



Хорошко Л.С.

**СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ
И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ
АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Хорошко, Л. С. Структурные, электронные и люминесцентные свойства легированных лантаноидами алюмоиттриевых композитов, получаемых золь-гель методом : монография / Л. С. Хорошко. – Минск : Бестпринт, 2020. – 127 с.: ил. – ISBN 978-985-7267-04-0

Изложены результаты фундаментальных и прикладных исследований алюмоиттриевых гранатов и перовскитов, легированных лантаноидами. Рассмотрены их структурные, электронные и люминесцентные свойства, обсуждаются вопросы практического применения алюмоиттриевых композитов и материалов, легированных лантаноидами. Монография предназначена для магистрантов, аспирантов, научных сотрудников, чьи исследования и научные интересы связаны с материаловедением, а также анализом люминесценции ионов лантаноидов в оксидных матрицах, золь-гель процессами и управляемым синтезом материалов, легированных лантаноидами, перспективных для создания конвертеров коротковолновых излучений в видимый диапазон и радиационно-стойких излучающих устройств фотоники и оптоэлектроники.

*Рекомендовано к изданию Советом учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»,
протокол от 25.09.2020 №2*

Рецензенты:

Тумилович М.В., д-р техн. наук, доцент, начальник УПНКВК Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»;

Леончик С.В., канд. физ.-мат. наук, заведующий Лабораторией оптической спектроскопии полупроводников ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ	7
1.1. Характеристики и закономерности золь-гель процесса	7
1.2. Получение наноструктурированных алюмоиттриевых композитов золь-гель методом	11
1.2. Фазообразование в алюмоиттриевых композитах	17
Глава 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ	21
2.1 Методы квантово-механического моделирования структуры и свойств наноматериалов	21
2.2 Структурные свойства алюмоиттриевых композитов, легированных тербием	26
2.3. Электронные свойства алюмоиттриевых композитов, легированных неодимом	30
ГЛАВА 3. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ В АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТАХ.....	35
3.1. Основные сведения о люминесценции лантаноидов.....	35
3.2 Синтез экспериментальных образцов	42
3.4 Люминесценция тербия в наноструктурированных алюмоиттриевых композитах.....	48
3.5. Люминесценция эрбия в наноструктурированных алюмоиттриевых композитах.....	85
ГЛАВА 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ И ОБЪЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛАНТАНОИДЫ	93
4.1. Конверсия и детектирование оптического излучения.....	93
4.2. Комбинированные технологии	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	113

ВВЕДЕНИЕ

Формирование наноструктурированных люминофоров, возбуждаемых ультрафиолетовым, рентгеновским, гамма- и другим жестким излучением является одной из актуальных задач для разработки конвертеров различных видов излучения в видимое, а также сцинтилляторов ионизирующего излучения, востребованных для создания средств контроля несанкционированного распространения радиоактивных материалов, обеспечение безопасного развития атомной энергетики. Возможным способом решения проблемы повышения эффективности и разрешающей способности преобразователей различных видов излучения в видимое является синтез рентгенолюминофоров в нанотекстурированной матрице, в частности, золь-гель методом.

Золь-гель синтез привлекает внимание благодаря его невысокой стоимости и возможности управлять химическим составом получаемых материалов на стадии формирования золя (коллоидного раствора) [1]. Посредством золь-гель перехода или гелеобразования осуществляется формирование пленок из пленкообразующих коллоидных растворов на различных подложках, при дальнейшем удалении из пленки остатков растворителей под воздействием термообработки формируются ксерогели, а затем и пленки требуемого состава. Ксерогели можно получить и в виде свободных от подложки-носителя наноструктурированных порошков, керамических материалов. Широкое применение находят люминесцентные структуры, содержащие трехвалентные ионы лантаноидов, в частности, тербий используется для создания люминесцентных источников в зеленой области спектра, благодаря сильной эмиссии в диапазоне 540...555 нм при возбуждении различными видами излучений.

В качестве наноструктурированной матрицы-носителя для люминофоров можно рекомендовать использование пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), сформированного в различных электролитах. Структура ПАОА, изготовленная путем электрохимического анодирования алюминия преимущественно в растворах неорганических кислот, представляет собой массив самоупорядоченных сотовых шестиугольных ячеек с цилиндрическими порами [2], что делает этот материал перспективным для синтеза различных типов оптически активных веществ внутри каналов пор. ПАОА оптически прозрачен в видимом и инфракрасном (ИК) диапазоне, имеет высокую тепловую устойчивость и при этом низкую стоимость синтеза. Перечисленные свойства делают ПАОА подходящей структурой для синтеза различных типов оптически активных веществ внутри

каналов пор, используя золь-гель технологию [3, 4]. Упорядоченность открытых каналов пор, возможность изменения диаметра пор в нанометровом диапазоне, их воспроизводимый рост и возможность формирования ксерогелей требуемого химического состава в порах регулируемого размера позволяет создавать многофункциональные пленочные структуры для различных применений. Анизотропия плотности фотонных состояний с максимумом вдоль каналов пор может являться одной из причин увеличения интенсивности люминесценции внедренных в поры люминофоров [5].

Проведенные ранее исследования свидетельствуют о возможности наблюдения фото- и рентгенолюминесценции лантаноидов в ксерогелях алюмоиттриевых гранатов и перовскитов титаната бария и стронция, легированных ионами тербия, а изучение механизмов возбуждения люминофоров в нанотекстурированных пленках ксерогель/ПАОА и синтез подобных структур для формирования конвертеров излучения является актуальной задачей. Люминофоры возможно инкорпорировать в каналы золь-гель методом, а также по методике осаждения из растворов солей. Диаметр каналов пор анодного оксида алюминия, содержащих люминофор, может варьироваться от 30 до 200 нм. При этом анизотропия плотности фотонных состояний позволяет повысить интенсивность люминесценции в направлении вдоль каналов пор, т.е. перпендикулярно плоскости образца к приемнику видимого или ИК-излучения, что может повысить эффективность регистрации и, к примеру, снизить дозу разового облучения для пациентов кабинетов рентгенодиагностики.

Однако востребованной областью исследований остается и синтез люминофоров «в свободном виде» – в форме мелкодисперсных порошков, которые затем могут быть использованы для получения керамик (путем спекания) или в качестве люминесцирующей добавки в различные материалы, такие как полимеры, золи, вязкие растворы. Из золь и суспензий, содержащих порошок люминофора, можно формировать покрытия, пленки или аэрогели, температура получения которых будет значительно ниже температуры формирования основной фазы материала. Такая технология интересна для модификации с помощью композитных люминофоров готовых изделий электроники, в частности, солнечных элементов и устройств фотовольтаики, изготовленных на основе кремния. Люминофор, содержащий эрбий, сможет выступить в качестве дополнительного ап-конверсионного слоя, который за счет антистоксовой люминесценции лантаноида, повысит эффективность преобразования солнечного света в том числе в диапазоне, к которому кремний нечувствителен. Люминофор, содержащий европий или тербий, будет интересен для создания люминесцентных меток или защитных

изображений, выявляемых ультрафиолетовым излучением. Комбинация технологий, включающая электрохимическое анодирование алюминия, фотолитографию и золь-гель синтез позволит создать люминесцентные изображения заданной конфигурации, длина волны излучения определяется выбором легирующего лантаноида.

Данное издание содержит систематизированные результаты исследований, проведенных при непосредственном участии автора в НИЛ «Наноптоника» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники совместно с Институтом физики и НПЦ по материаловедению НАН Беларуси, Вроцлавским политехническим институтом, Уральским Федеральным Университетом им. Б.Н. Ельцина, как в рамках выполнения заданий ГПНИ, проектов по грантам БРФФИ-Минобразования, так и на инициативных началах. Вклад соавторов учтен в совместных публикациях, на которые присутствуют ссылки в тексте монографии. Автор выражает благодарность всем, кто участвовал в исследованиях, сделавших возможным выход в свет этого издания.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ

1.1. Характеристики и закономерности золь-гель процесса

Золь-гель синтез для получения различных материалов в виде порошков, пленок, керамики и др. активно развивается и удерживает интерес широкого круга исследователей начиная с первых работ французского технолога *J.-J. Ebelmen*, (1814-1852), который в 1845 году предложил способ получения твердых материалов для керамического производства путем медленного гидролиза сложных эфиров кремниевой кислоты [6]. Позднее эта методика была апробирована и доработана *W. Geffcken* и *E. Berger* для нанесения оксидных покрытий на стекла [7]. В середине 1970-х золь-гель метод становится весьма популярным в производстве керамики и широкого спектра неорганических стекол [8]. В 1980-х *G. Philipp* и *H. Schmidt*, а также *G.L. Wilkes et al.* опубликовали первые работы по получению золь-гель методом органически модифицированных силикатов с использованием различных алкоксисиланов [9, 10].

Получение материалов золь-гель методом, или золь-гель синтез, включает в себя ряд стадий, а именно: приготовление раствора, содержащего прекурсор, перевод раствора в золь, затем в гель, старение и термообработка золя для получения требуемого материала. Термин «золь-гель синтез» также используется для обозначения процессов, в которых одна из перечисленных стадий отсутствует (например, получение или старение золя) [1, 11, 12].

Варианты методик золь-гель синтеза чаще всего отличаются выбором прекурсоров для приготовления исходного раствора. К наиболее часто используемым прекурсорам можно отнести:

1. Гидролизующиеся прекурсоры. Алкоголяты (алкоксиды) металлов в данной группе являются самыми распространенными. Алкоголяты представляют собой соединения общей формулы $R-OM$, где R – алкил (или замещенный алкил), а M – катион металла либо другой катион. Золи при использовании такого прекурсора формируются в результате гидролиза алкоголятов и последующей конденсации продуктов реакции, при этом может явно не наблюдаться стадии образования золя. Различные варианты соотношения скоростей гидролиза и конденсации позволяют получить золи, полимерные и коллоидные гели, гелеобразные осадки и др. [13]. Также в качестве прекурсоров могут использоваться соли металлов, при гидролизе которых образуются золи и гели заданного состава.

2. Использование в качестве прекурсоров частично или полностью коллоидных растворов (золей). Синтез оксида из коллоидного прекурсора описан *B. Yoldas* (1975 г.) и заключается в гидролизе в избытке воды вторичного алюминия бутаоксида, получении бёмита $AlO(OH)$ и дальнейшей пептизацией кислотами для получения коллоидного золя [14, 15].

3. Использование смесей различных прекурсоров. Это комбинированный метод, предполагающий использование широкого ряда веществ и соединений, способствующих стабилизации и коагуляции дисперсных систем, таких как алкоголяты и соли металлов, полимерные добавки, поверхностно-активные вещества и другие органические соединения. К данным методам можно также отнести синтез с использованием хелатирующих агентов (этиленгликоль, лимонная кислота и др.), применяющихся, например, в синтезе по методу Печини и его модификациях.

В процессах получения материалов золь-гель методом можно выделить следующие основные этапы:

1. Синтез зелей. Этап заключается в приготовлении гомогенных растворов прекурсоров, для чего эти прекурсоры (алкоголяты или неорганические соли металлов) вводят в органическую (чаще спиртовую), водную или спирто-водную среду. В результате реакций гидролиза и конденсации прекурсора или за счет пептизации, если речь идет об образовании коллоидного золя, происходит переход раствора в коллоидную форму. На данной стадии формируется химический состав продукта, вводятся легирующие добавки, если это предусмотрено рецептурой. В стабильных золях размер частиц дисперсной фазы варьируется в пределах 10^{-9} – 10^{-6} м [1, 11].

2. Образование гелей. На этой стадии происходит формирование пространственной сетки геля – гелеобразование. Для инициирования данного процесса нужно увеличить концентрацию дисперсной фазы в золе, уменьшив процент содержания растворителей, для чего применяется выпаривание, экстракция, ультрафильтрация и др. Эти процессы способствуют коагуляции разрозненных частиц и структурированию раствора с дальнейшим гелеобразованием. Физические характеристики получаемых сеток гелей зависят от размера частиц, степени сшивания частиц и полимерных цепей [1, 11].

3. Созревание гелей. Эту стадию также называют «старением» гелей. Поскольку гели являются неравновесной системой, то с течением времени в них неизбежно происходят структурные изменения, которые проявляются в переходе в более устойчивое состояние и происходят посредством синерезиса (сушки, «усадки» геля), сопровождающегося выделением жидкости [16].

4. Сушка гелей. Удаление жидкости из пространственной структуры гелей при атмосферных условиях позволяет сформировать ксерогели. Объем

ксерогеля, как правило, в 5–10 раз меньше объема геля до сушки. При высушивании гелей в автоклаве можно получить «воздушные» аэрогели со структурой пространственной сетки мокрого геля, с полной заменой жидкой фазы газообразной [1, 16, 17].

5. Термическая обработка (отжиг) ксерогелей. Во время отжига ксерогелей в них происходит ряд сложных химических и физических процессов, которые приводят к получению нужного соединения в виде порошков, пленок, керамик. Под воздействием температуры происходит деструкция органических компонентов в неорганической сетке геля, удаление растворителей, химически связанной воды, летучих компонентов и продуктов распада, спекание и кристаллизация [1, 17].

Любая из перечисленных стадий золь-гель процесса может являться заключительной в зависимости от требований к получаемым материалам. Так выпаривание гелей дает возможность получать твердые стекла и керамики в обычных условиях, а также пористые аэрогели при высушивании в сверхкритических условиях. Возможность регулирования вязкости золя дает возможность получать вытянутые керамические волокна. Сверхтонкие и произвольные порошки получают осаждением, струйным пиролизом или эмульсионным способом.

Пространственные сетки, получаемые в процессе золь-гель синтеза, можно разделить на 4 группы (рисунок 1.1):

Тип 1. Неорганические пространственные сетки, формирующиеся в растворах на основе тетраметоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и Ti-изобутилата. Кроме того, другие авторы исследовали возможность осаждения защитных покрытий на листы стали из золь-гелей на основе асимметричных силанов типа $\text{R}_1\text{-Si}-(\text{OR}_2)_3$, таких как $\text{CH}_3\text{-Si}-(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3\text{-Si}-(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Возможности получения золь-гель методом стеклянных и стеклокерамических покрытий детально рассматривается *H. Dislich* [18].

Тип 2. Неорганические сетки, формируемые с органическими инертными модификациями. Связь Si–C гидролитически стабильна, что делает доступными для модификации большое число органических соединений. Получение наночастиц из ионных карбоксилатов, таких как изопропилат алюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$, оксидкарбоксилат циркония $\text{ZrO}(\text{COO})_2$, также является примером применения золь-гель метода для получения органически модифицированных силикатов и керамики [19].

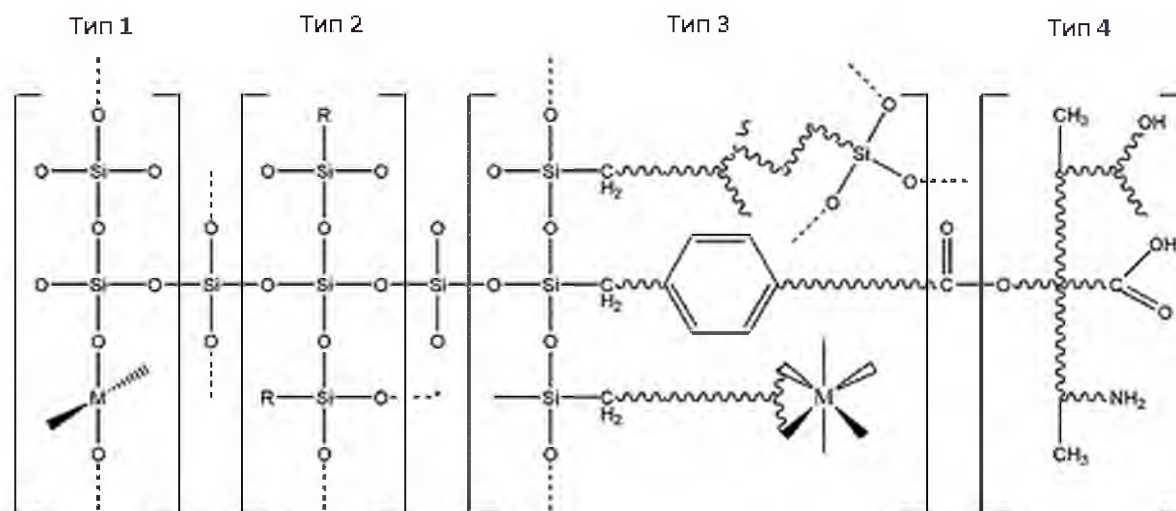


Рисунок 1.1. – Различные типы связей в золь-гель системах [20]

Тип 3. Неорганические сетки с реакционноспособными органическими группами, которые доступны для модификации реакциями сшивания/полимеризации, или органическими моно- и полимерами с силированием или группами для сшивания/соконденсации через неорганические связи Si–O–Si. Эти вещества являются ключевыми для получения гибридных полимеров. Отличительной особенностью таких материалов является связь между органической сеткой и неорганической матрицей, что позволяет создавать новое поколение материалов, таких как *ORMOSIL*- материалы (*ORganically MODified SILanes* – органически модифицированные силаны), которые позднее были переименованы в *ORMOCER* (*ORganically MODified CERamics* – органически модифицированная керамика). Данным способом можно получить широкий спектр материалов с различными свойствами – от материалов с высокой твердостью и хрупкостью до пластичных и мягких, в зависимости от соотношения между количествами органической и неорганической составляющей.

Тип 4. Органические мономеры, способные реагировать посредством сшивания или реакции полимеризации. Типичным примером данной группы являются гели, полученные *M.P. Pechini*, который в 1967 г. разработал процесс приготовления полимерной смолы-прекурсора [21]. На первом этапе готовится смесь из раствора катионов в органических комплексообразующих агентах (лимонная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота) и раствора этиленгликоля. На втором этапе катионы переходят в хелаты и образуется фаза полимерной смолы. На конечном этапе полимерная смола разлагается при температуре 537 К. Этот метод может быть модифицирован путем изменения

количества активных остатков (функциональных групп) используемых прекурсоров. Процесс полимеризации может быть прекращен путем добавления моnofункционального вещества, таким образом, можно контролировать и конечную пластичность материала.

К преимуществам синтеза материалов золь-гель методом можно отнести следующее:

- снижение энергозатрат на процесс ввиду возможности использования низких по сравнению с другими способами температур синтеза;

- высокая однородность и чистота получаемых соединений и материалов;

- возможность варьирования размеров, свойств, назначения и формы получаемых материалов;

- возможность равномерного распределения легирующей примеси, управление степенью легирования, возможность введения легирующей примеси на разных стадиях синтеза в зависимости от конечной цели.

Несколько ограничивают сферу применения данного метода неудобства при получении большого количества материала, высокая степень агломерированности получаемых порошков и некоторые другие факторы.

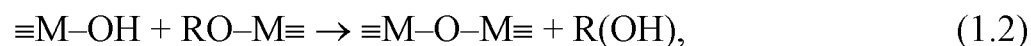
1.2. Получение наноструктурированных алюмоиттриевых композитов золь-гель методом

Золь-гель метод позволяет получать алюмоиттриевые композиты (АИК) по различным маршрутам с использованием широкого ряда методик синтеза, отличающихся как используемыми прекурсорами, так и особенностями протекания стадий формирования конечных материалов. Возможность легирования в золь-гель технологии способствует более широкому распространению этого метода в формировании оптически активных материалов, излучающих структур, таких как алюмоиттриевые гранаты, легированные лантаноидами, которые используются, например, в твердотельных лазерах. Большинство публикаций, в которых подробно рассматривается синтез композитных пленок, керамик и порошков АИК, посвящен именно гранатам, легированным неодимом. Тем не менее, анализ данных материалов может дать весьма исчерпывающее представление об особенностях получения и формирования данного материала. Рассмотрим подробнее наиболее распространенные методики золь-гель получения АИК.

1.2.1. Гидролиз металлоорганических соединений

Метод гидролиза металлоорганических соединений, несмотря на сложность процесса получения оксидов, является весьма экономичным и оптимальным при необходимости получения высокочистых веществ. В качестве прекурсоров для получения оксидов металлов применяются алкоколяты (алкоксиды) металлов, обозначаемые в общем случае $M(OR)_n$. К преимуществам данной методики можно отнести высокую чистоту исходных компонентов, очищаемых дистилляцией, перекристаллизацией или сублимацией из органических растворов в промышленных и лабораторных условиях. Гидратированные оксиды $M(OR)_n$ не содержат посторонних анионов в отличие от соединений, получаемых методом осаждения из водных растворов неорганических солей. Изменение температуры дегидратации позволяет управлять морфологией получаемых частиц, дисперсностью порошков, фазовым составом и физическими свойствами получаемых материалов.

Процесс гелеобразования обеспечивается изменениями на молекулярном и структурном уровнях. На молекулярном уровне образование геля из растворов, содержащих алкоксиды металлов, сопровождается реакциями гидролиза и поликонденсации [16, 17]:



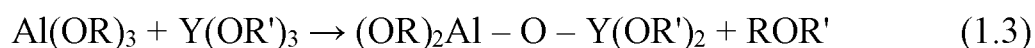
где R – алкил, M – катион.

При гидролизе металлоорганических соединений обеспечивается сохранение стехиометрии и высокой химической однородности как зольей, так и получаемых из них материалов. Также обеспечивается снижение температуры синтеза и формирования заданных оксидных соединений, препятствуя преждевременному испарению растворителей и ряда образующих соединений компонентов [22].

Однако, следует учесть, что скорость гидролиза и поликонденсации таких реакций сложно поддается контролю и коррекции и, зачастую, скорость их протекания весьма велика. Этот нюанс ограничивает возможность управления морфологическими и структурными параметрами конечных материалов. Образование в растворах хелатных лигандных комплексов при введении, например, карбоновых кислот, может повлиять на реакционную способность прекурсора, но негативно сказывается на чистоте конечных оксидных соединений [23]. Высокая чувствительность алкоколятов к влаге

требует выполнения всех операций в инертных средах (аргон, азот и др.), а также использования безводных растворителей, введения абсорбентов [22]. Последнее снижает целесообразность синтеза описанным способом ряда веществ, кроме того, алкоксидные соединения ряда металлов нерентабельны, ввиду высокой стоимости или излишней сложности лабораторного получения.

В качестве прекурсоров для синтеза алюмоиттриевых гранатов наиболее часто применяются алкоколяты алюминия и иттрия, метод основан на получении так называемых двойных алкоксидов. Реакция взаимодействия исходных компонентов может быть записана следующим образом:



Для получения алкоксида алюминия используют реакцию металлического алюминия с избытком вторичного или третичного спирта в присутствии катализатора. Алкоксид иттрия получают по реакции изопропилата калия или натрия и хлорида алюминия, осадок KCl или NaCl отделяют [24–29]. При иных подходах к синтезу могут использоваться способы получения алкоксида иттрия в виде других соединений, таких как бутоксид или метоксиэтоксид [30–34]. В результате протекания реакций гидролиза и конденсации при последующем смешивании готовых алкоксидов происходит формирование золь и гелей, пригодных для дальнейшего синтеза керамики [31], порошков [24–29, 34], волокон [32] и пленок [28]. Получение одного из алкоксидов может также проводиться непосредственно в реакционной смеси. Фаза алюмоиттриевого граната с незначительной примесью промежуточных фаз в пленках и порошках, получаемых с применением алкоксидного синтеза, обычно наблюдается при температуре 900 °С и выше.

1.2.2. Метод Печини

Метод назван по имени его создателя, в 1967 г. предложившего синтезировать таким образом диэлектрические материалы и пленки ниобата и титаната свинца, а также щелочноземельных элементов. В дальнейшем эта методика стала применяться для лабораторного получения высокодисперсных многокомпонентных систем.

Метод основан на хелатообразующих свойствах карбоновых (α -гидроксикарбоновых) кислот и этерификации (поликонденсации) полученных катионных комплексов с многоатомными спиртами. В качестве хелатирующего агента чаще всего используется лимонная кислота ($\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), образующая стабильные

комплексы с катионами металлов, в качестве растворителя на начальной стадии и для полиэтерификации на следующих этапах – этиленгликоль ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

На начальной стадии синтеза растворяют нитраты металлов (или других солей металлов) в присутствии избытка лимонной кислоты, в результате образуются металл-цитратные комплексы вида $[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_3](\text{NO}_3)_3$ [35, 36]. Введение этиленгликоля в комплексы металлов в сочетании с нагреванием приводит к тому, что молекулы этиленгликоля и лимонной кислоты вступают в реакцию полиэтерификации с формированием сложного эфира и возможностью формирования гомогенного раствора. Полученный сложный эфир содержит две гидроксигруппы $-\text{OH}$ и две карбоксигруппы $-\text{COOH}$, сохраняя способность к реакции с образованием молекулы большего размера. Последующий нагрев до $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ведет к испарению воды и повышению вязкости системы с образованием полимерного геля. При дальнейшем термоллизе полученного геля удаляются органические соединения и формируется рентгеноаморфный карбонатный или оксидный прекурсор. При дальнейшей термообработке образуется конечный целевой продукт – порошок или пленка на подложке.

В методе Печини ионы металла располагаются в органической матрице, которая образуется в процессе этерификации между хелатообразующим компонентом и многоатомным спиртом и слабо связаны между собой, в отличие от классического золь-гель синтеза, в котором атомы металла являются образующей частью гелевой сетки.

В качестве прекурсоров при синтезе алюмоиттриевого граната чаще всего используются нитрат алюминия нонагидрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нитрат иттрия гексагидрат $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) и этиленгликоль ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Объемное соотношение нитратов с лимонной кислотой, как правило, составляет 1:1, а этиленгликоля и раствора лимонной кислоты – 1:4. При термоллизе образующегося геля происходит формирование порошков с мягкими агломератами и размером кристаллитов в пределах $15\text{--}50\text{ нм}$ [35, 37–40]. Начало кристаллизации чистой фазы YAG в порошках, получаемых по методу Печини наблюдается в интервале температур $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ [35, 41, 42].

1.2.3. Цитратный метод

Цитратный метод (нитрат-цитратный метод, метод цитратного геля) является одним из способов низкотемпературного золь-гель синтеза оксидных соединений. Суть метода состоит в комбинации самораспространяющихся высокотемпературных процессов, связанных с горением органического

«топлива»), и золь-гель технологии. В основе метода лежит термолиз стехиометрической смеси нитратов металлов и органического хелатообразующего агента, выступающего также в роли топлива для реакции горения. Соединения, получаемые таким образом, могут быть высокопористыми за счет значительного количества выделяемых в процессе горения газообразных продуктов, которые образуются при низкотемпературной реакции горения между окислителями (солями металлов) и лимонной кислотой, используемой в качестве восстановителя, хелатообразователя и органического топлива. В отличие от классического метода Печини [21], многоатомные спирты (этиленгликоль) полностью заменены водой, что снижает не только температуру синтеза, но и количество органических остатков в конечном продукте; также вместо полимерной смолы в процессе синтеза формируется аморфный гель, составляющими пространственной сетки которого являются катионы конечного вещества.

Нитрат-цитратный метод используется для получения высокодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, в том числе, легированных лантаноидами. Для синтеза используют нитраты иттрия и алюминия и нитраты лантаноидов для получения легированных гранатов. В качестве комплексообразователя используют водный раствор лимонной кислоты. Чаще всего смешение компонентов происходит в соотношении металл-ионы:лимонная кислота 1:1, 1:2, 1:3 [43–46].

Образование металл-цитратных комплексов в растворе можно записать в общем виде:



Рассмотрим комплексообразование металл – лимонная кислота на примере алюминия. Схематическое представление образования металл-цитратного комплекса с алюминием приведено на рисунке 1.2. [47].

Лимонная кислота, или в соответствии с химической номенклатурой, 2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота, помимо простых химических связей, образуемых ионами металлов и кислородом карбоксильной группы, образует донорно-акцепторные связи за счет свободных пар электронов, локализованных на вторых атомах кислорода карбоксильных групп. В составе лимонной кислоты присутствует три карбоксигруппы, соответственно, ее комплексообразующие свойства хорошо выражены.

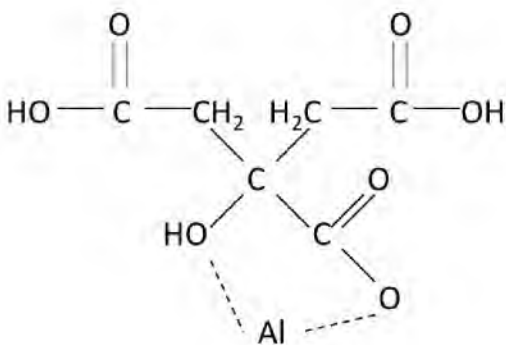
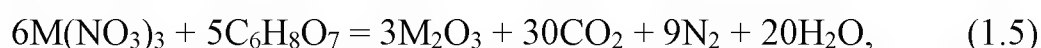


Рисунок 1.2. – Схема образования металл-цитратного комплекса алюминия

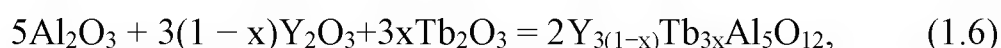
В растворах, содержащих алюминий и лимонную кислоту, с уровнем pH=1...3 возможно также частичное замещение с образованием алюминий-цитратных комплексов вида [48]: $AlH_2(C_6H_7O_7)^+$; $AlH(C_6H_4O_7)$; $Al_2(HC_6H_4O_7)(C_6H_4O_7)^-$ $Al_2(C_6H_4O_7)_2^{2-}$.

При постепенном нагреве нитрат-цитратной смеси формируется плотный желтоватый гель, затем инициируется реакция горения (180-200 °C), которая продолжается вплоть до 900 °C со значительной потерей массы состава за счет активного выделения углекислого газа и воды, которые образуются при разложении лимонной кислоты и образовавшихся карбоксилатов, дальнейшая термодеструкция которых, в свою очередь, приводит к образованию карбонатов [44, 49–51]. Реакцию горения в общем виде можно записать:



где M – Al^{3+} , Y^{3+} , Tb^{3+} [52].

При нитрат-цитратном синтезе процесс горения и полное разложение прекурсоров происходит при температуре 500–600 °C, далее начинается формирование промежуточных фаз граната из оксидов алюминия, иттрия и тербия из соответствующих оксидов. В общем виде реакция получения легированного тербием алюмоиттриевого граната из растворов может быть записана:



Фаза алюмоиттриевого граната в порошках, получаемых прокаливанием нитрат-цитратного золя происходит непосредственно из аморфной фазы с отсутствием промежуточных соединений, либо же через образование промежуточной фазы $YAlO_3$ с последующей перекристаллизацией в $Y_3Al_5O_{12}$

при 1100 °С [41, 49, 52, 53]. При синтезе больших объемов порошков и керамики на их основе отмечается значительное образование твердых агломератов в порошке, а также остаточная пористость спекаемой керамики, вследствие чего получение прозрачных образцов не представляется возможным [45, 54].

Описанный метод получения алюмоиттриевых гранатов является сравнительно простым: не требуется высокотемпературной обработки, используются стандартные реактивы, обеспечивается смешение и разделение компонентов на молекулярном уровне. Неоспоримым преимуществом является нечувствительность данного метода к присутствию влаги, отсутствие требований к атмосфере проведения реакции. Основным недостатком является большое количество углеродных остатков в конечном продукте синтеза и, вследствие этого, невозможность синтеза прозрачной оптической керамики.

1.2. Фазообразование в алюмоиттриевых композитах

Большинство исследований по фазообразованию АИК относится к твердофазному синтезу данных материалов, основанному на использовании порошкообразных прекурсоров иттрия и алюминия и дальнейшем формировании расплава этих материалов. В расплав вносится кристаллическая затравка, и, в дальнейшем, формируется монокристалл заданной конфигурации. Такой подход используется при получении монокристаллов алюмоиттриевого граната, например, методом Чохральского, вертикальной и горизонтальной направленной кристаллизации. Для получения АИК готовится шихта, состоящая из оксида алюминия и иттрия в заданных пропорциях. Обычно, для получения чистой фазы алюмоиттриевого граната в шихту вносится избыток оксида алюминия. При недостатке оксида алюминия формируется комбинация фаз с преобладанием алюмоиттриевого перовскита гексагональной сингонии и моноклинного оксида $Y_4Al_2O_9$ (YAM – от англ. *Yttrium-Aluminum Monoclinic*).

Формируемая для дальнейшего синтеза алюмоиттриевых гранатов традиционно система $Y_2O_3-Al_2O_3$, согласно фазовым диаграммам, характеризуется тремя химически прочными составами, из которых два стабильных: $Y_3Al_5O_{12}$ (или $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) и $Y_4Al_2O_9$ (или $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$) и одно метастабильное $YAlO_3$ (или $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$) [55].

На рисунке 1.3.1 приведена фазовая диаграмма системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ [56]. Эта система изучена достаточно подробно [57, 58], в том числе в процессе отжига и закалки [59]. Согласно [56], система $Y_2O_3-Al_2O_3$ среди соединений

редкоземельных элементов (РЗЭ) относится к III группе по характеру фазовых отношений, в этой группе наблюдается образование соединений $2(Ln)_2O_3-Al_2O_3$ ($(Ln)_4Al_2O_9$), $(Ln)_2O_3-Al_2O_3$ ($(Ln)AlO_3$), $3(Ln)_2O_3-5Al_2O_3$ ($(Ln)_3Al_5O_{12}$), где (Ln) – редкоземельный ион. В частности, при нагревании смесей оксидов иттрия и алюминия при температуре 1700–1800 °С установлено получение двух химических соединений: перовскита $YAlO_3$ (YAP – от англ. *Yttrium-Aluminum Perovskite*) и граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG – от англ. *Yttrium Aluminum Garnet*), отмечено, что при высокой температуре происходит переход граната в перовскит [57]. Как упомянуто ранее, в ряде работ отмечают существование в рассматриваемой системе устойчивых и метастабильных соединений [58, 59]. К устойчивым относят $Y_4Al_2O_9$ и $Y_3Al_5O_{12}$, к метастабильным – $YAlO_3$, устойчивое в узком интервале температур (1830–1880 °С) и кристаллизующееся в структуре с ромбической сингонией [59]. Соединение $Y_4Al_2O_9$ наблюдается в виде низко- и высокотемпературной полиморфных форм с возможностью обратимого перехода. В [60] отмечается отсутствие в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ соединения типа граната $Y_3Al_5O_{12}$.

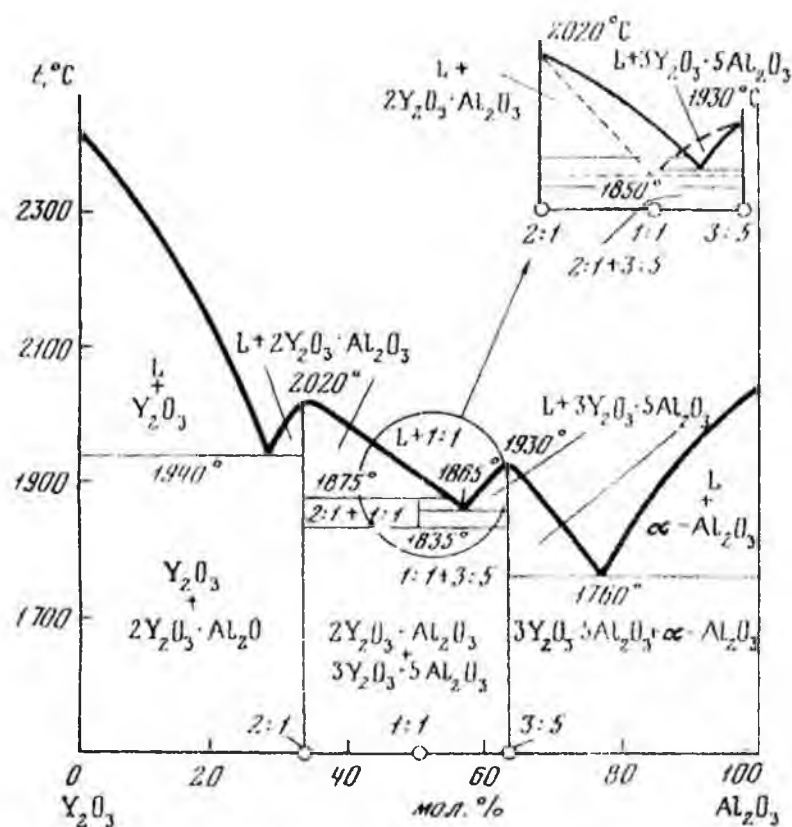
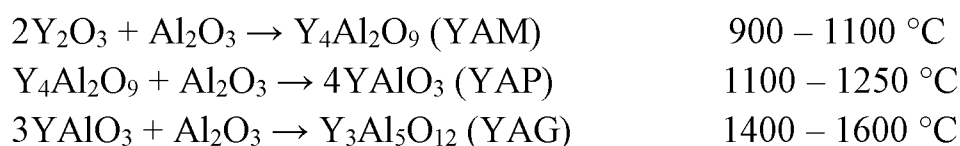


Рисунок 1.3. – Фазовая диаграмма системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ [56]

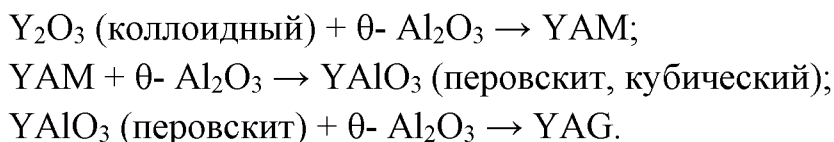
В работе [61] описывается образование соединения $Y_4Al_2O_9$ в интервале температур 897–947 °С и последующий переход в $YAlO_3$ при 1097 °С в смеси

оксидов алюминия и иттрия независимо от их количественного соотношения, при этом кристаллизация алюмоиттриевого граната происходит при температуре 1297 °С. Рентгенофазовый анализ соединений $YAlO_3$ и $Y_3Al_5O_{12}$ обнаруживает некоторую близость интенсивностей линий дифрактограмм и установленных межплоскостных расстояний, по данным [59] параметр ячейки $YAlO_3$ составляет 11,989 Å, а для $Y_3Al_5O_{12}$ равен 12,02 Å, система $Y_2O_3-Al_2O_3$ является двухфазной при соотношении оксидов от 1:1 до 5:3 алюминия к иттрию соответственно [59]. Поэтому формирование в системе твердых растворов, как предполагается в [57], скорее всего, возможно только в узком интервале концентраций и температур.

Таким образом, можно полагать, что при смешении в стехиометрическом количестве порошков оксидов алюминия и иттрия образование алюмоиттриевого граната протекает в несколько стадий [62]:



В [63] описано образование граната, происходящее при температуре ~1050 °С в золь-гель пленках через примесную фазу YAM и кристаллизованный θ -оксид алюминия, как первичную кристаллическую фазу, зарождающуюся в аморфном оксиде алюминия. В пленках в присутствии двух фаз процессы роста кристаллов и зародышеобразования протекают в соответствии с кинетикой Джонсона-Мэла-Аврами-Колмогорова [64], при температуре от 800 °С до 1000 °С при энергии активации роста зерен ~280 кДж/моль. По мнению автора статьи, имеет место следующая цепочка реакций фазообразования YAG:



Рост YAG по всему объему пленки, скорее всего, обусловлен поверхностной или граничной диффузией ионов Al^{3+} или O^{2-} между зернами YAM. Таким образом, в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ могут существовать соединения $Y_3Al_5O_{12}$ (или $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, YAG), $Y_4Al_2O_9$ (или $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, YAM) и $YAlO_3$ (или $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, YAP).

Однако, актуальной задачей до сих пор остается получение монофазных материалов, представляющих собой перовскиты, а также гранаты с моноклинной

и гексагональной решетками. В ряде публикаций отмечается, что получение чистой фазы $YAlO_3$ является непростой задачей. *Guo Sakurai* [74] отмечал, что при попытке получить чистую фазу перовскита $YAlO_3$ (YAP , D_{2h}), в качестве второй фазы в значительном количестве формировалась кубическая фаза граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG , O_{10h}). При попытке получить чистую фазу YAG также в качестве второй фазы образовывался моноклинный гранат $Y_4Al_2O_9$ (YAM) с небольшими включениями YAP . Другие исследователи обнаруживали большее количество фаз при попытке создать YAP , в том числе гексагональный $YAlO_3$ (YAH) [66–68]. В частности, *Sim et al* [67] использовали метод осаждения в попытке сформировать чистую фазу YAG , однако, они обнаружили, что при повышении температуры на некоторых маршрутах синтеза формируется промежуточная фаза гексагонального перовскита вместо орторомбического, который затем переходит в YAG и YAM . Кроме того, насколько известно автору, только в одной публикации сообщается о том, что кубическая фаза $YAlO_3$ получена и подтверждена *Yamaguchi et al.* [75]. Таким образом, существует хрупкое равновесие между фазами перовскита и граната и значительная часть литературы по синтезу и фазообразованию АИК показывает, что практически невозможно избежать образования фаз YAM и YAG при синтезе YAP [69–71]. Следовательно, в результате синтеза по различным технологиям возможно образование различных фаз, что существенно затрудняет получение монофазных материалов, будь то фаза граната или перовскита. С другой стороны, наличие различных кристаллических фаз может существенно влиять на оптические свойства внедренных ионов лантаноидов. Это важно ввиду отличий в параметрах матриц YAP и YAG и выражается в различных значениях показателя преломления n , ширины запрещенной зоны E_g и энергией фононов $\hbar\omega_{\max}$, характерными для YAP ($n = 1,9$, $E_g = 8,0$ eV [71, 72], $\hbar\omega_{\max} = 75$ meV [73, 74]) и для YAG ($n = 1,83$, $E_g = 6,5$ eV [70], $\hbar\omega_{\max} = 105$ meV [70, 72]).

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ

2.1 Методы квантово-механического моделирования структуры и свойств наноматериалов

Исследование изменения геометрии ячейки обогащенного иттрием граната полуэмпирическими методами квантовой химии позволяет установить вероятность существования замещенных структур граната, а также определить вероятности искажения кристаллической структуры, которые могут привести к изменению сингонии и пространственного расположения атомов в кристаллической решетке.

Объектами квантово-химических расчетов электронной структуры и свойств соединений являются самые разнообразные по составу и размерам молекулярные системы. Актуальной задачей является достижение приемлемой точности расчета их моделей при адекватных затратах компьютерного времени. Это требует использования различных квантово-химических методов в зависимости от условий решаемых задач. Важнейшим этапом осуществления квантово-химических расчетов, решающим образом, определяющим результаты, является выбор конкретного метода расчета. В настоящее время наиболее широко используются три группы квантово-химических методов: неэмпирические, полуэмпирические и эмпирические методы [76].

Эмпирические методы квантовой химии базируются на экспериментально определяемых свойствах атомов и молекул и связанных с ними понятиях. К таким свойствам и понятиям относятся геометрические параметры молекул, ковалентный и ионный радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, ионность связи, разнообразные электронные (индуктивный, сопряжения, гиперконъюгации) и пространственные эффекты заместителей у атомов в составе молекулы и т.д. Наибольшее значение здесь имеют потенциалы межатомного взаимодействия, определяемые эмпирически и рассчитываемые на основании электростатических представлений энергии межмолекулярных взаимодействий. Данные методы нередко дают весьма хорошие результаты, например, при расчетах конформационных изомеров неполярных органических молекул, воспроизведении геометрических параметров классических молекулярных структур, сопоставлении относительных данных по реакционной способности структурно подобных соединений и т.д. Основой

эмпирических подходов для описания геометрической структуры, эффективных зарядов атомов, дипольных моментов, ряда энергетических характеристик и некоторых других свойств молекулярных систем является метод молекулярной механики [76].

