ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Eu^{3+} В ПЛЕНКАХ АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Х. К. Вильегас Брито [1*], Н. В. Гапоненко [1,3*], К. С. Сукалин [1], Т. Ф. Райченок [2], С. А. Тихомиров [2], В. А. Янковская [2], Н. И. Каргин [3]

УДК 535.37:621.315.592

[1] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, Минск, ул. П. Бровки, 6, Беларусь; e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by; juanc.b@gmail.com
[2] Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
[3] Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия

(Поступила 13 апреля 2017)

Золь-гель методом синтезированы легированные европием пленки алюмоиттриевых композитов (YAG:Eu) с концентрацией европия 0.020, 0.025, 0.030 М. Пленки сформированы центрифугированием на подложках из кварцевого стекла с последующей термообработкой. Показано, что после термообработки при 800—1200 °С длительностью 30 мин в спектрах пленок наблюдаются полосы люминесценции в видимом диапазоне, соответствующие оптическим переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 0, 1, ..., 4) трехвалентных ионов европия. Пленки рентгеноаморфны, тогда как порошок, сформированный из одного из используемых золей с концентрацией европия 0.020 М, является кристаллическим со структурой $Y_3Al_5O_{12}$ после термообработки при 1000 °С. Обсуждается возможность применения легированных европием алюмоиттриевых композитов в качестве конвертеров УФ излучения в видимый диапазон и других структур фотоники.

Ключевые слова: *европий, золь-гель метод, гранат, люминесценция, пленка, порошок.*

The films of europium doped yttrium alumina composites (YAG:Eu) with europium concentration 0.020, 0.025, 0.030 M were synthesized using the sol-gel technique. The films were fabricated by spinning on fused silica followed by heat treatment. It is shown, that after the heat treatment within the temperature range of 800–1200 °C for 30 min the films reveal luminescence bands in the visible range, corresponding to the optical transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j=0,..,4) of trivalent erbium ions. The films are X-ray amorphous, whereas the powder formed from one of the used sols with europium concentration of 0.02 M is in crystalline phase $Y_3Al_5O_{12}$ after the heat treatment at 1000°C. The practical application of the obtained europium doped yttrium alumina composites as converters transforming ultraviolet irradiation into visible range and for other photonic structures is discussed.

Keywords: *europium, sol-gel method, garnet, luminescence, film, powder.*

Введение. Использование редкоземельных элементов в качестве легирующих примесей представляет интерес для светоизлучающих структур, конвертеров ионизирующего и УФ излучения, планарных волноводов, оптических усилителей, покрытий для солнечных элементов благодаря люминесценции, обусловленной переходами 4*f*-электронов [1—3]. Формирование легированных европием пленок на подложках осуществляется разными методами: магнетронным распылением, лазерной абляцией, молекулярно-лучевой эпитаксией, осаждением из растворов солей на пористые пленки и золь-гель методом [1, 4, 5]. Среди указанных методов более экономичный — золь-гель метод. Золь,

---

LUMINESCENCE OF Eu^{3+} IONS FROM YTTRIUM ALUMINA FILMS ON FUSED SILICA SUBSTRATES

J. C. Villegas Brito [1*], N. V. Gaponenko [1,3*], K. S. Sukalin [1], T. F. Raichenok [2], S. A. Tikhomirov [2], V. A. Yankovskaya [2], N. I. Kargin [3] (*[1]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Browki Str., Minsk, 220013, Belarus; e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by, vjuanc.b@gmail.com; [2] B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; [3] National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia*)

содержащий пленкообразующий прекурсор и растворимую соль европия, наносится на подложку методом центрифугирования или погружения и после последующих операций термообработки переходит в пленку ксерогеля, легированную европием. Для увеличения толщины пленки, например, от 50 до 300 нм операции центрифугирования и термообработки могут повторяться.

