

синтезированные в форме нанокристаллов, представляют интерес как красные люминофоры [4].

1. P.A. Loiko, et al. Spectroscopic characterization and pulsed laser operation of Eu^{3+} : $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ crystal // *Laser Phys.* – 2013. – Vol. 23. No. 10. – P. 105811.
2. V.I. Dashkevich, et al. Red $\text{Eu}, \text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ laser at ~ 702 nm // *Laser Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 12. No. 8. – P. 085001.
3. V.A. Trifonov, et al. Growth and spectroscopic characteristics of $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$ crystals // *Inorg. Mater.* – 2013. – Vol. 49. No. 5. – P. 517–519.
4. Z. Mu, et al. Red phosphor $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ with lyonsite structure for near ultraviolet light-emitting diodes // *Displays.* – 2016. – Vol. 43. – P. 18–22.

УДК 535.34, 535.37

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $\text{Eu}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ДЛЯ КРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Вилейшикова Е.В.¹, Хорт А.А.², Подболотов К.Б.², Лойко П.А.⁴, Шиманский В.И.³, Юмашев К.В.¹

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный технологический университет

³Белорусский государственный университет

Минск, Республика Беларусь

⁴KTH – Royal Institute of Technology

Stockholm, Sweden

Кристаллы гранатов $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, где RE = Y, Gd или Lu, широко используются в качестве лазерных кристаллических материалов, а также как основа для порошковых и керамических люминофоров. Они обладают высокой механической и радиационной устойчивостью и привлекательными люминесцентными свойствами различных ионов-активаторов, например, Eu^{3+} , для применения в красных люминофорах [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств и структуры керамических люминофоров на основе нанопорошков $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированных ионами Eu^{3+} .

Образцы $\text{Eu}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ были синтезированы методом экзотермического горения в растворах (SCS) стехиометрических смесей нитратов соответствующих металлов и восстановителей. В качестве восстановителей использовалась смесь карбамида (U) и глицина (G) в мольном отношении U:G = 2.778:1. Стехиометрические количества нитратов лутеция, алюминия, европия и восстановители в количествах, необходимых для соблюдения соотношения восстановитель / окислитель $\phi = 1.25$ были растворены в малом количестве горячей бидистиллированной воды. В полученный раствор при постоянном перемешивании медленно приливался раствор аммиака до получения значения pH = 6.5–7. После этого образовавшийся гель быстро обезвоживался в микроволновой печи до получения пены. Затем прекурсор материала в термостойком стакане помещался в предварительно разогретую до 600 °C муфельную печь, где в течении 10–15 сек началась экзотермическая реакция горения, сопро-

вождающаяся выделением большого объема газообразных продуктов реакции. В результате горения образовывался легкий рыхлый порошок. Синтезированный порошок измельчался и для дальнейшего исследования делился на три равные порции, две из которых прокаливались на воздухе при температурах 800 °C и 1150 °C, соответственно.

Синтез порошков осуществлялся для соотношения реагентов, обеспечивающих стехиометрическую формулу $(\text{Lu}_{0.7}\text{Eu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, т.е. активацию материала 30 at.% Eu^{3+} .

С целью исследования структурно-фазовых превращений, протекающих во время синтеза $\text{Eu}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, были проанализированы рентгенограммы, зарегистрированные для исходного порошка и для прокаленных образцов. Согласно полученным результатам, рис. 1, образцы кристаллизовались в кубическую структуру (пр. гр. Ia-3d) с близкими параметрами кристаллической решетки *a*.

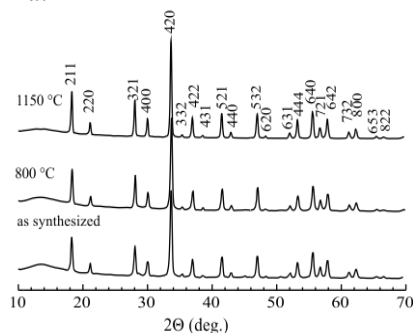


Рисунок 1 – Рентгенограммы нанопорошков $\text{Eu}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ до и после термической обработки

В процессе термической обработки (т.о.) исходного порошка параметры структуры несущественно изменялись. Уточненные методом Ритвелда параметр a , объем кристаллической ячейки V и средний размер кристаллитов d приведены в табл. 1. Рост температуры прокаливания приводит к увеличению d от 26 нм (для непрокаленного порошка) до 37 нм (для порошка, прокаленного при $T = 1150^\circ\text{C}$).

