогелей от 700 до 900 °С и выше. В спектрах возбуждения фотолюминесценции исследованных структур для длины волны излучения 543 нм наблюдаются три полосы с максимумами при 280, 330 и 376 нм, которые соответствуют переходам $^7F_6 \rightarrow ^5I_8$, 5L_6 , 5G_6 , 5D_3 иона Tb³⁺. Методом рентгеновской дифракции зарегистрировано формирование кристаллической фазы порошка алюмоиттриевого граната тербия после температурного отжига при 1100 °С.

PACS: 78.55.Nx

1. Введение

В последние годы возрос интерес к синтезу материалов, легированных тербием, с целью оценки возможностей их применения в качестве люминофоров в зеленом спектральном диапазоне. Трехвалентные ионы тербия обуславливают люминесценцию в видимом диапазоне благодаря оптическим переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 2, 3, 4, 5, 6$), наиболее интенсивный из которых $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ соответствует длине волны излучения 543 нм. Интенсивная фотолюминесценция тербия наблюдалась в наночастицах оксида кремния, сформированных методом коллоидной химии [1], в пленках оксидов кремния [2] и циркония [3], имплантированных тербием, в пленочных структурах, полученных с использованием золь-гель метода [4]. Достоинством золь-гель метода является возможность выбора химического состава матрицы ксерогеля (высушенного геля) на стадии приготовления коллоидного раствора (золя) [5]. Перспективными матрицами для редкоземельных ионов считаются алюмоиттриевые гранаты [6]. В данной работе исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции тербия в легированных тербием ксерогелях, сформированных из коллоидных растворов, соответствующих по катионному составу алюмоиттриевым гранатам.

2. Методика приготовления образцов

Для анализа люминесценции было приготовлено три типа образцов, легированных тербием — порошки, пленки ксерогелей на монокристаллическом кремнии и пленки ксерогелей на пористом анодном оксиде алюминия (ПАОА), сформированном на кремнии.

Коллоидный раствор алюмоиттриевого граната тербия состава Tb_{0.15}Y_{2.85}Al₅O₁₂ был приготовлен путем поэтапного растворения в водноспиртовом растворе азотнокислых солей Y(NO₃)₃ × 4H₂O, Al(NO₃)₃ × 9H₂O, Tb(NO₃)₃ × 5H₂O с доведением кислотности раствора до pH = 2 разбавленной азотной кислотой. В качестве стабилизирующего золь компонента использовалась лимонная кислота в молярном соотношении: [металл-ионы] / [лимонная кислота] = 1/3. Золь сохранял устойчивость в течение длительного периода. Полученный золь был использован для получения как алюмоиттриевого граната тербия в кристаллической фазе в виде порошков, так и в виде пленок на монокристаллическом кремнии или на ПАОА.

Пленки ПАОА на кремнии получали анодированием алюминия, нанесенного на монокристаллический кремний методом магнетронного напыления до толщины ~ 6 мкм. Алюминий анодировался до кремниевой подложки в растворе 1.2 М ортофосфорной кислоты при постоянной температуре (17 °С) и напряжении (130 В). Толщина ПАОА в исследованных структурах составляла ~ 9 мкм, при этом средний диаметр пор ячейки по

[¶] E-mail: nik@nano.bsuir.edu.by

данным растровой электронной микроскопии соответствовал ~ 140 нм.

Поры были заполнены тербийсодержащим золем в процессе 10 операций центрифугирования с последующей сушкой каждого слоя при температуре 200°C и окончательным отжигом при температурах до 900°C в течение 30 мин на каждой стадии термообработки. Пленки на монокристаллическом кремнии были получены аналогичным методом. Дополнительно тот же тербийсодержащий золь использовался для формирования порошков при термообработке золя в диапазоне температур 700 – 1100°C .