В данной работе исследована фотолюминесценция (ФЛ) ионов Eu^{3+} в аморфных пленках алюмоиттриевого композита (YAG:Eu^{3+}) с концентрацией европия 0.020, 0.025, 0.030 М, сформированных золь-гель методом на кварцевых подложках. Согласно данным по зависимости интенсивности ФЛ ионов Eu^{3+} от концентрации [6, 7], используемые нами концентрации Eu^{3+} соответствуют увеличению интенсивности ФЛ с ростом концентрации европия.

Методика эксперимента. В состав приготовленных золей входят этанол (C_2H_5OH), лимонная кислота ($C_6H_8O_7$), нонагидрат нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98.5% (Riedel-de Haen), пентагидрат нитрата европия ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99.9%, Aldrich) и гексагидрат нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.999%, Aldrich). Получение золей с различной концентрацией европия осуществлялось за счет изменения соотношения Eu/Y, что обеспечивало концентрацию европия в трех золях 0.020, 0.025 и 0.030 М. Золи наносились на подложки из кварцевого стекла методом центрифугирования со скоростью 2700 об/мин длительностью 30 с. Приготовлены однослойные и двухслойные образцы. Для однослойных образцов проводилась сушка при 200 °С длительностью 10 мин, затем следовала окончательная термообработка при T = 200—1200 °С длительностью 30 мин. Для двухслойных пленок после сушки при 200 °С длительностью 10 мин наносился второй слой. Затем после сушки второго слоя проводилась окончательная термообработка при 1000 °С длительностью 30 мин.

Для изучения ФЛ полученных структур использован стандартный спектрофлуориметр СМ2203, который позволяет проводить измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции в области 210—820 нм. Источником возбуждения служила ксеноновая дуговая лампа (150 Вт) высокого давления. В каналах возбуждения и регистрации люминесценции установлены двойные монохроматоры со сложением дисперсии. Для уменьшения попадания рассеянного света в канал регистрации образцы устанавливались в специальном держателе таким образом, чтобы возбуждающий свет падал на образец под углом 30°.

Рентгенодифракционные исследования проведены на дифрактометре D8 Advance, Bruker AXS (Германия), а также на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK_α-излучения (шаг сканирования 2θ 0.04°, экспозиция 2 с). Средний размер кристаллитов рассчитан с помощью соотношения Дебая—Шеррера:

$$d = 0.9\lambda / B\cos\Theta, \qquad (1)$$

где d — средний размер кристаллитов; λ = 0.154242 нм — длина волны CuK_α-излучения; B — ширина на половине высоты пика (FWHM); Θ — половина угла, под которым наблюдается пик.

Морфологический анализ пленок выполнен методом растровой электронной микроскопии на установке HitachI S-4800, оснащенной приставкой для рентгеновского микроанализа. Показатель преломления и толщина пленки измерены с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ 3М-1 с λ = 6328 Å.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *а* представлены дифрактограммы двухслойных пленок композитов YAG:Eu^{3+} с тремя концентрациями европия. Пленки являются рентгеноаморфными и имеют нечеткие зернистые образования. Толщина пленки ~210 нм. По данным эллипсометрии для образца с [Eu^{3+}] = 0.025 М толщина пленки ~216 нм с показателем преломления n = 1.81. Проведенный энергодисперсионный анализ этого образца подтвердил, что алюмоиттриевый композит соответствует составу граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) (соотношение (Y+Eu)/Al = 3:5 с учетом ошибки измерений).

На рис. 1, *б* представлен рентгеновский дифракционный спектр порошка композита YAG:Eu^{3+} с [Eu^{3+}] = 0.020 М после термоообработки при 1000 ºС длительностью 30 мин. Все линии относятся к структуре алюмоиттриевого граната (card: 33-0040 базы данных JCPDS). Известно, что алюмоиттриевый гранат может находиться и в других термодинамически возможных фазах $Y_4Al_2O_9$ (YAM) и $YAlO_3$ (YAP) [8—10], которые в нашем случае не наблюдались. Определена постоянная решетки a = 12.03 Å. Рассчитанный по формуле (1) средний размер зерна алюмоиттриевого композита ≈28 нм.