Таблица 1 – Параметры кристаллической ячейки $\text{Eu:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Образец	a , Å	V , Å ³	d , нм
исходный	11.9300	1697.94	26
т.о. 800°C	11.9221	1694.46	29
т.о. 1150°C	11.9309	1698.32	37

SEM-изображения порошков зарегистрированы на растровом электронном микроскопе LEO1455VP при ускоряющем напряжении 20 кВ в режимах регистрации отраженных и вторичных электронов. Элементный состав порошков определялся на основе рентгеноспектрального микроанализа (EDX) на микроанализаторе Oxford Instruments X-Max^N, работающего совместно с растровым электронным микроскопом.

Анализ изображений показывает, что морфология нанопорошков характерна для материалов, полученных по методу экзотермического горения. Образец представляет собой агрегаты высокопористых образований. В следствие того, что материалы на основе $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ характеризуются высокими значениями температуры начала плавления ($>1600^\circ\text{C}$) т.о. приводит к укрупнению кристаллитов, но не их спеканию. На рис. 2 приведены SEM-изображения, полученные для образца, прокаленного при температуре 1150°C . Элементный состав полученных порошков подтвержден при помощи метода EDX.

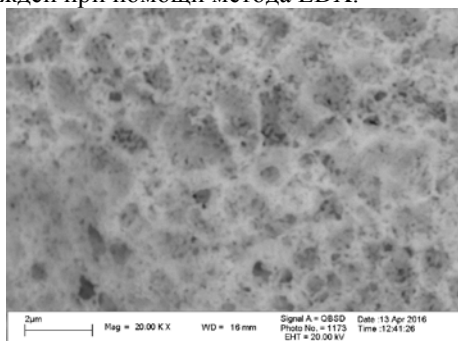


Рисунок 2 – Микроструктура порошка $\text{Eu:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, прокаленного при $T = 1150^\circ\text{C}$. Изображение получено при помощи сканирующего электронного микроскопа

На рис. 3 приведены спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в порошках $\text{Eu:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при возбуждении на длине волны 400 нм при помощи синего GaN лазерного диода. В спектрах для

непрокаленного порошка и порошков, прошедших термическую обработку, наблюдается ряд узких пиков со спектральным положением 573.7 нм (переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ для ионов Eu^{3+}), 587.5 нм и 592.2 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 605.7 и 626.7 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 646.1 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) и 692.1 нм и 705.6 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$).

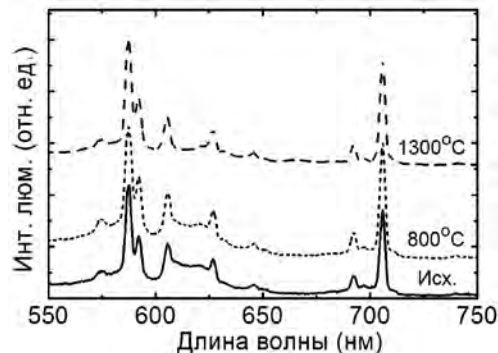


Рисунок 3 – Спектры люминесценции нанопорошков $\text{Eu:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ до и после термической обработки, длина волны возбуждения 400 нм

Распределение интенсивностей в спектрах люминесценции характерно для ионов Eu^{3+} в высокосимметричном кубическом окружении. Переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ по характеру принято считать магнитным дипольным (MD). Пользуясь известными значениями вероятности $A_{\text{MD}} = A_{\text{MD}(\text{vac})}n^3 = 90 \text{ c}^{-1}$ ($A_{\text{MD}(\text{vac})}$ – вакуумное значение вероятности магнитного дипольного перехода [2], $n \approx 1.84$ – показатель преломления материала) и определенными экспериментальными значениями коэффициентов ветвления люминесценции B_{JJ} , можно оценить вероятности остальных переходов, а также радиационное время жизни состояния $^5\text{D}_0$, $\tau_{\text{rad}} = 5.4$ мс. Результаты приведены в табл. 2. Ненулевое значение вероятности перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ интерпретируется как вклад действия кристаллического поля, который может также объяснить появление в спектре слабого пика, относящегося к переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, также запрещенному по правилам отбора для магнитных и электрических дипольных переходов.

Таблица 2 – Вероятности излучательных переходов ионов Eu^{3+} из состояния $^5\text{D}_0$ для нанопорошков $\text{Eu:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (т. о. при $T = 1150^\circ\text{C}$).

Переход	λ , нм	A_{JJ} , c^{-1}	B_{JJ} , %	A_{tot} , c^{-1}	τ_{rad} , мс
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	591	90 ^{MD}	41	185	5.4
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	605	22 ^{ED}	10		
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	630	20	9		
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	700	53 ^{ED}	24		

Параметры Джадда-Офельта, оцененные на основе полученных вероятностей, составили $\Omega_2 = 0.35 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\Omega_4 = 1.84 \times 10^{-20} \text{ см}^2$.