Для возбуждения люминесценции использовалась ксеноновая лампа ДКСЭЛ-1000 (мощностью 1000 Вт) с набором оптических фильтров, обеспечивающих возбуждение в спектральной области 220 – 800 нм, в том числе и селективное возбуждение с использованием соответствующих интерференционных фильтров. Излучение, возникающее в области возбуждения образцов, собиралось в плоскости входной щели монохроматора при помощи сферического и плоского зеркал. В экспериментах использовался монохроматор МДР-23У с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Спектры возбуждения люминесценции регистрировались с использованием дополнительного монохроматора МДР-12. Оптический сигнал регистрировался с помощью фотоэлектрического умножителя R7400U-20 (Hamamatsu, Japan). Коррекция спектров люминесценции на спектральную чувствительность фотоумножителя не проводилась. Для сравнения спектров люминесценции по интенсивности измерения проводились в идентичных условиях при комнатной температуре.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4, где в качестве зондирующего использовалось CuK_α -излучение. Измерения проводились с графитовым анализатором на отраженном пучке методом пошагового сканирования с шагом 0.1° по углу 2θ .

3. Результаты и обсуждение

В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре пленок, сформированных на кремнии, после сушки при температуре 200°C обнаружены широкие полосы в областях длин волн 490, 545 и 700 нм. С увеличением температуры термообработки с $T_a = 400$ до 800°C в спектрах (рис. 1) появляются более четкие полосы, соответствующие оптическим переходам трехвалентных ионов тербия, при 490 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 592 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), 628 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 900 – 1000°C приводит к отчетливо разрешаемому штарковскому расщеплению термов $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, $j = 3, 4, 5, 6$.

Аналогичные спектральные закономерности проявляются и в люминесцентном отклике структур ксеро-

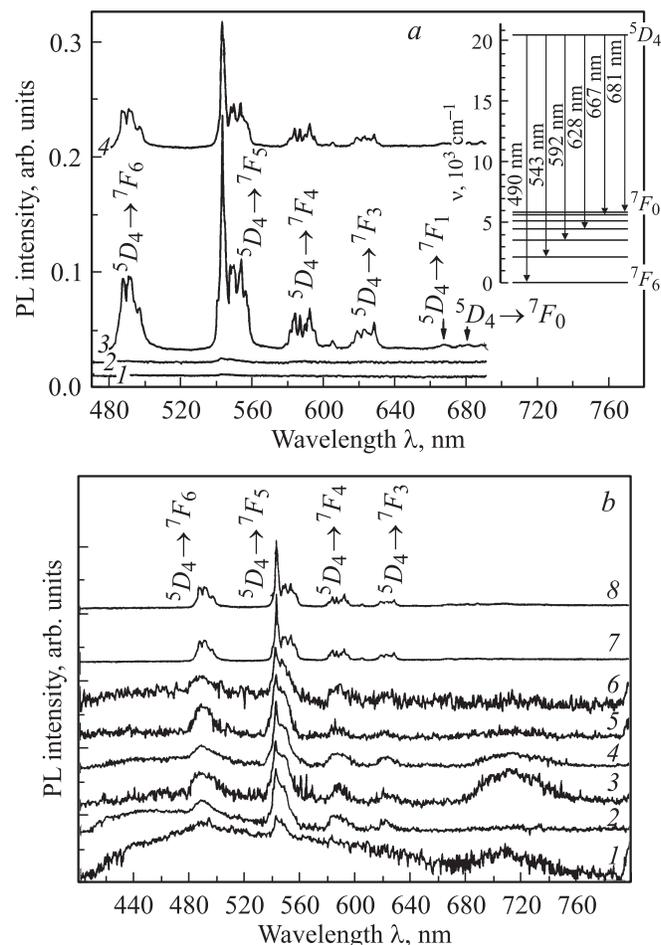


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) однослойных пленок ксерогеля $Tb_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}$ на кремнии после 30 мин отжига при разных температурах. *a* — ненормированные спектры; T_a , $^\circ\text{C}$: 1 — 200, 2 — 800, 3 — 900, 4 — 1000; на вставке — схема энергетических переходов иона Tb^{3+} , ν — волновое число. *b* — нормированные спектры; T_a , $^\circ\text{C}$: 1 — 200, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700, 6 — 800, 7 — 900, 8 — 1000. Длина волны возбуждения $\lambda_{ex} = 285$ нм.