Полуэмпирические методы расчета основываются в основном на упрощенных теоретических моделях, следующих из метода *ab initio*. В этих методах учитываются не все электроны, а только валентные. Среди квантово-химических интегралов для рассматриваемых электронов, определяемых уравнениями Рутана (англ. *Roothaan*), учитываются только те, которые вносят наибольший вклад, а также легко рассчитываемые. В полуэмпирических методах часть интегралов выбирается в виде численных значений исходя из экспериментальных, а также расчетных данных, другая часть аппроксимируется удобными аналитическими выражениями, третья часть принимается равной нулю. Появляющиеся при этом погрешности возможно компенсировать введением специальных подгоночных параметров, которые находятся из условия оптимальной передачи выбранного свойства заданного класса соединений. К числу таких методов относятся, например, методы нулевого дифференциального перекрытия. Все эти действия осуществляются на этапе параметризации используемой модели. Критерием эффективности является минимум погрешности рассчитанного свойства. Достоинством полуэмпирических методов является хорошая точность получаемых результатов при уменьшении вычислительных затрат. Дальнейшим развитием полуэмпирических моделей *CNDO* (англ. *Complete Neglect of Differential Overlap* – полное пренебрежение дифференциальным перекрытием, ППДП), *INDO* (англ. *Intermediate Neglect of Differential Overlap* – частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием, ЧПДП), *NDDO* (англ. *Neglect of Diatomic Differential Overlap* – пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрытием, ПДДП), *MINDO* (англ. *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap* – модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием, МЧПДП) и их вариантов стало появление параметризованных моделей *PM* (англ. *Parametric Model*): *PM3*, *PM6* и *PM7* [77]. Последняя модель представляет собой дальнейшее развитие модели *PM6*, для увеличения диапазона применимости и точности которой было использовано более 9000 справочных данных [77]. Данные полуэмпирические модели доступны в программе *MOPAC2016* – *Molecular Orbital PACkage* – которая представляет собой программу, реализующую методы полуэмпирической квантовой химии и способную рассчитывать как молекулярные структуры (до 10000 атомов), так и твердые тела с кристаллической и неупорядоченной структурой, а также полимеры.

Неэмпирические методы основаны на последовательном решении уравнения Шредингера для многоэлектронной задачи. Расчеты ведутся по формулам, в которые входят значения только фундаментальных постоянных. Для упрощения решения уравнения Шредингера для многоэлектронной задачи обычно применяются некоторые приближения, в частности, приближение Борна–Оппенгеймера и рассмотрение ядер как точечных зарядов. Данные методы часто называют методами *ab initio* (лат. – «от начала»). Они применяются для проверки известных и новых теоретических положений квантовой химии; интерпретации экспериментальных данных о свойствах небольших молекул; расчета и прогнозирования свойств новых соединений; моделирования отдельных этапов физико-химических и химических процессов. Широко применяемым неэмпирическим квантово-химическим методом является метод Хартри–Фока в приближении молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей. К данной группе методов часто относят метод теории функционала плотности (функционала электронной плотности), в котором используются специально подобранные функционалы для корректного теоретического описания экспериментальных данных. Метод теории функционала плотности менее надежен и точен для расчета свойств малых молекул и молекулярных систем с небольшим числом электронов по сравнению с *ab initio* методами, однако при расчетах электронного строения и свойств крупных молекулярных систем он более производителен и за соизмеримое время расчета дает более точные результаты, чем метод Хартри–Фока [76]. Теоретический подбор вида функционалов метода для описания экспериментальных данных относит метод теории функционала плотности ближе к границе с полуэмпирическими методами. Исследование свойств твердых тел проводят в рамках теории функционала плотности методом псевдопотенциала [76].

В настоящий момент в теоретической квантовой химии разработано большое количество методов и моделей, различающихся областью применения, точностью и вычислительной сложностью. Значительная часть этих методов имплементировано в соответствующих программных пакетах, распространяемых как безвозмездно, так и на платной основе.

Среди всего многообразия методов теоретической квантовой химии для изучения электронной структуры особое место занимает теория функционала плотности (*density functional theory – DFT*), которая сочетает достаточную точность предсказаний с разумными затратами вычислительных ресурсов. Особенно большое распространение получила *DFT* для численного моделирования химических соединений в конденсированном состоянии. Кратко рассмотрим ее основные положения и следствия.

Как известно из курса квантовой механики, квантовая система описывается уравнением Шредингера, решения которого дают спектр значений физических величин, характеризующих систему. Т.к. решение уравнения Шредингера для систем, интересных для физики и химии фактически невозможно из-за численных трудностей, были предприняты попытки решать это уравнение хотя бы приближенно. Значительные успехи были связаны с созданием теории самосогласованного поля с пробной волновой функцией в виде произведения одноэлектронных функций, предложенной Хартри [78]. Идея этого подхода состоит в том, что взаимодействие электрона с его окружением заменяется взаимодействием с неким усредненным полем. В дальнейшем Дж. Слэтер и В. А. Фок предложил заменить произведение одноэлектронных функций на слэтеровский детерминант, что позволило автоматически учитывать антисимметрию полной волновой функции квантовой системы по электронным переменным [79–81]. Важно, что вычисления методом Хартри-Фока весьма громоздки, особенно для молекулярных систем и кристаллов. Для решения этой задачи была разработана теория функционала плотности (*DFT*).

Главным отличием *DFT* от метода Хартри-Фока является переход от многоэлектронной волновой функции к распределению электронной плотности и одноэлектронным орбиталам, т.н. орбиталам Кона-Шэма. *DFT* основывается на теореме Хоэнберга-Кона [82]:

1. Энергия, волновая функция и другие свойства квантовой системы, находящейся в невырожденном основном состоянии, однозначно определяются через распределение электронной плотности ρ в данной квантовой системе, например энергия:

$$E = E[\rho]. \quad (2.1)$$

2. Для некоторой пробной ρ и точной ρ_0 электронной плотности квантовой системы выполняется соотношение:

$$E[\rho] \geq E_0[\rho_0], \quad (2.2)$$

где E_0 точная энергия основного состояния.

Условие нормировки электронной плотности следует из формулировки *DFT*, а именно: вся электронная плотность, проинтегрированная по всем пространственным координатам, равна суммарному числу электронов квантовой системы, или, более кратко:

$$\int \rho d\tau = N_e. \quad (2.3)$$

Как известно, гамильтониан системы взаимодействующих электронов:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} + \mathbf{G}, \quad (2.4)$$

где \mathbf{T} , \mathbf{V} и \mathbf{G} операторы кинетической энергии, потенциальной энергий притяжения электронов и ядер и потенциальная энергия отталкивания электронов соответственно. Если в некоторой точке электронная плотность равна ρ , то энергия системы равна:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + G[\rho]. \quad (2.5)$$

В связи с тем, что функционал кинетической энергии от электронной плотности неизвестен, а через волновую функцию кинетическая энергия достаточно легко вычисляется, существует метод Кона-Шэма, в котором электронная энергия описывается несколько иначе:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.6)$$

В данной формулировке $T_0[\rho]$ это функционал кинетической энергии электронов в приближении невзаимодействующих электронов, функционал $V[\rho]$ описывает электрон-ядерное взаимодействие, а функционал $U[\rho]$ отвечает за кулоновское взаимодействие электронов с учетом взаимодействия электрона с самим собой. Последнее слагаемое $E_{xc}[\rho]$ в уравнении (2.6) – обменно-корреляционный функционал, включает в себя все остальные вклады в энергию, которые не учитываются предыдущими слагаемыми: энергия обменного взаимодействия электронов; корреляционная энергия; часть кинетической энергии, на которую необходимо скорректировать $T_0[\rho]$, чтобы получить кинетическую энергию реальной квантовой системы; поправку на самовзаимодействие электрона в выражении кулоновского потенциала.

Для практического использования *DFT* очень важно определить $E_{xc}[\rho]$. Первым исторически и простейшим описанием функционала $E_{xc}[\rho]$ является приближение локальной плотности (local density approximation – *LDA*). В этом случае обменно-корреляционная энергия дается следующим выражением:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int e_{xc}\rho d\tau, \quad (2.7)$$

где e_{xc} – обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон в однородно взаимодействующем газе с плотностью $[\rho]$.

К сожалению, помимо достоинства в виде простоты, функционалы приближения локальной плотности, полученные для однородного электронного газа, имеют и недостатки, связанные с недооценкой обменной энергии на величину порядка 15% и переоценкой корреляционной энергии на величину, в особо сложных случаях, на величину до 100%. По абсолютной величине же переоценка обменной энергии больше, нежели корреляционной. Метод *LDA* переоценивает прочность обычных химических связей и недооценивает прочность водородных связей. При применении к кристаллам данный метод показывает себя довольно неплохо, несколько уменьшая параметры решетки относительно их экспериментального значения.

Существенного улучшения удалось добиться в рамках подхода, называемого обобщенным градиентным приближением (*general gradient approximation – GGA*). В этом случае энергия e_{xc} зависит не только от плотности электронной плотности ρ , но и от величины градиента электронной плотности в данной точке:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, |\nabla\rho|) \cdot d\tau. \quad (2.8)$$

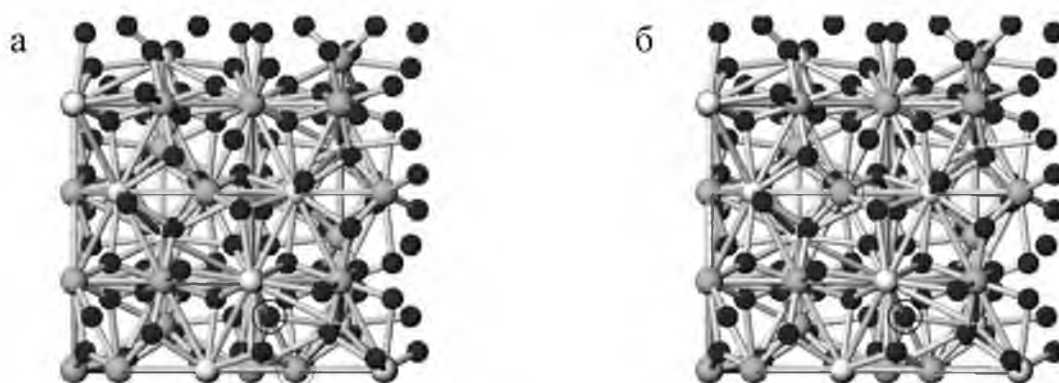
Применительно к кристаллическим материалам приближения *GGA* хорошо себя показывает, позволяя проводить аккуратные расчеты структурных свойств, т.к. в этом приближении параметры решетки несколько переоцениваются, однако в относительном значении меньше, чем в *LDA*. Существует большое количество функционалов, как в рамках приближения локальной плотности, так и в рамках обобщенного градиентного приближения. Наиболее часто применяемыми на практике остаются удачные функционалы *LDA*, предложенный *Ceperley* и *Alder (LDA-CA)* [83], а также *GGA*, предложенный *Perdew, Burke* и *Ernzerhof (GGA-PBE)* [84]. Безусловно, существуют другие приближения и функционалы, однако их обсуждение выходит за рамки тематики монографии, и мы рекомендуем заинтересованному читателю обратиться к литературе [76, 85].

2.2 Структурные свойства алюмоиттриевых композитов, легированных тербием

Ранее проведенные исследования структуры пленок алюмоиттриевого композита показали, что фазообразование в композите напрямую зависит от материала подложки. Так на ПАОА толщиной 7 мкм алюмоиттриевый

композит, полученный из золя YAG:Tb, по результатам рентгенодифракционного анализа стабилизирован в фазе ортоалюмината иттрия $YAlO_3$ [86]. Эта фаза является промежуточно в системе оксид иттрия-оксид алюминия при твердофазном синтезе. Феноменологическая модель формирования и стабилизации промежуточной для данной системы фазы кубического $YAlO_3$, легированного тербием, в присутствии подложки пористого анодного оксида алюминия, основана на образовании кубической фазы γ -оксида алюминия и последующем формировании кубического перовскита в присутствии избытка кристаллизованного оксида алюминия [87]. Для подтверждения возможности формирования кубического $YAlO_3$ целесообразно провести компьютерное моделирование образования YAG с частичным замещением алюминия иттрием с образованием ячейки $Y_3Al_5O_{12} \rightarrow Y_4Al_4O_{12} = YAlO_3$. Исследование изменения геометрии ячейки обогащенного иттрием граната полуэмпирическими методами квантовой химии позволяет установить вероятность существования замещенных структур граната, а также определить вероятности искажения кристаллической структуры, которые могут привести к изменению сингонии и пространственного расположения атомов в кристаллической решетке.

На первом этапе моделирования замещенного YAG проведена оптимизация примитивной ячейки в программе *MOPAC2016* (v. 18.184W) с использованием модели *PM7*. В качестве алгоритма минимизации был выбран метод присоединенных собственных векторов (англ. *eigenvector following*). Структура считалась оптимизированной, когда значение среднеквадратичного градиента (англ. *RMS gradient*) составляло менее 100 ккал/моль/Å. По результатам моделирования установлено сохранение взаиморасположения атомов в кристаллической решетке (рисунок 2.1).



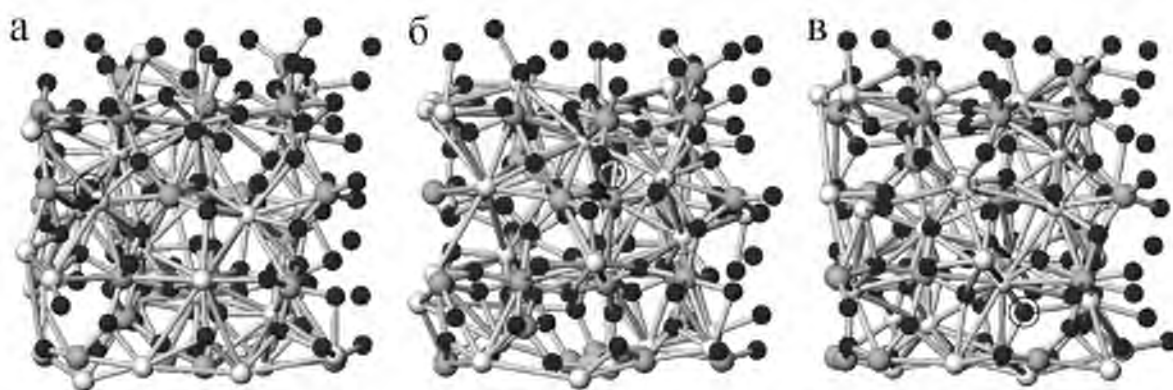
а – исходная ячейка; б – ячейка после релаксации

Рисунок 2.1. – Примитивная ячейка YAG, направление (001)

Исходные параметры кубической решетки составляли $a = b = c = 12,128 \text{ \AA}$ (*JCPDS Card 08-0178*), после релаксации $a = 12,175 \text{ \AA}$,

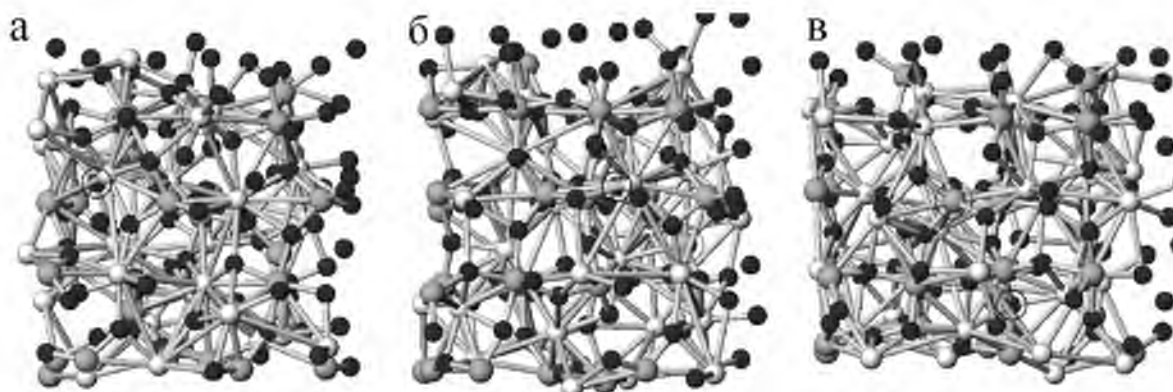
$b = 12,170 \text{ \AA}$, $c = 12,166 \text{ \AA}$, что является удовлетворительным результатом. Неравенство параметров исходной и релаксированной решетки связано с идеализацией исходной ячейки, а также с особенностями проведения расчетов. Для получения замещения в решетке $Y_3Al_5O_{12} \rightarrow Y_4Al_4O_{12}$ необходимо заменить один из 5 атомов элементарной ячейки алюминия иттрием. На рисунках 2.2–2.6 приведены изображения ячеек после моделирования для замещения каждого i -го атома алюминия в идеальном $Y_3Al_5O_{12}$ атомом иттрия, $i = 5n+m$, где $n = 0, 1, 2, \dots, 7$; $m = 1, 2, 3, \dots, 8$.

Очевидно, что замещение атомов алюминия атомами иттрия, имеющими больший радиус, приводит к заметной деформации решетки; параметры решеток при $m = 1, 2, 3, 4, 5$ представлены в таблице 2.1. Результаты моделирования для $m = 6, 7, 8$ повторяют предыдущие для значений m с сохранением общей тенденции к увеличению объема ячейки и перераспределению положения атомов, что позволяет не приводить эти значения.



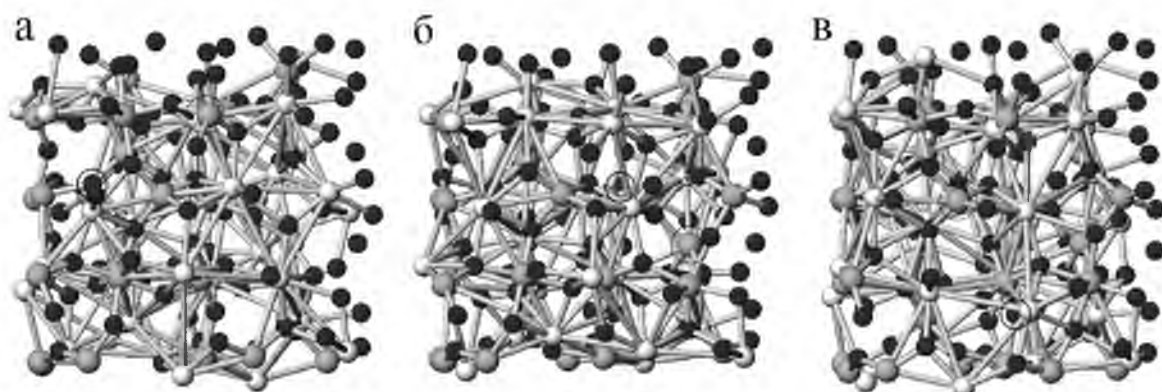
а – направление (100), б – направление (010), в – направление (001)

Рисунок 2.2. – Результаты моделирования замещенной решетки $Y_4Al_4O_{12}$ при $m = 1$, направление (100)



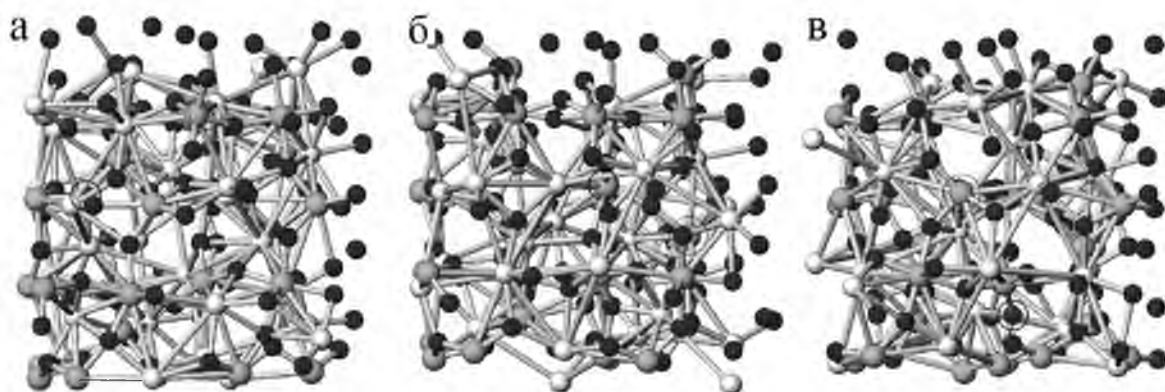
а – направление (100), б – направление (010), в – направление (001)

Рисунок 2.3. – Результаты моделирования замещенной решетки $Y_4Al_4O_{12}$ при $m = 2$, направление (100)



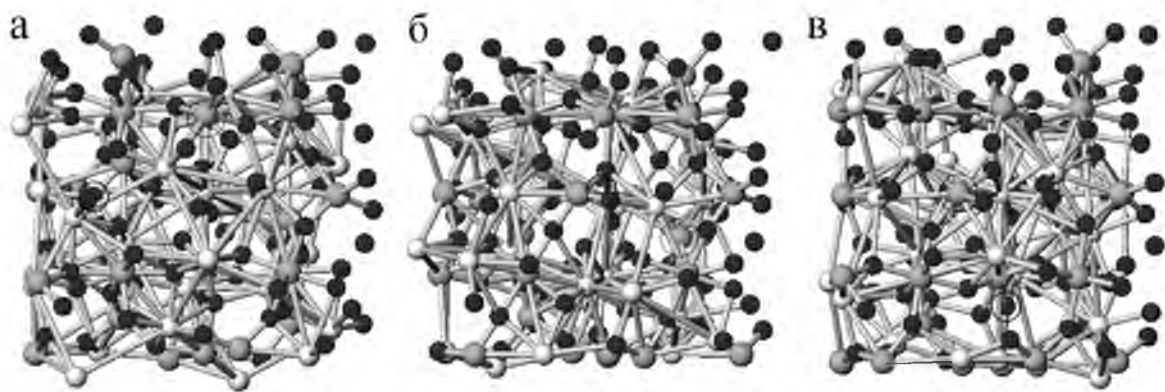
а – направление (100), б – направление (010), в – направление (001)

Рисунок 2.4. – Результаты моделирования замещенной решетки $Y_4Al_4O_{12}$ при $m = 3$, направление (100)



а – направление (100), б – направление (010), в – направление (001)

Рисунок 2.5. – Результаты моделирования замещенной решетки $Y_4Al_4O_{12}$ при $m = 4$, направление (100)



а – направление (100), б – направление (010), в – направление (001)

Рисунок 2.6. – Результаты моделирования замещенной решетки $Y_4Al_4O_{12}$ при $m = 5$, направление (100)

Тем не менее, даже при заметной деформации решетки (например, рисунок 3.5) ее параметры остаются ближе к кубической, чем к орторомбической, что позволяет говорить о сохранении кубической сингонии с небольшим орторомбическим искажением. Следует также учитывать, что «релаксированная» решетка также имеет небольшое

орторомбическое искажение, которое не учитывается при рентгенодифракционном анализе и решетка признается кубической.

Таким образом, компьютерное моделирование показало, что замещение атомов алюминия атомами иттрия в кристаллической решетке YAG приводит к ее деформированию с образованием гранатоподобного YAP с ячейками, увеличенными в объеме на 10–13%, без перехода в орторомбический или гексагональный YAlO₃.

Таблица 2.1. – Результаты компьютерного моделирования исходной и замещенной решетки YAG

Решетка YAG	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\Delta, \%^*$
Исходная (JCPDS Card 08-0178)	12,128	12,128	12,128	0
Исходная (после релаксации)	12,175	12,170	12,166	1,05
Замещенная решетка				
при $m = 1$	12,507	12,583	12,589	11,06
при $m = 2$	13,469	11,990	12,327	11,59
при $m = 3$	12,239	12,702	12,573	9,57
при $m = 4$	12,330	12,376	13,204	12,95
при $m = 5$	12,172	12,879	12,482	9,69

* Δ – изменение объема замещенной элементарной ячейки относительно идеальной, рассчитанное в процентах

2.3. Электронные свойства алюмоиттриевых композитов, легированных неодимом

2.3.1. Методика моделирования

В связи с тем, что *ab initio* расчеты требуют больших вычислительных ресурсов, для исследования влияния замещения атомов иттрия лантаноидами в алюмоиттриевых композитах в качестве модельной исследована система Y–Al–O в орторомбической сингонии YAlO₃ (перовскит). Неодим является одной из классических легирующих добавок в композитных материалах, полученные результаты представляется возможным с некоторыми поправками экстраполировать на остальной ряд лантаноидов и соединений типа граната. Для исследования электронной структуры орторомбического перовскита Y_xNd_{1-x}AlO₃ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) использовали теорию функционала плотности и теорию псевдопотенциала с базисом, образуемым линейной

комбинацией псевдоатомных орбиталей (*LCPAO*), реализованных в пакете *OpenMX* (*Open source package for Material eXplorer*) [88–91].

Критерий сходимости расчета самосогласованного поля принимали равным 10^{-6} эВ/ион. Использовали обобщенное градиентное приближение (*GGA*) и функционал *Perdew-Burke-Ernzerhof* (*PBE*). Следующие электронные конфигурации учитывались как валентные: O – $2s^2 2p^2$; Al – $3s^2 3p^1$; Nd – $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$. Для неодима использовали два типа псевдопотенциалов – стандартный и с открытым ядром. В первом случае валентная конфигурация иона представляла собой $4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$, а во втором – $5s^2 5p^6 6s^2$. Не трудно заметить, что во втором случае в конфигурации недостает 4f-электронов. Это связано с тем, что 4f-электроны в лантаноидах во многих случаях являются спин-поляризованными и их энергетические состояния локализованы вблизи уровня Ферми, что не позволяет корректно описать особенности зонной структуры материалов, содержащих лантаноиды. Для решения этой проблемы можно использовать т.н. псевдопотенциал с открытым ядром, который строится таким образом, что спин-поляризованные 4f-электроны включаются в состав ионного остова, а частичный корректирующий заряд подбирается таким образом, чтобы радиальная компонента близка к истинным 4f-состояниям. Альтернативным методом может служить введение кулоновского потенциала отталкивания для 4f-электронов в рамках теории *DFT+U* – теории функционала плотности с учетом кулоновских корреляций в статическом пределе среднего поля. В данном случае мы принимали значение параметра Хаббарда *U* для 4f-электронов равным 6 эВ. Таким образом, для перовскитов, включающих ионы Nd, мы проводили расчет электронной структуры в трех вариантах: 1) стандартный псевдопотенциал; 2) стандартный псевдопотенциал в рамках *GGA+U*; 3) псевдопотенциал с открытым ядром. Базис включал по 2 псевдоатомные орбитали для каждого валентного электрона, а также 1 поляризационной орбитали для всех ионов, кроме неодима, для более точного расчета свойств перовскитов.

Перед расчетом электронных свойств проводили оптимизацию (минимизацию энергии и сил) элементарной ячейки с изменяемым объемом, которую продолжали до тех пор, пока силы, действующие на атомы, становились менее 0,01 эВ/Å. Во избежание разрывов энергетической кривой использовали фиксированную сетку для численного интегрирования размером $40 \times 54 \times 40$, что соответствует энергии отсечки численного интегрирования в 1900–2000 эВ. Интегрирование в обратном пространстве по зоне Бриллюэна проводили по равномерной гамма-центрированной сетке размером $3 \times 3 \times 2$ точек. Расчеты проводили с учетом спиновой поляризации, для установления состояния спиновых каналов величины расщепления зон в них. Направление

вдоль точек высокой симметрии выбирали стандартным для кристаллов орторомбической сингонии.

2.3.2. Анализ полученных результатов

Зонная структура исходного перовскита $YAlO_3$ представлена на рисунке 2.7.

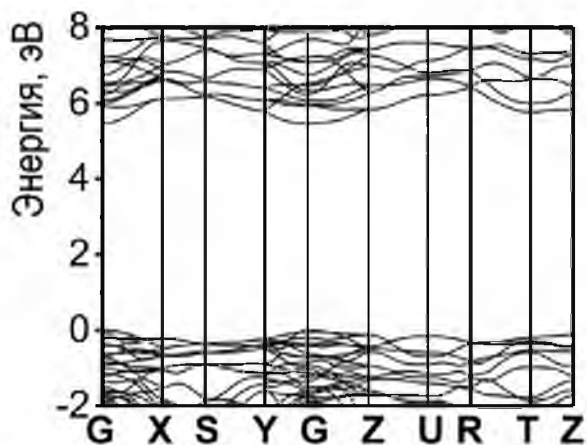


Рисунок 2.7. – Зонная структура $YAlO_3$

Исходя из полученных данных, материал представляет собой диэлектрик. Ширина энергетического зазора (запрещенной зоны) согласно расчетам более 5 эВ, а учитывая тот факт, что в приближении *GGA* зазор обычно недооценивается на 30–40% для оксидных материалов, результат хорошо согласуется с экспериментом. Дисперсия зон невелика и составляет доли эВ у потолка валентной зоны и порядка 1 эВ у дна зоны проводимости. Отметим, что в данном материале наблюдается прямой переход в точке Г.

При легировании перовскита неодимом на 25 и 50 %, что соответствует замещению 1 и 2 ионов иттрия неодимом в элементарной ячейке наблюдаются некоторые изменения в строении зон (рисунок 2.8). При использовании стандартного псевдопотенциала в запрещенной зоне образуются соответствующие 4f-электронам полосы, причем их спиновая поляризация изменяется. Вне зависимости от концентрации неодима (25 или 50%) в валентной зоне изменений практически не происходит, сохраняется дисперсия как у нелегированного перовскита, так и поляризации нет. В тоже время при концентрации неодима 50% наблюдается небольшое расщепление дна зоны проводимости, в результате чего дно зоны проводимости, образованной электронами со спином вниз лежит на 2,8 эВ ниже дна зоны проводимости, образованной электронами со спином вверх. В принципе, наблюдается небольшое сокращение зазора за счет переориентации спинов.

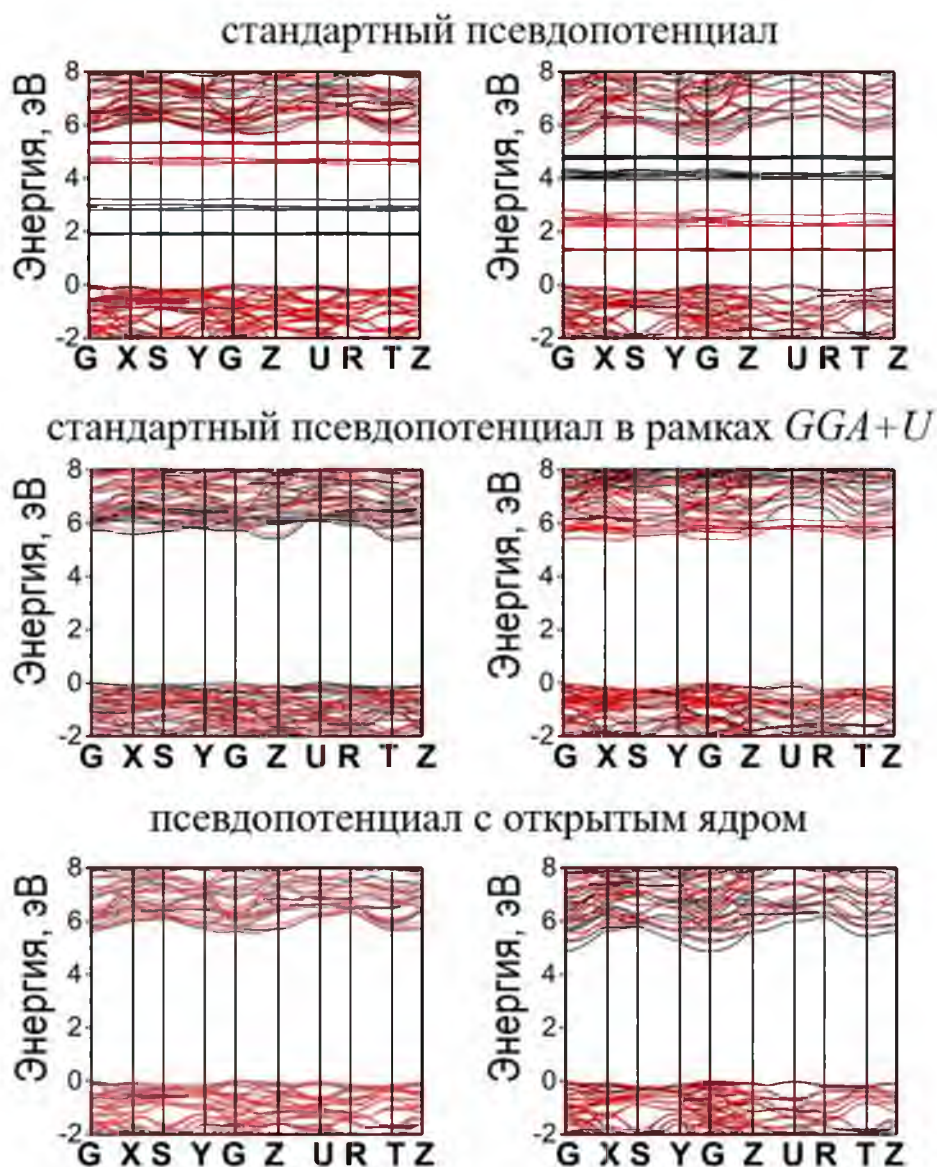


Рисунок 2.8. – Зонная структура $Y_xNd_{1-x}AlO_3$ при $x = 0,25$ (слева) и $x = 0,50$ (справа), рассчитанная в трех вариантах

Расчет в $GGA+U$ варианте позволяет скорректировать положение 4f-электронов и корректно построить зонную структуру с сохранением ширины зазора и спиновых свойств. Однако вблизи дна зоны проводимости наблюдается уменьшение дисперсии зон, что связано наличием близлежащих 4f-состояний. С увеличением содержания неодима вплоть до полного замещения им иттрия мы наблюдаем тенденцию к уменьшению запрещенной зоны за счет спиновой поляризации. Следует отметить, что выбранного значения параметра Хаббарда U в 6 эВ уже недостаточно, т.к. в $GGA+U$ расчетах хорошо заметно совмещение 4f-состояний с дном зоны проводимости и потолком валентной зоны (рисунок 2.9).

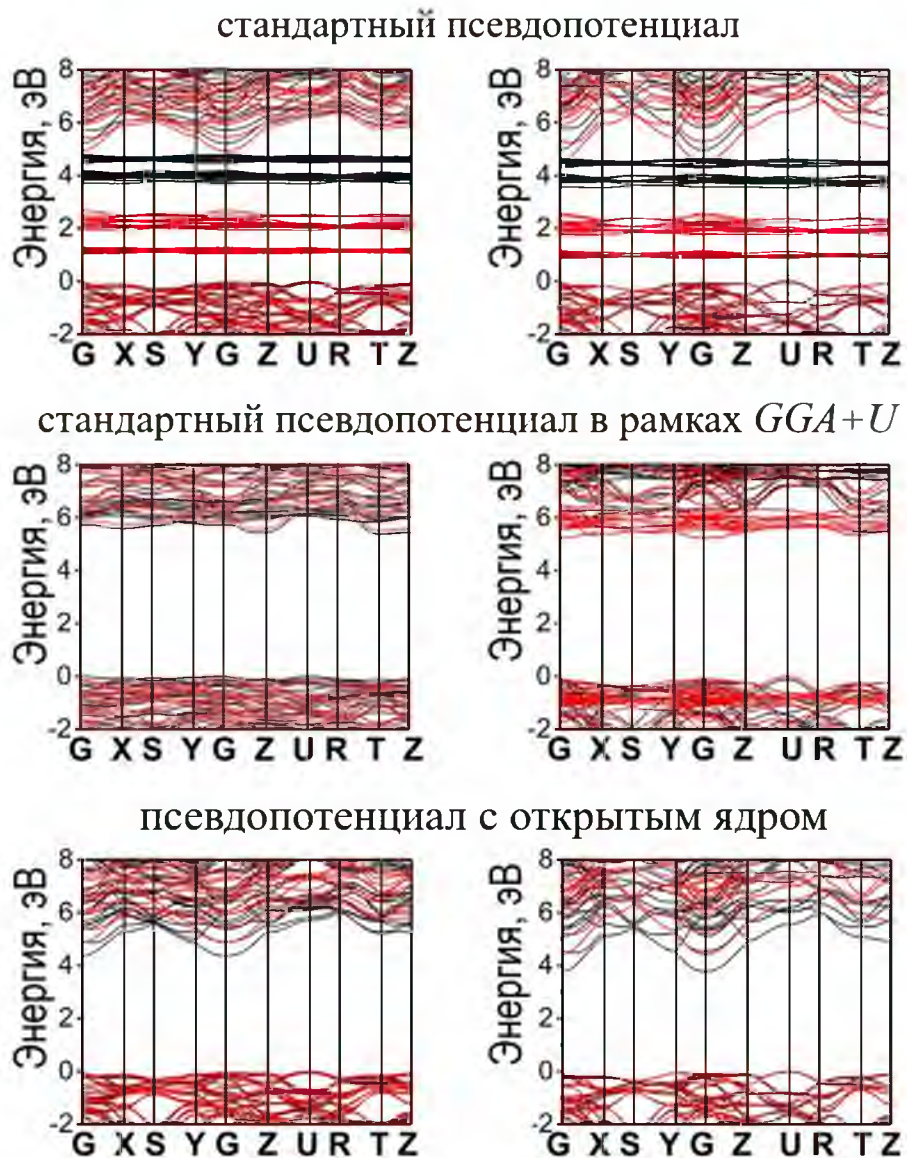


Рисунок 2.9. – Зонная структура $Y_xNd_{1-x}AlO_3$ при $x = 0,75$ (слева) и $x = 1$ (справа), рассчитанная в трех вариантах

В то же время, использование псевдопотенциала с открытым ядром позволяет получать зонную структуру таких соединений без дополнительных корректировок. Отметим, что использование стандартного псевдопотенциала затрудняет интерпретацию зонной структуры, т.к. значение параметра U зависит от концентрации Nd в соединении, и некорректный выбор параметра U приведет к искажению электронной структуры вблизи дна зоны проводимости.

ГЛАВА 3. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ В АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТАХ

3.1. Основные сведения о люминесценции лантаноидов

К РЗЭ относятся лантан (La) и 14 элементов, следующих за лантаном, называемых лантаноидами, а также скандий (Sc) и иттрий (Y). Данная группа элементов характеризуется постепенно заполняющейся $4f$ -оболочкой, расположенной в окружении внешних $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -оболочек. Электронная конфигурация лантаноидов в общем виде может быть записана:

$$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}](4f^n)[5s^2 5p^6](5d^x)(6s^2),$$

где $x = 1$ для La ($n = 0$), Gd ($n = 7$) и Lu ($n = 14$) и $x = 0$ для элементов от Ce ($n = 1$) до Yb ($n = 13$) [92].

Электроны, расположенные на $6s^2$ оболочке или $6s^2 5d^1$, или $6s^2 4f$ электроны являются валентными. При отрыве $6s^2$ электронов образуется зарядовое состояние иона $+2$, отрыв $6s^2 5d^1$ или $6s^2 4f$ электронов образует ионы с зарядовым состоянием $+3$. Основные люминесцентные свойства трехвалентных ионов лантаноидов обуславливаются внутриконтинуальными переходами между $4f^n$ состояниями, а также межконтинуальными переходами между $4f^n$ и $5d$ состояниями. Полностью заполненные $5s^2 5p^6$ электронные оболочки экранируют электроны, находящиеся на уровнях $4f^n$ оболочки, от воздействия внешнего кристаллического поля. Помимо экранирующей функции внешней оболочки, ее влияние объясняется тем, что электроны $4f$ оболочки характеризуются достаточно малым радиусом волновых функций. В ряду РЗЭ уменьшается экранирующий эффект внешних оболочек с увеличением атомного номера, а также с ростом атомного номера вследствие действия сил притяжения между электронами и ядром происходит сжатие всех электронных оболочек, понижение их энергий и уменьшение их радиального распространения, что влечет за собой уменьшение радиуса атомов и ионов [93, 94].

Далее рассмотрены основные вопросы спектроскопии РЗЭ, а также особенности нахождения ионов РЗЭ в кристаллическом поле с точки зрения квантово-механического анализа, изложенные в соответствии с [94, 95]. При рассмотрении взаимодействия иона РЗЭ как легирующей примеси с несущей матрицей, применяются основные физические принципы взаимодействия примесного иона с кристаллической решеткой, что при квантово-механическом анализе сводится к вопросу о выявлении структуры оператора

полной энергии системы. При описании системы взаимодействия ионов кристаллической решетки с примесным ионом, как правило рассматривается система с центральным ионом, наделенным свойствами свободного иона с учетом его электронной конфигурации. Прежде всего, в общем виде, учитывается электростатическое взаимодействие электронов примесного иона друг с другом V'_{ee} и электронов с ядром парамагнитного иона H'_0 . Взаимодействие примесного иона с ионами кристаллической решетки ($V_{кр}$) описывается в первом приближении как штарковское расщепление уровней электрона в некотором среднем кристаллическом поле (поле лигандов). Данная физическая модель сохраняет все свойства системы, обусловленные ее симметрией, а также учитывает спин-орбитальное взаимодействие V_{SO} . Таким образом, полный гамильтониан для примесного иона в ионном кристалле будет иметь вид [96]:

$$H = H'_0 + V'_{ee} + V_{кр} + V_{SO}. \quad (3.1)$$

Для гамильтониана (3.1) требуется найти решение уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

где H – оператор Гамильтона, в общем виде представляет сумму кинетической и потенциальной энергий системы ядер и электронов, выраженные через их импульсы и координаты; E – числовые значения энергии для любого значения волновой функции Ψ . Волновые функции Ψ , для которых уравнение (3.2) имеет решение, называют собственными волновыми функциями, а значения энергии – собственными значениями энергии [95].

Поскольку нахождение точного решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (3.1) не представляется возможным, используются различные методы приближения. В качестве нулевого приближения используется метод Хартри-Фока (метод самосогласованного поля), в основе которого лежит первичное рассмотрение некоторого пробного пространственного распределения электронов. Из энергии V'_{ee} выделяется основной вклад, представленный в виде центрально-симметричного самосогласованного поля, оставшаяся часть наряду с членами $V_{кр}$ и V_{SO} рассматривается как возмущение.

Уравнение Шредингера для многоэлектронного атома записывается в виде:

$$H_0 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (3.3)$$

где $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ – многоэлектронная волновая функция системы.