Согласно стандарту CIE 1931, люминесценция непрокаленного порошка и образцов, прокаленных при $T = 800$ °С и 1150 °С, характеризуется цветовыми координатами ($x = 0.608$; $y = 0.392$) с доминантной длиной волны $\lambda_d = 594$ нм, ($x = 0.594$; $y = 0.406$) и $\lambda_d = 592$ нм, ($x = 0.589$; $y = 0.411$) и $\lambda_d = 590$ нм, соответственно.

Высокие значения параметров чистоты цвета (красный, по системе CIE 1931) зарегистрированной люминесценции делают синтезированные нанопорошки $\text{Eu:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ перспективным материалом для разработки на их основе красных люминофоров. Дальнейшая работа с данными материалами будет направлена на их допирова-

ние парой ионов (Yb^{3+} , Eu^{3+}) для реализации up- и down-конверсионных процессов.

1. D. Uhlich, P. Uppertz, D.U. Wiechert, T. Jüstel. Preparation and characterization of nanoscale lutetium aluminium garnet (LuAG) powders doped by Eu^{3+} // Opt. Mater. – 2007. –Vol. 29. No. 11. – P. 1505-1509.
2. С.М. Dodson, R. Zia. Magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the trivalent lanthanide series: Calculated emission rates and oscillator strengths // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. No. 12. – P. 125102.

УДК 621.385.6

НОВАЯ ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНОЙ ФОТОАКУСТИЧЕСКОЙ ИНТРОСПЕКЦИИ

Волкенштейн С.С.¹, Керенцев А.Ф.², Рубцевич И.И.², Хмыль А.А.³

¹ОАО «Планар-СО»

²ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»

³УО БГУИР

Минск, Республика Беларусь

Метод лазерной фотоакустической (ЛФА) интроспекции разрабатывался и доказал эффективность контроля качества и диагностики неисправностей во всём диапазоне сборочных операций при производстве изделий электронной техники и микроэлектроники (ИЭТиМЭ) применительно ко всем типам неразъёмных соединений, используемых в монтажных конструкциях приборов [1].

Такие широкие возможности обеспечиваются координатными системами пространственного сканирования (X , Y) охватывающими диапазон перемещений более четырёх порядков от 51200 мкм до единиц микрометра, обеспечивая пространственное X , Y разрешение от 200 мкм до $0,5$ мкм. При этом также предусмотрена возможность изменения диаметра пятна сфокусированного лазерного импульсного ультрафиолетового излучения от 2 до 200 мкм.

Высокая чувствительность данного метода к нарушению сплошности неразъёмных соединений в монтажных конструкциях позволяет качественно оценить адгезионные свойства различных систем металлизационных покрытий. Отличные результаты в своё время были получены при проведении контроля металлизированных шин СВЧ транзисторов (рис. 1) [2].

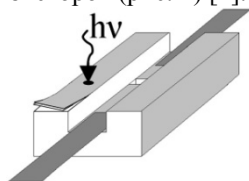


Рис. 1. Общий вид кристаллодержателя СВЧ транзистора с отслоением металлизации на шине

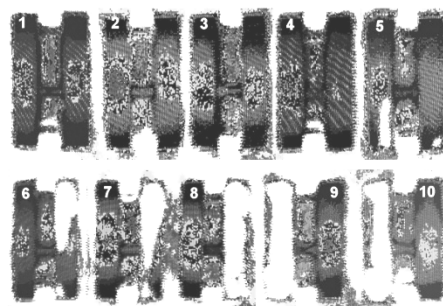


Рис. 2. Лазерные фотоакустические топограммы кристаллодержателей СВЧ транзистора: годных (1, 2, 3, 4) и с отслоением металлизации на шине (5, 6, 7, 8, 9, 10). Пространственное разрешение X , Y – 50 мкм

Импульсное ($\tau = 10$ нс) нормальное зондирование поверхности металлизации 10 приборов проводилось ультрафиолетовым ($\lambda = 337$ нм) пучком (рис. 1) с шагом регистрации фотоакустического отклика на теневой стороне равным 50 мкм. В результате на топограммах (рис. 2) визуализировались области отслоения металлизации (белый цвет), а также особенности её тонкой структуры.

В данном случае при помощи ЛФА интроспекции была проведена качественная оценка адгезии без разрушения образцов, что позволяет провести многочисленные повторные оценки после различных тестов и проследить динамику влияния внешних воздействий на состояние адгезионного покрытия. Это позволит спрогнозировать эксплуатационную надёжность испытуемого изделия.