

УДК 539.216:546.824-31.535-34: 535-255

ФОТО-, КАТОДО- И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЕРБИЯ В АЛЮМОИТТРИЕВЫХ КОМПОЗИТАХ

Н.В. ГАПОНЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 8 апреля 2013

Приведены результаты фото-, катодо- и рентгенолюминесценции тербия в алюмоиттриевых композитах состава $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$. Композит $Y_3Al_5O_{12}$ был сформирован золь-гель методом в виде порошка с последующим его прессованием в таблетку. Композит $YAlO_3$ был получен методом осаждения солей в порах пленки пористого анодного оксида алюминия, сформированной на подложке кремния. Обсуждаются перспективы применения обоих методов для формирования пленочных конверторов высокого разрешения.

Ключевые слова: золь-гель, тербий, люминесценция, рентгенолюминесценция, пористый анодный оксид алюминия.

Введение

Синтез композитов – оксидов, перовскитов и гранатов, легированных лантаноидами, в виде объемных материалов, тонких пленок и наполнителей пористых матриц представляет интерес для разработки различных преобразователей электромагнитного излучения. Золь-гель синтез в порах синтетических опалов позволяет изменять положение фотонной запрещенной зоны трехмерных фотонных кристаллов в соответствии со спектрами люминесценции и возбуждения люминесценции примесных ионов [1, 2]. Сотообразная структура пористого анодного оксида алюминия с размером пор 90–150 нм используется для синтеза пленочных структур с анизотропией плотности фотонных состояний, что позволяет наблюдать увеличение интенсивности фото- и рентгенолюминесценции примесных ионов в направлении вдоль каналов пор анодного оксида алюминия [3–5]. Размер пор анодного оксида алюминия уменьшает рост зерна люминофора, что представляет интерес на рынке сцинтилляторов рентгеновского и гамма-излучения [6]. Имеются отдельные сообщения о синтезе радиационно стойких материалов в пористых матрицах. Синтез легированного тербием титаната бария-стронция $BaSrTiO_3$ в пленках пористого анодного оксида алюминия и люминесценция тербия приведены в работах [7, 8]. Насколько известно автору, золь-гель методом не удалось получить фазы виллемита Zn_2SiO_4 и граната $Y_3Al_5O_{12}$ в пористом анодном оксиде алюминия [9]. Легированные лантаноидами алюмоиттриевые композиты $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ рассматриваются как перспективные радиационно стойкие материалы для фото-, катодо- и рентгенолюминесценции, сохраняющие свои свойства после высоких доз облучения [6, 10, 11]. Исследования, направленные на развитие технологии формирования легированных лантаноидами алюмоиттриевых композитов и анализ факторов, влияющих на механизм конверсии возбуждающего излучения в видимое, проводятся во многих странах. Наряду с классическим прессованием алюмоиттриевой керамики [11], имеются сообщения о формировании пленок алюмоиттриевых гранатов золь-гель методом [12] и методом соосаждения солей [13]. В данной работе приведены результаты фото-, катодо- и рентгенолюминесценции тербия в алюмоиттриевых композитах состава $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$, полученных золь-гель методом и методом соосаждения солей.

Методика эксперимента

Для формирования золь-гель методом алюмоиттриевого композита готовился золь на основе изопропоксида алюминия $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ по методике работы [14] с добавками нитратов алюминия и иттрия с концентрациями согласно стехиометрической формуле $\text{Tb}_{0.15}\text{Y}_{2.85}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Для люминесцентного анализа сформированный порошок прессовался в таблетку. Порошок ксерогеля формировался при сушке золя с последующей термообработкой до температуры 1100°C . Такой же золь наносился на пористый анодный оксид алюминия со средним размером пор 60 нм , сформированный на подложке монокристаллического кремния в электролите $0.5\text{ М Н}_2\text{C}_2\text{O}_4$, методом центрифугирования с последующим отжигом до температуры 1000°C в течение 30 мин .

Для формирования алюмоиттриевого композита методом осаждения солей готовили структуры пористого анодного оксида алюминия на кремнии. Пленки пористого анодного оксида алюминия на кремнии получали анодированием алюминия, сформированного на монокристаллическом кремнии методом магнетронного напыления до толщины $\sim 6\text{ мкм}$. Алюминий анодировался до кремниевой подложки двухстадийным анодированием в электролите ортофосфорной кислоты с последующим растравливанием пор. Для формирования в порах люминофора был приготовлен раствор нитратов солей иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$, алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, и тербия $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение $\text{Y}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ для всех растворов составляло $1,76$. Мольное содержание тербия в композите по отношению к алюминию и иттрию составляло $4,1\text{ моль. \%}$.

Для возбуждения фотолюминесценции ксеноновой лампой сверхвысокого давления ДКСШ-1000 мощностью 1000 Вт с помощью монохроматора выделялась длина волны 285 нм . Излучение собиралось в плоскости входной щели монохроматора МДР-23У. В качестве приемника видимого излучения использовался фотоумножитель ФЭУ-83. При возбуждении фотолюминесценции лазерным излучением использовался азотный импульсный лазер ЛГИ-21 с длиной волны генерации 337 нм с частотой следования импульсов 50 Гц . Для детектирования люминесценции использовался спектрометр, состоящий из спектрографа Solar ТП S-3801 с решеткой 150 штрихов/мм и ПЗС матрицы LN/CCD-1152-E фирмы Princeton Instruments, охлаждаемой жидким азотом. Для возбуждения рентгенолюминесценции (РЛ) применялся лабораторный источник рентгеновского излучения УРС-55 с рентгеновской трубкой БСВ-2 (Cu-антикатод, $U_a = 40\text{ кВ}$, $I_a = 15\text{ mA}$). Спектры РЛ регистрировались с помощью монохроматора типа МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106. Спектры импульсной катодоллюминесценции (ИКЛ) возбуждались электронным пучком ускорителя РАДАН (плотность тока 1 А/см^2 , энергия электронов 180 кэВ , длительность импульса 3 нс) и регистрировались с использованием ПЗС-камеры. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4, где в качестве зондирующего использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Измерения проводились с графитовым анализатором на отраженном пучке методом пошагового сканирования с шагом $0,1$ градуса по углу 2θ .