На рис. 2, *а* представлены спектры возбуждения люминесценции двухслойного композита YAG:Eu^{3+} с [Eu^{3+}] = 0.020, 0.025 и 0.030 М, полученные для наиболее интенсивной полосы люминесценции $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ($\lambda_{изл}$ = 710 нм). Наблюдаемые полосы соответствуют следующим абсорбционным переходам Eu^{3+}: $^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ (318 нм), $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (365), $^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (380), $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393), $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (413 нм) [11]. Интенсивную широкую полосу в области 214—280 нм с максимумом при 220 нм можно отнести

к поглощению в полосе переноса заряда комплекса O^{2-}+Eu^{3+} [12]. На рис. 2, *б* приведены спектры возбуждения люминесценции однослойного композита YAG:Eu^{3+} с [Eu^{3+}] = 0.03 М при трех температурах термообработки. Все спектры существенно не различаются, кроме полосы $^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ионов Eu^{3+}, которая является слабой при температуре термообработки 800 ºС.

На рис. 3, *а* представлены спектры люминесценции двухслойных пленок с [Eu^{3+}] = 0.020, 0.025 и 0.030 М после термообработки при 1000 ºС длительностью 30 мин для $\lambda_{возб}$ = 260 нм. Как видно, во всех спектрах присутствуют полосы, обусловленные переходами между термами ионов Eu^{3+}: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (585—600 нм), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (610—630), $D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (640—660), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (680—710 нм) [8, 13, 14]. Интенсивность всех наблюдаемых полос люминесценции возрастает с увеличением концентрации европия. Для образца с наибольшей концентрацией европия также наблюдается слабая полоса 540—560 нм, которую можно отнести к переходам $^5D_1 \rightarrow {}^5F_{0\text{-}2}$.

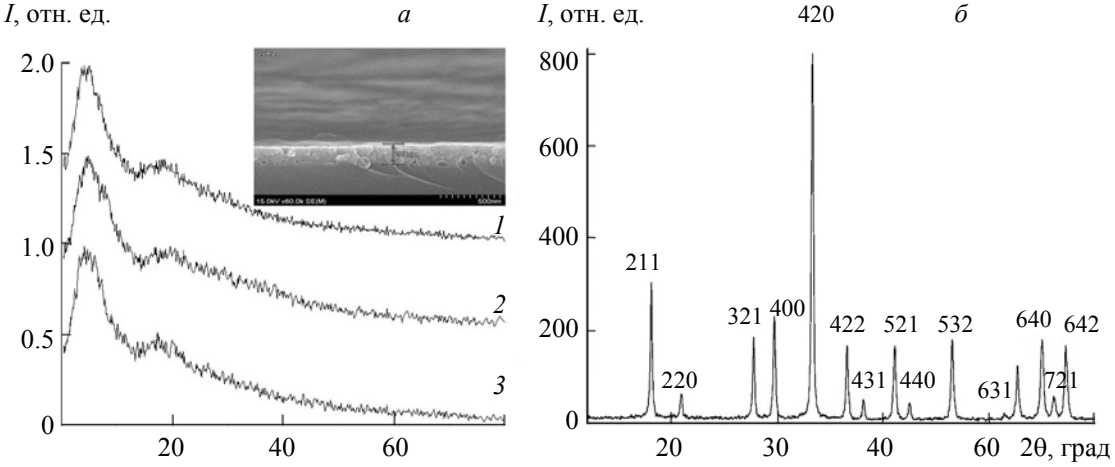


Рис. 1. Дифрактограмма легированного европием двухслойного алюмоиттриевого композита на кварцевой подложке после термообработки при 1000 ºС длительностью 30 мин, [Eu^{3+}] = 0.020 (*1*), 0.025 (*2*) и 0.030 М (*3*) (*а*) и рентгеновский дифракционный спектр порошка легированного европием алюмоиттриевого композита с [Eu^{3+}] = 0.02 М после термообработки при 1000 ºС длительностью 30 мин (*б*); на вставке — РЭМ-изображение образца с [Eu^{3+}] = 0.025 М