гель/ПАОА/кремний. При этом интенсивность сигнала ФЛ в пленочной структуре ксерогель/ПАОА значительно выше, чем для пленок, сформированных на кремнии (рис. 2). Как для порошков, так и для пленок ксерогелей рост температуры термообработки приводит к увеличению на порядок интенсивности люминесценции полосы на длине волны 543 нм (рис. 1, *a* и рис. 3). Полосы люминесценции, соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$), четко разрешаются начиная с температуры отжига структур 200°C . После высокотемпературной обработки порошков также наблюдается штарковское расщепление оптических термов трехвалентного тербия $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$), причем после отжига при температуре 900°C появляются дополнительные, слабые по интенсивности полосы люминесценции на длинах волн 667 и 681 нм (рис. 1–3), которые соответствуют переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$. Ширина на половине

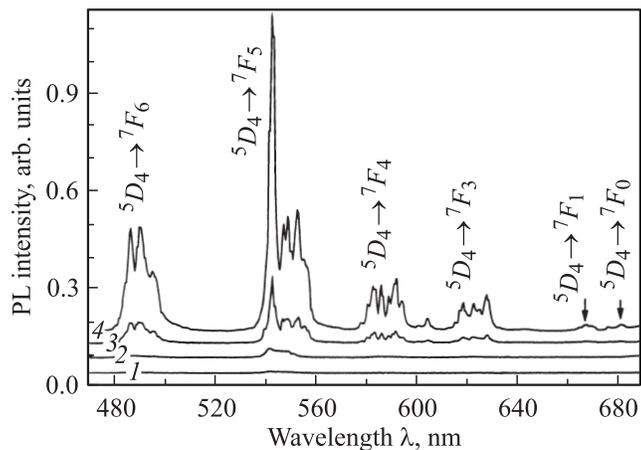


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции (PL) пленок ксерогеля $Tb_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}$ после 30 мин отжига при температурах $T_a = 700$ (1, 2) и $900^\circ C$ (3, 4). (1, 3) — однослойные пленки на кремнии, (2, 4) — десятислойные пленки структур ПАОА/Si. Длина волны возбуждения $\lambda_{ex} = 285$ нм.

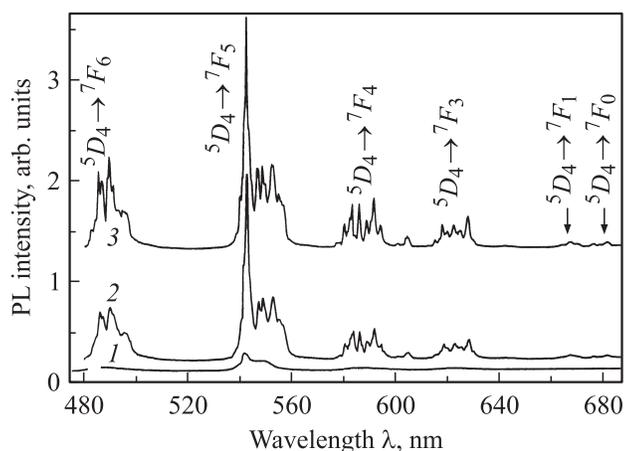


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции (PL) порошков алумиттриевого граната тербия, измеренные при комнатной температуре, после 30 мин отжига при температурах T_a , $^\circ C$: 1 — 700, 2 — 900, 3 — 1100. Длина волны возбуждения $\lambda_{ex} = 285$ нм.

высоты спектральных линий на 543 нм для порошков и пленок на пористом анодном оксиде алюминия составляет ~ 10 нм для температуры отжига $T_a = 700^\circ C$ и 2–3 нм для температуры отжига 900–1100 $^\circ C$, что значительно меньше, чем в известных работах [1,2], где типичное значение составляло 8–13 нм. Все это свидетельствует о высоком совершенстве сформированных нами структур.