Оператор взаимодействия n электронов парамагнитного иона с его ядром может быть записан следующим образом:

$$H'_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_j}^2 - \frac{Ze^2}{r_j} \right). \quad (3.4)$$

Для удобства рассматривают движение электронов в центрально-симметричном согласованном поле ядра, окружающих ионов и остальных электронов $U(r_j)$ вместо кулоновского взаимодействия всех электронов с ядром. Тогда можем записать:

$$H_0 \Psi = E_0 \Psi, \quad (3.5)$$

где

$$H'_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_j}^2 - eU(r_j) \right). \quad (3.6)$$

Решением будет являться произведение собственных состояний одноэлектронной волновой функции:

$$\Psi_c = \prod_{i=1}^N |n_i m_l m_s\rangle, \quad (3.7)$$

где n – главное квантовое число; l – орбитальное квантовое число $0 \leq l \leq n-1$; m_l и m_s – магнитные квантовые числа проекций на ось z орбитального l и спиновое s моментов отдельного электрона, $-l \leq m_l \leq l$; $m_s = \pm 1/2$ [95]. Таким образом, состояния многоэлектронной системы характеризуются квантовыми числами n, l, m_l, m_s совокупности электронов.

Различные электронные конфигурации с волновым вектором $\mathbf{k} = (n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N)$, каждая конфигурация которого представлена одним уровнем энергии $E_0(\mathbf{k})$, могут быть получены путем распределения электронов по «одночастичным» энергетическим уровням.

Следующим важнейшим аспектом в приближении центрального поля является спин-орбитальное взаимодействие. Оператор спин-орбитального взаимодействия имеет вид:

$$V_{SO} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c_0^2} \sum_{i=1}^N \left(\left[\nabla_i \times \vec{p}_i \right] \cdot \vec{s}_i \right), \quad (3.8)$$

где c_0 – скорость света в вакууме, $V_i = V_{0i} + V_{kpi}$, а V_{0i} и V_{kpi} – энергии i -го электрона в центрально-симметричном поле ядра примесного иона, экранированного внутренними электронами и во внутрикристаллическом поле, соответственно.

Когда ион помещен в кристалл, возникает взаимодействие электронов примесного иона и электронов ионов, находящихся в соседних узлах кристаллической решетки. Задача об электронах в кристаллическом поле сводится к задаче об эффекте Штарка примесного иона во внутрикристаллическом электростатическом поле заданной симметрии. Внутрикристаллические поля подразделяют на три типа: слабое ($V_{ee} \geq V_{SO} \geq V_{kp}$), среднее ($V_{ee} \geq V_{kp} \geq V_{SO}$) и сильное ($V_{kp} \geq V_{ee} \geq V_{SO}$), поскольку от величины V_{kp} относительно V_{ee} и V_{SO} будет зависеть влияние кристаллического поля на энергетические уровни примесного иона. В случае электронов, расположенных на экранированных $4f$ -оболочках ионов РЗЭ, реализуется случай слабого кристаллического поля, и задача сводится к рассмотрению пространственного распределения точечных зарядов, равных валентности анионов. Исходя из принципа суперпозиции, записывается кулоновское взаимодействие электрона с полем окружающих зарядов:

$$V_{kp} = \sum_{i,j} \frac{Z_j e_i}{R_{ij}}, \quad (3.9)$$

где Z_i – заряд аниона; R_{ij} – расстояние между анионом (j) и электроном (i) центрального иона. Суммирование осуществляется по всем окружающим ионам и по всем электронам центрального атома.

Для электронной конфигурации d^n реализуется условие, соответствующее случаю сильного кристаллического поля, поскольку в этом случае штарковское расщепление превышает расстояние между различными уровнями, образованными влиянием кулоновского и спин-орбитального

взаимодействий. В случае средних полей кристаллическое поле обычно учитывается как возмущение уровней свободного иона без учета их тонкой структуры, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием [95].

Электронные уровни ионов РЗЭ могут быть описаны системой ряда правил, регламентирующих взаимодействие электронов и правила заполнения электронных оболочек: связью Рассела-Саундерса, правилами Хунда. Электронная конфигурация атома тербия выглядит как $[\text{Xe}]4f^96s^2$, соответственно, электронная конфигурация иона Tb^{3+} запишется $[\text{Xe}]4f^8$. Электроны располагаются на $4f$ -оболочке, то есть главное квантовое число $n=4$, орбитальное квантовое число $l = n-1 = 3$ [94]. f -электроны, размещаясь по возможным уровням, образуют полное спиновое квантовое число S , равное 3, тогда мультиплетность составит $2S+1=7$. Значение полного орбитального момента:

$$L = |\sum l_z| = (-2)+(-1)+0+1+2+3 = 3. \quad (3.10)$$

Электронные оболочки иона тербия являются заполненными больше, чем наполовину, тогда квантовое число полного момента:

$$J = L + S = 3+3 = 6. \quad (3.11)$$

В соответствии с этим для атома Tb^{3+} с конфигурацией $4f^8$ в основном состоянии имеем терм 7F , которому соответствует основной мультиплет 7F_6 . Электронная конфигурация и основное состояние иона тербия в соответствии с правилами Хунда показано в таблице 3.1.

Таблица 3.1. – Электронная конфигурация и основные состояния свободных ионов тербия и эрбия

Ион	n	Орбитальное квантовое число l							S	$L = \sum l_z $	J
		3	2	1	0	-1	-2	-3			
Tb^{3+}	4	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	3	3	6
Er^{3+}	11	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	3/2	6	15/2

Вследствие спин-орбитального взаимодействия термы свободных ионов расщепляются на мультиплеты того же свободного иона (LS -термы). При воздействии слабого кристаллического поля мультиплетные уровни расщепляются на штарковские уровни, определяющиеся симметрией кристаллического поля и полным квантовым числом J . Суммарно в кристаллических матрицах расщепление уровней экранированной $4f^n$ -

конфигурации ионов РЗЭ определяется комплексным влиянием сил кулоновского (расщепление составляет $\sim 10^4$ см⁻¹), спин-орбитального взаимодействия (величина расщепления $\sim 10^3$ см⁻¹) и действием статического кристаллического поля (величина расщепления $\sim 10^2$ см⁻¹) [94].

Внутриконфигурационные f - f -переходы ($4f^n \leftrightarrow 4f^n$) реализуются в пределах частично заполненной конфигурации $4f^n$ ионов и проявляются в виде узких линий в спектрах люминесценции. Данный вид переходов запрещен правилом Лапорта по определению противоположной четности начального и конечного состояний при переходах. В кристаллах данный запрет ослабляется ввиду смешивания состояний различной четности под влиянием нецентросимметричных взаимодействий, в отличие от спектров свободных ионов. По причине слабого взаимодействия $4f$ -электронов с кристаллическим полем и слабого же электрон-фононного взаимодействия оптические спектры переходов между различными состояниями $4f^n$ -конфигурации имеют линейчатую структуру, характеризуются небольшими смещениями при переходе в различные кристаллы и малым (~ 10 - 100 см⁻¹) уширением линий спектра. Число линий тонкой структуры в спектре и их относительная интенсивность обусловлена правилами отбора для шарковских уровней и определяется симметрией кристаллического поля в различных кристаллах.

В кубическом кристаллическом поле (симметрия O_h) в результате межконфигурационного перехода из основного $4f^n$ состояния конфигурации в пустую $5d$ оболочку иона образуется смешанная возбужденная $4f^{n-1}5d$ конфигурация. По порядку величины электростатическое взаимодействие d -электрона составляет 10^4 см⁻¹, он находится в зоне сильного влияния кристаллического окружения, поскольку облако $5d$ электрона является внешним в смешанной $4f^{n-1}5d$ конфигурации. В спектрах поглощения практически всех ионов РЗЭ прослеживаются электрические дипольные f - d переходы с различной структурой расщепления состояний $5d$ электрона. Переходы между термами основной $4f^n$ и смешанной $4f^{n-1}5d$ конфигураций ($4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$) разрешены правилом Лапорта и резко отличаются по характеру в спектрах поглощения и люминесценции от экранированных внутриконфигурационных переходов, проявляясь в виде широких полос. Кроме того, $5d$ -электроны характеризуются большим радиусом волновых функций и подвержены сильному влиянию кристаллического поля, что обуславливает значительное смещение полос межконфигурационных переходов для различных кристаллов и большей по сравнению с запрещенными f - f -переходами силой осциллятора, характеризующей вероятность перехода (10^2 - 10^3 см⁻¹) [94, 95].

Развитие современных светоизлучающих материалов является перспективной темой в последние десятилетия. В качестве светоизлучающих материалов используются различные структуры: эпитаксиальные квантовые ямы [97], квантовые точки [98], коллоидные нанокристаллы [99, 100], наношнуры [101], тонкие пленки [102]. Помимо достаточно высокой эмиссии, основным требованием к таким устройствам является низкая стоимость и возможность крупномасштабного производства. Многообещающими материалами такого рода являются люминофоры, полученные золь-гель методом, легированные ионами РЗЭ. Узкополосное излучение ионов РЗЭ охватывает широкий спектр от УФ до ИК диапазона. Таким образом, материалы, легированные ионами РЗЭ, находят множество практических приложений, таких как люминофоры [103], лазеры и усилители [104], излучающие структуры [105] и сцинтилляторы [105–107].

Актуальной проблемой золь-гель синтеза является получение тонких однородных пленок с высокой интенсивностью свечения лантаноидов. Одним из вариантов решения этой проблемы является золь-гель синтез материалов, инкорпорированных в пористые матрицы, где материал находится внутри пористого слоя и ограничен в нем, что позволяет получить большее количество оптически активных ионов. Кроме того, в этом случае геометрия матрицы-носителя может использоваться для демонстрации новых фотонных эффектов или для усиления излучения света в связи с увеличением площади пористой поверхности. В этом случае, имеет место ион-ионное взаимодействие, обусловленное пространственной конфигурацией ионов, в которой излучение нивелируется переносом энергии между порами материала-носителя. Таким образом, для грамотного использования пористой структуры в деле усиления интенсивности люминесценции необходимо точно выбирать концентрацию легирующих ионов РЗЭ, ион-ионные взаимодействия при которой детально изучены. В отличие от кристаллов, пленочные материалы, полученные золь-гель методом, часто склонны к формированию кластеров. Кроме того, при легировании тербием, ионы Tb^{3+} могут образовывать частичные связи с несколькими отдельными парами электронов, образуя слой Tb^{3+} на поверхности пор. Вследствие этого ионы Tb^{3+} на поверхности и в объеме пор должны быть выделены в две отдельные области распределения Tb^{3+} . Для увеличения интенсивности люминесценции тербия в зеленой области люминесценцию тербия возможно модифицировать путем включения ионов Tb^{3+} в низкосимметричные системы или в материалы с высоким показателем преломления. Различные варианты излучательных переходов в лантаноидах и их времена жизни могут быть аппроксимированы теорией Джадда-Оффельта [107–112]:

$$A_{R(JLS-J'L'S')}^{ED} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3 (2J'+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle l^N SLJ | U^{(\lambda)} | l^N S'J'L \rangle \right|^2, \quad (3.12)$$

$$\tau_{R(SLJ)} = \frac{1}{\sum_{J'L'S'} \left(A_{R(JLS-J'L'S')}^{ED} + A_{R(JLS-J'L'S')}^{MD} \right)}, \quad (3.13)$$

где n – показатель преломления матрицы, $\langle l^N SLJ |$ и $| l^N S'J'L \rangle$ – начальное и конечное состояние одной четности, $U^{(\lambda)}$ – неприводимая тензорная форма дипольного оператора, λ – длина волны излучения, Ω_λ – параметр интенсивности Джадда-Оффельта, описывающий в общем локальное окружение иона, $\tau_{R(SLJ)}$ – излучательное время жизни; A^{ED} и A^{MD} определяют вклад электрических дипольных и магнито-дипольных переходов соответственно.

Время жизни излучения лантаноида может быть модифицировано путем оптимального выбора несущей матрицы, в которой минимизированы низкосимметричные состояния и частоты фононов матрицы (лигандов). С другой стороны, матрица с небольшим количеством дефектов оптимальна с точки зрения наблюдения эмиссии пропорциональной как излучательным, так и безызлучательным ($1/\tau_{NR}$) уровням перехода, так как интенсивность люминесценции

$$I_{PL} = \frac{N \cdot \sigma \cdot \tau_R^{-1}}{(\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1})}, \quad (3.14)$$

где N – концентрация оптически активных центров и σ – профиль (сечение) излучения.

3.2 Синтез экспериментальных образцов

Далее описаны методика синтеза и исследования люминесцентных свойств наноструктурированных алюмоиттриевых композитов. Для получения обоих видов люминофоров – как содержащих тербий, так и эрбий – использован так называемый нитрат-цитратный синтез (см. п. 1.2.3).

3.2.1 Получение алюмоиттриевых композитов золь-гель методом

Для получения пленок и порошков легированных тербием алюмоиттриевых композитов готовили нитрат-цитратные золи, соответствующие по своему катионному составу алюмоиттриевому гранату $Y_{2,85}Tb_xAl_5O_{12}$ с различной концентрацией x легирующего иона. Перечень исходных материалов для синтеза приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2. – Исходные материалы

Вещество	Квалификация/чистота	ГОСТ или ТУ, производство
Спирт этиловый C_2H_5OH	96%	ГОСТ 18300-87
Вода дистиллированная	–	ГОСТ 6709-72
Иттрий азотнокислый 4-водный $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	99,99%	<i>Sigma-Aldrich</i>
Алюминий азотнокислый 9-водный $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$\geq 98\%$	<i>Sigma-Aldrich</i>
Тербий азотнокислый 5-водный $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	99,9%	<i>Sigma-Aldrich</i>
Кислота азотная HNO_3	ч.д.а.	ГОСТ 4461-77
Кислота лимонная безводная $C_6H_8O_7$	ч	ГОСТ 3652-69

На рисунке. 3.1 приведена схема синтеза нитрат-цитратных золь алюмоиттриевого граната, легированного тербием.

Для получения золь в спирто-водной ($C_2H_5OH:H_2O = 6:1$) смеси постадийно растворяли нитрат иттрия тетрагидрат ($Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$) и нитрат алюминия нонагидрат ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). К полученной смеси добавляли нитрат тербия пентагидрат ($Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), растворенный в разбавленной азотной кислоте (HNO_3). Полученные растворы смешивали. В качестве стабилизирующего золь компонента использована лимонная кислота с мольным соотношением [металл-ионы]/[$C_6H_8O_7$] = 1:3, поскольку в структуре лимонной кислоты присутствует три группы $COOH$, обладающих способностью к комплексообразованию [113].

Мольное соотношение Y^{3+}/Al^{3+} для всех растворов 1,76; pH раствора поддерживался равным единице добавлением требуемого количества концентрированной азотной кислоты при необходимости. Концентрация

тербия в растворах составляла 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20, 0.25 мол. %, что расчетно соответствует концентрации 0.4, 1.3, 2.1, 2.9, 4.1, 8.7 и 9.6 мол. % Tb³⁺ в готовом композите.

Такие растворы оставались стабильными до трех лет, не наблюдалось выпадения осадка, помутнения и опалесценции.

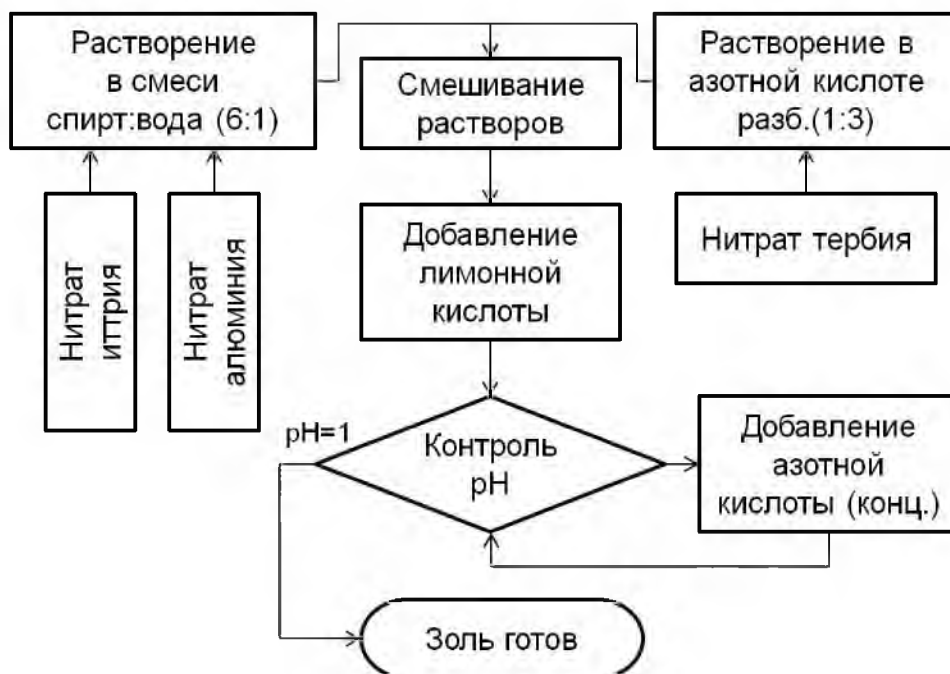


Рисунок 3.1. – Схема синтеза золь алюмоиттриевых гранатов, легированных тербием, нитрат-цитратным методом

Для получения пленочных покрытий алюмоиттриевых композитов использовали метод центрифугирования растворов с последующей сушкой и высокотемпературной обработкой.

В качестве подложек использовали ПАОА, сформированный на пластинах монокристаллического кремния. Слои композита формировали центрифугированием, скорость вращения составляла 2700–3000 об/мин, длительность операции 30 с. Каждый слой сушили на воздухе при температуре 200 °С в течение 10 мин. Отжиг образцов после формирования 5 или 10 слоев проводили на воздухе в муфельной печи при температуре 1000 °С.

Для получения порошка алюмоиттриевого композита золь, приготовленный по описанному рецепту, нагревали в муфельной печи постадийно, повышая температуру каждые 30 мин на 100 °С. Окончательно порошок прокаливали при 1000 °С в течение 30 мин. Готовый порошок белого цвета, слабоагломерированный. При длительном (более 60 мин) нагреве при

температуре 200 °С нитрат-цитратный золь превращается в прозрачный гель, также пригодный для дальнейшего формирования из него порошков.

Для получения порошков также использовали золи, соответствующие по катионному составу легированным эрбием и иттербием алюмоиттриевым гранатам с соблюдением соотношения для всех концентрации легирующей примеси $(Y_{3-(y+x)}(Er_x+Yb_y)):Al:O = 3:5:12$. В качестве исходных компонентов золь использовали нитраты алюминия, иттрия, эрбия и иттербия, в качестве растворителей – этанол и дистиллированную воду. Лимонную кислоту добавляли в золи как хелатирующий агент. На первом этапе готовили раствор этанола и лимонной кислоты, в котором постадийно растворяли нитраты алюминия и иттрия. Отдельно нитраты эрбия и иттербия растворяли в водно-спиртовой смеси. Полученные растворы смешивали и взбалтывали до полного растворения компонентов. Были синтезированы золи со следующими составами: $Y_{2,71}Er_{0,29}Al_5O_{12}$, $Y_2Er_1Al_5O_{12}$, $Y_{1,5}Er_{1,5}Al_5O_{12}$, $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$. Для формирования порошков золи отжигали в муфельной печи постадийно с повышением температуры от 200 до 1000 °С с шагом 200 °С и продолжительностью каждой стадии 2 ч.

3.2.3 Методики исследования люминесценции лантаноидов и структуры несущих матриц

В качестве источника для исследования спектров возбуждения люминесценции использовалось излучение ксеноновой лампы (450 Вт), соединенной с монохроматором (*Jobin Yvon TRIAX 180*). Сигнал собирался и передавался оптическим волокном на спектрометр (*HR4000 Ocean Optics*) и делился на характеристику источника света. Импульсы лазера с длинами волн 266 нм (*Elforlight*) и 485 нм (*Opolette™, Opotek Inc.*) использовались для возбуждения люминесценции образцов в экспериментах по ФЛ и затуханию ФЛ. В обоих случаях сигнал был собран с помощью стробоскопа, связанного с монохроматором Черни-Тернера.

Также для изучения ФЛ тербия в полученных структурах использован стандартный спектрофлуориметр SM2203, который позволяет проводить измерения спектров ФЛ и возбуждения ФЛ в области 220–820 нм. Источником возбуждения служила ксеноновая дуговая лампа (150 Вт) высокого давления. В каналах возбуждения и регистрации ФЛ устанавливались 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°. Для возбуждения РЛ применялся лабораторный

источник рентгеновского излучения УРС-55 с рентгеновской трубкой БСВ-2 (Cu-антикатод, напряжение анода $U_a = 40$ кВ, ток анода $I_a = 15$ мА).

Для исследования угловых зависимостей спектров ФЛ, связанных с особенностями прохождения света через пористую структуру анодного оксида алюминия, обеспечивалось вращение детектора или источника возбуждения вдоль оси, перпендикулярной плоскости образца. В качестве источника возбуждения использовался азотный лазер, работающий на длине волны 337 нм, площадь сфокусированного на поверхности светового пятна была около 1 мм².

Спектры РЛ тербия регистрировались с помощью монохроматора МДР-23 и фотоумножителя ФЭУ-106. Спектры ИКЛ тербия в видимой области возбуждались электронным пучком, генерируемым ускорителем РАДАН (плотность тока 1 А/см², энергия электронов 180 кэВ, длительность импульса 3 нс), и регистрировались в режиме накопления импульсов (30 импульсов) с использованием ПЗС-камеры. В процессе компьютерной обработки результатов проводилось вычитание сигнала фона из свечения воздуха при прохождении электронного пучка. Схемы возбуждения и регистрации радиолюминесценции приведены на рисунке 3.2 [114].

Для регистрации спектров стоксовой люминесценции порошков, содержащих эрбий, использовали однолучевой дифракционный монохроматор МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива $f \approx 0,6$ м, оснащённый дифракционной решёткой 600 штр/мм. Возбуждение фотолюминесценции в образцах проводили твердотельным лазером с диодной накачкой DPSS серии KLM-532/h-500 на длине волны 532 нм с мощностью до 500 мВт (ЗАО «Оптроник», Россия), что соответствует эффективному возбуждению люминесценции эрбия на 1,53 мкм. Возбуждение антистоксовой (ап-конверсионной) люминесценции эрбия осуществляли сфокусированным излучением лазерного диода на длине волны 979 нм с мощностью 200 мВт в непрерывном режиме. Длина волны этого излучения соответствует полосе поглощения при переходе электронов из основного состояния трёхзарядных ионов эрбия $^4I_{15/2}$ в возбуждённое состояние $^4I_{11/2}$. В качестве детектора оптических сигналов при регистрации ИК люминесценции использовали InGaAs p-i-n фотодиод серии G8370-03 (компания «Hamamatsu», Japan) и фотоэлектронный умножитель R9110 (компания «Hamamatsu», Japan) при регистрации ап-конверсионной люминесценции в ближней ИК и видимой области спектра. Обработку сигналов с фотодетекторов проводили на основе метода синхронного фазового детектирования с автоматической компьютерной регистрацией и обработкой спектров [115]. Спектры ап-конверсии эрбия для плёночных структур при возбуждении излучением

диодного лазера (3 Вт) с длиной волны 1532 нм регистрировали на флуоресцентном спектрофотометре Edinburg FSP920, оборудованном фотоумножителем. Излучение образцов собиралось под углом 90 °С к возбуждающему излучению с использованием пары линз.

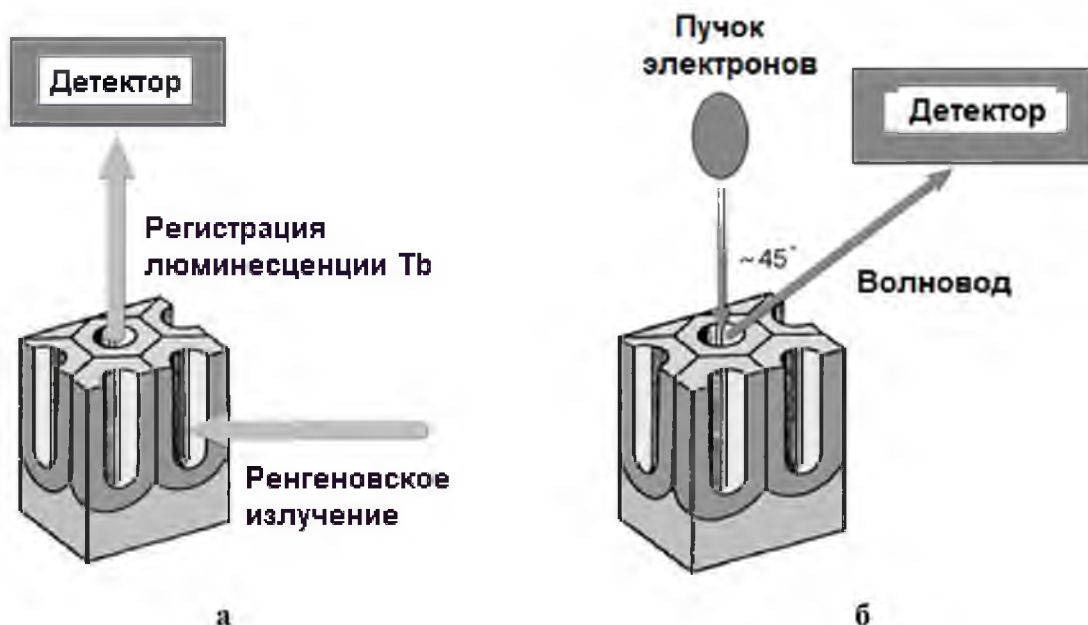


Рисунок 3.2. – Схема возбуждения и регистрации рентгенолюминесценции (а) и импульсной катодолюминесценции (б)

Для изучения морфологии и элементного состава образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Zeiss Ultra-55, оснащенный детектором обратного рассеяния электронов (BSDE) и энергодисперсионными рентгеновскими (EDX) детекторами. Ускоряющее напряжение 2 кВ использовалось для регистрации электронных изображений обратного рассеяния с высоким Z-контрастом. Для исследования сколов образцы раскалывали непосредственно перед помещением в камеру микроскопа для минимизации загрязнения, которое имеет решающее значение в визуализации непроводящих материалов с использованием BSDE. Ускоряющее напряжения было увеличено до 8 кВ для получения EDX.

Морфологический анализ пленок проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке *HITACHI S-4800* и оптической микроскопии на оптическом микроскопе МИКРО 200Т.

Рентгенодифракционный анализ (РДА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фильтр).

3.4 Люминесценция тербия в наноструктурированных алюмоиттриевых композитах

Как описано ранее, на люминесценцию ионов лантаноидов в различных материалах влияет как кристаллическое окружение лантаноида, так и структура объемного материала. Таким образом, представляет интерес анализ влияния внешней и внутренней структуры полученного АИК на люминесценцию легирующего иона лантаноида, а также изучение влияния материала и структуры подложки на формирование композита из золя.

3.4.1. Морфологический анализ структур АИК/ПАОА и порошков АИК

Исследования поверхности образцов АИК:Тб, сформированного на ПАОА, после отжига 1000 °С с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) показывают, что толщина композита на подложке составляет 1–2 мкм (рисунок 3.3). После высокотемпературной обработки наблюдается растрескивание пленки композита, трещины разделяют слой композита на преимущественно прямоугольные области размером 4×4 мкм.

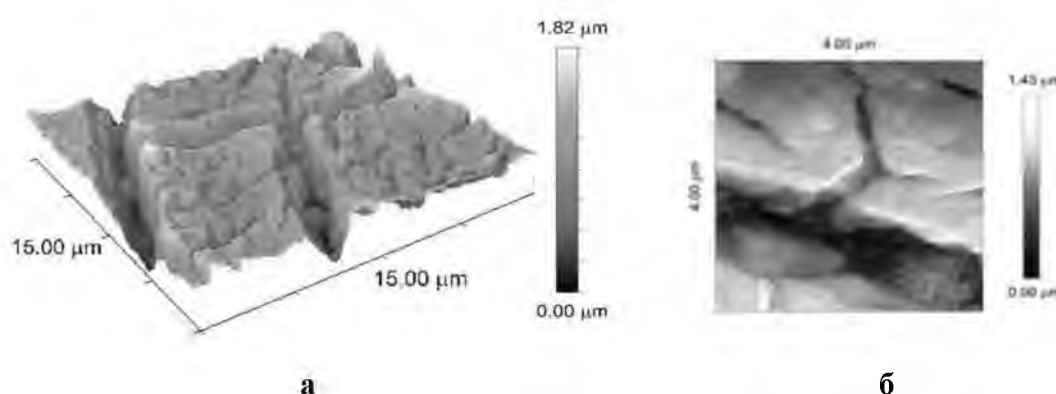
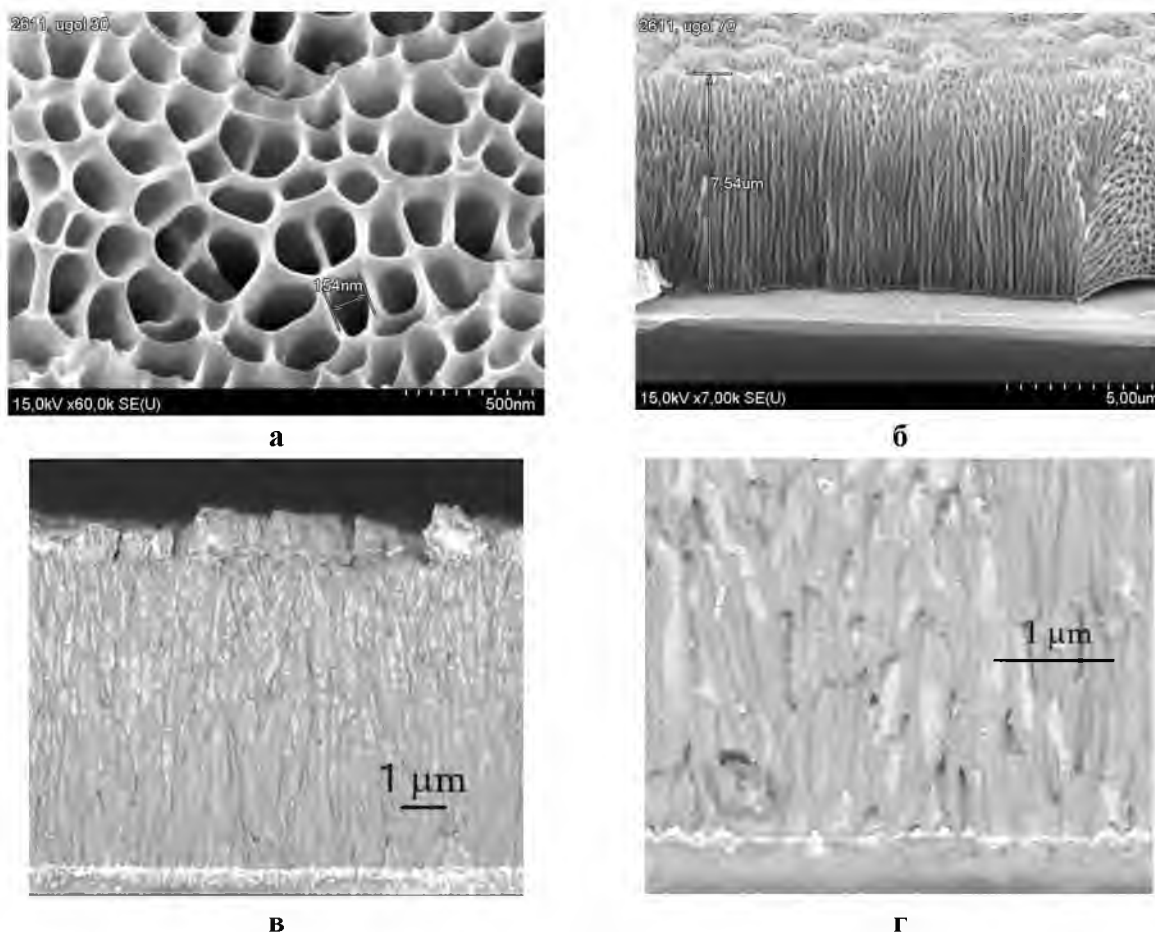


Рисунок 3.3. – АСМ-изображения структуры АИК/ПАОА, содержащей 4,1 мол.% Tb³⁺

Подбор оптимальной температуры отжига для такого алюмоиттриевого композита обсуждался в работе [116]. Поскольку степень заполнения пор композитом оказывает влияние на оптические свойства структуры, были проведены исследования методом СЭМ.

На рисунке 3.4 а и б представлены СЭМ-изображения исходной незаполненной матрицы ПАОА. Средний диаметр пор и диаметр ячеек составили 150 нм и 300 нм соответственно, толщина пористого оксида составляет 7,5 мкм. На рисунке 3.4 в представлено изображение скола структуры ПАОА с композитом, изображение получено при низком ускоряющем напряжении (2 кВ), что позволяет обеспечить достаточно

высокий контраст между матрицей и композитом [86]. На снимке матрица ПАОА значительно темнее сформированного светлого АИК.



а, б – подложка исходного ПАОА, в, г– структура АИК/ПАОА после обработки при температуре 1000 °С

Рисунок 3.4. – СЭМ изображения исследуемых структур

Наибольшая степень заполнения пор анодного оксида АИК наблюдается у поверхности пленки в устьях пор и убывает по мере продвижения в глубину, вблизи дна каналов пор наблюдаются одиночные окисные включения.

Сформированный на поверхности слой композита имеет толщину ~1 мкм, т.е. можно сказать, что исследуемая пленка композита на ПАОА объемом 16 мкм³ разделена на области площадью по 4 мкм² между трещинами в композите. С учетом средней толщины анодного оксида и диаметра пор – 7,5 мкм и 150 нм соответственно, объем поры составляет 0,32 мкм³, следовательно, объем пор под цельным фрагментом композита 4×4 мкм составляет 89 мкм³ (что приблизительно составляет 676 пор). Таким образом, при равномерном распределении легирующего иона в композите (что справедливо для рассматриваемых малых концентраций) вклад люминесценции ионов тербия, находящихся в композите на поверхности

анодного оксида, в общую зарегистрированную люминесценцию составляет $(16 \text{ мкм}^3/89 \text{ мкм}^3) \cdot 100\% = 18\%$. Фактор заполнения объема поры, согласно данным СЭМ, составляет до 30% от общего объема поры, суммарный объем композита, находящегося в порах под фрагментом на поверхности размером $4 \times 4 \text{ мкм}$ составляет 27 мкм^3 . Оценочное соотношение композита, осажденного в поры и композита, формирующего слой на поверхности ПАОА составляет 60/40 %. Если принять, что количество ионов тербия пропорционально количеству композита, то вклад ионов, находящихся в слое композита на поверхности, в суммарную люминесценцию весьма значителен (40 %). Таким образом, при анализе люминесценции следует учитывать как минимум два возможных положения иона тербия: связанное с нахождением ионов в композите на поверхности подложки и в объеме пор. Исследование при большем увеличении позволяет увидеть также отдельные кластеры АИК на дне пор матрицы (рисунок 3.4 г). Вогнутая форма дна пор неочевидна, что говорит о полном окислении всей толщины напыленного алюминиевого слоя [86, 114]. Более светлый слой между ПАОА и кремниевой подложкой – это оксид тантала, сформированный анодным окислением адгезионного танталового подслоя и его доокислением во время отжига, проникающий в донья пор анодного оксида алюминия в результате термического расширения.

Для трех выбранных образцов был проведен рентгеноспектральный элементный анализ для определения содержания тербия в композите. Результаты сведены в таблицу 3.3, мольная концентрация, связанная с концентрацией солей в растворе, приведена справочно. Анализ проводился по поверхности слоя АИК:Тб, чтобы минимизировать влияние матрицы ПАОА, с учетом предположения, что в порах композит формируется аналогично. Глубина проникновения и диаметр электронного пучка в слой АИК на ускоряющем напряжении 8 кВ составили 600 и 500 нм соответственно, что позволяет утверждать, что влияние матрицы на результаты анализа было минимальным [86]. Содержание тербия в пленках коррелирует с мольной концентрацией тербия в растворе: увеличение мольной концентрации тербия в растворе приводит к формированию композита также с более высоким содержанием тербия в пленке.

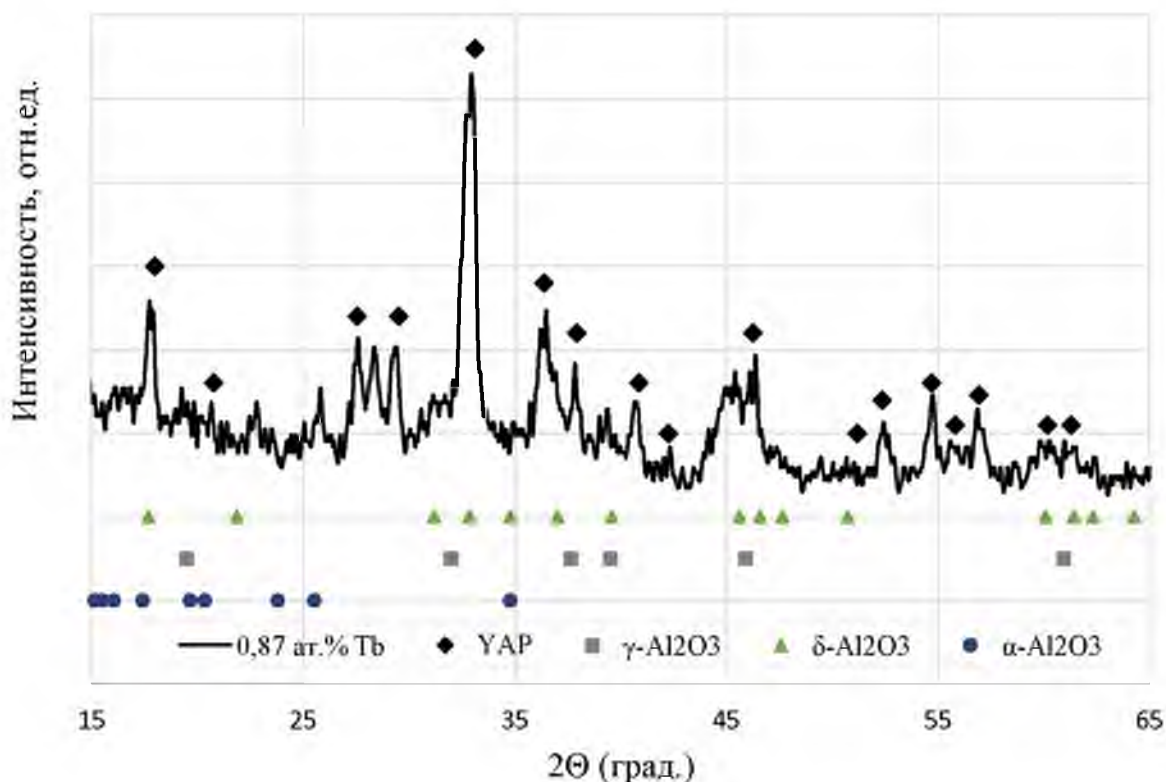
Для исследования структурного окружения ионов тербия, а также влияния пористой матрицы на формирование композита был проведен РДА. Полученные результаты демонстрируют два характерных набора пиков рентгеновского спектра (рисунок 3.5). Главные дифракционные пики относятся к кубической структуре YAlO_3 (*JCPDS Card 38-0222*) с параметром решетки $a = 12,10 \text{ \AA}$ – ортоалюмината иттрия, который имеет структуру граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} = \text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$) с дополнительно замещенным атомом

алюминия, и может быть представлен формулой $Y_3AlY(AlO_4)_3 = Y_4Al_4O_{12} \equiv YAlO_3$.

Таблица 3.3. – Состав композита в соответствии с расчетами и данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Элемент	Точка 1		Точка 2		Точка 3		Точка 4		Точка 5		Точка 6		Средние значения	
	масс.%	ат.%	масс.%	ат.%	масс.%	ат.%	масс.%	ат.%	масс.%	ат.%	масс.%	ат.%	масс.%	ат.%
АИК:Тb (9,6 мол.%),														
O	31,93	57,34	33,24	58,40	34,07	57,42	34,28	59,26	34,15	59,11	33,89	59,07	33,59	58,43
Al	30,33	32,29	30,58	31,86	34,57	34,55	30,75	31,52	30,80	31,61	30,39	31,41	31,23	32,70
Y	24,94	8,06	23,92	7,56	20,25	6,14	22,84	7,11	23,15	7,21	23,55	7,39	23,10	7,24
Tb	12,80	2,31	12,25	2,17	11,11	1,89	12,13	2,11	11,90	2,07	12,17	2,14	12,06	2,11
АИК:Тb (4,1 мол.%),														
O	33,65	56,39	34,78	58,01	34,69	58,00	33,90	57,54	34,44	57,93	34,68	58,68	34,56	57,76
Al	35,10	34,87	33,51	33,15	33,33	33,04	32,79	33,00	32,99	32,90	31,70	31,81	33,23	33,12
Y	26,10	7,87	26,63	7,99	27,02	8,13	27,95	8,54	27,46	8,31	28,23	8,60	27,23	8,24
Tb	5,14	0,87	5,08	0,85	4,96	0,83	5,36	0,92	5,11	0,86	5,39	0,92	5,17	0,87
АИК:Тb (1,3 мол.%),														
O	35,96	57,59	35,61	56,04	36,93	59,03	36,21	57,51	36,29	57,55	36,03	56,98	36,17	57,45
Al	36,47	34,64	39,83	37,16	34,92	33,09	37,27	35,10	37,35	35,12	38,29	35,90	37,35	35,18
Y	26,23	7,56	23,28	6,59	26,47	7,61	25,01	7,15	24,80	7,08	24,24	6,90	25,05	7,14
Tb	1,33	0,21	1,29	0,20	1,68	0,27	1,51	0,24	1,55	0,25	1,44	0,23	1,46	0,23

Что примечательно, кристаллическая фаза $YAlO_3$ достаточно редко формируется в виде конечного соединения при получении материалов традиционными твердотельными и химическими методами. Существует как минимум две описываемые в литературе аллотропные формы типа перовскита $YAlO_3$ – в орторомбической и в гексагональной симметрии. В дополнение к этому описывается кубическая $YAlO_3$ фаза со структурой граната, которая также обнаруживалась при смешивании алюминия с иттрием при получении порошковых материалов с использованием различных методов, в частности, высокотемпературного (1000 °C) отжига аморфного прекурсора, полученного путем одновременного гидролиза алкоксидов $Y(III)$ и $Al(III)$ [24, 75, 117].



0,87 ат.% Tb – спектр структуры, полученной из раствора, содержащего 0,10 мол.% тербия; YAP – рефлексы, соответствующие кубическому YAlO₃; справочно под спектром приведены рефлексы оксидов алюминия (γ-Al₂O₃, δ-Al₂O₃, α-Al₂O₃)

Рисунок 3.5 – Типичный рентгенодифракционный спектр структуры YAlO₃:Tb³⁺/ПАОА

Кристаллическая решетка типа граната Y₃Al₅O₁₂ состоит из тетраэдра AlO₄ и октаэдра AlO₆, образующих общий угол, и атомов иттрия, располагающихся в додекаэдрических междуузлиях, сформированных сетью полиэдров (рисунок 3.6).

Решетка типа граната кубической фазы YAlO₃ может быть представлена как решетка YAG с недостающими атомами Al, замененными на иттрий, то есть, как отмечено выше, иметь вид Y₃AlY(AlO₄)₃. В работе *Yamaguchi et al.* [75, 117] также отмечено, что YAlO₃ в структуре типа граната толерантен к присутствию Al⁵⁺ как в шестикратных (октаэдрических), так и в четырехкратных (тетраэдрических) координациях, а также к замещению половины шестикординационного алюминия иттрием.