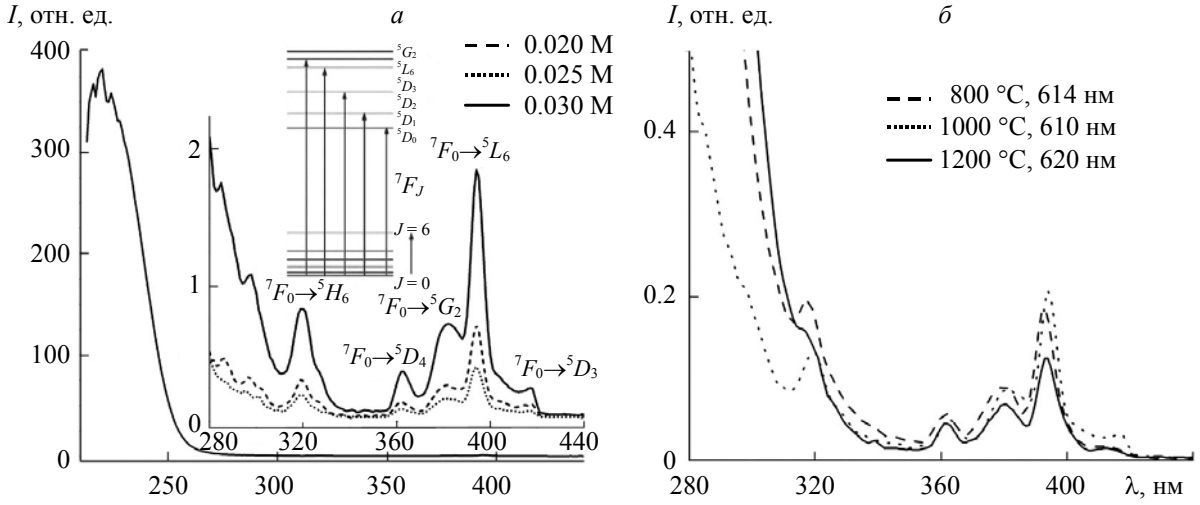


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции легированного европием алюмоиттриевого композита: *а* — двухслойного с [Eu^{3+}] = 0.03 М при $\lambda_{рег}$ = 710 нм, *б* — однослойного при различных температурах термообработки; на вставке — спектры возбуждения люминесценции образцов с [Eu^{3+}] = 0.020, 0.025, 0.030 М

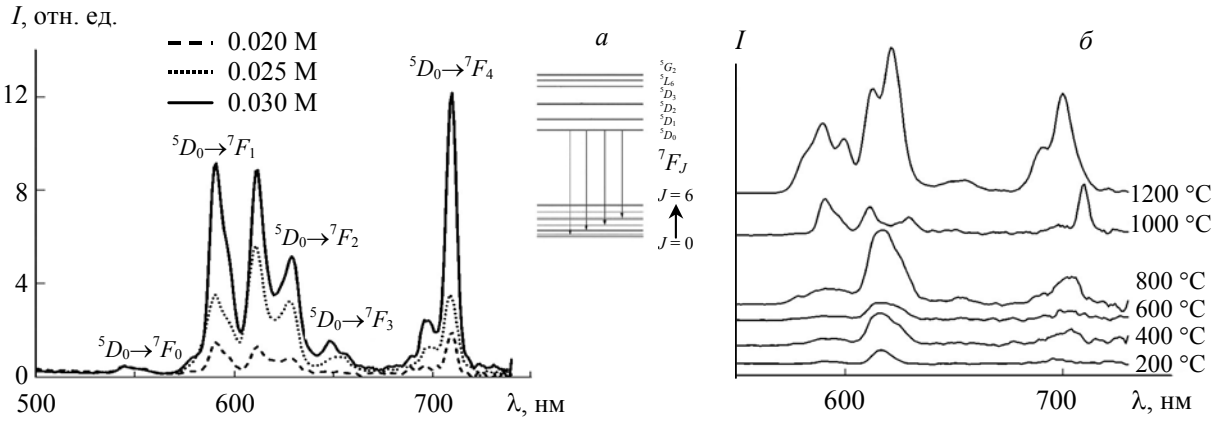


Рис. 3. Спектры люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 260 нм) легированного европием алюмоиттриевого композита: *а* — двухслойного на кварцевом стекле после термообработки при 1000 ºС длительностью 30 мин, [Eu^{3+}] = 0.020, 0.025 и 0.030 М; *б* — однослойного с [Eu^{3+}] = 0.03 М для различных температур термообработки