Проведенный для порошков ксерогеля, отожженных при температуре $700^\circ C$, рентгенофазовый анализ зафиксировал наличие лишь аморфной фазы ксерогеля (рис. 4, спектр 1), тогда как после термообработки при температурах 900 и 1100 $^\circ C$ в рентгеновских спектрах видны отчетливые линии кристаллической фазы (спек-

тры 2 и 3 на рис. 4). Все наблюдаемые в спектрах линии по положению и относительной интенсивности совпадают с известными стандартами для структуры типа $Y_3Al_5O_{12}$ (PDF Card No 330040). Отсюда можно полагать, что анализируемый ксерогель представляет собой твердый раствор состава $Tb_xY_{3-x}Al_5O_{12}$ с небольшим значением x , соответствующим составу синтезированного золя, поскольку других кристаллических фаз не зарегистрировано. Наблюдаемый в спектрах сдвиг линий по сравнению с чистым материалом $Y_3Al_5O_{12}$ находится в пределах погрешности проведенного эксперимента.

В спектрах возбуждения люминесценции как для порошков, так и для структур ксерогель/ПАОА/кремний наиболее интенсивной является полоса в области 280 нм, которая может быть отнесена к оптическим

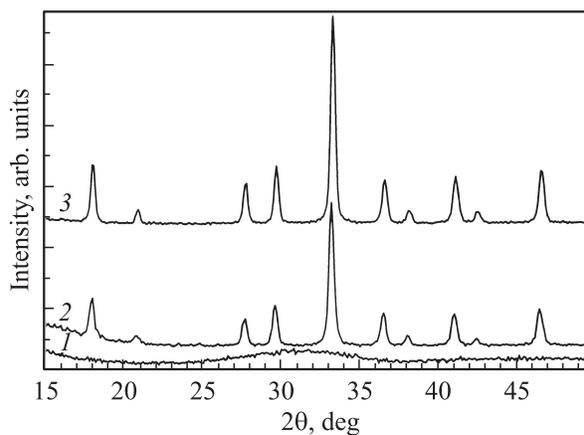


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции порошка ксерогеля $Tb_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}$ после термообработки при температурах T_a , $^\circ C$: 1 — 700, 2 — 900, 3 — 1100.

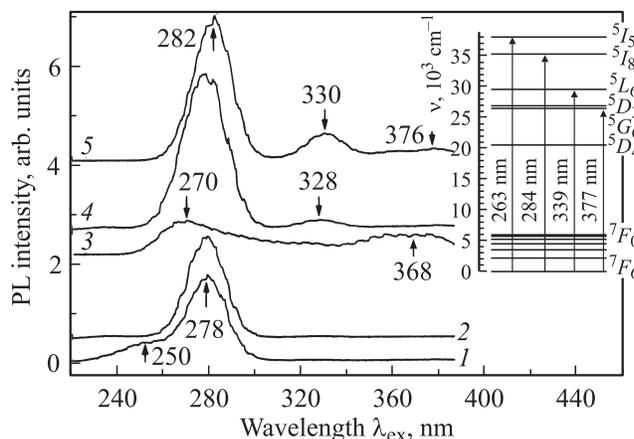


Рис. 5. Спектры возбуждения фотолуминесценции (PL) образцов $Tb_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}$ после 30 мин отжига: (1, 2) — десятислойные пленки структур ПАОА/Si, отожженные при $T_a = 800$ и $900^\circ C$ соответственно; (2, 3, 4) — порошки, отожженные при 700, 900 и 1100 $^\circ C$ соответственно. Длина волны регистрации ФЛ $\lambda = 543$ нм. На вставке — энергетическая диаграмма электронных переходов иона Tb^{3+} . λ_{ex} — длина волны возбуждения; ν — волновое число.

переходам ${}^7F_6 \rightarrow {}^5I_8$ иона Tb^{3+} (рис. 5). Для некоторых, наиболее интенсивно излучающих, образцов в спектре возбуждения фотолюминесценции регистрируются также слабые полосы на длинах волн 330 и 376 нм, относящиеся к внутрицентровым переходам ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$. Более глубокая интерпретация спектров возбуждения фотолюминесценции требует дополнительного анализа спектров поглощения [7], что будет рассмотрено в наших последующих работах.