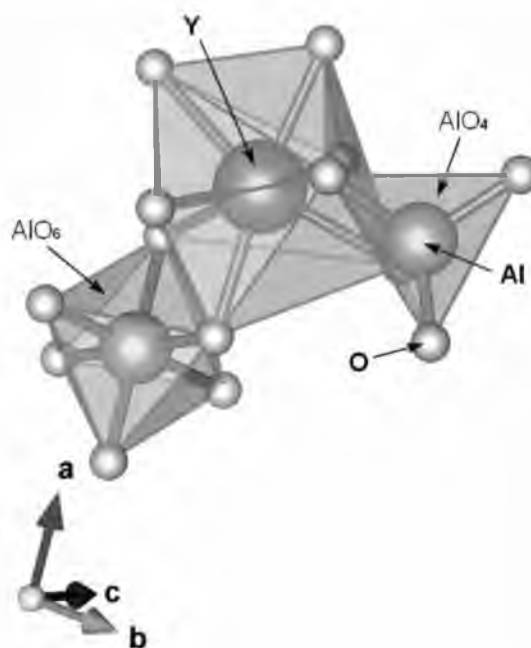
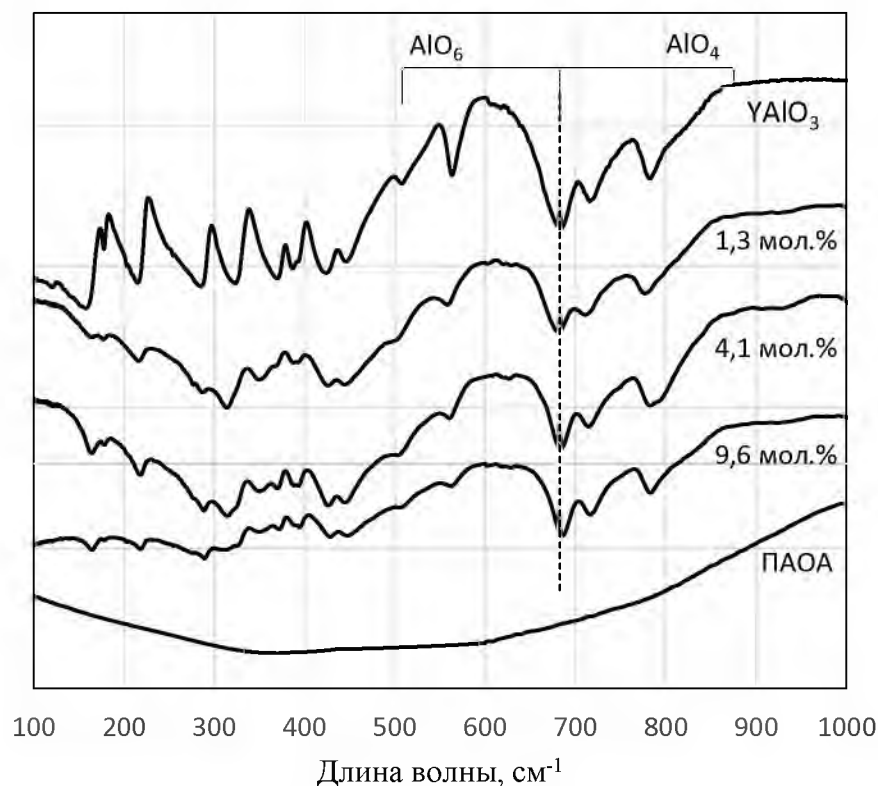


Рисунок 3.6. – Фрагмент структуры элементарной ячейки алюмоиттриевого граната

Вторая группа пиков спектра может быть отнесена к оксиду алюминия, вернее, к смеси оксидов различной конфигурации, образующих материал подложки. Анализ совокупности спектров, снятых под разными углами к поверхности, показывает, что большая часть сигнала оксида алюминия относится к пористой подложке, в то время как сигнал для $YAlO_3$ регистрируется во всем объеме образца (поскольку кубические оксиды иттрия и тербия имеют схожие с оксидом алюминия характерные линии рентгеновского спектра, разрешить их отдельно в случае присутствия не представляется возможным). Поскольку некоторые рентгеновские пики для кубической структуры $YAlO_3$ позиционно перекрываются рядом пиков, также характерных для типичной структуры граната, были проведены дополнительные исследования.

Присутствие кубической фазы граната $YAlO_3$ подтверждено зарегистрированными спектрами поглощения ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 3.7 представлены спектры, полученные для исследуемых образцов $YAlO_3$ /ПАОА с различной концентрацией тербия, а также для незаполненной матрицы ПАОА и эталонного порошка $YAlO_3$. Полосы поглощения на 783, 717, 682 cm^{-1} связаны с валентными колебаниями AlO_4 тетраэдра, полосы на 564, 510, 499 и 427 cm^{-1} – AlO_6 октаэдра [86]. Наблюдаемые энергии, характерные для кубической формы $YAlO_3$ [117] ниже эквивалентных полос поглощения кубического $Y_3Al_5O_{12}$. Пики ниже 500 cm^{-1} для данного соединения ранее в литературе не описывались, но могут быть соотнесены с теоретическими обоснованиями колебаний частиц в решетке. Исследование полос поглощения в частности, полосы 682 cm^{-1} , показывает, что их положение

слабо зависит от концентрации тербия и для максимального содержания тербия (9,6 мол.% или 2,11 ат.%) имеет сдвиг в 5 см^{-1} в сторону высоких частот.



YAlO₃ – спектр порошка алюмоиттриевого перовскита; **1,3 мол.%, 4,1 мол.%, 9,6 мол.%** – спектры структур АИК/ПАОА с различной концентрацией тербия;
ПАОА – спектр подложки

Рисунок 3.7. – ИК-спектры исследуемых структур YAlO₃:Tb/ПАОА с различной концентрацией тербия

Таким образом, исходя из полученных результатов следует учитывать не только два варианта пространственного положения ионов тербия в кристаллических группах симметрии – ионы Tb³⁺ в кубическом YAlO₃ (O_h , локальная симметрия C_2) и в соединении Al₂O₃ (C_{3v}), но и два пространственных размещения ионов тербия – на поверхности подложки и в объеме пор. Пространственная группа симметрии иона оказывает влияние на характеристики излучательных переходов, где большее или меньшее время жизни излучения, ожидаемое для иона Tb³⁺ в матрице YAlO₃ зависит от эффективной реализации правила отбора для запрещенных $f-f$ переходов. Механизмы релаксации и тушения люминесценции для ионов тербия в YAlO₃ и Al₂O₃ будут различны ввиду различных колебательных мод возбужденных носителей и различных электрон-фононных связей [118]. Атомы Al в кристаллической решетке граната Y₃Al₅O₁₂ = Y₃AlY(AlO₄)₃ могут занимать два

различных положения. Первое положение алюминия Al октаэдрическое, характеризуется точечной симметрией C_{3i} , второе положение Al тетраэдрическое, точечная группа симметрии S_4 . Таким образом, в структуре $YAlO_3 = Y_3AlY(AlO_4)_3$ иттрий может также занимать два положения с локальными симметриями D_2 (додекаэдрическая координация) и C_{3i} (октаэдрическая координация, которая возникает в результате замены одного Al на Y). Однако, описанные выше симметрии – это идеальный случай для кристаллической решетки $Y_3Al_5O_{12}$, в реальном кубическом $YAlO_3$, точечная симметрия C_{3i} может быть снижена (например, до C_3 или C_i , в соответствии с правилами ветвления) из-за замещения Al значительно большим ионом Y. Аналогично можно ожидать снижения симметрии положения D_2 , например, из-за замены Y^{3+} ионом Tb^{3+} .

С учетом полученных результатов можно предложить следующую модель распределения ионов тербия в структуре $YAlO_3$ /ПАОА (рисунок 3.8):

- 1) ионы, находящиеся в слое композита на поверхности S_{YAP}^S ;
- 2) ионы, находящиеся в пористом слое подложки в оксидной фазе S_{OX}^P ;
- 3) ионы, располагающиеся в композите в объеме пор S_{YAP}^V .

Межионное взаимодействие также будет различным для различных положений иона тербия в структуре.



Рисунок 3.8. – Предполагаемое размещение ионов тербия в структуре $YAlO_3$ /ПАОА

На рисунке 3.8 представлена типичная рентгеновская дифрактограмма порошка, полученного из нитрат-цитратного раствора АИК:Ть после отжига при температуре 1000 °С в течение 30 мин.

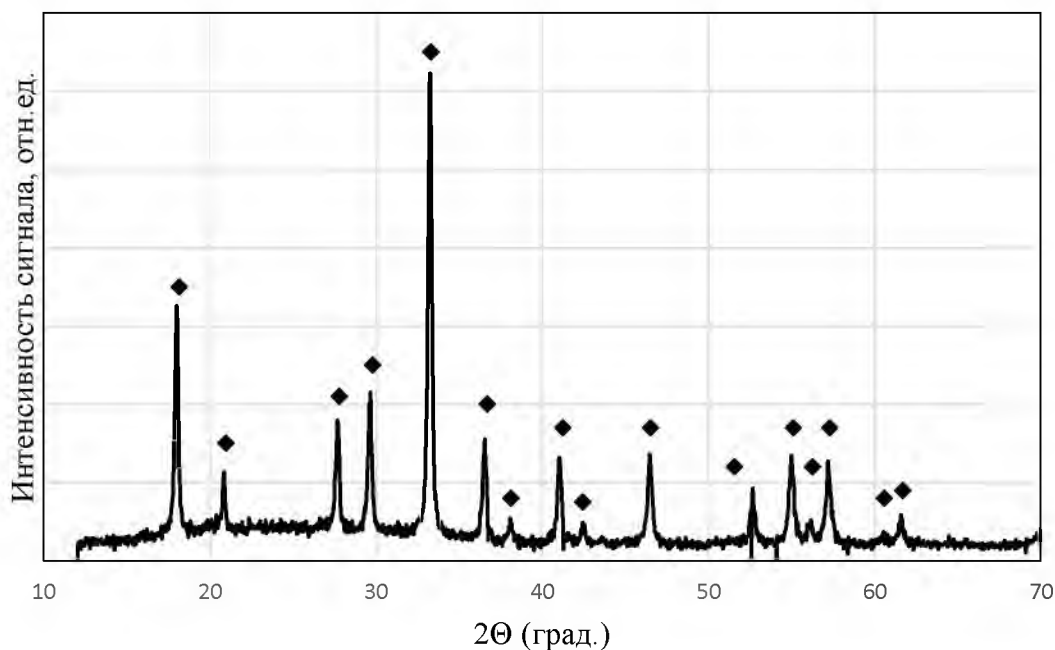


Рисунок 3.9. – Дифрактограмма образца порошка АИК:Ть после отжига 1000 °С. Точками обозначены пики рентгеновского спектра алюмоиттриевого граната

Рентгенограмма образца соответствует рентгеновскому спектру граната (*JCPDS Card 08-0178*), постоянная решетки $a = 12,03 \text{ \AA}$ [119]. Таким образом, подтверждается формирование монофазного порошка алюмоиттриевого граната, легированного тербием, из нитрат-цитратного раствора, соответствующего по катионному составу алюмоиттриевым гранатам.

Для определения среднего размера кристаллитов в полученных пленках и порошках алюмоиттриевого композита, легированного тербием, воспользуемся формулой Дебая-Шеррера [120]. Формула имеет вид:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (3.15)$$

где d – средний размер кристаллитов; K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); λ – длина волны рентгеновского излучения, в нашем случае $1,5406 \text{ \AA}$; β – ширина рефлекса на полувысоте в единицах 2θ ; θ – угол дифракции (брегговский угол).

С учетом предполагаемой кубической формы кристаллитов, коэффициент формы частиц рассчитывался по формуле [121]:

$$K = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} (6h^3 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)}, \quad (3.16)$$

где h, k, l – индексы Миллера.

На представленных на рисунках 3.5 и 3.9 рентгеновских дифракционных спектрах дифракционные линии уширены, что в большей степени видно для образца $YAlO_3:Tb/PAOA$. Согласно основам теории дифракции рентгеновских лучей, уширение дифракционных линий может быть связано с двумя факторами: малым размером кристаллитов (малой областью когерентного рассеяния рентгеновских лучей) или несовершенствами кристаллической структуры исследуемого материала, обусловленной, в частности, микронапряжениями [120, 122]. Для оценки степени деформации по уширениям рентгеновских пиков применяется соотношение:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4tg\Theta}, \quad (3.17)$$

где ε – среднее значение деформации кристаллической структуры.

Какая из причин оказывает преобладающее влияние на уширение линий, определяется следующим образом: если близки значения произведения $\beta \cos(\theta)$ для двух характерных пиков, то уширение связывают с различными размерами кристаллитов; если для характерных пиков близки значения $\beta/tg(\theta)$, то уширение пиков обусловлено микронапряжениями и наличием дефектов в кристаллите.

По результатам расчетов в пакете *MS Excel* средний размер кристаллитов в пленках $YAlO_3:Tb$, полученных на $PAOA$ составляет 11 нм ($10,45 \pm 2,92$); в порошке, полученном из золя аналогичного состава, средний размер кристаллитов составляет 40 ($40,11 \pm 7,87$) нм. Оценочный расчет факторов влияния структуры кристаллитов на уширение линии рентгенограмм на примере пленки $YAlO_3:Tb$ на $PAOA$ и порошка граната, полученных из золя $Y_{2,85}Tb_{0,10}Al_5O_{12}$, приведен в таблице 3.4.

Согласно приведенным данным, более значительный вклад в уширение пиков дифрактограмм вносит наличие кристаллитов различного размера. Малые значения $\beta \cos(\theta)$ и $\beta/tg(\theta)$ при малых же значениях ε свидетельствует о незначительных искажениях кристаллической решетки и равномерном наноструктурировании материала.

Таблица 3.4. – Результаты оценки причин уширения пиков на дифрактограммах пленок $YAlO_3:Tb$ и порошка алюмоиттриевого граната

Пленка	2θ (град)	d (нм)	ε	$\beta\cos(\theta)$	$\beta/tg(\theta)$
$YAlO_3:Tb$	33,357	13,46	0,00562	0,01228	0,00955
	33,091	8,33	0,00801	0,01907	0,01757
	17,965	9,56	0,01365	0,01662	0,00557
средние значения*		10,45±2,92	0,0091±0,0045	0,0160±0,0058	0,0109±0,01030
Порошок	2θ (град)	d (нм)	ε	$\beta\cos(\theta)$	$\beta/tg(\theta)$
$Y_3Al_5O_{12}:Tb$	33,279	40,39	0,00187	0,00409	0,00318
	29,756	47,20	0,00141	0,00336	0,00310
	18,126	32,74	0,00245	0,00485	0,00318
средние значения*		40,11±7,87	0,0019±0,0006	0,0041±0,0012	0,0032±0,0001

*средние значения и отклонения параметров оценивали с использованием симметричного t -распределения Стьюдента ввиду малой выборки, доверительный уровень принимали равным 80%.

Таким образом очевидно, что методом нитрат-цитратного золь-гель синтеза получают поликристаллические полидисперсные наноструктурированные низкодефектные алюмоиттриевые композиты, легированные тербием, как в виде пленок на ПАОА, так и в виде порошков.

3.4.2. Исследование люминесценции тербия в АИК

На рисунке 3.10 приведены типичные спектры ФЛ структур $YAlO_3:Tb^{3+}/ПАОА$ с различной концентрацией тербия (минимальная концентрация для синей области – 0,4 мол.%, бóльшая концентрация для зеленой области – 4,1 мол.%), полученные для длины волны возбуждения 266 нм. Синяя и зеленая ФЛ регистрировались в различных условиях (различное время регистрации отклика) для улучшения наглядности представляемых результатов [86].

В спектрах всех образцов присутствуют 4 основных полосы люминесценции со штарковским расщеплением пиков, соответствующие $f-f$ внутриорбитальным переходам трехвалентных ионов тербия. Эти полосы с максимумами, располагающимися на 493, 544, 584 и 620 нм, связывают с излучательными переходами с уровня $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ионов Tb^{3+} соответственно [86, 123–126].

Дополнительно для образцов с низкой концентрацией тербия наблюдаются три слабые линии излучения в области 350...450 нм. Эти полосы с максимумами 384, 416, 438 нм могут быть связаны с переходами с уровней 5D_3 и 5G_6 на уровни 7F_1 трехвалентных ионов тербия. Вклад, вносимый уровнем 5G_6 в спектр излучения, проявляющийся двумя полосами с максимумами на

413 нм (${}^5G_6 \rightarrow {}^7F_5$) и 380 нм (${}^5G_6 \rightarrow {}^7F_6$) обсуждался в работе Caird *et al.* [127], где показано, что даже при комнатной температуре заселенность уровня 5G_6 должна составлять 42 % и находиться в тепловом равновесии с уровнем 5D_3 с заселенностью 58 %. Таким образом, оба уровня в равной степени вносят вклад в излучение в синем спектральном диапазоне. В частности, полосы люминесценции с максимумами 384, 416, 438 нм связаны с переходами (${}^5D_3, {}^5G_6$) \rightarrow 7F_6 , (${}^5D_3, {}^5G_6$) \rightarrow 7F_5 и ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ соответственно [86].

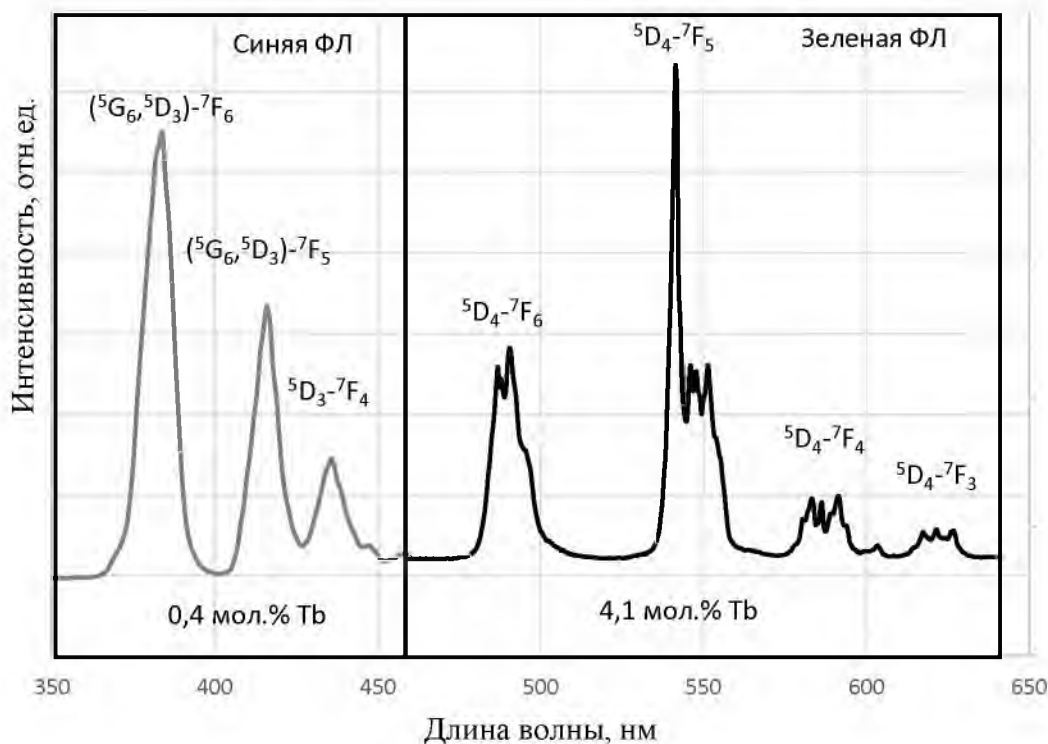


Рисунок 3.10. – Типичные спектры ФЛ структуры $YAlO_3:Tb^{3+}/PAOA$ с различной концентрацией тербия

На рисунке 3.11 показан типичный спектр возбуждения люминесценции, зарегистрированный для образца, содержащего композит с концентрацией тербия 4,1 мол.%, явных различий в спектрах возбуждения люминесценции для образцов с другими концентрациями тербия выявлено не было. Сигнал возбуждения люминесценции наблюдался для зеленой полосы (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Для всех исследуемых образцов наблюдаемые в спектре возбуждения люминесценции полосы с максимумами 235 нм, 270 нм и 320 нм могут быть связаны с низкоспиновыми $5d_2$ [LS], $5d_1$ [LS] и запрещенными высокоспиновыми $5d_1$ [HS] $f-d$ переходами соответственно [86, 116, 128, 129]. Также наблюдаются слабые резонансные полосы возбуждения для переходов ${}^7F_J \rightarrow {}^5G_5$, ${}^7F_J \rightarrow {}^5L_{10}$, ${}^7F_J \rightarrow {}^5G_6$, ${}^7F_J \rightarrow {}^5D_3$ энергетических уровней

трехвалентных ионов тербия в области 350 нм и ${}^7F_J \rightarrow {}^4D_4$ в области ~400 нм.

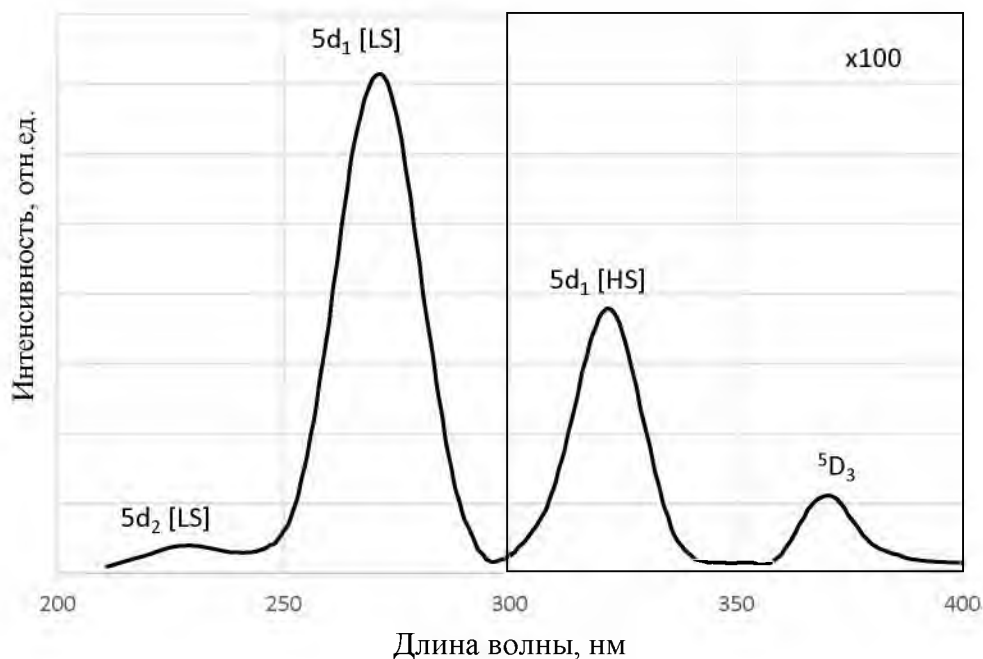


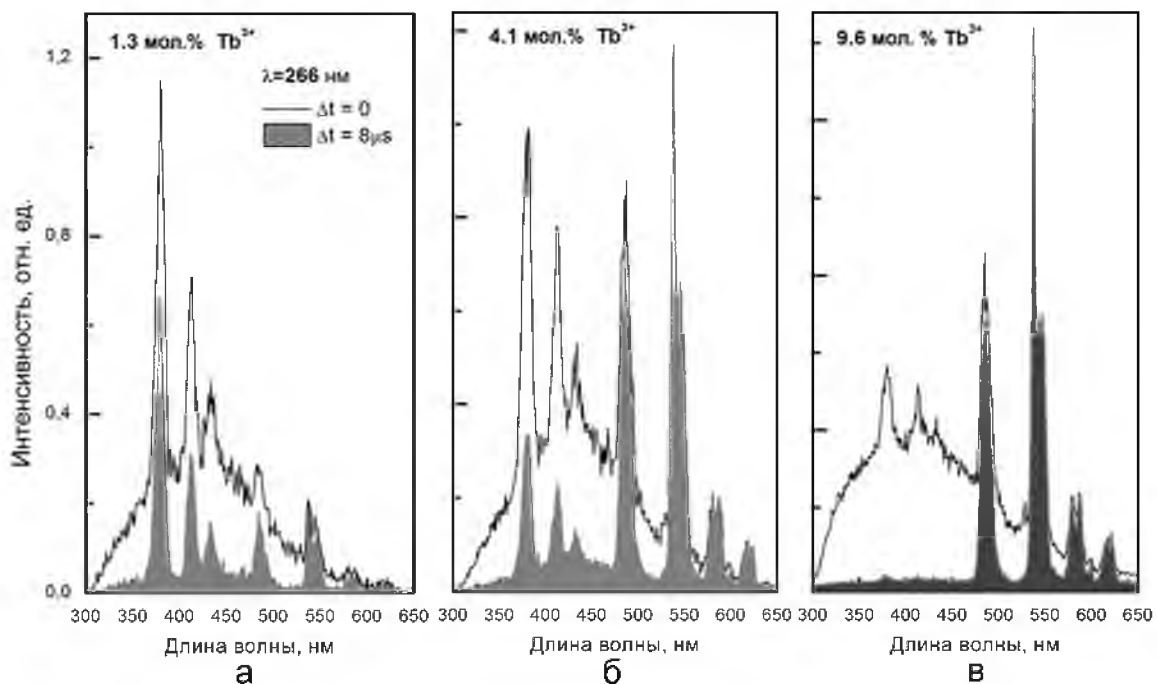
Рисунок 3.11. – Спектр возбуждения ФЛ для длины волны 545 нм, зарегистрированный для образца, содержащего 4,1 мол.% тербия

Эти значительные различия в интенсивностях между полосами возбуждения происходят в основном ввиду отличий в их эффективных сечениях поглощения: для разрешенных переходов $4f-5d_1$ полосы на 270 нм, наблюдаемых в матрице YAG, было установлено сечение поглощения 10^{-17} см^2 [130], в то время как для большинства запрещенных $4f-4f$ переходов это значение составляет $10^{-20}-10^{-21} \text{ см}^2$.

В спектрах ФЛ также проявляются полосы люминесценции, вероятно обусловленные дефектами. Поскольку информация, касающаяся дефектов в оптических средах, является очень важной как для интерпретации оптических результатов, так и с практической стороны, этот аспект исследовался более детально, для чего были зарегистрированы спектры ФЛ с временным разрешением. Спектры были зарегистрированы непосредственно после лазерного импульса, а также через 8 мкс после импульса, полученные результаты представлены на рисунке 3.12.

Для всех образцов наблюдается появление широкой полосы ФЛ в синей области спектра непосредственно после импульса. Аналогичная ФЛ с максимумом в области 450 нм наблюдалась для ПАОА без ксерогеля при возбуждении излучением с длиной волны 310 нм [131]. Аналогичные полосы люминесценции с максимумами на 405 и 455 нм наблюдались также в связи с

наличием в структуре ПАОА кислородных вакансий, а именно F-центров (кислородных вакансий с двумя электронами) и F⁺-центров (кислородных вакансий с одним электроном) [132, 133]. Эти полосы частично совпадают с синей люминесценцией ионов тербия, при этом следует отметить быстрое затухание свечения в течение нескольких микросекунд после прекращения импульса (малое время жизни люминесценции). На рисунке 3.12 можно также отметить влияние концентрации тербия на суммарное излучение образцов: при низкой концентрации тербия сразу после окончания возбуждающего импульса в спектре доминирует синяя люминесценция, тогда как при повышении концентрации тербия до 9,6 мол.% наблюдаемая люминесценция имеет наибольшую интенсивность в основном зеленом диапазоне. При средней концентрации (4,1 мол.%) обе полосы в спектре имеют приблизительно одинаковую интенсивность.



а – концентрация тербия 1.3 моль.%; **б** – концентрация тербия 4.1 моль.%;
в – концентрация тербия 9.6 моль.%

Рисунок 3.12. – Фотолюминесценция в момент возбуждения и с временной задержкой 8 мкс для трех концентраций тербия

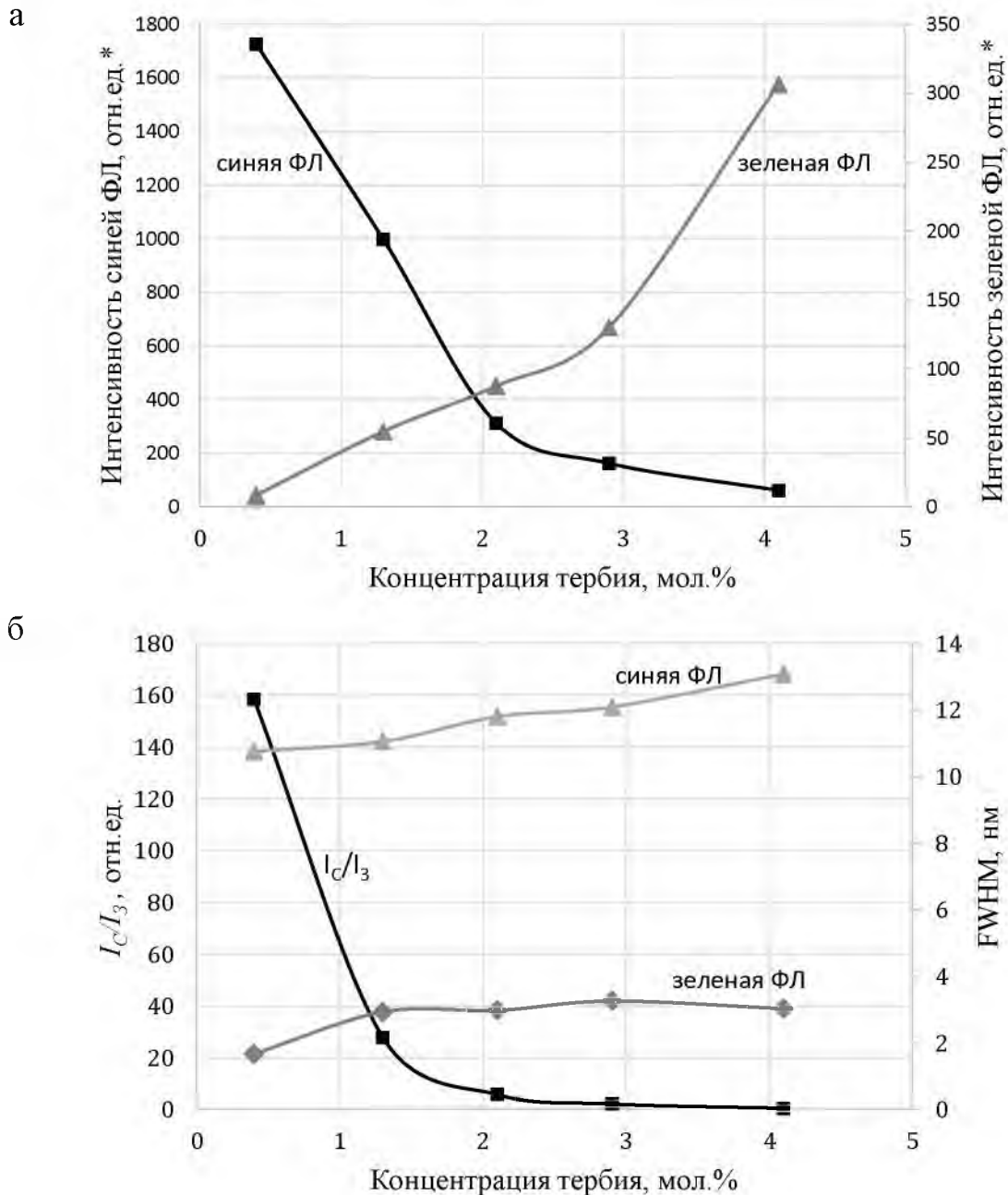
Полученные результаты обусловлены, главным образом, эффективным межйонным взаимодействием для более высоких концентраций Tb³⁺ и разнице во времени затухания в разных областях спектра (быстрое затухание в синей области и медленное в зеленой). Снижение интенсивности синей люминесценции за счет переходов с уровней ⁵G₆ и ⁵D₃ с увеличением

концентрации ионов тербия может объясняться многофононной релаксацией за счет эффективного взаимодействия фононов с электронами $4f$ -оболочки а также тем, что эффективное ион-ионное взаимодействие способствует кросс-релаксации, то есть безызлучательным переходам носителей с уровней 5G_6 и 5D_3 на уровень 5D_4 с передачей энергии соседним ионам тербия, находящимся в основном состоянии, при этом возрастает интенсивность зеленой люминесценции.

По ранее полученным данным ИК-спектроскопии, наибольшая энергия фононов кристаллической решетки $YAlO_3$ имеет значение ниже 1000 см^{-1} (124 мэВ). Это означает, что для преодоления энергетического барьера уровней 5D_3 – 5D_4 (5990 см^{-1}) требуется менее шести фононов и более 15 фононов потребуется для полного обеднения уровня 5D_4 , поскольку энергетический барьер ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ для $J = 0...6$ составляет порядка 15000 – 10000 см^{-1} . Таким образом, чтобы объяснить ослабление интенсивности синей ФЛ с увеличением содержания тербия мультифононной релаксацией, для композита с увеличением концентрации Tb^{3+} в колебательных характеристиках матрицы должны наблюдаться значительные изменения. Другие моды, способствующие релаксации с уровня 5D_3 на уровень 5D_4 , которые могут быть обнаружены в матрице, связаны с колебаниями –ОН групп (2000 – 3685 см^{-1} (465 мэВ)), однако, при увеличении температуры отжига до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается снижение концентрации –ОН групп в матрице [116]. Таким образом, согласно данным ИК-Фурье спектроскопии в совокупности с люминесцентными характеристиками структуры $YAlO_3; Tb^{3+}/PAOA$, многофононная релаксация как основной механизм тушения синей ФЛ исключается.

Тушение синей ФЛ также может быть связано с межионным взаимодействием Tb^{3+} . Возможность межионного взаимодействия тесно связана с расстоянием между соседними ионами Tb^{3+} , а увеличение концентрации тербия в композите ведет к сокращению этих расстояний, в результате чего наблюдается значительный сдвиг излучения из синей в зеленую область. На рисунке 3.13 показаны интенсивности свечения для синей и зеленой полос ФЛ. Очевидно, что при росте интенсивности в зеленой области, интенсивность синей ФЛ соответственно убывает. Эта корреляция подтверждает наличие интенсивного межионного взаимодействия и снижение заселенности уровней (5G_6 , 5D_4) при увеличении заселенности уровня 5D_4 благодаря кросс-релаксации между ионами: $({}^5D_3$ – ${}^5D_4) \rightarrow ({}^7F_0$ – ${}^7F_6)$. Этот процесс не должен оказывать влияние на квантовый выход люминесценции до тех пор, пока количество поглощенных и излученных фотонов постоянно. Таким образом, интенсивность зеленой ФЛ должна возрастать с увеличением

концентрации тербия. На рисунке 3.13 также представлены изменения соотношения интегральной интенсивности синей люминесценции (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$) к зеленой люминесценции (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) I_C/I_3 как функция концентрации ионов Tb^{3+} . Интегральные интенсивности оценивались в пакете анализа научных данных *OriginPro*.



а – интенсивности зеленой и синей ФЛ;

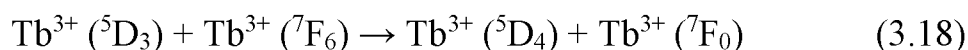
б – отношение интегральных интенсивностей синей (I_C) и зеленой (I_3) ФЛ и ширины пика на половине амплитуды ($FWHM$)

Рисунок 3.13. – Люминесцентные характеристики структур $YAlO_3:Tb^{3+}/PAOA$ как функции концентрации ионов тербия

*различные условия регистрации синей и зеленой ФЛ (см.рис. 3.9)

Усиление испускания в зеленом диапазоне должно коррелировать с увеличением концентрации ионов тербия Tb^{3+} : в нашем случае эмиссия в зеленом диапазоне растет при увеличении концентрации до 4,1 мол.% или 0,87 ат.%. Это значение соотносится с наблюдавшимся ранее в работе [134] *Hreniak et al.*, где отмечается, что тушение люминесценции Tb^{3+} в матрице YAG начинается при концентрации тербия 1 ат.%. *Park et al.* [135] наблюдали тушение люминесценции с уровня 5D_4 при концентрации 0,5 мол.% в матрице алюмогадолиниевого граната, а *Boruc et al.* [136] – при концентрации 1 ат.% для матрицы $Y_4Al_2O_9$ (YAM). Более высокие концентрации тушения для зеленой эмиссии, составлявшие 6 ат.%, наблюдались для $Al_2O_3:Tb$ [137], а также для 6 % замещения Tb в матрице $Y_3Al_5O_{12}$ [138], полученной методом сжигания при $T = 900$ °C.

Указанные концентрации для данных случаев являются критическими для кросс-релаксации, происходящей при превышении определенной концентрации ионов Tb^{3+} и индуцируемой резонансом между возбужденными состояниями и основными состояниями двух ионов в виде следующего уравнения:



Более высокая энергия активации тушения люминесценции может быть связана с расположением ионов лантаноида в нанокристаллическом материале, что оказывает влияние на межионное взаимодействие. Люминесценция с уровня 5D_4 должна быть чисто излучательной, и квантовый выход должен быть практически равен единице при низкой скорости мультифонной релаксации, поскольку энергетический зазор между излучающими уровнями 5D_4 и 7F_1 широкий [86, 129]. Тушение люминесценции с уровня 5D_4 может быть инициировано следующими факторами: миграцией энергии или, в другом случае, ионами или ловушками, групповыми энергетическими переходами или ап-конверсией с уровней (5G_6 , 5D_3) или 5D_4 на вышележащие уровни Tb^{3+} [139]. Это групповое взаимодействие также может привести к переносу энергии на уровни выше уровня $5d$, комплексам с переносом заряда или в зону проводимости. В противоположность процессу кросс-релаксации в этом случае количество испускаемых фотонов убывает по сравнению с количеством поглощенных фотонов. При активации любого из указанных процессов интенсивность испускания начинает убывать.

Для подтверждения возможности наблюдения ап-конверсии тербия в матрице алюмоиттриевого перовскита при исследуемых концентрациях тербия были зарегистрированы спектры ФЛ в области близкой к 380 нм на

длине волны возбуждения 485 нм при различных интенсивностях возбуждающего излучения для образцов с наибольшей концентрацией тербия (9,6 мол.%). Наблюдалась сильная ап-конверсионная эмиссия, показанная на рисунке 3.14. Для таких же условий возбуждения сигнал ап-конверсии наблюдался также для образцов, содержащих 4,1 мол.% Tb³⁺ [86]. Ниже этой концентрации сигнал становился слабее минимума, необходимого для регистрации. Кроме того, сигнал ап-конверсии был зарегистрирован для различных режимов возбуждения. На вставке рисунка 3.14 ап-конверсионный сигнал, зарегистрированный для образца, содержащего 9,6 мол.% Tb³⁺, для различной энергии излучения возбуждения менее 1 мДж.

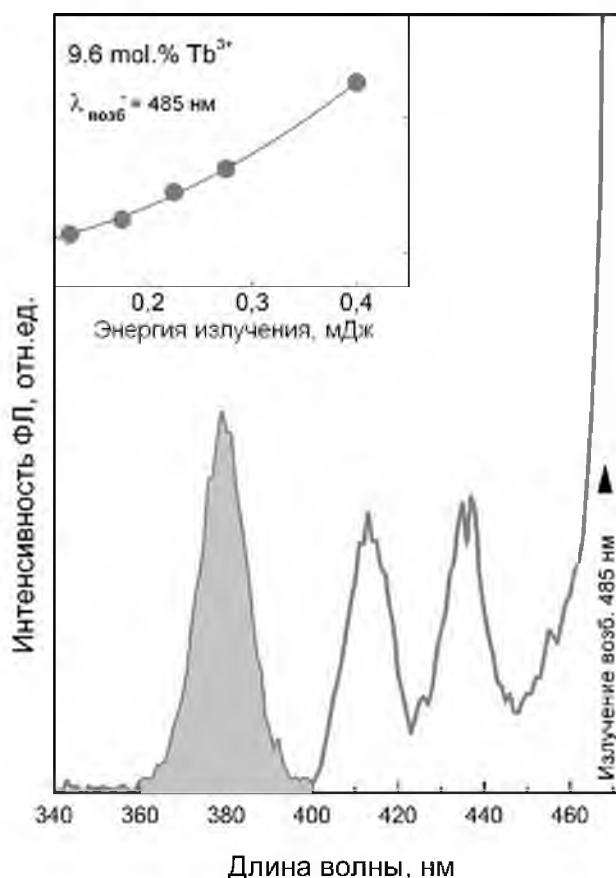


Рисунок 3.14. – Ап-конверсия для образца, содержащего 9.6 мол.% (2,11 ат.%) Tb³⁺ на длине волны возбуждения 485 нм. На вставке показана интегральная интенсивность основной синей полосы как функция мощности возбуждающего излучения

Наблюдение ап-конверсионной эмиссии даже при низких энергиях возбуждающего излучения позволяет заключить, что процесс ап-конверсии может быть инициирован и достаточно интенсивной зеленой люминесценцией при возбуждении излучением с длиной волны 266 нм. Это свидетельствует о том, что ап-конверсия является одним из механизмов тушения

люминесценции при повышении концентрации тербия в алюмоиттриевом перовските. Рисунок 3.13 б показывает характер уширения полосы возбуждения $4f-5d$: при снижении концентрации Tb^{3+} ширина этой полосы также убывает.

Оптические переходы и основные механизмы реализации межионного взаимодействия трехвалентных ионов тербия в матрице $YAlO_3$ представлены на рисунке 3.15.