На рис. 3, *б* представлены спектры люминесценции однослойных алюмоиттриевых пленок с концентрацией европия 0.03 М после термообработки при 200—1200 °С длительностью 30 мин для $\lambda_{возб}$ = 260 нм. Интенсивность люминесценции в переходе $^5D_0\rightarrow{}^7F_4$ возрастает с увеличением температуры термообработки. Переход $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ (585—605 нм) является магнитодипольным и может использоваться как контрольный, так как не чувствителен к локальному окружению иона. Отношения интенсивностей переходов $I(^5D_0\rightarrow{}^7F_2)/I(^5D_0\rightarrow{}^7F_1)$ и $I(^5D_0\rightarrow{}^7F_4)/I(^5D_0\rightarrow{}^7F_1)$ используются для характеристики асимметрии и силы кристаллического поля, в котором находятся ионы Eu^{3+}[2]. Приведенные на рис. 3, *б* результаты показывают, что для фиксированной температуры термообработки из диапазона 200—1200 °С люминесценция, обусловленная переходом $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$, наиболее интенсивная, кроме температуры термообработки 1000 °С, для которой наиболее интенсивна люминесценция $^5D_0\rightarrow{}^7F_4$ в области 710 нм. Отметим, что значительное влияние температуры отжига на структурную реорганизацию оптических центров Eu^{3+} в золь-гель пленках описано также в [15].

Легированные европием аморфные пленки могут найти применение в качестве прозрачных покрытий, преобразующих УФ излучение в видимое, что может повысить КПД кремниевых солнечных элементов за счет ослабления термализации электронов и снижения деградации солнечных элементов, инициируемой УФ излучением. Отсутствие кристаллитов делает аморфные пленки прозрачными, что повышает их пропускание для широкого спектрального диапазона в области чувствительности солнечных элементов. Легированные европием аморфные пленки представляют также интерес для изучения спонтанного испускания в микрорезонаторах, распределенных брэгговских отражателях [16] и других структурах с анизотропией плотности фотонных состояний [17, 18].

Т а б л и ц а 1. Отношения интенсивностей переходов $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ и $^5D_0\rightarrow{}^7F_4$ ионов Eu^{3+} к интенсивности перехода $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ для однослойного алюмоиттриевого композита с концентрацией европия 0.03 М при различных температурах термообработки

T, °C	$I(^5D_0\rightarrow{}^7F_2)/I(^5D_0\rightarrow{}^7F_1)$	$I(^5D_0\rightarrow{}^7F_4)/I(^5D_0\rightarrow{}^7F_1)$
200	3.16	1.60
400	3.08	1.55
600	3.06	1.64
800	3.52	1.19
1000	1.11	1.10
1200	1.68	1.04

Заключение. Изложен золь-гель метод формирования легированных европием пленок алюмоиттриевых композитов. Двухслойные пленки, сформированные центрифугированием на кварцевых подложках, имеют толщину ~210 нм и являются рентгеноаморфными при температуре отжига 1000 °С длительностью 30 мин, тогда как порошок, изготовленный из исследуемого золя, является кристаллическим после температуры термообработки 1000 °С. Пленки проявляют фотолюминесценцию при возбуждении УФ излучением в области 200—394 нм. В спектрах фотолюминесценции проявляются полосы в области 588—713 нм, соответствующие переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (588 нм), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (608 и 629 нм), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (654 нм), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (710 нм) трехвалентных ионов европия. Показано, что соотношение интенсивностей полос люминесценции зависит от концентрации европия и температуры термообработки. Наиболее интенсивная фотолюминесценция в диапазоне 605—630 нм наблюдается при поглощении УФ излучения 260 нм и получена для наибольшей концентрации европия 0.03 М и температур термообработки 200, 400, 600, 800 и 1200 °С, тогда как при температуре термообработки 1000 °С наиболее интенсивна фотолюминесценция $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ в диапазоне 700—710 нм. Предложенные легированные европием алюмоиттриевые композиты представляют интерес для конвертеров УФ излучения в длинноволновый оптический диапазон до 710 нм, в котором чувствительны кремниевые солнечные элементы, и преобразователей УФ излучения в видимое.