4. Заключение

Таким образом, золь-гель методом были успешно синтезированы порошки и пленочные структуры алюмоиттриевых оксидов, легированных тербием. При возбуждении в области длины волны 280 нм синтезированные порошки алюмоиттриевых гранатов и пленочные структуры на пористом анодном окисле характеризуются интенсивным зеленым свечением. Благодаря наличию узких полос люминесценции, а также возможности сочетания золь-гель метода и технологии формирования анодных окисных пленок с субмикронной фотолитографией сформированные пленочные структуры могут представлять значительный интерес для практических применений, в частности для разработки люминесцентных изображений [8] и оптических микрорезонаторов [9] зеленого спектрального диапазона.

Список литературы

- [1] G. Wakefield, H.A. Keron, P.J. Dobson, J.L. Hutchison. *J. Phys. Chem. Sol.*, **60**, 503 (1999).
- [2] H. Amekura, A. Eckau, R. Carius, Ch. Buchal. *J. Appl. Phys.*, **84**, 3867 (1998).
- [3] J.C. Pivin, N.V. Gaponenko, I. Molchan, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, L. Bryja, G.E. Thompson, P. Skeldon. *J. Alloys Comp.*, **341**, 272 (2002).
- [4] N.V. Gaponenko, J.A. Davidson, B. Hamilton, P. Skeldon, G.E. Thompson, X. Zhou, J.C. Pivin. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1006 (2000).
- [5] N.V. Gaponenko. *Acta Phys. Polon.*, **112** (5), 737 (2007).
- [6] А.А. Каминский. *Лазерные кристаллы* (М., Наука, 1975).
- [7] S.A. Klimin, E.P. Chukalina, M.N. Popova, E. Antic-Fidancev, P. Aschehoug, N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, D.A. Tsykrunov. *Phys. Lett. A*, **323**, 159 (2004).
- [8] N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, O.V. Sergeev, G.E. Thompson, A. Pakes, P. Skeldon, R. Kudrawiec, L. Bryja, J. Misiewicz, J.C. Pivin, B. Hamilton, E.A. Stepanova. *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2), 49 (2002).
- [9] M. Cai, K. Vahala. *Optics Lett.*, **26**, 884 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Terbium photoluminescence in yttrium aluminium garnet xerogels

G.K. Maliarevich, N.V. Gaponenko, A.V. Mudryi, Yu.N. Drozdov*, M.V. Stepikhova*, E.A. Stepanova

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

* Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Synthesis of the colloidal solution containing terbium, yttrium and aluminum metal-ions was performed followed by the fabrication of terbium-doped yttrium aluminium garnet $Tb_{0.15}Y_{2.85}Al_5O_{12}$ powders, spin-on films on silicon and porous anodic alumina films grown on silicon substrates. The samples were annealed within the temperature range 200–1100°C revealing for the fabricated terbium-doped yttrium-alumina xerogels appearance of the photoluminescence band within the range of 480–640 nm corresponding to ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) transitions of Tb^{3+} ions. Strong enhancement of these photoluminescence bands with the well-resolved Stark splitting at room temperature occurs after annealing of the xerogels at the temperatures 900°C and higher, revealing crystalline environment of Tb^{3+} ions. Annealing at the temperatures 900°C and higher results in resolution of additional weak bands at 660–680 nm associated with ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$, $j = 0, 1$ transitions. The width of spectral lines at 543 nm decreases from 10 to 2–3 nm with increase of the xerogel annealing temperature within the temperature range 700–900°C and higher. Photoluminescence excitation spectra recorded for the analyzed samples for the emission wavelength 543 nm comprise from three broad bands at 280, 330 and 376 nm corresponding to ${}^7F_6 \rightarrow {}^5I_8$, 5L_6 , 5G_6 , 5D_3 transitions of Tb^{3+} ions. Pure yttrium aluminium garnet phase was detected with X-ray diffraction analysis for the powders annealed at 1100°C.