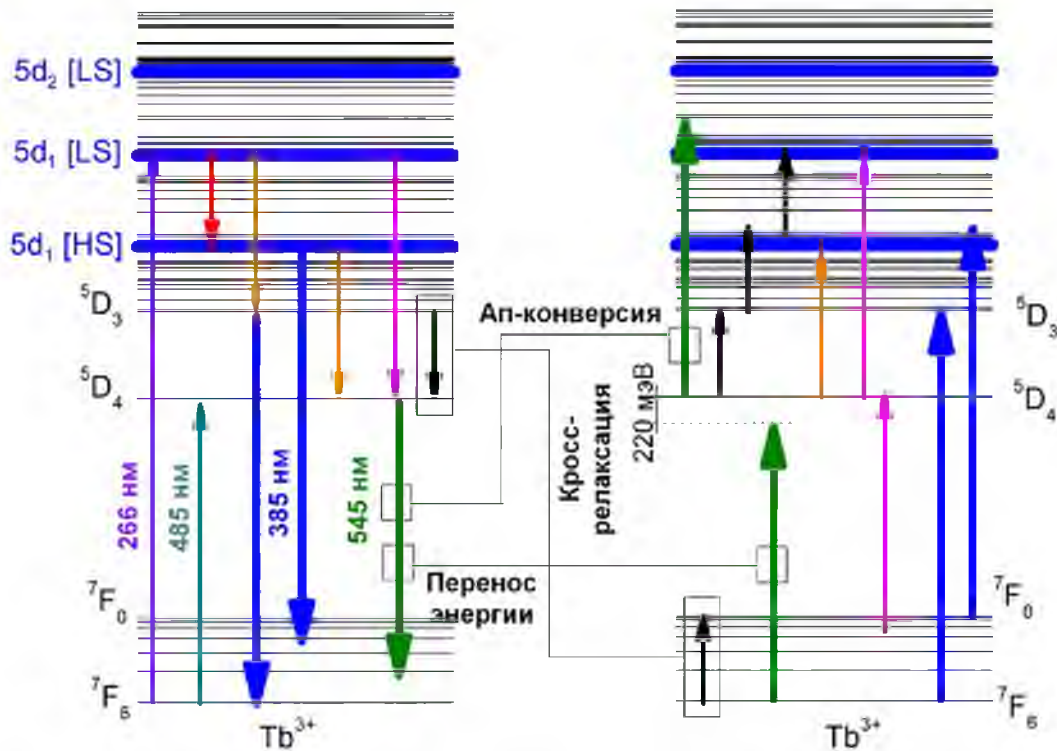


Рисунок 3.15. – Схема уровней энергии с указанием основных переходов и механизмов межионного взаимодействия Tb^{3+}

Таким образом, для люминесценции ионов Tb^{3+} в пленках АИК/ПАОА характерно снижение интенсивности синей ФЛ за счет переходов с уровней 5G_6 и 5D_3 и роста интенсивности зеленой люминесценции с увеличением концентрации тербия в пленке, свидетельствующее о кросс-релаксации, то есть безызлучательным переходам носителей с уровней 5G_6 и 5D_3 на уровень 5D_4 , а также сохранение колебательных характеристик матрицы при изменении концентрации тербия в исследуемых пределах, что свидетельствует об отсутствии весомого вклада многофононной релаксации за счет взаимодействия фононов с электронами $4f$ -оболочки как механизма тушения синей ФЛ.

Ап-конверсия тербия, вносящая вклад в тушение люминесценции при высоких концентрациях тербия, в пленке ортоалюмината иттрия на ПАОА,

инициируемая излучением с длиной волны 485 нм наблюдается при энергии лазерного возбуждающего излучения менее 1 мДж.

3.4.3. Исследование кинетики затухания люминесценции Tb³⁺ в структуре YAlO₃/пористый анодный оксид алюминия

Следует отметить, что наблюдаемая ФЛ является средним значением по всем положениям ионов тербия Tb³⁺ в структуре YAlO₃/ПАОА, и спектры ФЛ предоставляют лишь усредненную информацию, касающуюся межионного взаимодействия и не конкретизируют положение ионов лантаноида. Более детальную информацию о локализации люминесцирующих ионов в структуре матрицы можно получить, анализируя кинетики затухания люминесценции. В таких случаях распад интенсивности, как правило, анализируется с точки зрения распределения времен жизни. В этом случае одиночные значения амплитуд α_i заменяются функциями распределения $\alpha(\tau)$. Компонент с каждым отдельным значением τ задается формулой

$$I(t, \tau) = \alpha(\tau)e^{-t/\tau}. \quad (3.19)$$

Однако, в реальном эксперименте наблюдается общая картина затухания люминесценции, без детализации отдельных компонентов. С учетом этого, итоговая закономерность затухания представляет собой сумму отдельных компонентов, взвешенных по амплитудам:

$$I(t) = \int_0^{\infty} \alpha(\tau)e^{-kt} d\tau, \quad (3.20)$$

где $\int \alpha(\tau)d(\tau)=1$.

Распределение времен жизни обычно используется без теоретического представления о распределении $\alpha(\tau)$. Обычно используются произвольно выбираемые Гауссово (G) и Лоренцево (L) распределения времен жизни. Для этих функций значения $\alpha(\tau)$ будут записаны:

$$\alpha_G(\tau) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\tau - \bar{\tau}}{\sigma}\right)^2\right\}, \quad (3.21)$$

$$\alpha_L(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma / 2}{(\tau - \bar{\tau})^2 + (\Gamma / 2)^2}, \quad (3.22)$$

где $\bar{\tau}$ – среднее значение распределения, σ – стандартное отклонение для гауссианы, Γ – полная ширина на половине амплитуды (*FWHM*, от англ. *Full Width at Half Maximum*) для лоренциана. Для Гауссова распределения *FWHM* принимается равным $2,345\sigma$. Для удобства интерпретации оба распределения предпочтительно описывать, используя полную ширину на половине амплитуды.

Альтернативный подход предполагает использование распределения $\alpha(\tau)$, которое не описывается никакой специальной функцией. Этот подход в ряде случаев является предпочтительным, поскольку не делает никаких предположений о форме распределения. Однако, использование конкретных функций для описания $\alpha(\tau)$ минимизирует количество плавающих параметров в алгоритмах подбора и позволяет избежать необходимости наложения ограничений в случае смежных значений $\alpha(\tau)$.

По аналогии с мультиэкспоненциальной моделью предположим, что $\alpha(\tau)$ мультимодальна, тогда

$$\alpha(\tau) = \sum_i g_i \alpha_i^0(\tau), \quad (3.23)$$

где i относится к i -й компоненте распределения с центром в α_i , а g_i представляет амплитуду этого компонента. Значения g_i представляют собой амплитудные коэффициенты, $\alpha_i^0(\tau)$ – коэффициенты формы, описывающие распределение. Если часть значений распределения располагается ниже $\tau = 0$, то значения $\alpha_i(\tau)$ необходимо дополнительно нормировать. Для любого распределения, включая те, которые отсекаются началом координат, амплитуда, связанная с i -й формой распределения, определяется формулой

$$\alpha_i = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_i(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} \sum_i \alpha_i(\tau) \tau d\tau}. \quad (3.24)$$

Вклад каждого i -го компонента в общую эмиссию записывается в виде:

$$f_i = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_i(\tau) \tau d\tau}{\int_0^{\infty} \sum_i \alpha_i(\tau) \tau d\tau}. \quad (3.25)$$

В случае использования распределений времени жизни каждая компонента времени затухания связана с тремя переменными: α_i , f_i и полушириной (σ или Γ). Следовательно, можно соотнести сложный распад с меньшим экспоненциальным компонентом. Например, данные могут быть представлены тремя дискретными временами жизни и в то же время аппроксимированы бимодальной моделью распределения. В общем случае модель распределения времен жизни, описанную выражением (3.19) сложно отличить от дискретной многоэкспоненциальной модели

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i e^{-t/\tau_i}, \quad (3.26)$$

поэтому выбор конкретной модели в каждом случае должен основываться на знаниях о свойствах рассматриваемой системы.

Для получения более полной информации о количестве положений Tb^{3+} и их влиянии на ФЛ структуры были проведены измерения времени затухания люминесценции для двух длин волн возбуждения – 266 нм (${}^7F_1 \rightarrow {}^5d_1$) и 485 нм (${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_4$). Кривые затухания люминесценции вместе с аппроксимирующими кривыми представлены на рисунках 3.16 и 3.17. Для более точного представления информации данные по затуханию люминесценции были проанализированы с применением метода максимума энтропии (ММЭ).

Выбор данного метода обусловлен сложностью выбора подходящей модели аппроксимации данных при анализе затухания люминесценции в сложных многофазных материалах. При использовании ММЭ задача сводится к представлению релаксационного процесса в пространстве скоростей затухания, таким образом, исключается необходимость поиска конкретной формы функции представления данных. В этом случае затухание ФЛ рассматривается как комбинация отдельных составляющих (констант затухания) в соответствии с (3.19) может быть представлено выражением:

$$I_{PL}(t) = \int_0^{\infty} g(k)e^{-kt} dk, \quad (3.27)$$

где $g(k)$ – функция распределения констант времени затухания.

Для интерпретации экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.16, мы должны найти соответствующее распределение $g(k)$, с учетом специфики эксперимента, без какого-либо предположения об аналитической форме $g(k)$. Это подразумевает выполнение обратного преобразования Лапласа для измеренного затухания ФЛ, $I_{PL}(t)$:

$$g(k) = \frac{1}{2\pi i} \int_{Br} e^{-kt} I_{PL}(t) dt, \quad (3.28)$$

где интегрирование осуществляется по соответствующему контуру Бромвича.

Подсчет обратного преобразования Лапласа для функции с большим количеством шумов, как известно из теории информации, является сложно решаемой проблемой, так как только большое количество распределений может точно соответствовать экспериментальным данным.

Несмотря на это, с помощью ММЭ представляется возможным найти распределение $g(k)$. ММЭ основан на максимизации функции, называемой энтропийной функцией Джейнса [140, 141]:

$$S = \int_0^{\infty} \alpha(t) - m(t) \log \frac{\alpha(t)}{m(t)} dt, \quad (3.29)$$

где $\alpha(t)$ – восстановленное распределение, а $m(t)$ – предполагаемое исходное распределение. В этой формуле $\tau=1/k$, и связь между $g(k)$ и $\alpha(\tau)$ может быть записана:

$$\alpha(\tau) = \tau^{-2} g(1/\tau). \quad (3.30)$$

На рис. 3.16 а и 3.17 а, б показано затухание люминесценции, измеренное для образцов, содержащих 1,3, 4,1 и 9,6 мол.% Tb³⁺, а также представление экспериментальных данных, полученное методом ММЭ-анализа.

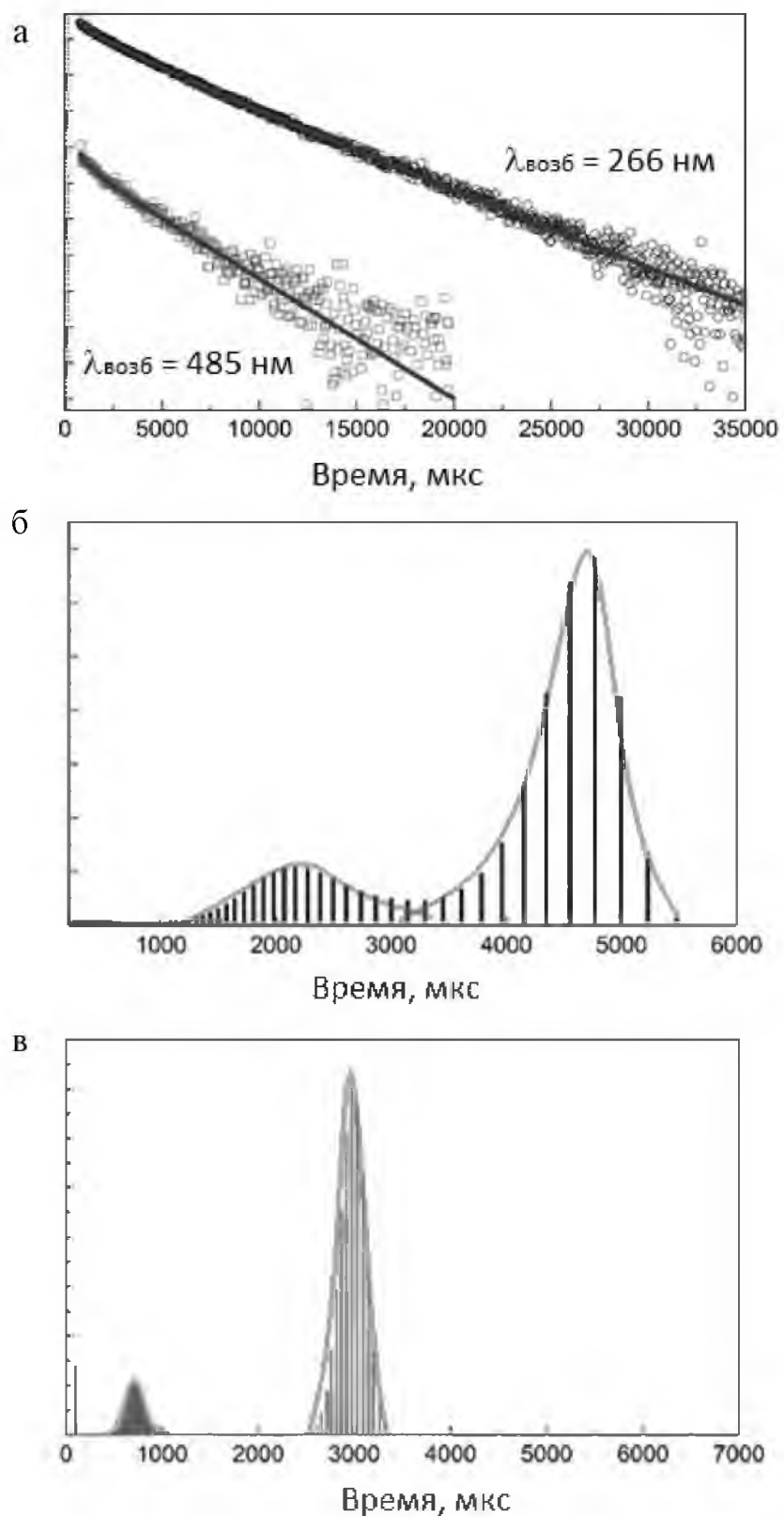
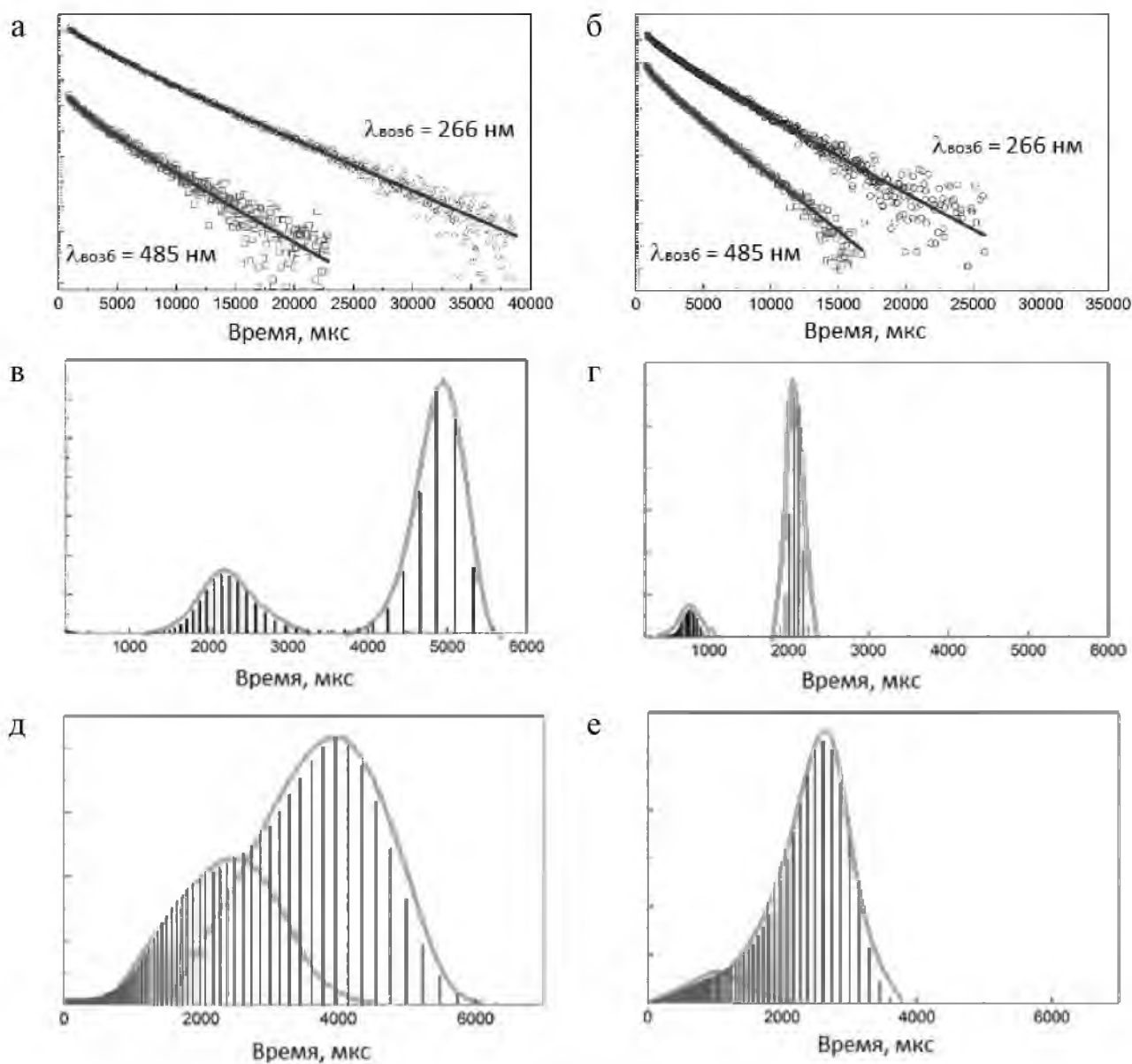


Рисунок 3.16. – Затухание люминесценции, измеренное для структуры $\text{YAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ с концентрацией тербия 4,1 мол.% для двух длин волн возбуждения: 266 нм и 485 нм (а) и ММЭ-распределение времени затухания люминесценции, полученное для возбуждения на 266 нм (б) и 485 нм (в)



а, в, д – концентрация тербия 1,3 мол.%;

б, г, е – концентрация тербия 9,6 мол.%

Рисунок 3.17. – Затухание люминесценции, измеренное для структур $\text{YAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ с различными концентрациями тербия для двух длин волн возбуждения: 266 нм и 485 нм (а, б) и ММЭ-распределение времени затухания люминесценции, полученное для возбуждения на 266 нм (в, г) и 485 нм (д, е)

Затухание люминесценции было получено для длины волны регистрации 540 нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). Соответствующие распределения времени затухания представлены на рисунке 3.16 (б, в) и рисунке 3.17 (в–е) для длин волн возбуждения 266 и 485 нм соответственно. Хорошо прослеживается бимодальность распределений времен затухания, наблюдаемых для полосы люминесценции 540 нм, которые могут быть аппроксимированы двумя гауссианами.

В случае ММЭ-анализа процессы чисто экспоненциального характера распределения времен затухания могут быть представлены в виде гауссианы с конечной шириной (за исключением данных, не содержащих шумов). Для проверки адекватности полученных с помощью ММЭ широких распределений двухэкспоненциальному характеру затухания люминесценции, экспериментальные данные затухания ФЛ были представлены функцией вида

$$I_{PL}(t) = \sum A_i \exp(-t / \tau_i), \quad (3.31)$$

где $i=2$.

Наблюдаемые времена затухания хорошо соотносятся с пиками на распределениях, показанных на рис. 3.16–3.17, тем самым подтверждая, что затухание люминесценции для полосы 450 нм является двухэкспоненциальным: присутствуют две основные компоненты затухания ФЛ – более быстрая и медленная, размерность которых порядка 4,8 мс и 2 мс соответственно. Кроме того, сравнивая образцы с различными концентрациями тербия можно увидеть, что оба времени жизни ФЛ сокращаются при увеличении концентрации Tb^{3+} .

Из полученных данных можно заключить, что два, а не три, как предполагалось ранее, положения, занимаемых Tb^{3+} , могут влиять на люминесценцию структуры $YAlO_3/PAOA$ (рисунок 3.18).

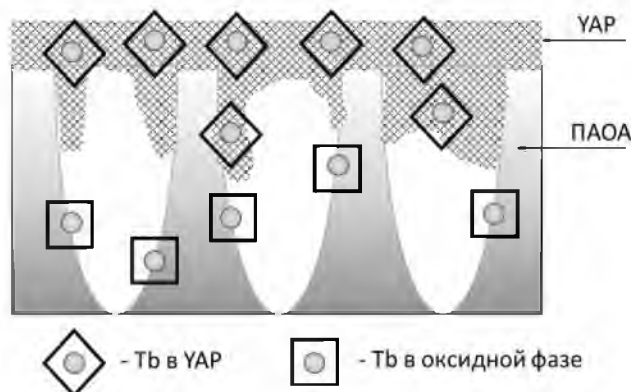


Рисунок 3.18. – Положения ионов Tb^{3+} в структуре $YAlO_3/PAOA$

Эти два положения связаны с ионами Tb^{3+} в матрице $YAlO_3$ и в менее упорядоченных средах (окружениях), таких как Al_2O_3 , Tb_xO_y или аморфный YAP. Отсутствие вклада третьей компоненты, скорее всего, обусловлено тем, что размер пор намного больше (~150 нм) по сравнению с типичными для межионного взаимодействия расстояниями (~0,5–5 нм в зависимости от механизма взаимодействия). По этой причине нет существенной разницы

между ионами в матрице $YAlO_3$, осажденными внутри пор и на поверхности подложки. На основе уравнения (3.13) и литературных данных [142], установлено, что время излучения в зеленом диапазоне для тербия в матрице YAG (D_2 симметрия) должно составлять 3,5 мс. Ранее обнаружено, что время затухания люминесценции для ионов, помещенных непосредственно в поры анодного оксида алюминия без матрицы ксерогеля составляет 1 мс [143]. Это позволяет предполагать, что увеличение длительности затухания связано скорее с ионами Tb^{3+} в кристаллическом окружении в матрице YAP (C_2 локальная симметрия). Интерпретация более короткого времени сложнее. Если ионы Tb^{3+} располагаются внутри оксидов, например Al_2O_3 , Y_2O_3 и др., то время излучения должно быть большим, поскольку положение Tb^{3+} в Al_2O_3 обладает симметрией более высокого порядка (C_{3V}). С другой стороны, экспериментально наблюдаемое время затухания люминесценции будет связано не только с локальной симметрией, но и с другими факторами, влияющими на конечное значение. Среди этих факторов можно выделить электрон-фононное взаимодействие, оказывающее влияние на время затухания ФЛ. В работе [116] показано, что электрон-фононная связь изменялась шестикратно при переходе матрицы $YAlO_3$ из аморфного состояния в кристаллическое и электроны $4f$ -уровней гораздо менее подвержены образованию связей с фононами матрицы, чем уровни $5d$; это увеличение константы связи может уменьшать время затухания зеленой ФЛ в два раза. Пользуясь такой интерпретацией, можно заключить, что наблюдаемое более короткое время затухания связано с ионами Tb^{3+} , которые находятся внутри остатков аморфной фазы матрицы $YAlO_3$ или внутри оксидов, в которых положение ионов тербия характеризуется симметрией более низкого порядка. Эти оксидные фазы могут быть связаны со стенками пор или фрагментами подложки [144], которые достаточно легко окисляются. Альтернативное объяснение может быть связано с уменьшением времени затухания люминесценции в связи с фотонными эффектами, которые могут оказывать влияние на спонтанное испускание ионов, находящихся внутри пор ПАОА.

На рисунке 3.19 показано затухание ФЛ, измеренное для синей полосы фотолюминесценции с максимумом на 380 нм при возбуждении на 266 нм; кривая затухания люминесценции, связанной с дефектами (измеренная на длине волны 350 нм), показана для сравнения (тонкая черная линия).

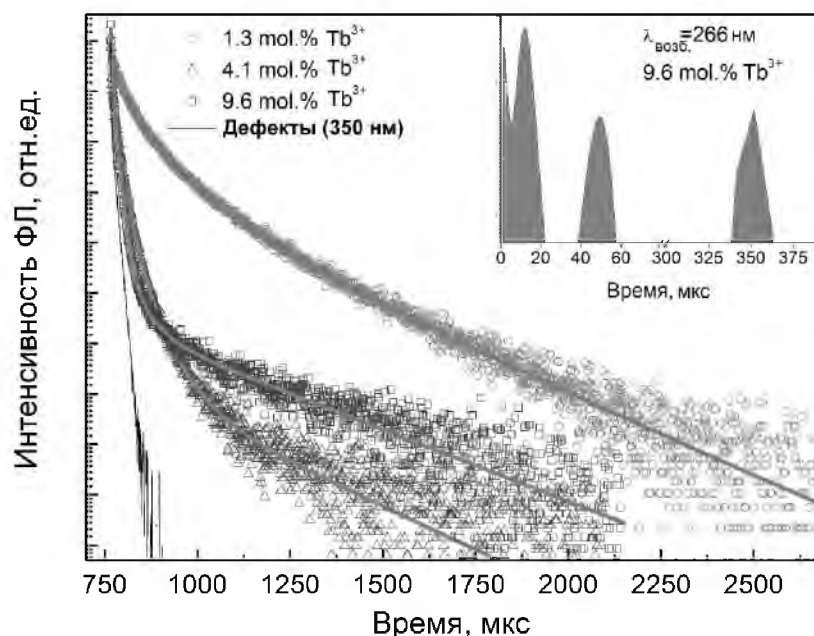


Рисунок 3.19. – Времена затухания для синей люминесценции на 380 нм вместе с расчетными линиями, наблюдаемые для трех различных концентраций ионов Tb^{3+} в $YAlO_3/PAOA$. На вставке: ММЭ распределение времен жизни для образца, содержащего 9.6 мол.% тербия.

Сплошная линия относится к информации, обработанной с помощью ММЭ. Вставка на рисунке 3.19 показывает пример распределения ММЭ, наблюдаемое для образца, содержащего 9,6 мол.% тербия. Это распределение состоит из четырех гауссиан с центрами в 1, 10, 50 и 350 мкс [86]. Компоненты 1 и 10 мкс идентифицированы как связанные с дефектами после сравнения с ММЭ распределением, наблюдаемым для дефектов. Эти компоненты проявляются в затухании ФЛ Tb^{3+} , начиная с полосы излучения 380 нм, которая перекрывается широкой полосой излучения, обусловленного дефектами, как было показано на рисунке 3.12.

Также стоит отметить, что компонента на 1 мкс имеет порядок минимального разрешения аппаратуры эксперимента, т.е., предположительно, затухание может происходить еще быстрее, чем 1 мкс. Компоненты на 50 мкс и 350 мкс связаны с ионами Tb^{3+} , что позволяет сделать вывод, что затухание ФЛ Tb^{3+} на 380 нм имеет двухэкспоненциальный вид. Двухэкспоненциальный характер затухания люминесценции наблюдался для всех образцов. Более долгая компонента варьировалась между 300 и 350 мкс. Более быстрое затухание составило 95 мкс, 59 мкс и 49 мкс для образцов, содержащих 0,23 ат.%, 0,87 ат.% и 2,11 ат.% Tb, соответственно. Результаты, наблюдаемые для синей и зеленой полос люминесценции сведены в таблицу 3.5.

Таблица 3.5. – Времена затухания люминесценции, полученные из ММЭ распределений для $YAlO_3$, легированных Tb^{3+} с различной концентрацией

Конц. Tb^{3+} , мол. %	Полоса зеленой люминесценции при возбуждении на 266 нм и 485 нм		Полоса синей люминесценции при возбуждении на 266 нм		
	τ_1	τ_2	τ_1	τ_2	τ_3
1,3	2193/2171	4917/3981	40	95	300
4,1	2154/709	4798/3011	18	59	290
9,6	1830/770	2623/2074	13	49	350

3.4.4. Перераспределение люминесценции от матрицы к легирующему иону

Для исследования возможности возбуждения матрицы ПАОА в присутствии алюмоиттриевого композита, легированного тербием, в порах и на поверхности, регистрировали спектры люминесценции при различных длинах волн возбуждения, выделенных из спектра ксеноновой дуговой лампы. Спектры ФЛ структуры $YAlO_3:Tb^{3+}/ПАОА$, полученной из раствора с концентрацией Tb 0,10 мол.%, для различных длин волн возбуждения представлены на рисунке 3.20.

С увеличением длины волны возбуждающего излучения от 260 до 340 нм наблюдается рост интенсивности широкой полосы люминесценции в синем диапазоне, связанной с собственной ФЛ пленки ПАОА, при одновременном уменьшении интенсивности характерных для тербия полос люминесценции тербия в диапазоне 480-650 нм, обусловленных переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, $j = 3,4,5,6$ [113]. Максимальная интенсивность описываемой синей полосы соответствует длине волны возбуждения 340 нм, что свидетельствует о возбуждении люминесценции непосредственно матрицы ПАОА, поскольку длина волны возбуждения не попадает в интервал, соответствующий возбуждению тербия [86, 123].

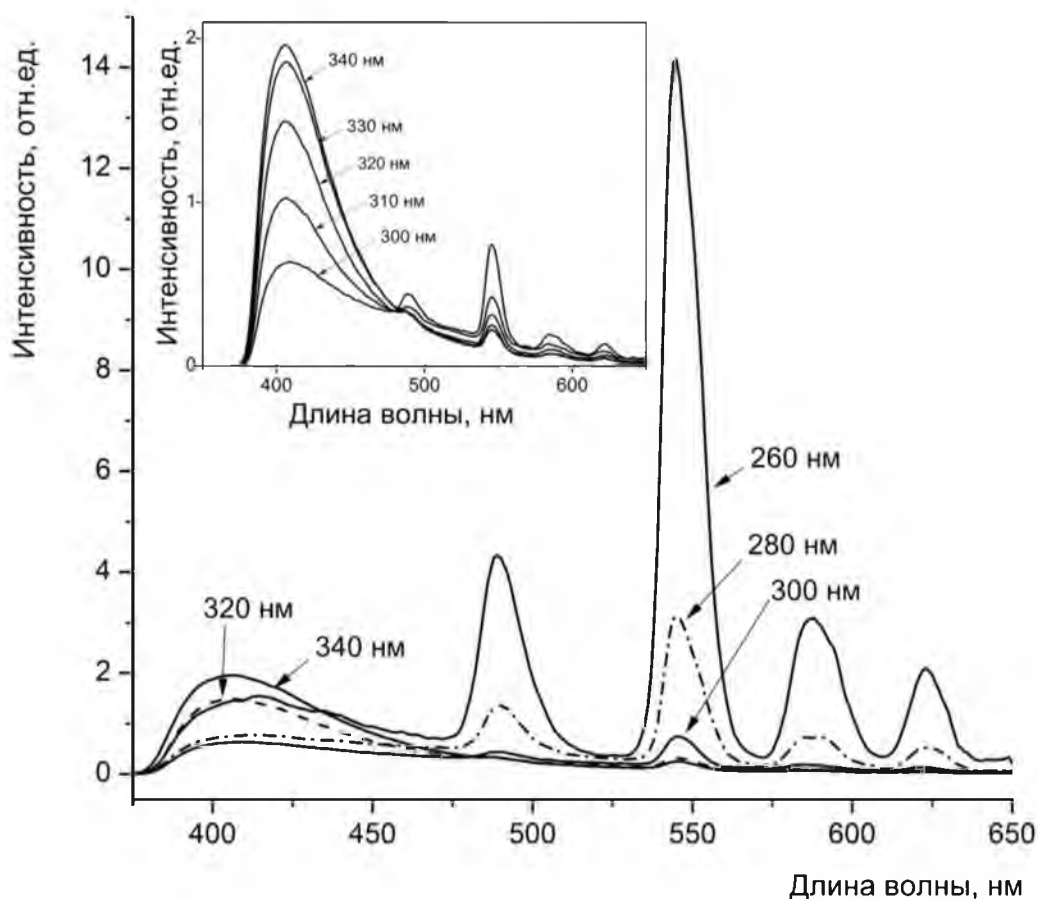


Рисунок 3.20. – Спектры ФЛ, полученные для структур АИК/ПАОА с концентрацией тербия 0,10 мол. % в исходном растворе, при различных длинах волн возбуждения и детализация спектров ФЛ, полученных при $\lambda_{\text{exc}} = 300 \dots 340$ нм (на вставке)

ФЛ ПАОА в синем диапазоне неоднократно наблюдали ранее, при анодировании в различных электролитах пленки ПАОА демонстрируют визуально различимую ФЛ при комнатной температуре, также синяя ФЛ характерна для мембран ПАОА, полученных в щавелевой кислоте [145–147], причем максимальная интенсивность достигалась при температуре отжига 500 °С, после чего повышение температуры отжига приводило к уменьшению интенсивности.

При этом образцы по данным ЭПР-спектроскопии демонстрировали наличие однократно ионизированных кислородных вакансий (F^+ -центров). Зависимость интенсивности ФЛ от температуры отжига авторы объясняют диффузией кислорода из воздуха в мембрану и окислением оставшегося алюминия, что в итоге повышает концентрацию F^+ -центров в мембране. При увеличении температуры отжига наступает снижение концентрации кислородных вакансий и уменьшение интенсивности ФЛ. ФЛ, которую ассоциировали с наличием F-центров, наблюдали также в керамическом

материале $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем термолюминесценция в этих материалах используется для детектирования ионизирующего излучения [148, 149].

Исследование ФЛ при различных длинах волн возбуждения для порошка YAG:Tb (рисунок 3.4.2) показало снижение интенсивности ФЛ основного пика с максимумом 545 нм (переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) при увеличении длины волны возбуждения с 270 нм до 340 нм (рисунок 3.21), при этом, остальные полосы ФЛ с максимумами располагающимися на 493, 584 и 620 нм, связанные с излучательными переходами с уровня $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ионов Tb^{3+} соответственно, убывают пропорционально интенсивности основной полосы.

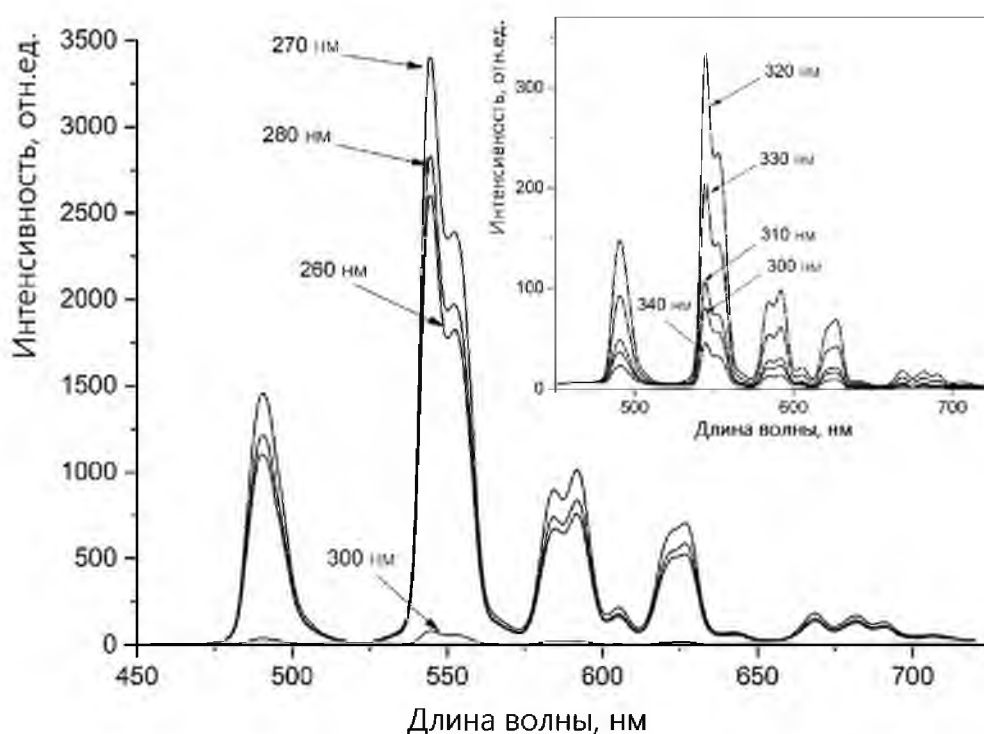


Рисунок 3.21. – Спектры ФЛ, полученные для порошка АИК с концентрацией тербия 0,10 мол. % в исходном растворе, при различных длинах волн возбуждения и детализация спектров ФЛ, полученных при $\lambda_{\text{exc}} = 300 \dots 340$ нм (на вставке)

Полученные данные позволяют заключить, что порошок граната из нитрат-цитратного золя формируется с минимальным сопутствующим образованием дополнительных оксидов, в частности, оксида алюминия, что соответствует результатам исследования структуры порошка и делает его перспективной матрицей для внедрения ионов лантаноидов.

3.4.5. Температурное тушение люминесценции

Температурный фактор может быть основным из влияющих на тушение люминесценции лантаноидов, внедренных в различные материалы. Исследованы особенности температурного тушения (ослабления) люминесценции ионов Tb^{3+} в структуре $YAlO_3:Tb^{3+}$ /ПАОА, а также влияние концентрации тербия на температурное тушение.

Для возбуждения люминесценции использовали импульсный лазер с длиной волны излучения 266 нм (*Elforlight*) и аргоновый лазер непрерывного излучения с длиной волны 488 нм (*Melles Griot*). Сигнал ФЛ собирался и регистрировался оптоволоконным спектрометром (*HR4000 Ocean Optics*) [129].

Как описано ранее, для структур $YAP:Tb^{3+}$ /ПАОА с различными концентрациями тербия: 1.3, 4.1, и 9.6 мол.% наблюдаются четыре полосы ФЛ с максимумами 493, 543, 584, 620 нм, которые обусловлены излучательными переходами с уровня $5D_4$ на уровни $7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) (см. рис.4.4.1) трехвалентных ионов тербия [86, 150]. Дополнительно для образцов с низким содержанием ионов Tb^{3+} наблюдаются три слабых полосы люминесценции с максимумами 384, 416, 438 нм, которые могут быть связаны с переходами с уровней $5D_3$ и $5G_6$ на уровни $7F_J$ ионов Tb^{3+} . Для образцов с повышенной концентрацией тербия интенсивность синей люминесценции снижается, что указывает на более эффективное ион-ионное взаимодействие для концентраций тербия выше 2,11 ат.%. Снижение интенсивности синей люминесценции и увеличение зеленой люминесценции при повышении концентрации тербия связано, как рассмотрено ранее, с кросс-релаксацией и трехвалентных ионов тербия.

На рисунке 3.22 представлены графики зависимости интенсивности люминесценции трех образцов с тремя различными концентрациями тербия (1.3, 4.1, и 9.6 мол.% тербия) от температуры в диапазоне 10–500 К для двух длин волн возбуждения: 266 и 488 нм. Экспериментальные результаты обрабатывали, суммируя два термостимулированных процесса с использованием выражения:

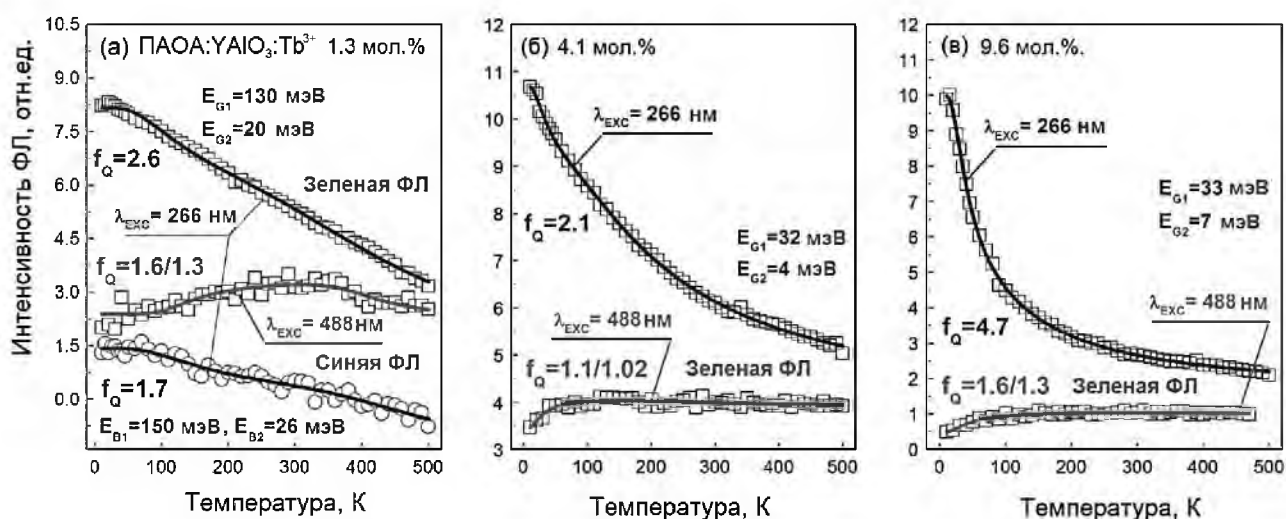
$$W_{NR}(T) = \sum_{i=1}^2 A_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right), \quad (3.31)$$

где E_i описывает энергию активации температурного тушения, значения которой показаны на рисунке 3.22. Энергии активации тушения, наблюдаемые для зеленой люминесценции (545 нм), регистрируемые для образцов с повышенной концентрацией тербия (4,1 и 9,6 мол.%) по сравнению с

образцом, содержащим 1,3 мол.% Tb³⁺ значительно снижены: с сотен до десятков мэВ [129].

Коэффициент тушения излучения f_Q определяли как отношение интенсивностей люминесценции для двух температур ФЛ(10 К)/ФЛ(500 К), при этом меньшая энергия активации тушения соответствует более эффективному тушению люминесценции, что может наблюдаться в уменьшении коэффициента тушения [129]. Кроме того, на рисунке 3.22 показано, что энергии тушения, полученные для синей и зеленой полос люминесценции, почти одинаковы. Это может означать, что для образца, содержащего 1,3 мол.% тушение происходит непосредственно с уровней $5d_1$ [HS] и [LS], то есть до заселения уровней 5D_4 и 5D_3 [86].

Доказательства того, что тушение люминесценции происходит раньше релаксации носителей на уровни с меньшей энергией ионов Tb³⁺, были получены в дополнительных измерениях на длине волны возбуждения 488 нм, что соответствует прямому возбуждению $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ ионов Tb³⁺. На рисунке 3.22 показано, что для трех концентраций тербия интенсивность люминесценции на 545 нм показывает очень слабую зависимость от температуры при возбуждении излучением 488 нм.



а – 1,3 мол.%; б – 4,1 мол.%; в – 9,6 мол.%

Рисунок 3.22. – Зависимость интенсивности ФЛ от температуры для длин волн возбуждения 266 нм и 480 нм для композита ПАОА:YAlO₃:Tb³⁺ с различными концентрациями тербия

На рисунке 4.4.2 показана диаграмма энергетических уровней ионов Tb³⁺ в запрещенной зоне YAlO₃. На основании спектров возбуждения люминесценции, проанализированных ранее, основной канал возбуждения ионов тербия связан с $4f-5d$ переходами. Полосы испускания, наблюдаемые для 235, 270 и 320 нм связаны с разрешенными низкоспиновыми $5d_2$ [LS],

$5d_1$ [LS] и запрещенным высокоспиновым $5d_1$ [HS] состояниями соответственно. Уровни состояний $4f-5d$ могут играть роль промежуточных уровней между термами трехвалентного тербия $5D_4$, $5D_3$ и уровнем зоны проводимости $YAlO_3$, обеспечивая эффективную ионизацию уровней ионов тербия и переход электрона в зону проводимости [116, 151].

Sun и др. использовали резонансную эмиссионную спектроскопию легированного тербием $YAlO_3$ для измерения энергии $4fN$ электронов иона Tb^{3+} относительно дна зоны проводимости $YAlO_3$ [151]. Оценки дают 7,5 эВ между уровнем $7F_6$ и дном зоны проводимости. Уровень $5d_1$ [HS] расположен на 1,5 эВ ниже от дна зоны проводимости граната, уровень $5d_1$ [LS] на 0,7 эВ ниже дна зоны проводимости граната. Указанные значения энергий намного выше, чем энергия активации температурного тушения, составляющая порядка 130 мэВ. Таким образом, термическая ионизация не является основным механизмом тушения люминесценции.