Авторы выражают благодарность Д. В. Жигулину (филиал “Научно-технический центр “Белмикросистемы” ОАО “Интеграл”) и С. В. Гусаковой (Белорусский государственный университет) за анализ образцов методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа.

[1] **A. Potdevin, G. Chadeyron, D. Boyer, B. Caillier, R. Mahiou.** J. Phys. D: Appl. Phys., **38** (2005) 3251—3260
[2] **K. Binnemans.** Coord. Chem. Rev., **295** (2015) 1—45
[3] **W. G. J. H. M. van Sark, A. Meijerink, R. E. I. Schropp.** Third Generation Photovoltaics, Netherland, Dr. Vasilis Fthenakis (2012)
[4] **I. S. Molchan, N. V. Gaponenko, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, G. E. Thompson, P. Skeldon.** J. Electrochem. Soc., **151** (2004) 16—21
[5] **G. E. Malashkevich, G. P. Shevchenko, Yu. B. Bokshitz, A. A. Kornienko, P. P. Pershukevich.** Opt. and Spectr., **98** (2005) 190—194
[6] **A. Esparza, M. Garcia, C. Falcony.** Thin Solid Films, **325** (1998) 14—18
[7] **Aixia Ling, Zhenquan Li, Jun Liu.** Material 2nd Int. Conf. Modelling, Identification and Control, 9—10 August 2015, Paris (2015)
[8] **G. Zatryb, A. Podhorodecki, J. Serafinczuk, M. Motyka, M. Banski, J. Misiewicz, N. V. Gaponenko.** Opt. Mater., **35** (2013) 2090—2094
[9] **O. Fabrichnaya, H. Ju. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky.** Scand. J. Metall., **30** (2001) 175—183
[10] **Г. Г. Михайлов, Л. А. Макровец.** Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлур., **14** (2014) 5—10
[11] **E. Alvarez, M. E. Zayas, J. A. Rivera, F. Domínguez, R. P. D. Zamorano, U. Caldiño.** J. Lumin., **153** (2014) 198—202
[12] **Н. В. Гапоненко, И. С. Молчан, С. В. Гапоненко, А. В. Мудрый, А. А. Лютич, Я. Мисевич, Р. Кудравец.** Журн. прикл. спектр., **70** (2003) 57—61 [**N. V. Gaponenko, I. S. Molchan, S. V. Gaponenko, A. V. Mudryi, A. A. Lyutich, J. Misiewicz, R. Kudrawiec.** J. Appl. Spectr., **70** (2003) 59—64]
[13] **N. V. Gaponenko, I. S. Molchan, G. E. Thompson, P. Skeldon, A. Pakes, R. Kudrawiec, L. Bryja, J. Misiewicz.** Sensors and Actuator., **99** (2002) 71—73
[14] **S. M. Lima, L. H. da C. Andrade, R. S. Junior, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, L. A. de O. Nunes, Y. Guyot, G. Boulon.** Opt. Express, **20** (2012) 12658—12665
[15] **Г. Е. Малашкевич, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, И. В. Прусова, Г. П. Шевченко, Ю. В. Бокшиц.** Опт. и спектр., **102** (2007) 995—1000
[16] **J. Bellessa, S. Rabaste, J. C. Plenet, J. Dumas, J. Mugnier, O. Marty.** Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 2142—2144
[17] **A. A. Lutich, S. V. Gaponenko, N. V. Gaponenko, I. S. Molchan,V. A. Sokol, V. Parkhutik.** Nano Lett., **4** (2004) 1755—1758
[18] **N. V. Gaponenko.** Acta Phys. Polon., **112** (2007) 737