Одним из возможных объяснений такого тушения может быть то, что оно связано с переходом электронов с уровней $5d$ на дефекты матрицы. В предыдущих исследованиях измерения люминесценции образцов $YAP:Tb^{3+}/PAOA$ с временной задержкой показали быструю кинетику затухания широкой полосы синей люминесценции, которая связана с кислородными вакансиями матрицы. Уменьшение энергии тушения для образцов с различными концентрациями тербия может быть связано с изменением эффективного расстояния между ионами и дефектными состояниями (рисунок 3.23).

Меньшая энергия активации тушения (20 мэВ) может быть связана с больцмановским распределением возбужденных носителей по штарковским уровням ионов Tb^{3+} . Полученные результаты показывают, что тушение люминесценции происходит до релаксации носителей на $5D_4$ или $5D_3$ ($5G_6$) уровни. Спектры ФЛ, полученные для основных каналов возбуждения, подтверждают эти выводы. Дополнительно предполагается, что наблюдаемый механизм тушения связан с переходами электронов с уровней $5d$ ионов Tb^{3+} на уровни дефектов в матрице (кислородные вакансии). Уменьшение энергии активации тушения для образцов с различной концентрацией тербия также может быть связано с изменениями эффективного расстояния между ионами и присутствующими дефектами.

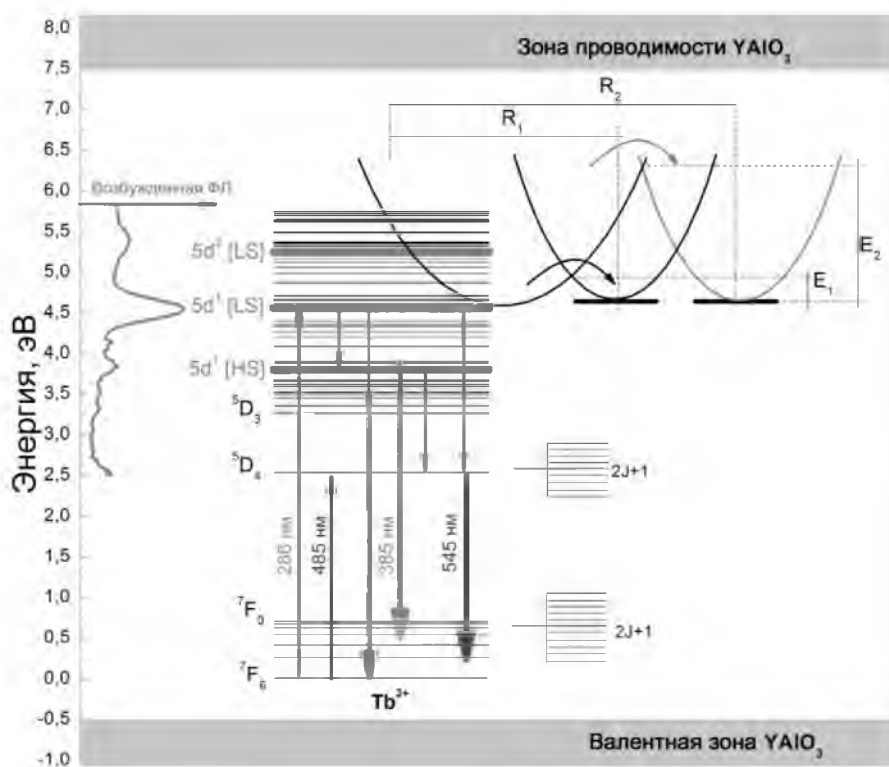


Рисунок 3.23. – Энергетические уровни ионов тербия и их позиция относительно валентной зоны и зоны проводимости матрицы YAlO₃

3.4.6. Рентгено- и катодолюминесценция структур YAlO₃/ПАОА

Спектры РЛ и ИКЛ представлены на рисунке 3.24. При возбуждении рентгеновским излучением и пучком электронов наблюдается люминесценция, типичная для трехвалентных ионов тербия.

В спектрах в диапазоне 450–600 нм наблюдаются интенсивные полосы люминесценции, которые относятся к переходам с уровня 5D_4 : 490 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 592 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), также для максимальной концентрации тербия в спектре катодолюминесценции статистически достоверной становится линия с максимумом 628 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$), а также полосы в синем диапазоне 380 и 413 нм, зарегистрированные при возбуждении рентгеновским излучением, которые можно отнести к переходам с уровня 5G_6 на нижележащие уровни мультиплетного терма 7F_J : $^5G_6 \rightarrow ^7F_6$, $^5G_6 \rightarrow ^7F_5$. Наблюдается рост интенсивности люминесценции в зеленом диапазоне с увеличением концентрации тербия (на вставках рисунка 3.24 а, б) [113, 152–154].

В спектре ИКЛ в структуре полосы люминесценции с максимумом 543 нм присутствует хорошо различимая штарковская компонента отвечающая переходу с шириной на 19 ± 4 мэВ меньше ширины основного перехода.

С увеличением концентрации тербия в растворе с 0,01 до 0,25 мол.%, полуширина на уровне половинной амплитуды (*HWHM* – англ. *half width at half maximum*) полосы с максимумом 543 нм для спектра РЛ уменьшается с 12 нм до 6 нм, для спектра ИКЛ плавно возрастает от 2,28 до 5,5 нм. Интенсивность основного пика люминесценции с увеличением концентрации тербия возрастает в 6 раз для РЛ и в 3 раза для ИКЛ при увеличении концентрации тербия в 25 раз, а интегральная интенсивность люминесценции возрастает в 6 раз и в 5 раз, соответственно. Профиль полосы люминесценции приближенно соответствует гауссовому профилю, что свидетельствует о неоднородном уширении спектра.

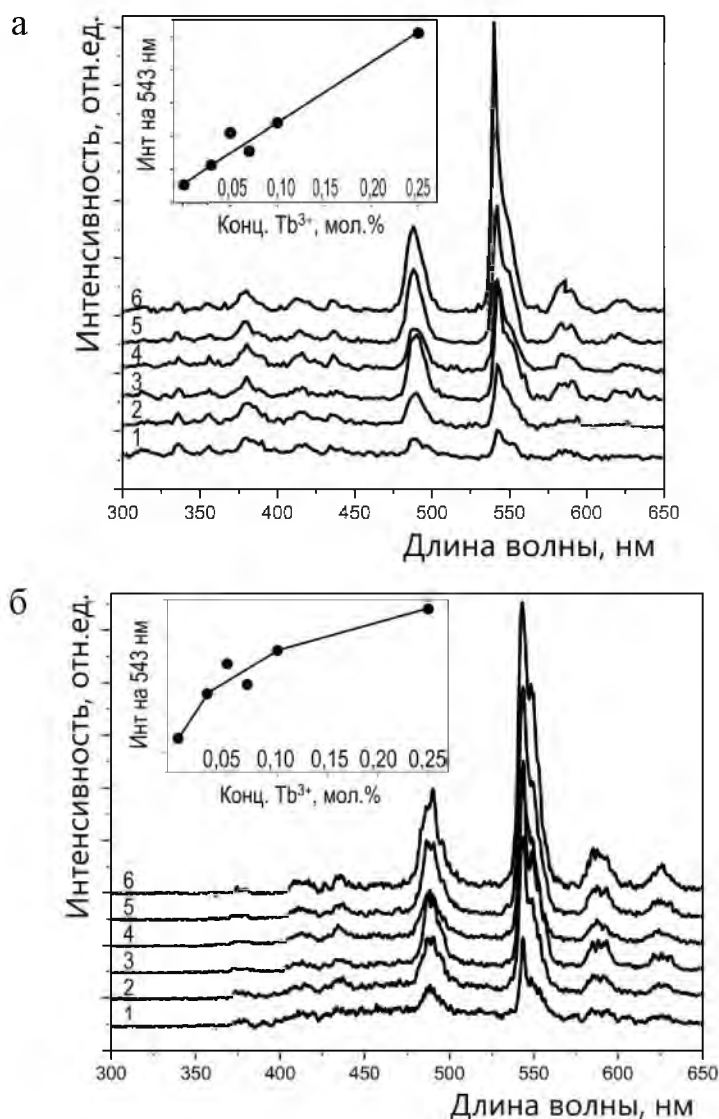


Рисунок 3.24. – Спектры РЛ (а) и ИКЛ (б) и зависимость интенсивности РЛ и ИКЛ (на вставках а и б соответственно) на длине волны 543 нм от концентрации тербия, полученные для структур YAlO₃/ПАОА, сформированных из растворов с различной концентрацией тербия

Эмпирическая зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации для РЛ и ИКЛ соответственно приближенно описывается уравнением:

$$L = 2,94 \ln(C/C_0) + 0,61 \quad (3.32)$$

$$L = 2,59 \ln(C/C_0) + 0,81 \quad (3.33)$$

где C – исследуемая концентрация Tb, C_0 – минимальная концентрация тербия в выборке. Величина детерминации составляет $R^2 = 0,88$ и $R^2 = 0,94$ для РЛ и ИКЛ соответственно, что является приемлемым значением и позволяет с достаточной точностью прогнозировать изменение интенсивности РЛ и ИКЛ в зависимости от изменения концентрации тербия в заданных пределах. На рисунке 3.25 приведены графики, отражающие соотношение экспериментальных данных и аппроксимации.

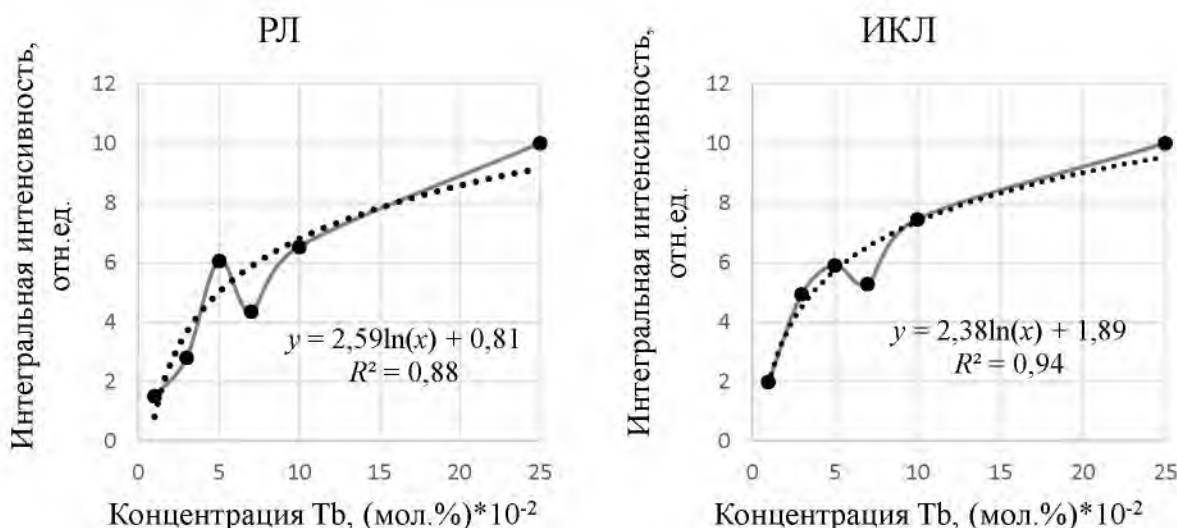


Рисунок 3.25. – Зависимости интегральных интенсивностей РЛ и ИКЛ от концентрации тербия в исходном растворе и аппроксимация зависимостей (пунктирной линией)

Максимальная интенсивность ФЛ в структуре легированный тербием АИК/ПАОА/кремний, возбуждаемой рентгеновским излучением, наблюдается в направлении вдоль каналов пор анодного оксида алюминия, что может быть связано с оптической анизотропией ПАОА [55]. В связи с этим оптимизация оптической анизотропии в структурах композит/ПАОА может в дальнейшем способствовать более эффективной конверсии возбуждающего излучения. Люминесцентный сигнал тербия, осажденного пропиткой в

растворах солей в структуры ПАОА, при возбуждении рентгеновским излучением и пучком электронов зарегистрировать не удалось.

3.5. Люминесценция эрбия в наноструктурированных алюмоиттриевых композитах

3.5.1. Эрбий в порошках АИК

Исследован фазовый состав, а также стоксова и антистоксова люминесценция (ап-конверсия) порошков, полученных из золь-гелей алюмоиттриевых гранатов, легированных тербием и иттербием.

Для удобства дальнейших пояснений введем условное обозначение для синтезированных порошков: порошок, полученный из золя состава $Y_{2,71}Er_{0,29}Al_5O_{12}$ обозначим G1, $Y_2Er_1Al_5O_{12}$ – G2, $Y_{1,5}Er_{1,5}Al_5O_{12}$ – G3 и $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$ – G4 соответственно. Типичный рентгенодифракционный спектр порошка на примере G3 представлен на рисунке 3.26.

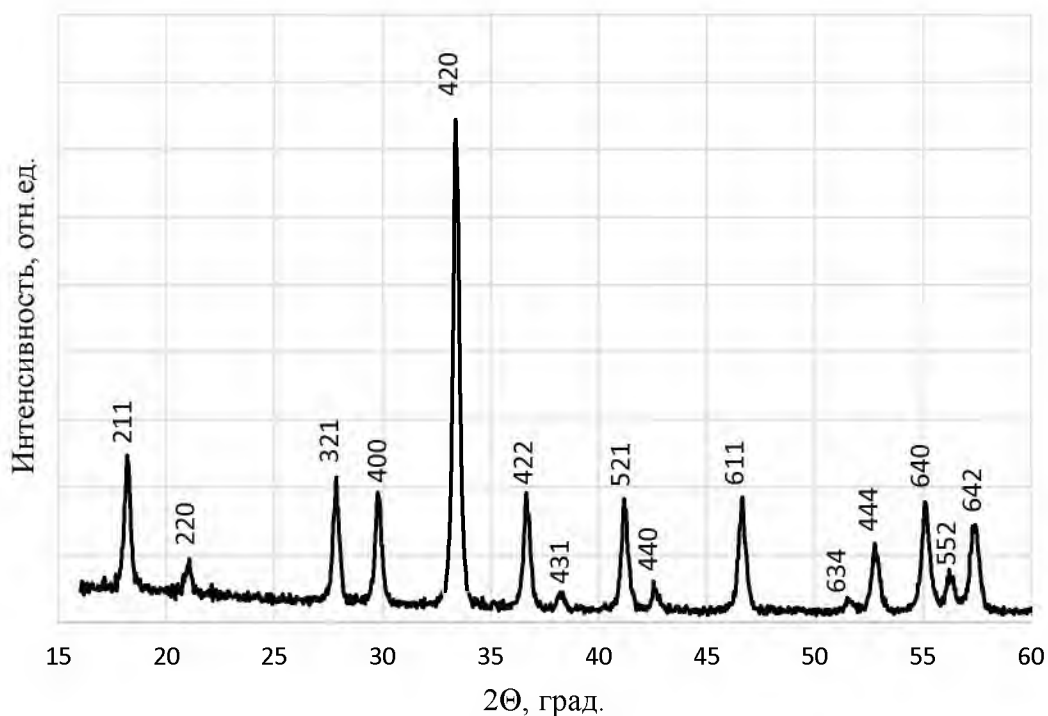


Рисунок 3.26. – Дифрактограмма порошка G3

Поскольку предпочтительным является получение мелкодисперсных порошков, дополнительно оценивали средний размер кристаллитов, степень искажения кристаллической решетки и факторы, влияющие на ее искажение. Для определения среднего размера кристаллитов в полученных порошках

алюмоиттриевого граната, как и ранее, воспользуемся формулой Дебая-Шеррера (см. п. 3.4.1).

По результатам расчетов в для исследованной серии порошков средний размер кристаллитов составляет 28 нм, среднее значение искажения кристаллической структуры находится в пределах 0,00266, уширение пиков в большей степени обусловлено наличием кристаллитов разного размера.

На рисунке 3.27 представлены спектры люминесценции порошков граната, зарегистрированные при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм.

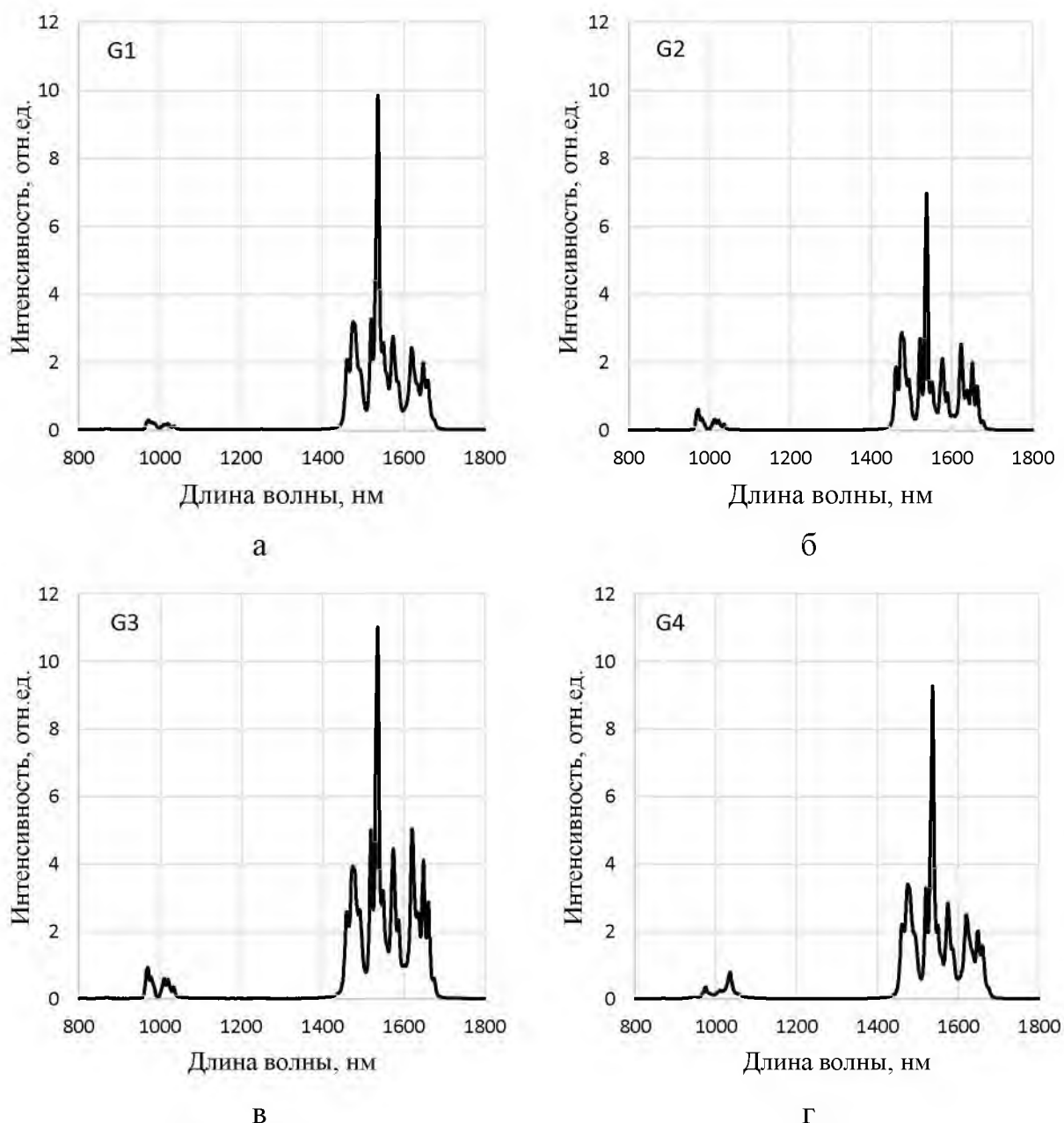


Рисунок 3.27. – Спектры люминесценции эрбия в порошках граната при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм

Для всех порошков в спектрах люминесценции наблюдается характерная для эрбия полоса люминесценции в области 1,5 мкм со значительным штарковским расщеплением в кристаллическом поле алюмоиттриевого граната [115]. Максимальная интенсивность ФЛ соответствует стехиометриям $Y_{2,71}Er_{0,29}Al_5O_{12}$ и $Y_{1,5}Er_{1,5}Al_5O_{12}$, что соответствует замещению атомов иттрия эрбием в размере 7,66% и 50%. На рисунке 3.28 представлены результаты оценки интегральной интенсивности люминесценции в области 800–1800 нм, а также интегральной интенсивности основной полосы с максимумом 1,53 мкм, расчет с вычетом шумового уровня сигнала производился автоматически в пакете *OriginPro*.

Очевидно, что соответствующая переходу ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ трехвалентных ионов эрбия полоса люминесценции вносит основной вклад в суммарную люминесценцию порошков граната, легированного эрбием, на долю второй статистически достоверной полосы в области 0,96–1,2 мкм, вероятно связанной с дополнительно инициируемым переходом ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, приходится не более 9 %.

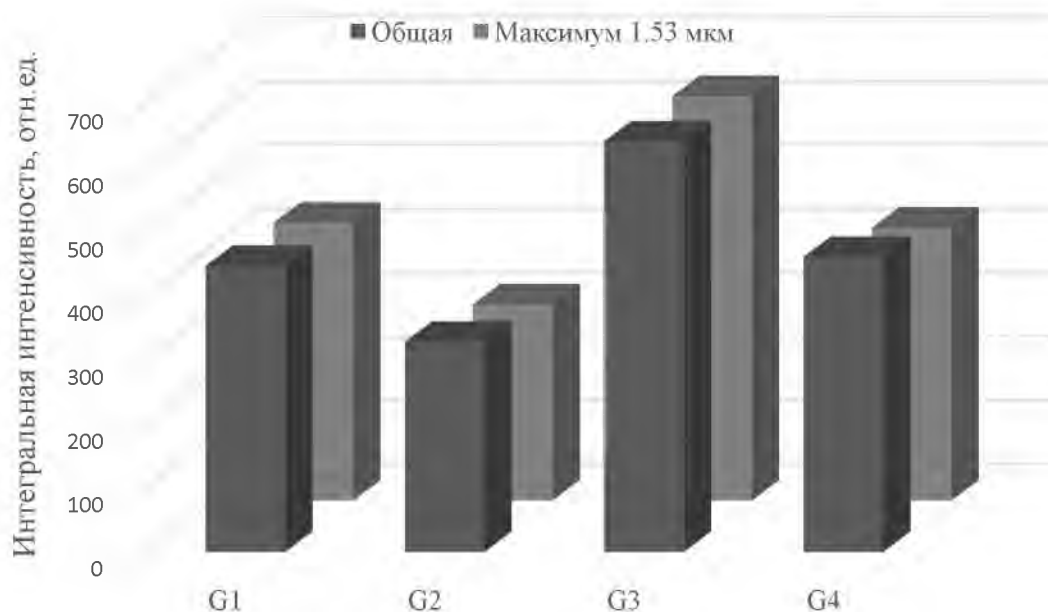
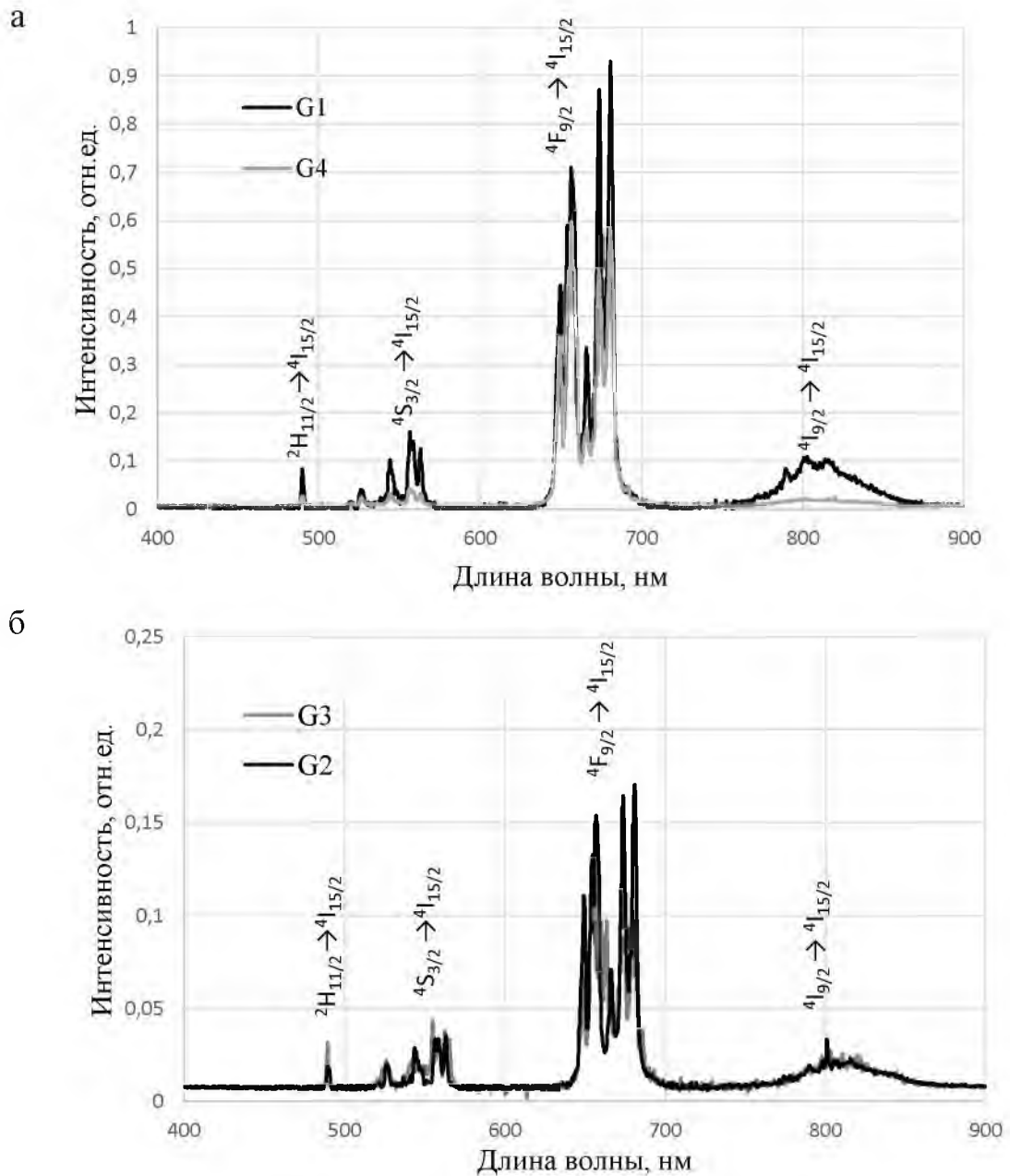


Рисунок 3.28. – Интегральные интенсивности люминесценции легированных эрбием порошков граната

Таким образом, в наноструктурированных порошках алюмоиттриевого граната, легированных эрбием и иттербием, обеспечивается эффективное возбуждение люминесценции эрбия с максимумом 1,53 мкм при замещении 7,88 и 50% ионов иттрия ионами эрбия.

Анализ ап-конверсии показал, что при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм реализуется двухфотонное поглощение с регистрацией люминесценции с максимумами, соответствующими переходам ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~804 нм), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~557 нм), ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~490 нм), максимальная зарегистрированная интенсивность люминесценции связана с переходом ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~680 нм). Спектры антистоксовой люминесценции (ап-конверсии) представлены на рисунке 3.29.



а – порошки G1 и G4, б – порошки G2 и G3

Рисунок 3.29 – Антистоксова люминесценция (ап-конверсия) эрбия в порошках граната

Наибольшая интенсивность для всех полос, а также максимальная интегральная интенсивность основного пика люминесценции наблюдается для порошков, полученных из зольей $Y_{2,71}Er_{0,29}Al_5O_{12}$ и $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$, обозначенных G1 и G4 соответственно (рисунок 3.29 а).

Интегральные интенсивности основной полосы люминесценции для всех порошков представлены на рисунке 3.30.

Максимальные интенсивности ап-конверсионного излучения соответствуют степени замещения иттрия $\sim 7,88\%$ и $\sim 33\%$ в солегирированной матрице ($\sim 16,5\%$ эрбия, $\sim 16,5\%$ иттербия). Повышение концентрации эрбия не приводит к усилению сигнала, что объясняется безызлучательными переходами, связанными с ион-ионным взаимодействием в матрице.

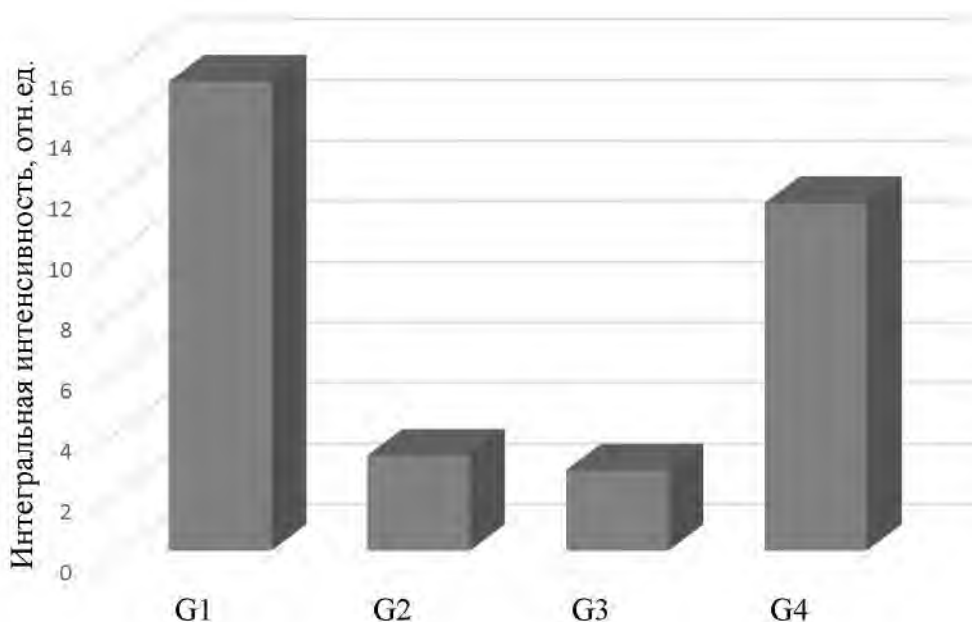


Рисунок 3.30. – Интегральные интенсивности антистоксовой люминесценции эрбия в области ~ 680 нм в порошках граната

Усиление ап-конверсии в случае минимальной исследованной концентрации эрбия связано с кристаллическим окружением иона и созданием инверсии заселенности в энергетической системе эрбия; в случае солегирирования иттербием, поглощение и испускание фотонов происходит в пределах разных центров с созданием дополнительных каналов передачи энергии эрбию иттербием [155, 156]. При возбуждении солегирированной матрицы в ближней ИК области возбуждающее излучение поглощается преимущественно ионами Yb^{3+} , затем возбуждение переходит к ионам Er^{3+} , способствуя заселению возбужденного уровня $^4I_{11/2}$, а также по механизму многофотонной релаксации происходит заселение низкоэнергетического уровня $^4I_{13/2}$. Заселение высоковозбужденных уровней $^4F_{7/2}$ и $^4F_{9/2}$ происходит путем

поглощения излучения из возбужденных состояний $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$. Безызлучательная релаксация $^4F_{7/2} \rightarrow (^2H_{11/2}; ^4S_{3/2})$ и дальнейшие излучательные переходы электронов в основное состояние $^4I_{15/2}$ обуславливают полосы люминесценции в области 490–550 нм. В свою очередь, безызлучательная релаксация $(^2H_{11/2}; ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4F_{9/2}$ обеспечивает дальнейший излучательный переход с полосой люминесценции в области 630–690 нм. Данный механизм успешно реализован в исследуемом порошке граната при выбранных концентрациях легирующих ионов, о чем свидетельствуют зарегистрированные спектры антистоксовой люминесценции. Наблюдаемое в гранатах сильное штарковское расщепление [156, 157] способствует переносу энергии между лантаноидами.

3.5.2. Пленки АИК на подложках

Из полученных для приготовления порошков золь АИГ, легированного эрбием, сформированы пленки на подложках кварца и монокристаллического кремния. Пленки формировали центрифугированием золя с послойным высушиванием и окончательным отжигом при 1000 °С. Полученные на различных подложках пленки визуально однородны, не содержат зернистых включений, обладают достаточной адгезией. Пленка на кварцевой пластине, полученная двукратным нанесением золя, прозрачна, на просвет наблюдаются небольшие разводы, вероятно, связанные с распределением золя на площади кварцевой пластины при центрифугировании (рисунок 3.31).



Рисунок 3.31. – Фотография пленки алюмоиттриевого композита, легированного эрбием, сформированной на кварцевой пластине, после термообработки при 1000 °С

В спектре ФЛ, зарегистрированном для образца однослойной пленки, сформированной из золя алюмоиттриевого композита на кварце, наблюдается характерный максимум 1,54 мкм (рисунок 3.32). Сравнительно малая интенсивность регистрируемой люминесценции в области 1,54 мкм в сравнении с фоновым шумом может объясняться сильным рассеянием излучения в связи с прозрачностью подложки в данном спектральном диапазоне.

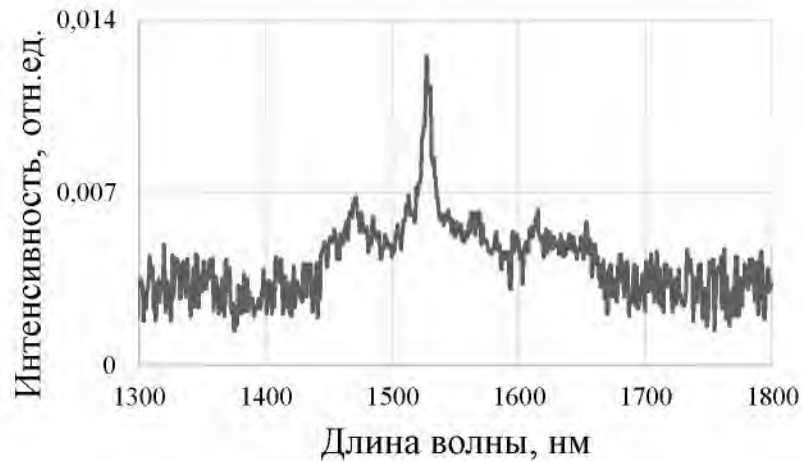


Рисунок 3.32. – Спектр ФЛ алюмоиттриевого композита, легированного эрбием, на кварцевой подложке

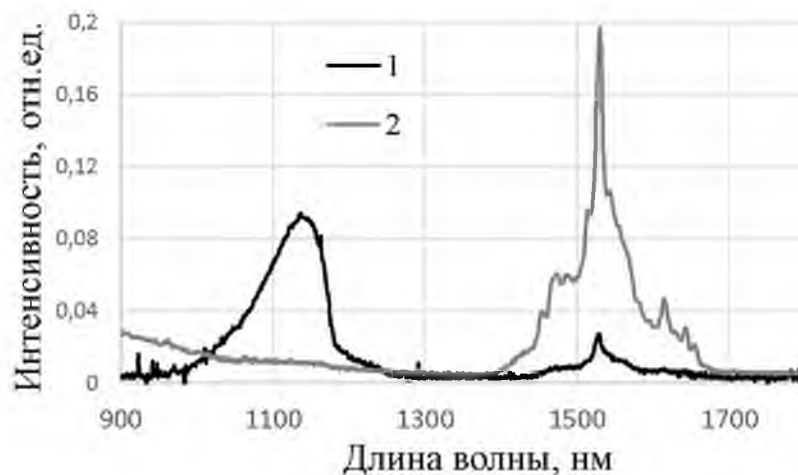
Представляет интерес изучение спектров пропускания и поглощения ксерогелей, содержащих эрбия, на подложках кварца и сапфира для возможного расширения сферы их применения.

На рисунке 3.33 представлены спектры люминесценции пятислойной пленки легированного эрбием алюмоиттриевого граната на ПАОА, выращенном на пластине монокристаллического кремния, до и после отжига в течение получаса при 1000 °С.

Для структуры пленка люминофора/ПАОА/Si (толщина пористого оксида ~1 мкм) отмечена максимальная интенсивность полосы люминесценции с максимумом в области 1,13 мкм, связанной с межзонной рекомбинацией в кремниевых подложках, до высокотемпературной обработки и в области 1,53 мкм (основной пик эрбия, обусловленный $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ переходом) для структуры после отжига. Также в неотожженной структуре наблюдается группа разрозненных пиков малой интенсивности в области близи 0,987 мкм ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ переход). При отжиге аморфный анодный оксид алюминия образует поликристаллическую структуру смеси различных фаз с преобладанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что обеспечивает более эффективное возбуждение люминесценции эрбия в области 1,5 мкм.

На рисунке 3.34 представлены спектры антистоксовой (ап-конверсионной) люминесценции эрбия в пленках граната $\text{Y}_{2,71}\text{Er}_{0,29}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, полученных на подложках ПАОА/Si, после отжига при 1000 °С, зарегистрированных при возбуждении излучением лазера (3 Вт) с длиной волны 1,53 мкм. В спектре наблюдаются полосы люминесценции с максимумами 550 и 670 нм, обусловленные $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ переходами трехвалентных ионов эрбия, реализуется трехфотонное

поглощение с переизлучением в видимой области с преобладанием красной люминесценции [158].



1 – до отжига; 2 – после отжига при 1000 °С (30 мин)

Рисунок 3.33. – Спектры люминесценции пятислойной пленки $Y_{2.71}Er_{0.29}Al_5O_{12}$ на ПАОА на кремнии

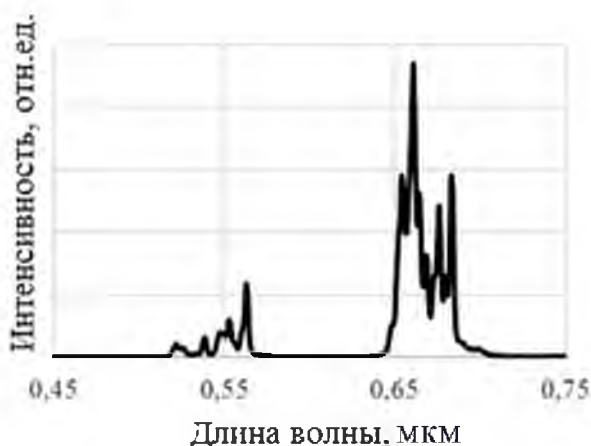


Рисунок 3.34 – Спектры ап-конверсионной люминесценции пленки граната, легированного эрбием, на ПАОА/Si

В дальнейшем для исследования люминесцентных свойств композитов, содержащих эрбий, на кварцевых и сапфировых подложках целесообразно формирование более толстых слоев ксерогеля многократным нанесением золь либо с использованием более концентрированных составов [159]. При помещении иона эрбия в кристаллическую матрицу возбуждение люминесценции в области $\sim 1,5$ мкм реализуется более эффективно. Наблюдается ап-конверсионная люминесценция в области 0,5–0,7 мкм при возбуждении мощным лазерным излучением с длиной волны 1,53 мкм.

ГЛАВА 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ И ОБЪЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛАНТАНОИДЫ

4.1. Конверсия и детектирование оптического излучения

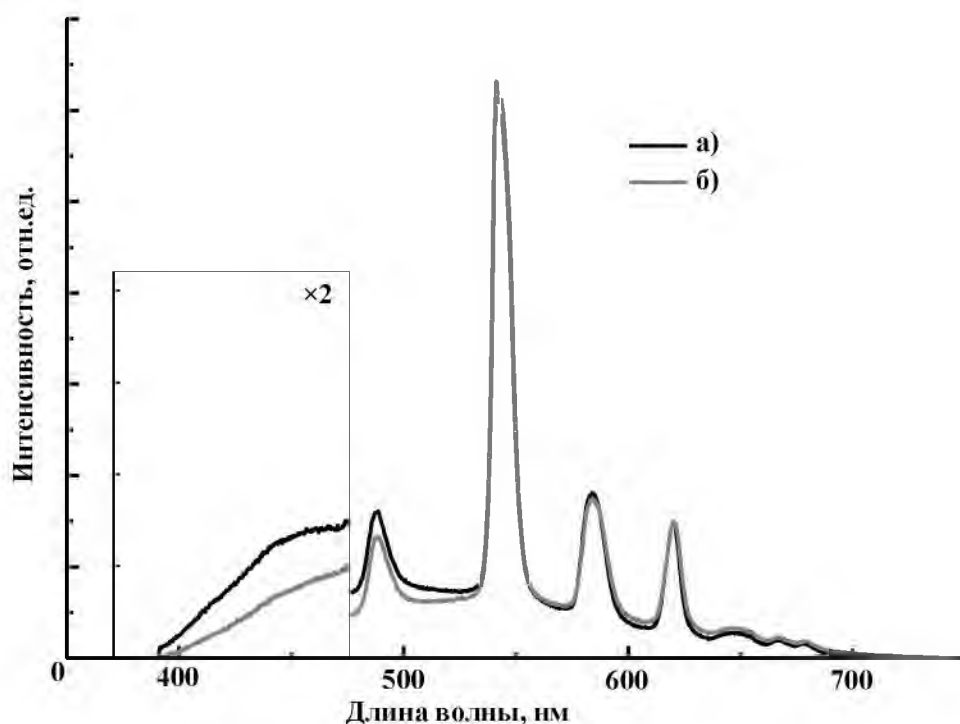
4.1.1. Получение люминесцентных структур пропиткой в растворах солей и исследование их оптических свойств

Внедрение ионов тербия методом пропитки в ПАОА является сравнительно простым вариантом синтеза люминофоров в пористой матрице. Для пропитки обычно используют водные растворы азотнокислых солей РЗЭ, золи бинарных оксидных соединений, легированных лантаноидами ($\text{TiO}_2\text{:Tb}$, Eu) и др. В процессе пропитки ионы лантаноидов могут внедриться достаточно глубоко в пористую оксидную пленку за счет капиллярного эффекта и высокой смачивающей способности используемых растворителей. Пропитка предполагает погружение образца в легированный лантаноидами раствор на определенное время (обычно, от 12 до 72 ч) и последующую термическую обработку. Данные операции являются менее трудоемкими, в отличие, например, от описанной *Kimura et al.* электрохимической методики внедрения ионов эрбия в пористый кремний с последующей высокотемпературной обработкой для получения структур, демонстрирующих ИК-люминесценцию эрбия [160].

Для получения люминесцентных структур пропиткой в растворе солей лантаноидов готовили водный раствор азотнокислого тербия с концентрацией 30 мг/мл. Для формирования структур использовали ПАОА толщиной ~17 мкм на алюминиевой фольге, выращенный в ортофосфорной и щавелевой кислоте. Для образцов, полученных в фосфорнокислом электролите, дополнительно проводилось увеличение диаметра пор травлением в растворе ортофосфорной кислоты (1:1) при комнатной температуре со скоростью 1 нм в минуту в течение 15, 30 и 60 мин. Ионы тербия осаждали в ПАОА погружением пленок на 72 ч, после чего образцы сушили в потоке воздуха при температуре 60 °С в течение 30 мин, затем следовала окончательная термообработка при 200 °С в течение 30 мин [161].

Для пленочных структур ПАОА толщиной 17 мкм, полученных анодированием в щавелевой и ортофосфорной кислотах с осажденными из раствора азотнокислой соли ионами тербия методом пропитки исследована люминесценция при возбуждении УФ-излучением. На рисунке 5.1.1 представлены спектры ФЛ структур. В спектрах наблюдаются четкие полосы, которые соответствуют оптическим переходам трехвалентных ионов тербия $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_j$ ($j=3,4,5,6$) (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), максимальная интенсивность наблюдается в области 543 нм (зеленая область).



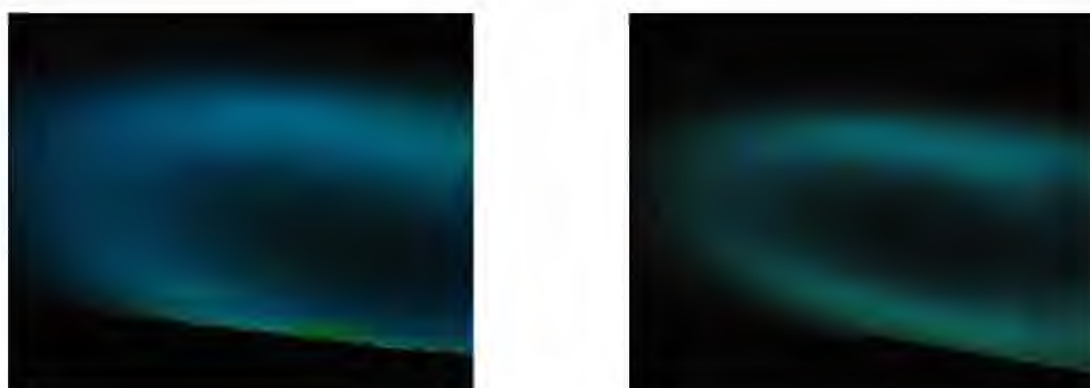
а – 0,3 М раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 60 В;

б – 1 М раствор H_3PO_4 при напряжении 130 В

Рисунок 4.1. – Спектры ФЛ, полученные при $\lambda_{\text{возб}}=337$ нм для пленочных структур ПАОА с осажденными ионами тербия, сформированных в различных электролитах

Структуры, сформированные в электролите на основе щавелевой кислоты, имеют более интенсивную полосу ФЛ в области 440...480 нм, что соответствует собственной люминесценции ПАОА. На рисунке 4.2 представлены снимки люминесцентного отклика, полученные с помощью цифровой фотокамеры. Более интенсивная синяя ФЛ ПАОА, полученного в щавелевокислом электролите, достаточно различима на фоне ФЛ тербия в зеленом диапазоне.

Исследована ФЛ тербия, осажденного методом погружения, в пленки ПАОА толщиной 10, 20, 30, 50 мкм, сформированного анодированием в растворе H_3PO_4 (1,2 моль/л) при напряжении 130 В (рисунок 4.3). Наблюдается рост интенсивности фотолюминесценции Tb^{3+} в пленке ПАОА с увеличением толщины структур.



а

б

а – 0,3 М раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 60 В;

б – 1 М раствор H_3PO_4 при напряжении 130 В

Рисунок 4.2. – Фотографии ФЛ тербия, осажденного в ПАОА, полученный в различных электролитах, при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 337 нм при комнатной температуре

Исследование индикатрис люминесценции показало, что с увеличением толщины пленки ПАОА изменяется форма индикатрисы люминесценции (рисунок 4.4). Наибольшая направленность излучаемого света вдоль каналов пор, измеренная для длины волны 543 нм, наблюдается для толщины 10 мкм.

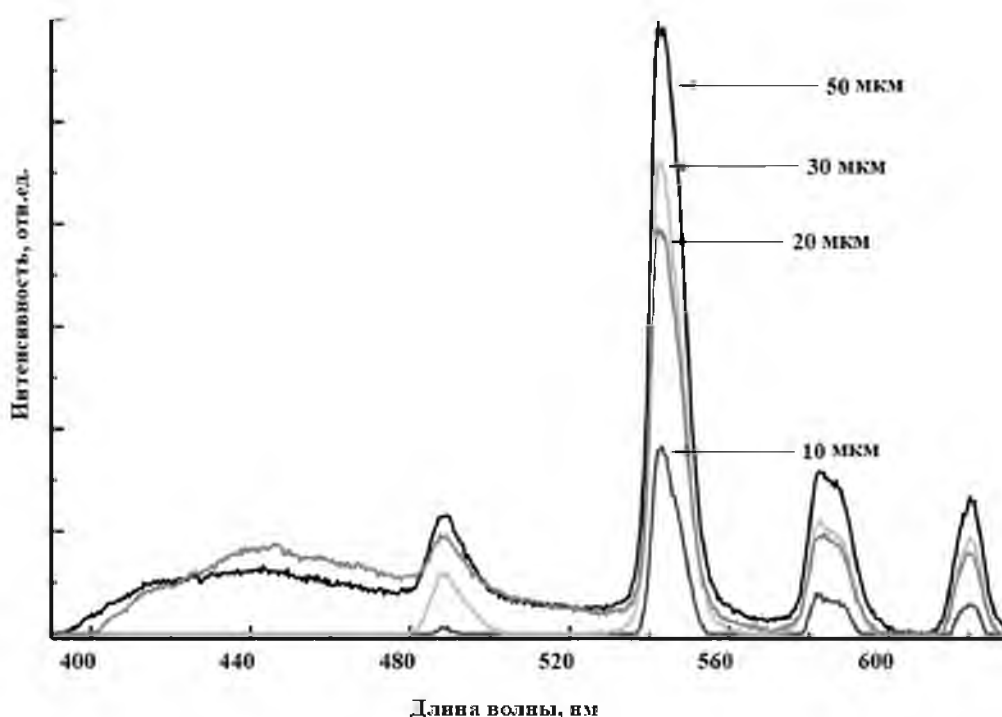


Рисунок 4.3. – ФЛ тербия при $\lambda_{\text{возб}}=329$ нм, осажденного в пленочные структуры ПАОА различной толщины

Такие структуры могут представлять интерес для изготовления индивидуальных микродисплеев, расположенных вблизи глаза пользователя

(«near to eye – NTE-microdisplays» [162]). Увеличение толщины пленки приводит лишь к росту интенсивности люминесценции, при этом форма индикатрисы становится более изотропной [161].

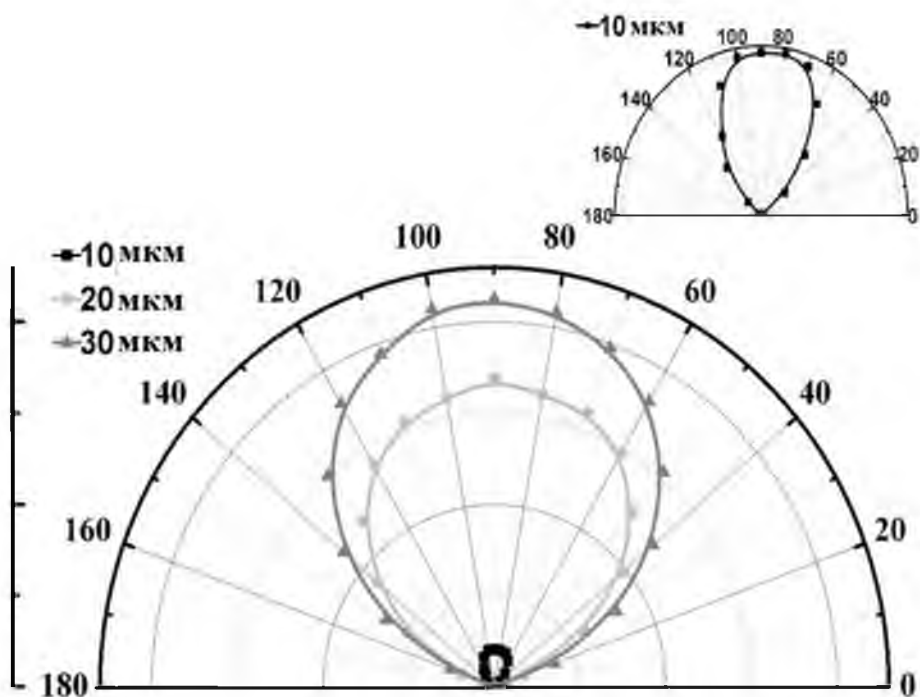
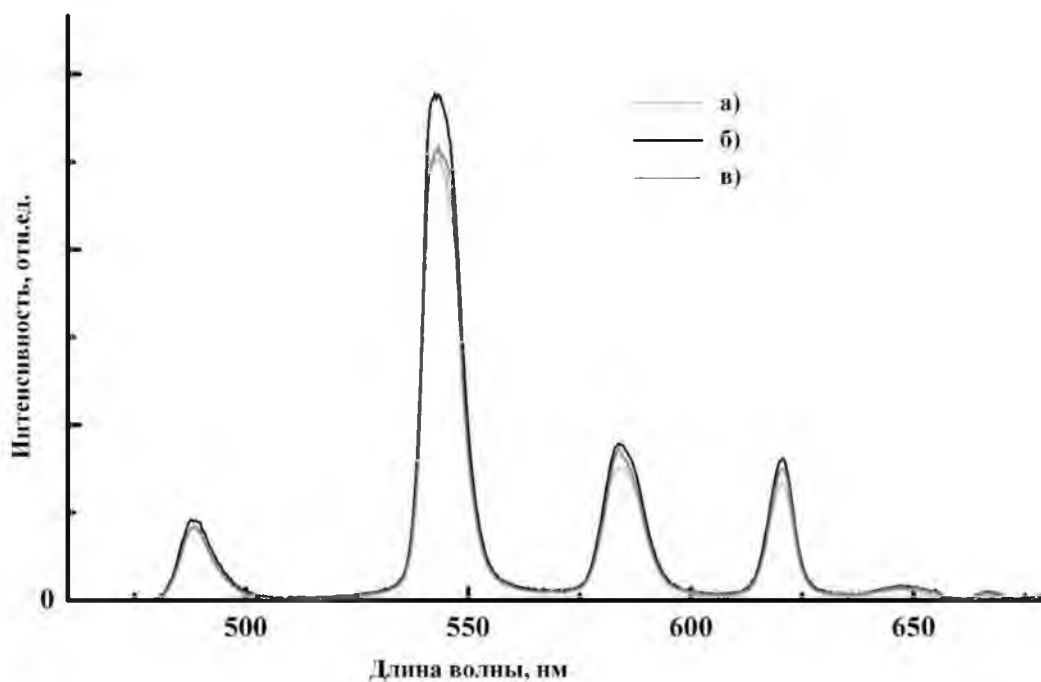


Рисунок 4.4. – Индикатриса люминесценции тербия для длины волны 543 нм при $\lambda_{\text{возб}}=329$ нм, полученная на образцах ПАОА различной толщины. На вставке - индикатриса люминесценции для толщины 10 мкм

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

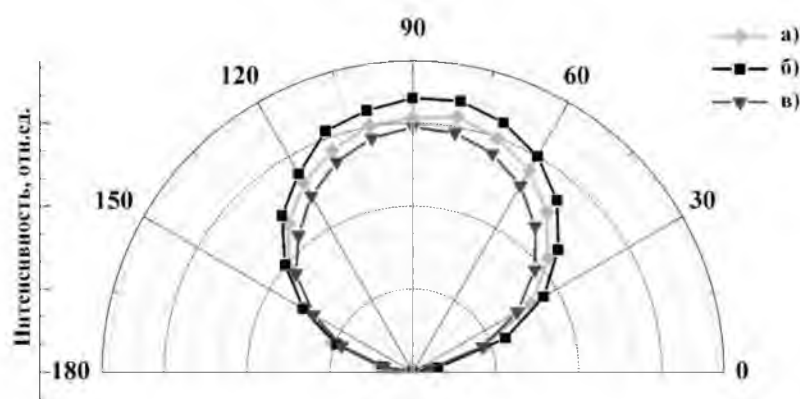
Для получения структур с различным диаметром пор образцы пленок ПАОА подвергали травлению в водном растворе H_3PO_4 (1:1) в течение 15, 30, 60 мин. После сушки в течении 10 мин при температуре 60 °С образцы погружали на 72 ч в раствор нитрата тербия. Отжиг образцов производился при температуре 200 °С в течение 30 минут.

Исследованы спектры ФЛ (рисунок 4.5) индикатрисы ФЛ (рисунок 4.6). В полученных спектрах люминесценции наблюдается характерные полосы, соответствующие оптическим переходам трехвалентного тербия.



а – травление в растворе ортофосфорной кислоты в течение 15 мин;
 б – 30 мин, в – 60 мин

Рисунок 4.5. – Спектры ФЛ тербия, полученные при $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм для пленок ПАОА с разным диаметром пор



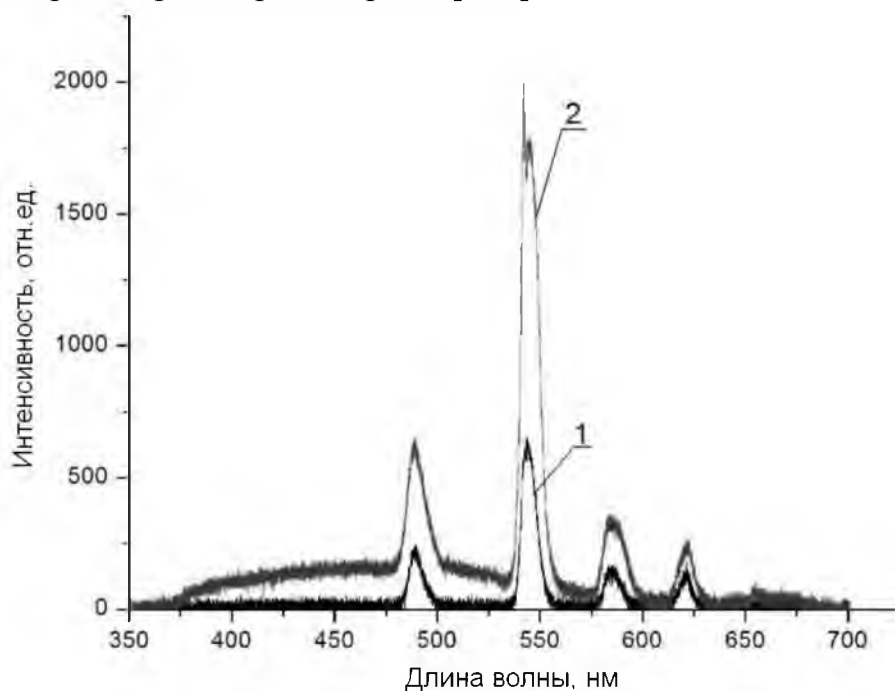
а – травление в растворе ортофосфорной кислоты в течение 15 мин;
 б – 30 мин, в – 60 мин

Рисунок 4.6. – Индикатрисы люминесценции тербия для длины волны 543 нм при $\lambda_{\text{возб}}=337$ нм, полученные для пленок ПАОА с разным диаметром пор

Очевидно, что увеличение диаметра пор не дает видимого эффекта усиления ФЛ тербия и мало влияет на направленность излучения, что может быть обусловлено ухудшением периодичности структуры ПАОА при дополнительном химическом травлении.

Дальнейшее увеличение интенсивности ФЛ для пленочных структур на основе пористого анодного оксида алюминия, содержащих тербий,

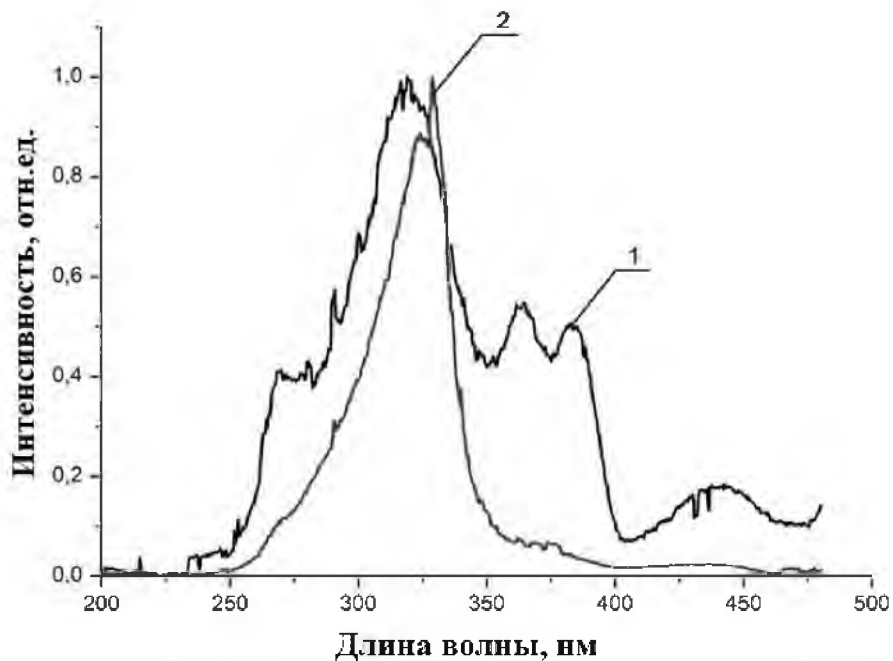
осажденный из раствора нитрата тербия, было достигнуто при последующем заполнении пор такой структуры ксерогелем Al_2O_3 , легированным тербием. На рисунке 4.7 (график 2) показано увеличение интенсивности ФЛ тербия, осажденного из раствора нитрата тербия, с последующим заполнением ксерогелем оксида алюминия, легированным тербием. Как видно из данных рисунка, нанесение нескольких слоев ксерогеля приводит к четырехкратному увеличению интенсивности ФЛ тербия по сравнению с исходным образцом, пропитанным в растворе нитрата тербия [123].



**1 – осаждение пропиткой в растворе нитрата тербия
в течение 24 ч; 2 – то же и нанесение 5 слоев ксерогеля
30 % Tb_2O_3 -70 % Al_2O_3 центрифугированием**

**Рисунок 4.7. – Спектры ФЛ, зарегистрированные при $\lambda_{возб}=330$ нм, структур
ПАОА толщиной 10 мкм после термообработки при 200 °С**

Для синтезированных образцов исследованы спектры возбуждения люминесценции (рисунок 4.8). Оба образца имеют наиболее интенсивную полосу в спектре возбуждения ФЛ при 310...330 нм. Для образцов, не содержащих ксерогель оксида алюминия, в спектре возбуждения люминесценции присутствуют дополнительные менее интенсивные полосы с максимумами 274, 364, 382, 440 нм.



1 – осаждение пропиткой в растворе нитрата тербия в течение 24 ч; 2 – то же и нанесение 5 слоев ксерогеля 30 % Tb₂O₃-70 % Al₂O₃ центрифугированием

Рисунок 4.8. – Нормированные спектры возбуждения ФЛ, зарегистрированные для $\lambda_{рег}=547$ нм, структур ПАОА толщиной 10 мкм после термообработки при 200 °С

Таким образом, 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 и конвертеров УФ-излучения. С увеличением толщины слоя ПАОА наблюдается значительный рост интенсивности ФЛ. Увеличение диаметра пор матрицы ПАОА практически не влияет на интенсивность и направленность ФЛ. Нанесение алюмогеля, легированного тербием, на образцы, содержащие в порах осажденные из растворов солей ионы тербия, приводит к усилению интенсивности ФЛ, но и модифицирует спектральное распределение вероятности возбуждения люминесценции: в аморфной матрице ПАОА и алюмогеля основная полоса возбуждения ФЛ находится в области 300–350 нм, что соответствует максимуму возбуждения матрицы ПАОА, а также алюмогеля и области $f-d$ переходов ионов тербия, при этом наблюдается характерная ФЛ тербия в таких структурах. Это может объясняться наличием различных вариантов реализации механизма возбуждения люминесценции иона лантаноида в структуре ксерогель/ПАОА (ион РЗЭ/ПАОА) [163]:

1) возможность возбуждения непосредственно иона РЗЭ за счет прозрачности ПАОА в оптическом диапазоне,

- 2) возбуждение люминесценции через матрицу ксерогеля,
- 3) многократное рассеяние возбуждающего излучения матрицей анодного оксида алюминия и его поглощение.

При помещении иона тербия в аморфную матрицу ПАОА и ксерогеля оксида алюминия возбуждение ФЛ реализуется преимущественно по последним двум механизмам, что и объясняет сдвиг максимума в спектрах возбуждения в область 300–350 нм, характерную для активации собственной ФЛ пористого оксида алюминия и аморфного ксерогеля Al_2O_3 [164].

4.1.2 К вопросу получения пленок алюмоиттриевых композитов на различных подложках

Полученные по описанной в разделе 3.2 методике нитрат-цитратные золи алюмоиттриевых композитов, легированных лантаноидами, использовали для получения пленок центрифугированием на гладких подложках – монокристаллическом кремнии, кварце [165, 166]. Сформировать однородные протяженные пленки на гладких подложках методом центрифугирования не удалось. Визуальное наблюдение устанавливает достаточную смачиваемость подложки используемыми золями, однако, после центрифугирования и первичной термообработки однослойные пленки формируются островками, без полного покрытия поверхности подложки. Варьирование скорости центрифугирования (от 1700 до 3600 об/мин), длительности центрифугирования (10–60 с) и температуры и продолжительности послойной термообработки (100–250 °С в течение 5–20 мин) не приводит к формированию протяженного однородного покрытия. Нарушение однородности покрытия происходит после частичного испарения растворителя и может объясняться тем, что пространственная сетка золя образована катионами непосредственно конечного вещества без включения многоатомных спиртов, формирующих в золях полимерные каркасы, как в классическом методе Печини. Из золь, содержащих в качестве компонента этиленгликоль, удавалось формировать толстые пленки на гладких подложках [156]. Максимальный размер формирующихся из нитрат-цитратного золя островков ксерогеля достигает 8–10 мм, что позволяет использовать нитрат-цитратные золи для формирования ксерогелей на гладких подложках только небольших размеров.

Мембраны ПАОА отличаются высокой степенью упорядоченности пор, относительно высокой прочностью, химической стойкостью и достаточной механической устойчивостью для температурной обработки [167, 168], что расширяет область их возможного применения по сравнению с промышленными полимерными и ионно-трековыми мембранами.

На мембраны ПАОА толщиной ~ 100 мкм, выращенные в щавелевокислом электролите, наносили нитрат-цитратный золь АИК:Тб. Оптимальной температурой формирования алюмоиттриевых композитов из данных золь является интервал $1000-1200$ °С, поэтому термообработку мембран проводили при 1000 °С в течение 30 мин. Помещение золя в мембрану ПАОА и последующий отжиг приводит к первичной деформации мембраны и дальнейшему ее разрушению. Ввиду малого размера сохранившихся цельных фрагментов проанализировать люминесценцию и фазовый состав АИК в мембране ПАОА не представилось возможным. На рисунке 4.9 представлены РЭМ-снимки фрагментов разрушившейся мембраны ПАОА, содержащей АИК. Можно отметить фрагменты сформированного АИК как вблизи устьев пор, так и барьерного слоя, что свидетельствует о полном проникновении золя в каналы пор мембраны. Ранее формирование ксерогелей по всей протяженности каналов пор отмечалось для титаната стронция в [114].

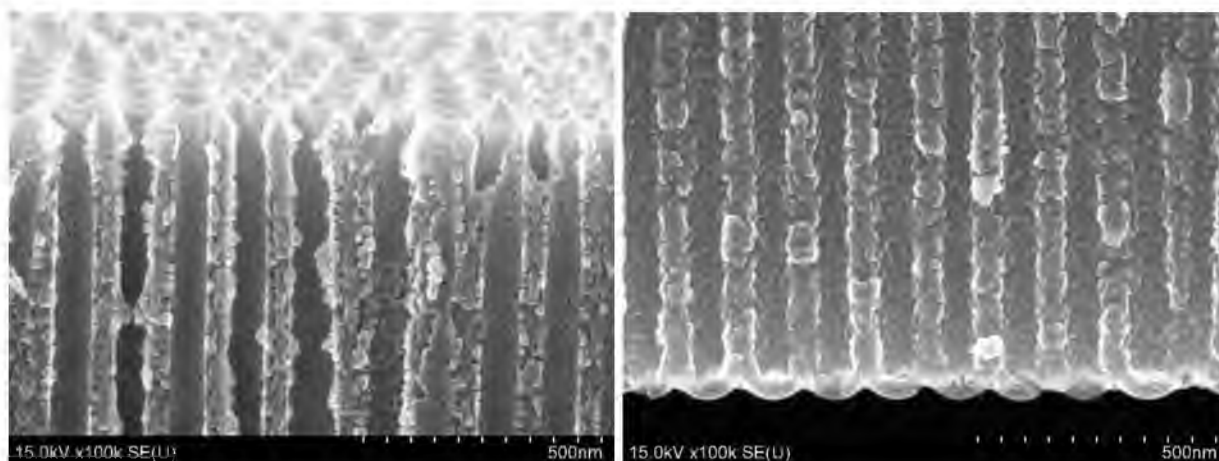


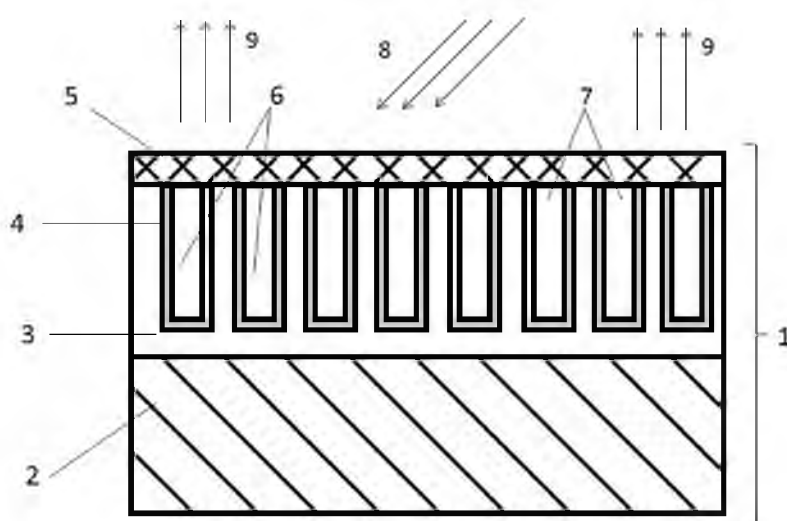
Рисунок 4.9. – РЭМ-фотографии скола фрагмента мембраны ПАОА после нанесения 10 слоев ИАК:Тб и отжига при 1000 °С в течение 30 мин

Также из нитрат-цитратных растворов, легированных лантаноидами, формируются пленки на тонких ($\sim 0,5$ мкм) слоях ПАОА, сформированных на кварцевой пластине. В таких структурах, в частности, зарегистрирована люминесценция европия в ксерогеле АИК [165, 166]. Анализ люминесценции покрытий на кварце является трудоемкой специфической задачей, ввиду сложности регистрации сигнала от легирующего иона на прозрачной подложке за счет распространения мод излучения в подложку, что делает такие структуры интересными для анализа оптических свойств покрытия в целом [165].

4.1.3 Преобразователь ионизирующего излучения

Получен преобразователь ионизирующего излучения, включающий легированный тербием материал люминофора, нанесенный на подложку, представляющую собой пористый анодный оксид алюминия, отличающийся тем, что в качестве материала люминофора используется легированный тербием алюмоиттриевый композит, при этом материал люминофора расположен в виде плоской пленки ксерогеля на всей поверхности подложки из пористого анодного оксида алюминия.

Схематическое изображение предложенного решения представлено на рисунке 4.10.



1 – преобразующая структура; 2 – кремниевая пластина; 3 – пористый анодный оксид алюминия; 4 – поры; 5 – алюмоиттриевый композит; 6 – каналы пор; 7 – устья пор; 8 – ионизирующее излучение; 9 – наблюдение люминесценции

Рисунок 4.10. – Преобразователь ионизирующего излучения

Преобразователь ионизирующего излучения подобной конструкции запатентован как полезная модель [169], что доказывает перспективность возможности промышленного применения и новизну полученного результата. Результаты по созданию легированных алюмоиттриевых композитов, показывающих люминесценцию под воздействием ионизирующего излучения, перспективны для создания широкого спектра регистрирующих приборов и изучения механизмов детектирования различных видов ионизирующего излучения с применением таких материалов.

4.2. Комбинированные технологии

4.2.1 Изображения на алюминиевой фольге с использованием порошков алюмоиттриевого граната

Матрица ПАОА, текстурированная с помощью фотолитографии, может быть использована для получения люминесцентных изображений, как показано в [170]. Текстурированный алюминий может быть получен с помощью травления различными кислотными составами через фотолитографическую маску [171]. Золь-гель синтез является перспективным для применения в фотолитографии микронного разрешения, поскольку ксерогель диоксида титана может использоваться вместо защитной литографической маски для формирования двумерных структур с заданным рисунком на основе алюминиевой фольги и пористого анодного оксида алюминия [165, 172–177].

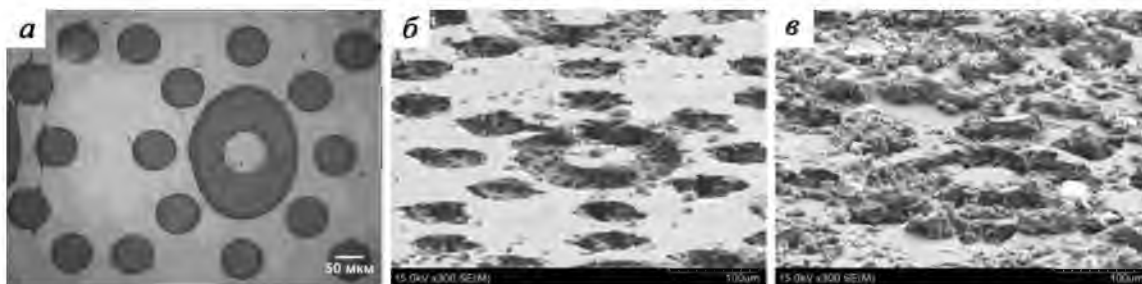
В данном разделе описывается низкотемпературный способ получения люминесцентных структур на алюминиевой фольге с заданным рисунком. В качестве люминофора предложено использовать порошок алюмоиттриевого граната, легированного тербием, диспергированный в золе диоксида титана.

Для получения заданного рисунка на поверхности алюминиевой фольги использовался метод анизотропного химического травления в окнах фотолитографической маски. Образцы алюминиевой фольги марки А5 обезжиривали в растворе дихромата калия в серной кислоте, затем проточной дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 60–100 °С. Для улучшения адгезии фоторезиста проводили первичное анодирование подложек в щавелевокислом электролите, 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 элементов рисунка составила около 20 мкм. После удаления фоторезиста полученные структуры промывали и сушили на воздухе при температуре 100–150 °С [119].

Порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного тербием, готовили как описано в разделе 3.2. Золь для получения пленки диоксида титана готовили следующим образом: в изопропоксид титана добавляли 2,5 мл уксусной кислоты, 0,5 мл ацетилаcetона. Порошок граната предварительно механически измельчали для сокращения количества крупных агломераций, получаемых после прокаливания. Затем порошок диспергировали в готовом золе TiO_2 на встряхивателе в течение нескольких часов. Полученную

визуально однородную суспензию наносили на подложки из алюминиевой фольги с текстурированной поверхностью методом центрифугирования со скоростью 2700 об/мин. Каждый нанесенный слой сушили на воздухе в течение 10 мин при 200 °С.

Фотографии, сделанные при помощи оптического и электронного микроскопов, приведены на рисунке 4.11.

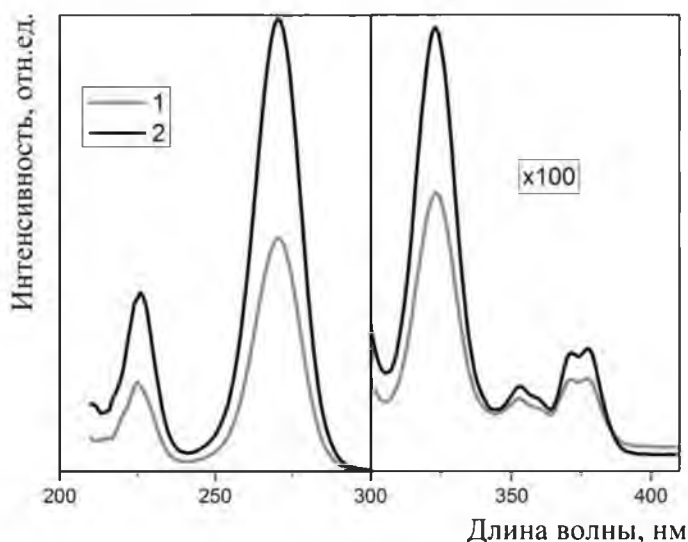


а – оптический микроскоп, б, в – электронный микроскоп

Рисунок 4.11. – Фотографии структуры текстурированной алюминиевой фольги до нанесения плёнки с YAG:Tb (а), после нанесения 1 слоя плёнки с YAG:Tb (б), после нанесения 5 слоёв плёнки с YAG:Tb (в)

Формирование однослойного покрытия сохраняет текстуру подложки, суспензия преимущественно осаждается в полученные травлением микроколодцы. При нанесении пяти слоев, ксерогель скрывает исходный рисунок подложки практически полностью, покрытие становится более неоднородным, наблюдаются агрегаты зерна граната с размером порядка десятков микрон, наиболее выраженные над участками травления, что подтверждает преимущественное формирование первых слоев люминофора в травленных колодцах. Возможно, более однородное покрытие, повторяющее рельеф подложки, может быть сформировано при измельчении зерна граната до меньших размеров с использованием шаровой мельницы либо ультразвука. Применение ультразвука также может быть рекомендовано для перемешивания суспензии.

Исследована фотолюминесценция полученных покрытий. На рисунке 4.12 приведены спектры возбуждения люминесценции синтезированных плёнок для длины волны 543 нм.



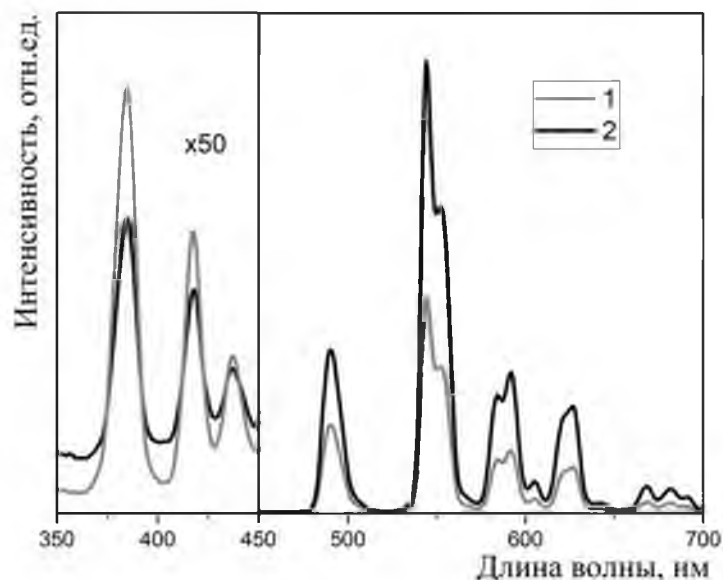
1 – однослойная пленка; 2 – пятислойная пленка

Рисунок 4.12. – Спектры возбуждения люминесценции синтезированных пленок $\text{TiO}_2/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$

В спектрах возбуждения люминесценции плёнок наблюдаются интенсивные полосы в области 225–280 нм, которые относятся к переходам $4f^{n-1}5d$ ионов тербия. Также наблюдаются менее интенсивные полосы с максимумами 330 и 375 нм, относящиеся к внутрицентровым переходам ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ [178].

На рисунке 4.13 приведены спектры люминесценции плёнок, зарегистрированные для длины волны возбуждения 280 нм, содержащих 1 и 5 слоев TiO_2 с диспергированным порошком легированного тербием алюмоиттриевого граната.

Образцы 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 ${}^5\text{D}_4$: 490 нм (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$), 543 нм (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), 592 нм (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$), 628 нм (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$), а также 384, 416, 438 нм, связанные с переходами (${}^5\text{D}_3, {}^5\text{G}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, (${}^5\text{D}_3, {}^5\text{G}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ и ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ соответственно.



1 – однослойная пленка; 2 – пятислойная пленка

Рисунок 4.13. – Спектры люминесценции синтезированных пленок $\text{TiO}_2/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ (длина волны возбуждения 280 нм)

Таким образом, в порошке алюмоиттриевого граната, полученного из золя с концентрацией тербия 0,10 мол.%, диспергированного в аморфных ксерогелях оксида титана, наблюдаются полосы люминесценции тербия в синей области, нивелированные безызлучательными переходами в случае синтеза покрытий из аналогичного золя на ПАОА.

На рисунке 4.14 приведена дифрактограмма пятислойной пленки $\text{TiO}_2/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ на алюминиевой фольге, содержащей характерные рефлекссы алюмоиттриевого граната, что подтверждает сохранение фазы при диспергировании порошка.

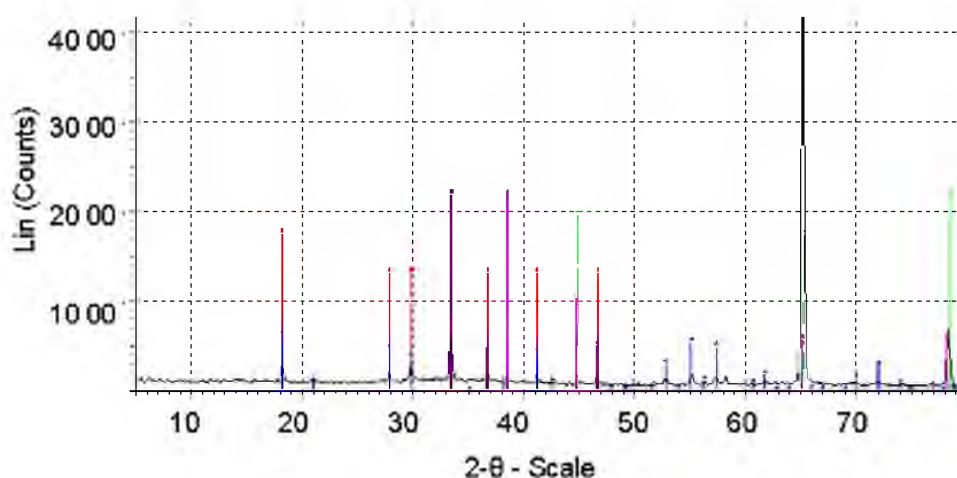


Рисунок 4.14. – Дифрактограмма пятислойной пленки $\text{TiO}_2/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$

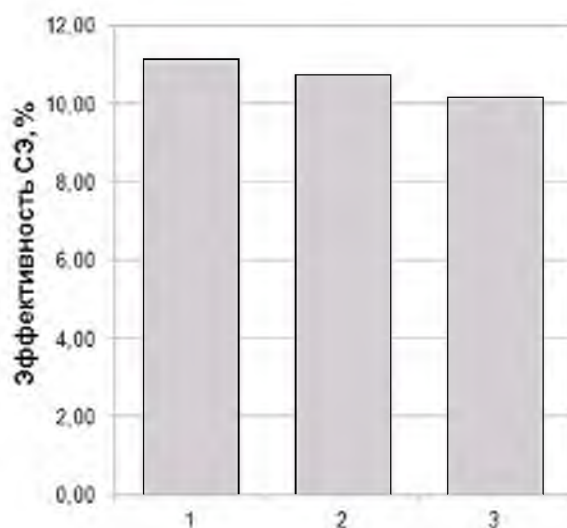
Гранат кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа $Ia\bar{3}d$, $Z = 8$. Иттрий находится в октаэдрических позициях локальной симметрии D_2 (c -позиции), алюминий занимает октаэдрические a -позиции локальной симметрии C_{3i} и тетраэдрические d -позиции симметрии D_2 . Количество иттрия в a -позициях кристаллов YAG может составлять до 1,5 % их общего числа. Таким образом, более точная формула граната имеет вид $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}$ [179]. Считается, что при легировании тербием происходит частичное замещение атомов иттрия атомами тербия, таким образом тербий занимает додекаэдрические позиции в симметрии D_2 , что согласовывается с ранее полученными данными для люминесценции тербия в кубическом $YAlO_3$ (симметрия локального положения атомов C_2).

4.2.2. Использование порошковых суспензий для низкотемпературного синтеза люминофоров

Вопросы низкотемпературного получения люминофоров интересны в первую очередь для задач модификации с помощью того или иного материала, содержащего лантаноиды, готовых изделий электроники или солнечной энергетики. В частности, одной из актуальных задач является повышение эффективности кремниевых солнечных элементов путем дополнения готовых изделий ап-конверсионными слоями, содержащими эрбий и/или иттербий. Для исследования влияния дополнительных слоев АИК, содержащих легирующие ионы эрбия, использовали коммерческие перовскитные солнечные элементы (от англ. *Perovskite Solar Cells* – PSC), представляющие собой органико-неорганические композиты с элементарной ячейкой типа перовскита, с исходной эффективностью порядка 10–12%. Использование данных солнечных элементов благодаря высокой стартовой эффективности позволяет оценить потери, вносимые дополнительным слоем ксерогель/подложка в фотоэлектрическое преобразование на солнечном элементе, что в последствие может быть распространено и на иные виды фотоэлектрических преобразователей. На рисунке 4.15 приведены сравнительные графики эффективности солнечного элемента в присутствии чистого стекла (кварцевое), а также структур ксерогель/стекло.

Приведенные диаграммы позволяют заключить, что для использования в качестве ап-конверсионного преобразования подходящими будут слои люминофоров, нанесенных на кварцевые стекла, поскольку само стекло в минимальной степени влияет на эффективность фотоэлектрического преобразования, что актуально и для кремниевых солнечных элементов. Компенсация отражения и рассеяния в дополнительных слоях

подложка/ксерогель возможна за счет эффективной ап-конверсии эрбия, позволяющей дополнительно использовать излучение с длинами волн более 1,2 мкм солнечного спектра, не поглощаемого кремниевыми солнечными элементами, в случае использования эрбия в качестве легирующего агента, а также повышения эффективности поглощения перовскитных ячеек при использовании ап-конверсии европия или тербия.



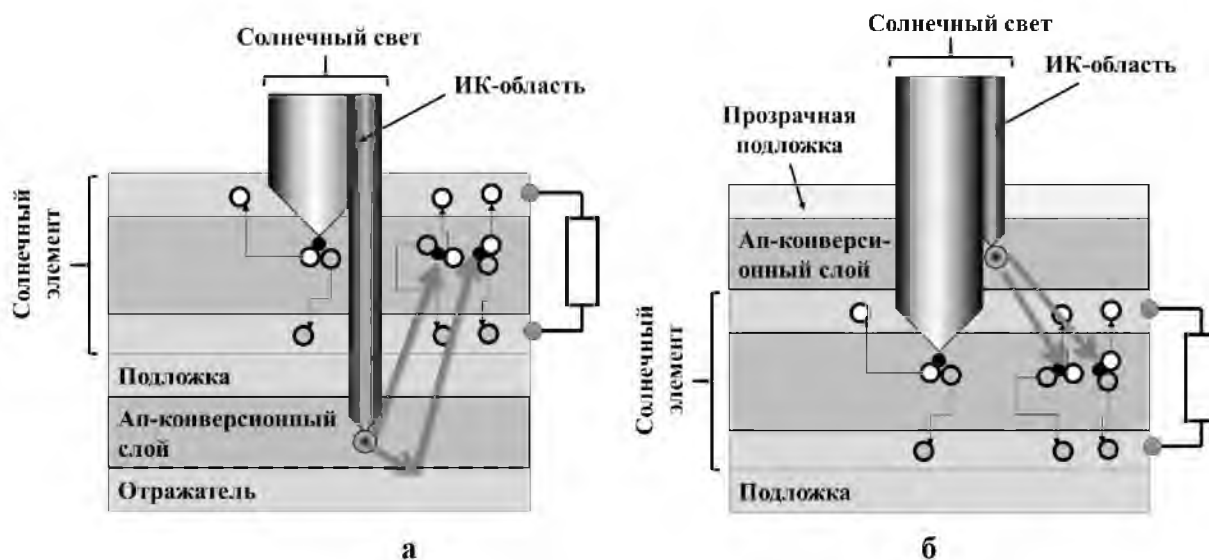
1 – PSC, 2 – PSC с кварцевым стеклом, 3 – PSC кварцевым стеклом и ксерогелем $Y_3Al_5O_{12}:Eu$

Рисунок 4.15. – Влияние присутствия структуры ксерогель/подложка на эффективность солнечного элемента

Задачей дальнейших исследований является уменьшение влияния отражения кварцевых подложек (~ 8%) на эффективность работы солнечных элементов, а также разработки низкотемпературных способов синтеза прозрачных эрбиевых покрытий для формирования ксерогелей непосредственно на кремниевых и перовскитных фотоэлектрических преобразователях.

На рисунке 4.1 представлены возможные конструкционные решения размещения ап-конверсионных слоев на солнечном элементе с целью повышения его эффективности. В первом случае (рисунок 4.16, а) ап-конверсионный слой размещен под солнечным элементом, не имеющим металлических контактов на тыльной стороне. Размещение над поверхностью солнечного элемента (рисунок 4.16, б) также предусматривает возможность синтеза пленочного покрытия непосредственно на поверхности фотопреобразователя без подложки-держателя, в таком случае целесообразно

использовать низкотемпературный синтез люминофоров, а также дисперсии порошков люминофора в пленкообразующих золях.



- а – размещение люминофора под солнечным элементом;
б – размещение люминофора над солнечным элементом

Рисунок 4.16. – Варианты конструкции солнечного элемента с дополнительным слоем люминофора, демонстрирующего ап-конверсию эрбия

Исследования по влиянию наличия слоев, содержащих редкоземельные элементы (эрбий, европий) на эффективность солнечных элементов показывает, что основной проблемой является поглощение и отражение части падающего света на прозрачных подложках-носителях, а также в материале люминофора при расположении ап-конверсионного слоя над солнечным элементом. Задачей дальнейших исследований является получение ультрапрозрачных покрытий на подложках кварцевых и других стекол, а также низкотемпературный синтез легированных лантаноидами прозрачных ап-конверсионных слоев непосредственно на фотопреобразователе.

Перспективным направлением исследований является получение слоев люминофоров на различных подложках из порошковых дисперсий в пленкообразующих золях [119, 180]. Такая методика позволяет сохранить люминесценцию легирующих ионов в покрытии, а также снижает температуру получения готовых пленок до температуры кристаллизации основного материала золя (например, для TiO_2 преобладание кристаллической фазы анатаза наблюдается после отжига при $450\text{ }^\circ\text{C}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алюмоиттриевые композиты, содержащие ионы лантаноидов, являются перспективными материалами для применения в различных отраслях: начиная от физического эксперимента, заканчивая солнечной энергетикой. Специфика и сфера применения материала во многом определяется выбором легирующего иона. Для эффективного встраивания легирующего иона лантаноида в структуру алюмоиттриевого граната и перовскита необходимо учитывать возможные искажения кристаллической решетки и изменения электронной структуры композита при замещении иттрия лантаноидом. Предварительный теоретический анализ, приведенный в монографии, показывает, что ионы лантаноидов даже при полном замещении не нарушают кристаллической структуры кубических гранатов (перовскитов) и сохраняют характер проводимости. При этом, в частности при увеличении процента замещения иттрия неодимом мы наблюдаем тенденцию к уменьшению ширины запрещенной зоны за счет спиновой поляризации.

Так легированные тербием алюмоиттриевые композиты, рассмотренные в монографии, перспективны для создания люминофоров зеленого цвета, возбуждение люминесценции в которых может осуществляться ультрафиолетовым, рентгеновским излучением и пучком электронов. Учитывая известную радиационную стойкость алюмоиттриевых гранатов, такой люминофор может найти применение в медицине (для повышения разрешения рентгеновских снимков и уменьшения дозы разовой нагрузки на пациента), системах радиационного контроля, включая мониторинг окружающей среды и сточных вод вблизи объектов атомной энергетики, а также люминесцентных меток для защиты и маркировки хозяйственных и промышленных объектов.

Полученные золь-гель методом порошки и пленки алюмоиттриевого композита, легированного тербием, позволяют изучать особенности возбуждения люминесценции в таких структурах. В частности, полученные на пористый анодный оксид алюминия композиты со структурой замещенного граната (перовскита), изучены с этой точки зрения впервые. Для ионов Tb^{3+} в структурах $YAlO_3$ / пористый анодный оксид алюминия характерно двухэкспоненциальное затухание фотолюминесценции с временами жизни 4,8 и 2,0 мс для двух центров люминесценции – ионов, включенных в алюмоиттриевый композит и в пористую оксидную подложку соответственно. Люминесценция тербия в структурах $YAlO_3$ / пористый анодный оксид алюминия с ростом концентрации тербия в диапазоне от 0,07 до 0,87 ат. % демонстрирует снижение интенсивности синей полосы

фотолюминесценции при одновременном увеличении интенсивности зеленой полосы фотолюминесценции, что характерно для кросс-релаксации трехвалентных ионов тербия. Тушение зеленой фотолюминесценции для длины волны возбуждения 485 нм, наблюдаемое для высоких концентраций тербия (2,11 ат. %), объясняется ап-конверсией, приводящей к росту люминесценции в области 380 нм и наблюдающейся при энергии возбуждающего излучения менее 1 мДж. Также в структурах легированный тербием алюмоиттриевый композит/ пористый анодный оксид алюминия происходит перераспределение интенсивности фотолюминесценции от матрицы анодного оксида (синий диапазон) к тербию в ксерогеле (зеленый диапазон) и обратно с изменением длины волны возбуждения от 340 до 260 нм. Максимальная интенсивность синей полосы фотолюминесценции наблюдается при длине волны возбуждения 340 нм, что подтверждает возбуждение люминесценции матрицы пористого анодного оксида алюминия. Такое перераспределение интенсивности люминесценции может найти практическое применение при разработке защитных изображений на алюминии с изменяющимся цветом люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения.

Преимущественный интерес к эрбию в области оптоэлектроники связан с тем, что линия основного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в спектре излучения иона Er^{3+} ($\lambda \sim 1,5$ мкм) попадает в полосу максимальной прозрачности кварцевых оптоволоконных линий связи. С точки зрения твердотельной электроники для солнечных элементов интерес представляет ап-конверсия эрбия, использование которой позволит расширить область поглощения кремниевых солнечных элементов и повысить фототок солнечного элемента в инфракрасном диапазоне. Эффективность ап-конверсии связана с уменьшением расстояния между ионами Er^{3+} по сравнению с исходным стеклом, и, соответственно с увеличением ион-ионного взаимодействия, и изменением локального окружения ионов Er^{3+} , что стимулирует интерес к формированию композитов с высокой концентрацией эрбия, а также разработке синтеза с использованием только эрбий-содержащих прекурсоров.

Порошки алюмоиттриевого граната, полученные из золя алюмоиттриевого граната, легированного эрбием и солегированного эрбием и иттербием, демонстрируют люминесценцию эрбия в инфракрасном диапазоне и ап-конверсионную люминесценцию эрбия с преобладающим свечением в красной области спектра. Пленки и порошки алюмоиттриевых гранатов, легированные эрбием в различной концентрации, а также солегированные иттербием, демонстрируют как люминесценцию эрбия с максимумом в области 1,54 мкм при возбуждении видимым светом, так и ап-конверсию

излучения с длинами волн 1,53 мкм (пленки на структуре ПАОА/Si) и 979 нм (порошки граната, легированные эрбием, эрбием и иттербием). В случае возбуждения в ИК области реализуются механизмы двух- и трехфотонного поглощения с переизлучением в видимую область и преобладанием красной люминесценции. Такие характеристики пленок и порошков алюмоиттриевых гранатов, легированных эрбием и солегированных иттербием, делают их перспективными для применения в солнечных элементах и устройствах фотовольтаики с целью повышения эффективности солнечных элементов и конверсии ИК излучения в видимый диапазон.

Создание микротекстурированных пленок ПАОА и алюминиевой фольги с применением золь-гель синтеза, фотолитографии и химического травления позволяет получать подложки с заданной конфигурацией поверхности, синтез люминесцентных покрытий на которых может адаптировать такие структуры под конкретную прикладную задачу оптоэлектроники, такую как создание волноводных структур и оптических резонаторов микронного масштаба. Порошки люминофоров, содержащие ионы лантаноидов, могут использоваться как люминесцентная добавка в ксерогелях низкотемпературного формирования для получения люминесцентных изображений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hench, L. The sol-gel process / L. Hench, J. K. West // *Chemical Reviews*. – 1990. – V.90. – P. 33–72.
2. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium / G.E. Thompson [et al.] // *Nature*. – 1978. – Vol. 272. – P. 433–435.
3. Gaponenko, N. V. Luminescence of lanthanides from xerogels embedded in mesoporous matrices / N. V. Gaponenko // *Acta Physica Polonica*. – 2007. – Vol. 112. – P. 737 – 749.
4. Gaponenko, N. V. Synthesis and optical properties of sol-gel films in mesoporous matrices / N. V. Gaponenko // *J. Appl. Spectroscopy*. – 2002. – Vol. 69. – N.1. – P.5–21.
5. Anisotropic light scattering in nanoporous materials: a photon density of states effect / A. A. Lutich [et al.] // *Nano Lett.* – 2004 – Vol. 4, N 9. – p. 1755–1758.
6. Jacques Joseph Ebelmen, (1814-1852), biography and overview [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.annales.org/archives/x/ebelmen.html>. – Date of access: 04.08.2017.
7. Procedures for amending the reflexions vermogens optical glaeser : German Patent 736411 / W. Geffcken, E. Berger. – Publ. date 19.06.1943.
8. Process of converting metalorganic compounds and high purity products obtained therefrom : U.S. patent 3640093 / L. Levene, I. Thomas. – Publ. date 8.02.1972.
9. Phillip, G. New materials for contact lenses prepared from Si- and Ti-alkoxides by the sol-gel process / G. Philipp, H. Schmidt // *J Non-Cryst Solids*. – 1984. – Vol. 63. – P. 283–292 .
10. Wilkes, G. L. Ceramers: Hybrid materials incorporating polymeric / oligomeric species with inorganic glasses by a sol-gel process / G. L. Wilkes, B. Orler, H. Huang // *Polymer Bulletin*. – 1985. – Vol. 26, Iss. 6. – P. 557–564
11. Brinker, C. J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – New York: Academic Press, 1990. – 908 p.
12. Dimitriev, Y. History of sol-gel science and technology (review) / Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2008. – V. 43, № 2. – P. 181–192.
13. Sanchez, C. Chemical modification of alkoxide precursors / C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. – Vol. 100, N 1-3. – P. 65–76.
14. Yoldas, B. E. Alumina Sol Preparation from Alkoxides / B. E. Yoldas // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1975. – V. 54, № 3. – P. 289–290.
15. Handbook of Sol-Gel Science and Technology : Sol-gel Processing / ed. by H. Kozuka. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – 680 p.

16. Гапоненко, Н. В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах / Н. В. Гапоненко – Минск: Беларуская навука. - 2003 –136 стр.
17. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / А. И. Максимов [и др.] // СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. – 255 с.
18. Dislich, H. D. Glassy and crystalline systems from gels: chemical basis and technical application / H. D. Dislich // *J Non-cryst. Sol.* – 1983. – Vol. 57. – P. 371–388.
19. Schmidt, H. Organically modified silicates and ceramics as two-phasic systems: Synthesis and processing / H. Schmidt // *J.Sol-Gel Sci. Tech.* – 1997. – Vol. 8. – P. 557–565.
20. Haas, K.-H. Hybrid inorganic/organic polymers with nanoscale building blocks: precursors, processing, properties and application / H.-K. Haas, K. Rose // *Reviews on Advanced Materials Science.* – 2003. – Vol. 5. – P. 47–52.
21. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor : U.S. patent / M.P. Pechini. – Publ. date 11.07.1967.
22. *The Chemistry of Metal Alkoxides* / Ed. by N. Y. Turova [et al.] // – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. –568 p.
23. Niederberger, M. Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry / M. Niederberger, N. Pinna // Springer-Verlag London, 2009. – P. 7–18.
24. Yamaguchi, O. Formation of alkoxy-derived $Y_3Al_5O_{12}$ / O. Yamaguchi, K. Takeoka, A. Hayashida // *Journal of Materials Science Letters.* – 1990. – Vol. 10. – P. 101-103.
25. Formation of alkoxy-derived yttrium aluminium oxides / O. Yamaguchi [et al.] // *Journal of Materials Science.* – 1992. – Vol. 27, N 5. – P. 1261-1264.
26. Sol-gel elaboration and characterization of YAG:Tb³⁺ powdered phosphors / A. Potdevin [et al.] // *Journal of Materials Science.* – 2006. – Vol. 41. – P. 2201–2209.
27. Influence of a chelating agent on optical and morphological properties of YAG: Tb³⁺ phosphors prepared by the sol-gel process / A. Potdevin [et al.] // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* – 2006. – Vol. 39. – P. 275–284.
28. Li, Y. Preparation and optical properties of sol-gel derived thick YAG:Ce³⁺ phosphor film / Y. Li, R. M. Almeida // *Optical Materials.* – 2012. – Vol. 34. – P. 1148–1154.
29. Sim, S.-M. Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods / S.-M. Sim, K.-A. Keller, T.-I. Mah // *J. Mat. Sci.* – 2000. – Vol. 35. – P. 713–717

30. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods / M. Veith [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – Vol. 9. – P.3069–3079.
31. Structural and optical properties of highly Nd-doped yttrium aluminum garnet ceramics from alkoxide and glycolate precursors / S. Mathur [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 89, N 6. – P. 2027–2033.
32. Sol-gel processing of functional and structural ceramic oxide fibers / W. Glaubitt [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1997. – Vol. 8. – P. 29–33.
33. Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol-gel processes / Y.-C. Wu [et al.] // Optical Materials. – 2005. – Vol. 27. – P. 1471–1479.
34. Suarez, M. Production of dispersed nanometer sized YAG powders from alkoxide, nitrate and chloride precursors and spark plasma sintering to transparency / M. Suárez [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 493. – P. 391–395.
35. Синтез нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом / Д. В. Мамонова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, N 7-8. – С. 118–121.
36. Михайлов, М. Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы: учебное пособие / М. Д. Михайлов. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 208 с.
37. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics / R. Fedyk [et al.] // Optical Materials. – 2007. – Vol. 29. – P. 1252–1257.
38. The concentration dependence of luminescence of Nd:Y₃Al₅O₁₂ nanoceramics / D. Hreniak [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 451. – P. 549–552.
39. Preparation of neodymium-doped yttrium aluminum garnet powders and fibers / R. López [et al.] // Journal of rare earths. – 2008. – Vol. 26, № 5. – P. 670–673.
40. Стабилизация наночастиц алюмоиттриевого граната в коллоидных растворах [Электронный ресурс] / А.В. Горелова [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/pdf/2013/3/188.pdf>. Дата доступа: 09.12.2015.
41. Zarzecka-Napierala, M. Synthesis and characterization of yttrium aluminium garnet (YAG) powders / M. Zarzecka-Napierala, K. Haberkó // Processing and Application of Ceramics. – 2007. – Vol. 1, № 1–2. – P. 69–74.
42. Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis / Y. H. Zhou [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2003. – Vol. 38. – P. 1289-1299.

43. Thermal behavior of the YAG precursor prepared by sol–gel combustion process / F. Qiu [et al.] // *Ceramics International*. – 2005. – Vol. 31. – P. 663–665.
44. Crystallization kinetics and densification of YAG nanoparticles from various chelating agents / J. G. Hou [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 44. – P. 1786–1791.
45. Synthesis of Nd-YAG material by citrate-nitrate sol-gel combustion route / A.L. Costa [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 9, № 4. – P. 307–312.
46. Chinie, A. M. Synthesis by a citrate sol-gel method and characterization of Eu^{3+} -doped yttrium aluminum garnet nanocrystals / A.M. Chinie, A. Stefan, S. Georgescu // *Romanian Reports in Physics*. – 2005. – Vol. 57, N 3. – P. 412–417.
47. Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. – М. : Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006. – 400 с.
48. Цитраты алюминия (III) / В. В. Чевела [и др.] // *Ученые записки казанского университета: Естественные науки*. – 2011 – Т.153, N 3 – С.61–69.
49. Crystal structure and luminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG:Nd synthesized by sol–gel method / Ya. Zhydachevskii [et al.] // *Optical Materials*. – 2012. – Vol. 34. – P. 1984–1989.
50. DTA/TG, XRD and ^{27}Al MAS NMR of yttrium aluminium garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel synthesis / R. S. Azis [et al.] // *Journal of The Australian Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 49, № 2. – P. 74–80.
51. Morphology investigation of yttrium aluminum garnet nano-powders prepared by a sol–gel combustion method / K. Guo [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 500. – P. 34–38.
52. Zhang, H. Effect of heat treatment on crystallization of Nd:YAG Ceramics / H. Zhang, H. Hui, C. Su, H. Zhang // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2007. – Vol. 22, № 2. – P. 333–336.
53. Influence of combustion reagent and microwave drying method on the characteristics of nanosized Nd^{3+} :YAG powders synthesized by the gel combustion method / X.-X. Ge [et al.] // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 52. – P. 179–187.
54. Transparent polycrystalline neodymium doped YAG: synthesis parameters, laser efficiency / Y. Rabinovitch [et al.] // *Optical Materials*. – 2003. – Vol. 24. – P. 345–351.
55. Баранова, Г. В. Золь-гель процесс получения тонкодисперсной шихты иттрий-алюминиевого граната с использованием модифицированной алкоксидной технологии / Г. В. Баранова, Е. Е. Гринберг, Е. В. Жариков // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2008. – Т. XXII, № 10(90). – С. 22–26

56. Арсеньев, П. А. Соединения редкоземельных элементов: системы с оксидами элементов I–III групп / П. А. Арсеньев, Л. М. Ковба, Х. С. Багдасаров. – М. : Наука, 1983. – 280 с.
57. Keiht, M. L. Structural relations among double oxides of trivalent elements / M. L. Keiht, R. Roy // *Amer. Mineralogist*. – 1954. – Vol. 39, № 1–2. – P. 1–23.
58. Warshaw, I. Stable and metastable equilibria in the systems $Y_2O_3-Al_2O_3$, and $Gd_2O_3-Fe_2O_3$ / I. Warshaw, R. Roy // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1959. – Vol. 42, № 9. – P. 434–438.
59. Фазовые равновесия в системе окись иттрия-глинозем / Н. А. Торопов [и др.] // *Известия АН СССР: Серия химическая*. – 1964. – № 7. – С. 1158–1162.
60. Gilleo, M. A. Magnetic and crystal graphic properties of substituted yttrium-iron garnet $3Y_2O_3-xM_2O_3-(5-x)Fe_2O_3$ / M. A. Gilleo, S. Geller // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol. 110, № 1. – P. 73–78.
61. Взаимодействие оксидов иттрия и алюминия // В. Б. Глушкова [и др.] // *Известия АН СССР: Неорганические материалы*. – 1983. – Т. 19, № 1. – С. 95–99.
62. Условия и макро механизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия / А. Я. Нейман [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 1980. – Т. 25, № 9. – С. 2340–2345.
63. Hay, R. S. Phase transformations and microstructure evolution in sol-gel derived yttrium-aluminum garnet films / R. S. Hay // *J. Mater. Res.* – 1993. – Vol. 8, № 3. – P. 578–604.
64. Колмогоров, А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А. Н. Колмогоров. – *Изв. АН СССР. Сер. матем.* – 1937. – Т. 1, вып. 3. – С. 355–359.
65. Synthesis and crystallization of yttrium-aluminium garnet and related compounds / N. J. Hess [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 1994. – Vol. 29, Iss. 7. – P. 1873–1878.
66. Phase development and luminescence in chromium-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Cr) phosphors / K.M. Kinsman [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – Vol. 77. – P. 2866–2872.
67. Sim, S. M. Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods / S. M. Sim, K. A. Keller, T.-I. Mah // *J. Mater. Sci.* – 2000. – Vol. 35. – P. 713–717.
68. Tanner, P.A. Preformed sol-gel synthesis and characterization of $YAlO_3$ / P.A. Tanner // *J. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 38. – P. 4857–4861.

69. Han, K. R. A simple way to synthesize yttrium aluminum garnet by dissolving yttria powder in alumina sol / K. R. Han, H. J. Koo, C. S. Lim // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – Vol. 82. – P. 1598–1600.
70. Yttrium-doped alumoxanes: a chimie douce route to $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and $Y_4Al_2O_9$ (YAM) / C. J. Harlan [et al.] // *Adv.Mater.* – 1997. – Vol. 9. – P. 68–71
71. Optical spectra of $Y_3Al_5O_{12}$ and $YAlO_3$ in VUV / T. Tomiki [et al.] // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1986. – Vol. 55. – P. 2090–2091.
72. Optical absorption of $Y_3Al_5O_{12}$ from 10- to 55 000- cm^{-1} wave numbers / G. A. Slack [et al.] // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 177. – P. 1308–1314.
73. Weber, M. J. Optical intensities of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate / M.J. Weber, T. E. Varitimos, B. H. Matsinger // *Phys. Rev. B.* – 1973. – Vol. 8. – P. 47–53.
74. Guo, X. Formation of yttrium aluminum perovskite and yttrium aluminum garnet by mechanical solid-state reaction / X. Guo, K. Sakurai // *Japan. J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 39. – P. 1230–1234.
75. Formation of $YAlO_3$ with garnet structure / O. Yamaguchi [et al.] // *Ceramics International.* – 1985. – Vol. 11. – P. 107–108.
76. Ермаков, А. И. Квантовая механика и квантовая химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. И. Ермаков. – М. : Издательство Юрайт, 2016. – 555 с.
77. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters / J. J. P. Stewart // *J. Mol. Model.* – 2013. – Vol. 19. – P. 1–32.
78. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods / D. R. Hartree // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* – 1928. – Vol. 24, Iss. 1. – P. 89–110.
79. Slater, J. C. Note on Hartree's Method / J. C. Slater // *Phys. Rev.* – 1930. – Vol. 35 (2). – P. 210–211.
80. Fock, V. A. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems / V. A. Fock // *Z. Physics (in German).* – 1930. – Vol. 61 (1). – P. 126–148.
81. Fock, V. A. «Selfconsistent field» mit Austausch für Natrium / V. A. Fock // *Z. Phys. (in German).* – 1930. – Vol. 62 (11). – P. 795–805.
82. Hohenberg, H. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136. – P. B864–B871.
83. Ceperley, D. M. , Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – Vol. 45. – P. 566–569.

84. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.

85. Матулис, В. Э. Прикладная квантовая химия : учебное пособие для химич. и физич. спец. вузов / Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис, О.А. Ивашкевич // Мн. : БГУ, 2007. – 143 с.

86. Ion–ion interaction in two-dimensional nanoporous alumina filled with cubic $\text{YAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ matrix / A. Podhorodecki [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2013. – Vol. 46. – P. 355302-1– 355302-12.

87. Хорошко, Л. С. Синтез и люминесцентные свойства наноструктурированных алюмоиттриевых композитов, легированных тербием: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.16.08 / Л. С. Хорошко. – Мн., 2018. – 132 с., [4] л. : ил.

88. Ozaki, T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures / T. Ozaki // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – P. 155108-1– 115108-5.

89. Ozaki, T. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr / T. Ozaki // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 195113-1–195113-19.

90. Ozaki, T. Efficient projector expansion for the ab initio LCAO method / T. Ozaki, H. Kino // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72. – P. 045121-1–045121-8.

91. Reproducibility in density functional theory calculations of solids / K. Lejaeghere [et al.] // *Science.* – 2016. – Vol. 351 (6280). – P. aad3000(1–29).

92. Ельяшевич, М. А. Спектры редких земель / М. А. Ельяшевич. – М.: Гос. издат. технико-теор. лит., 1953. – 456 с.

93. Марфунин, А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин. – М. : Недра, 1975. – 327 с.

94. Пустоваров, В. А. Спектроскопия редкоземельных ионов : учебн. пос. / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург : УрФУ, 2016 – 70 стр.

95. Пустоваров, В. А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках : учебн. пос. / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2015. – 115 с.

96. Шпольский, Э. З. Атомная физика. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома / Э. З. Шпольский. – М. : Наука, 1974. – 447 с.

97. Photoreflectance investigations of quantum well intermixing processes in compressively strained InGaAsP/InGaAsP QW laser structures emitting at 1.55 μm / A. Podhorodecki [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P. 013111-1–03111-12.

98. Bimberg, D. Quantum dots: promises and accomplishments / D. Bimberg, U. Pohl // *Mater. Today.* – 2011. – Vol. 14. – P. 388–397.

99. Wang, F. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals / F. Wang, X. Liu // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38. – P. 976–89.
100. Podhorodecki, A. Designing, synthesis and optical properties of ultrasmall b-NaYF₄ nanocrystals doped by lanthanides ions for bio-medical applications / A. Podhorodecki // *ECS Trans.* – 2012. – Vol. 45. – P. 191–198.
101. Nanowire electronic and optoelectronic devices / Y. Li [et al.] // *Mater. Today.* – 2006. – Vol. 9. – P. 18–27.
102. Green light emission from terbium doped silicon rich silicon oxide films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition / A. Podhorodecki [et al.] // *Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 23. – P. 475707-1–45707-8.
103. Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid phosphors / L. D. Carlos [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40. – P. 536–549.
104. Laser action from terbium trifluoroacetylacetonate in *p*-dioxane and acetonitrile at room temperature / S. Bjorclund [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1967. – Vol. 10. – P. 160–162.
105. Welker, T. Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes / T. Welker // *J. Lumin.* – 1991. – Vol. 48. – P. 49–56.
106. Lecoq, P. Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering (second edition) / P. Lecoq, A. Gektin, M. Korzhik // Switzerland : Springer International Publishing, 2017. – 408 p.
107. Optical absorption and thermoluminescence of Tb³⁺-doped phosphate scintillating glasses / A. Vedda [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – Vol. 14. – P. 7417–7426
108. Martin, T. Recent developments in X-ray imaging with micrometer spatial resolution / T. Martin. A. Koch // *J. Synchrotron Radiat.* – 2006. – Vol. 13. – P. 180–194.
109. Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 127. – P. 750–761.
110. Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. S. Ofelt // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Vol. 37. – P. 511–520
111. Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths: Vol. 25 / ed.: K. A. Gschneidner, L. Eyring. – Amsterdam : Elsevier, 1998. – 492 p.
112. Walsh, B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices / B. M. Walsh // *in Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing* / ed.: B. Di Bartolo, O. Forte. – Amsterdam : Springer, 2006. – P. 403–433.
113. X-Ray-, Cathodo-, and photoluminescence of yttrium–aluminum composites on porous anodic alumina films / L. S. Khoroshko [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2016. – Vol. 83, Iss. 3. – P. 358–361.

114. Inhomogeneous nanostructured honeycomb optical media for enhanced cathodo- and under x-ray luminescence / N. V. Gaponenko [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – № 111. – P. 103101-1–10101-6.

115. Erbium luminescence in (Y, Er, Yb)₃Al₅O₁₂ powders / L. S. Khoroshko [et al.] // Journal of Optical Technology. – 2019. – Vol. 86, Iss. 2. – P. 124–128.

116. Influence of the annealing temperature on excitation of terbium luminescence in yttrium-aluminum oxide films deposited onto porous anodic alumina / A. Podhorodecki [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2010. – Vol. 157. – P. H628–H632.

117. Баранова Г.В. Гибридный алкоксо-солевой золь-гель метод получения ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната: автореферат дис. ... канд. хим. наук : 05.17.01 / Г.В. Баранова : ФГУП «ИРЕА». – М., 2012. – 21 с.

118. Поклонский, Н. А. Точечные группы симметрии: учебн. пособие / Н. А. Поклонский. – Мн. : БГУ, 2003. – 222 с.

119. Золь-гель синтез и люминесценция пленочных структур, содержащих иттрий-алюминиевый гранат, легированный тербием / Л. С. Хорошко [и др.] // Доклады БГУИР. – 2017. – № 104 (2). – С. 58–62.

120. Специальные методы рентгенографии и электронно-микроскопического исследования материалов / В. Д. Андреева [и др.]. – СПб.: Изд-во политехнического ун-та, 2008. – 98 с

121. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев // М.: Физматлит, 2007. – 410 с.

122. Preparation of Y₃Al₅O₁₂:Eu phosphors by citric-gel method and their luminescent properties / Y. H. Zhou [et al.] // Optical Materials. – 2002. Vol. 20. – P. 13–20.

123. Люминесценция и спектроскопия возбуждения в структурах, сформированных на основе пористого анодного оксида алюминия / И. А. Николаенко [и др.] // Доклады БГУИР. – 2011. – № 3 (57). – С. 92–97.

124. Enhanced photo- and under X-ray luminescence from xerogels embedded in mesoporous anodic alumina / N. Gaponenko [et al.] // The 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition : proceedings of the PPM'2013, Çeşme, Izmir, Turkey, September 3–6, 2013 / Üç Adım Printing House : ed. by S. Kilik Ozdemir [et al.]. – Izmir, 2013. – P. 656–658.

125. Степанова, Л. С. Фотолюминесценция лантанидов в ксерогелях, сформированных в пористом анодном оксиде алюминия / Л. С. Степанова, Н. В. Гапоненко, А. А. Позняк // НИРС-2011: тез. докл. Респ. науч. конф. студентов и аспирантов Республики Беларусь, Минск, 18 октября 2011. – Минск, 2011 – с. 17.

126. Хорошко, Л. С. Люминесцентные пленочные структуры на основе пористого анодного оксида алюминия / Л. С. Хорошко // Лашкаревские чтения – 2013 : конф. молодых ученых с междунар. участием, Киев, 2–4 мая 2013 г. : тез. докл. / Едельвейс, 2013 – С. 78–80.
127. Caird, J.A., The terbium chloride–aluminum chloride vapor system: III. Spectral intensity analysis / J.A. Carid, W.T. Carnall, J.P. Hessler / J. Chem. Phys. – 1981. – Vol. 74. – P. 3225–3233.
128. Dorenbos, P. 2000 The $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides / P. Dorenbos // J. Lumin. – 2000. – Vol. 91. – P. 155–76
129. Thermal Tb emission quenching in $YAlO_3$ matrix embedded in porous anodic alumina / L.W. Golacki, N. V. Gaponenko, L. S. Khoroshko, A. M. Asharif, J. Misiewicz, A. Podhorodecki // Optical Materials. – 2014. – Vol. 37. – P. 200–203.
130. van der Weg, W. F. Concentration dependence of UV and electronexcited Tb^{3+} luminescence in $Y_3Al_5O_{12}$ / W. F. van der Weg, Th. J. A. Popma, A. T. Vink // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 57. – P. 5450–5456.
131. Sol–gel derived structures for optical design and photocatalytic application / N. V. Gaponenko [et al.] // Microelectron. Eng. – 2012. – Vol. 9. – P. 131–137.
132. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array / G. S. Huang [et al.] // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 582–585.
133. Ultrafast excited state deactivation of doped porous anodic alumina membranes / A. Makhil [et al.] // Nanotechnology. – 2012. – Vol. 23. – P. 305705-1–305705-8.
134. Luminescence properties of $Tb^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ nanocrystallites prepared by the sol–gel method / D. Hreniak [et al.] // Opt. Mater. – 2004. – Vol. 26. – P. 117–121.
135. Solvothermal synthesis and luminescence properties of Tb^{3+} -doped gadolinium aluminumgarnet / J.Y. Park [et al.] // J.Lumin. – 2010. – Vol. 130. – P. 478–482
136. Temperature and concentration quenching of Tb^{3+} emissions in $Y_4Al_2O_9$ crystals / Z. Boruc [et al.] // J. Alloys Compounds. – 2012. – Vol. 532. – P. 92–97.
137. Luminescent properties of $Al_2O_3:Tb$ thin films deposited by spray pyrolysis / A. E. Esparza-Garcia [et al.] // J. Superficies Vacio. – 2000. – Vol. 11. – P. 80–83.
138. Solution combustion synthesis, structure and luminescence of $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ phosphors / G. Xia [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 421. – P. 294–297.
139. Mahato, K. Laser spectroscopic studies of Tb^{3+} -doped oxyfluoroborate glass / K. Makato, S. Rai // Spectrochim. Acta A. – 2000. – Vol. 56. – P. 2333–2340.
140. Livesey, A. K. Analyzing the distribution of decay constants in pulse-fluorimetry using the maximum entropy method / A. K. Livesey, J. C. Brochon / Biophys J. – 1987. – Vol. 52. – P. 693–706.

141. Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy (*third edition*) / J. R. Lakowicz. – Singapore.: Springer Science+Business Media, LLC, 2006. – 954 p.
142. Fabrication and optical properties of transparent Nd³⁺:YAG nanoceramics / W. Streck [et al.] // J. Lumin. – 2007. – Vol. 122. – P. 70–73.
143. Green emission from barium-strontium titanate matrix introduced into nano-porous anodic alumina / A. Podhorodecki [et al.] // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34. – P. 1570–1574.
144. Optical properties of Tb and Eu-doped cubic YAlO₃ phosphors synthesized by sol-gel method / G. Zatoryb [et al.] // Opt. Mater. – 2013. – Vol. 35. – P. 2090–2094.
145. The galvanoluminescence spectra of porous oxide layers formed by aluminum anodization in oxalic acid / I. Belca [et al.] // Electrochim. Acta. – 1999. – Vol. 45. – P. 993–996.
146. Strong ultraviolet and violet photoluminescence from Si-based anodic porous alumina films / J. H. Wu [et al.] // Appl. Phys. A. – 2001. – Vol. 72. – P. 735–737.
147. Photoluminescence properties of heat-treated porous alumina films formed in oxalic acid / I. Vrublevsky [et al.] // J. Lumin. – Vol. 131. – P. 938–942.
148. Фототрансферная термолюминесценция в анион-дефектных кристаллах α-Al₂O₃ / В. С. Кортков [и др.] // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 12. – С. 2143–2147
149. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays / Y. Du [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 74, № 20. – P. 2951–2953.
150. Фотолюминесценция алюмоиттриевых композитов, легированных тербием с различной концентрацией / А. Подгородецки [и др.] // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (CriMiCo-2014): материалы 24-й Междунар. Крымской конф., Севастополь, 7–13 сентября 2014 г. : в 2 т. / Севастополь, 2014. – Т. 2. – С. 783–784.
151. Recent progress in developing new rare earth materials for hole burning and coherent transient applications / Y. Sun [et al.] // J. Lumin. – 2002. – Vol. 98. – P. 281–287.
152. Рентгенолюминесценция тербия в композите YAlO₃, осажденном в пористый анодный оксид алюминия / Н. В. Гапоненко [и др.] // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (CriMiCo-2013): материалы 23-й Междунар. Крымской конф., Севастополь, 8–13 сентября 2013 г. : в 2 т. / Севастополь, 2013. – Т. 2. – С. 857–858.
153. Рентгено- и катодолюминесценция алюмоиттриевых композитов, легированных тербием, в пористом анодном оксиде алюминия / Л. С. Хорошко [и др.] // Аморфные и микрокристаллические

полупроводники : сб. тр. IX Междунар. конф., Санкт-Петербург, 7–10 июля 2014 г. / СПб. : Изд-во Политехнического университета, 2014. – С. 280-281.

154. Формирование и люминесценция алюмоиттриевых композитов, легированных тербием, в пористом анодном оксиде алюминия // Л.С. Хорошко [и др.] // Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии (ИСМАРТ–2014) : тез. докл. Четвертой Междунар. конф., 12–16 октября 2014 г., Минск. – Минск : Изд. центр БГУ, 2014. – С. 136–137.

155. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes / F. Auzel // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104, N 1. – P. 139-173.

156. 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.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 1707–1715.

157. Terbium photoluminescence in yttrium aluminum garnet xerogels / G. K. Maliarevich [et al.] // Semiconductors. – 2009. – Vol. 43, No 2. – P. 158–161.

158. Infrared and visible photoluminescence from Er-doped sol-gel derived films / L. Khoroshko [et al.] // Proceedings of 17th International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology Computer Simulations (NDTCS-17). – October 26-27, 2017, Minsk (Belarus). – Preprints ed. by V. Stempitsky. – Scientific Publishing, Minsk. – 2017. – P. 42-44.

159. Khoroshko, L. S. Sol-gel coatings with the high erbium concentration for optoelectronics and photovoltaics / L.S. Khoroshko, Y.D. Kornilova, N.V. Gaponenko // Proceedings of the XIII international conference «Electronics and applied physics» (APHYS-2017). – October 24-27, 2017, Kyiv (Ukraine). – Printed in Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv. – P. 20–21.

160. Electrochemical Er doping of porous silicon and its room-temperature luminescence at $\sim 1.54 \mu\text{m}$ / T. Kimura [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65. – P. 983–985.

161. Люминесценция тербия, осажденного в пленки пористого анодного оксида алюминия / Л. С. Степанова [и др.] // Доклады БГУИР. – 2010. – № 6 (52). – С. 85–89.

162. Porous Silicon Avalanche LEDs and their Applications in Optoelectronics and Information Displays / P. Jaguero [et al.] // Acta Physica Polonica. – 2007. – Vol. 112. – P.1037–1042.

163. Люминесценция ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в структуре микропористый ксерогель/мезопористый анодный оксид алюминия / Н. В. Гапоненко [и др.] // ЖПС. – 2003. – Т 70, № 1. – С. 57–61.

164. Люминесцентные структуры на основе пористого анодного оксида алюминия / Л.С. Степанова [и др.] // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (CriMiCo-2011): материалы 21-й Междунар. Крымской конф., Севастополь, 12–16 сентября 2011 г. : в 2 т. / Севастополь, 2011 – Т.2. – С. 759-760.

165. Формирование легированных лантаноидами иттрий-алюминиевых композитов на различных подложках / Л. С. Хорошко [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр.: в 3 кн. / редкол.: С.А. Астапчик (гл.ред.) [и др.]. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2016. – Кн.1 : Материаловедение. – С. 233–238.

166. Фотолюминесценция структур с ксерогелем алюмоиттриевого граната, легированного европием / М. В. Руденко [и др.] // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : сб. тр. X Междунар. конф., Санкт-Петербург, 4–7 июля 2016 г. / СПб. : Изд-во Политехнического университета, 2016. – С. 242–243.

167. Мухуров Н. И. / Алюмооксидные микро-наноструктуры для микроэлектромеханических систем // Н. И. Мухуров. – Минск: Бестпринт, 2004. – 165 с.

168. Лыньков, Л. М. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии / Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров // Минск : Бестпринт, 2002. – 216 с.

169. Преобразователь ионизирующего излучения: пат. 149869 РФ на полезную модель / В.С. Кортов, Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заявка № 2014135433/28 ; заявл. 29.08.14 ;опубл. 20.01.2015 // Офиц. бюлл.Федеральной службы по интеллектуальной собственности (РОСПАТЕНТ) / ФИПС, Москва. – 2015. – №2. – С.149869.

170. Способ формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой поверхности: патент РБ № 15052 / Н. В. Гапоненко [и др.]. – опубл.: 13.07.2011.

171. Сокол, В. А. Анодные оксиды алюминия / В. А. Сокол. – Минск : Бестпринт, 2011. – 430 с.

172. Маскирующие золь-гель покрытия для фотолитографии микронного разрешения / Л.С. Хорошко [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр.: в 3 кн. / редкол.: С.А. Астапчик (гл.ред.) [и др.]. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2015. – Кн.1 : Материаловедение. – С. 208-212.

173. Лыньков, Л. М. Субмикронная литография / Л. М. Лыньков, С. Л. Прищепа // Минск : БГУИР, 1999. –210 с.

174. Khoroshko, L. S. Two-dimensional porous anodic alumina for optoelectronics and photocatalytic application / L. S. Khoroshko // J. Phys.: Conf. Series. – 2015. – Vol. 643. – P. 012110-1–012110-5.

175. Хорошко, Л. С. Пленочные структуры, сформированные с использованием анодирования, золь-гель синтеза и фотолитографии, для применения в оптоэлектронике / Л. С. Хорошко // Лашкаревские чтения – 2014 : конф. молодых ученых с междунар. участием, Киев, 2–4 апреля 2014 г. : тез. докл. / Едельвейс, 2014 – С. 246–247.

176. Формирование двумерных структур на пористом анодном оксиде алюминия для применения в оптоэлектронике и фотокаталитической очистке воды / Л. С. Хорошко [и др.] // Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014) : тез. докл. IV Междунар. науч. конф, Минск, 7–10 октября 2014 г. / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2014. – С. 368.

177. Хорошко, Л. С. Микроструктурированные пленки пористого анодного оксида алюминия для оптоэлектроники и фотокатализа / Л. С. Хорошко // 22-я Всерос. межвуз. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2015» : тез. докл. в авторской редакции, 22–24 апреля 2015 г., Москва, Зеленоград. – М. : МИЭТ, 2015. – С. 25.

178. Фотолюминесценция ионов Tb^{3+} в ксерогелях алюмоиттриевых гранатов / Г. К. Маляревич [и др.]. // ФТП. – 2009. – Т. 43. – С. 170-172.

179. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ / П. П. Федоров [и др.] // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. «Приборостроение». – 2012. – С. 28–44.

180. Хорошко, Л. С. Комбинированные люминесцентные золь-гель-покрытия, содержащие эрбий / Л. С. Хорошко // Приборостроение-2019: Материалы 12-й Международной научно-технической конференции, 13–15 ноября 2018 г., г. Минск // Мн. : БНТУ. – 2019. – С. 343–344.

Научное издание

ХОРОШКО Людмила Сергеевна

**СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ
АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ
МЕТОДОМ**

Монография

Ответственный за выпуск *С. Л. Бочкарева*

Подписано в печать 14.10.2020. Формат 60*84 1/16.
Гарнитура «Times». Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 7,38. Уч.-изд. л. 8,2.
Тираж 100 экз. Заказ 251.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УП «Бестпринт». Свидетельство о государственной регистрации
издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/160 от 27.01.2014.
Ул. Филатова, 9, 220026, г. Минск.