Результаты и их обсуждение

Проведенный для порошков ксерогеля, отожженных при температуре 700°C , рентгенофазовый анализ зафиксировал наличие лишь аморфной фазы ксерогеля (рис. 1, спектр 1), тогда как после термообработки при температуре 1100°C в рентгеновских спектрах видны отчетливые линии кристаллической фазы (рис. 1, спектр 2). Все наблюдаемые в спектрах линии по положению и относительной интенсивности совпадают с известными стандартами для структуры типа $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF Card No. 330040). Других кристаллических фаз не зарегистрировано. Наблюдаемый в спектрах сдвиг линий по сравнению с чистым материалом $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ находится в пределах погрешности проведенного эксперимента. Таким образом, анализируемый ксерогель представляет собой легированный тербием гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

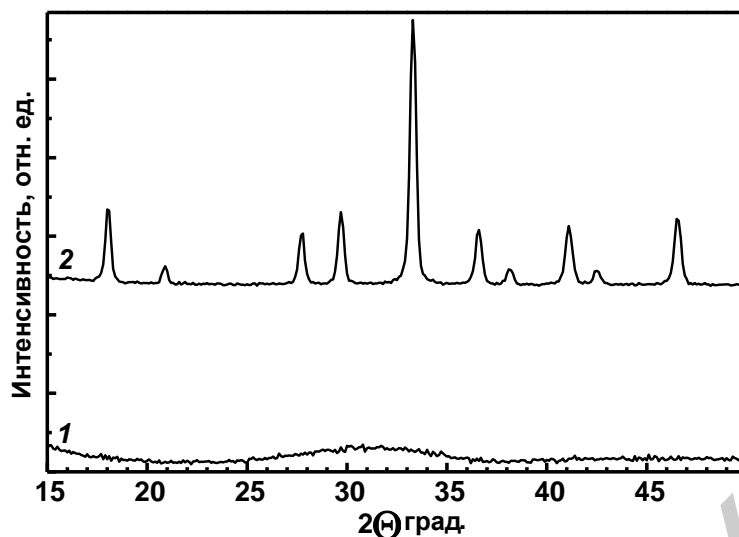


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции порошка ксерогеля $Y_3Al_5O_{12}$ после термообработки при температурах 700 °C (1), 1100 °C (2)

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) размер зерна люминофора варьируется от 0,1 до 0,3 мкм, однако имеются отдельные агрегаты с размером до 0,5 мкм (рис. 2).

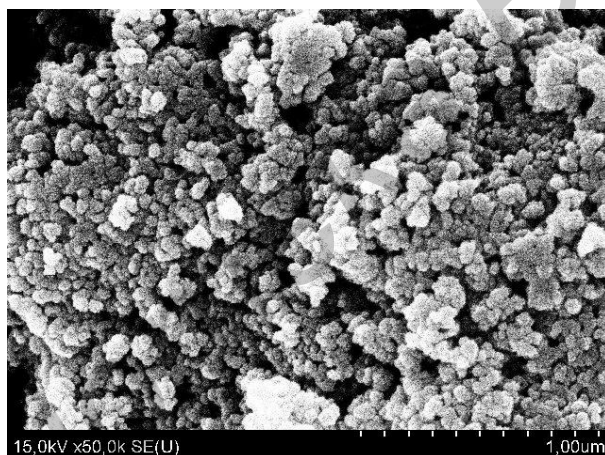


Рис. 2. РЭМ-изображение таблетки алюмоиттриевого граната

Спектры катодо-, рентгено-, и фотолюминесценции таблетки ксерогеля алюмоиттриевого граната характеризуются наличием полос люминесценции в диапазоне 375–700 нм (рис. 3).

Наблюдаемые полосы люминесценции соответствуют уровням энергии трехвалентного тербия. Нейтральные атомы тербия имеют электронную конфигурацию внешних электронных слоев $4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$. В твердом теле тербий находится в основном в трехвалентном состоянии Tb^{3+} с электронной конфигурацией $4f^8 5s^2 5p^6$. Таким образом, восемь f электронов экранированы от внешнего воздействия двумя полностью заполненными оболочками 5s и 5p-электронов. Кулоновское взаимодействие 4f электронов между собой, т.е. их отталкивание, велико по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием, т.е. магнитным взаимодействием спиновых и орбитальных моментов (связь Рассела-Саундерса). Снятие вырождения за счет взаимодействия спинового и орбитального момента совокупности 4f электронов приводит к появлению дополнительных уровней энергии, характеризующих мультиплетным термом, для состояний с одинаковыми спиновыми и орбитальными моментами. Для обозначений уровней энергии мультиплетного термина используется правило сложения моментов для случая связи Рассела-Саундерса: ${}^{\chi} L_J \equiv {}^{2S+1} L_J$, где χ – мультиплетность термина, S – спиновое квантовое число для совокупности 4f электронов, L – орбитальное квантовое число для совокупности 4f электронов.

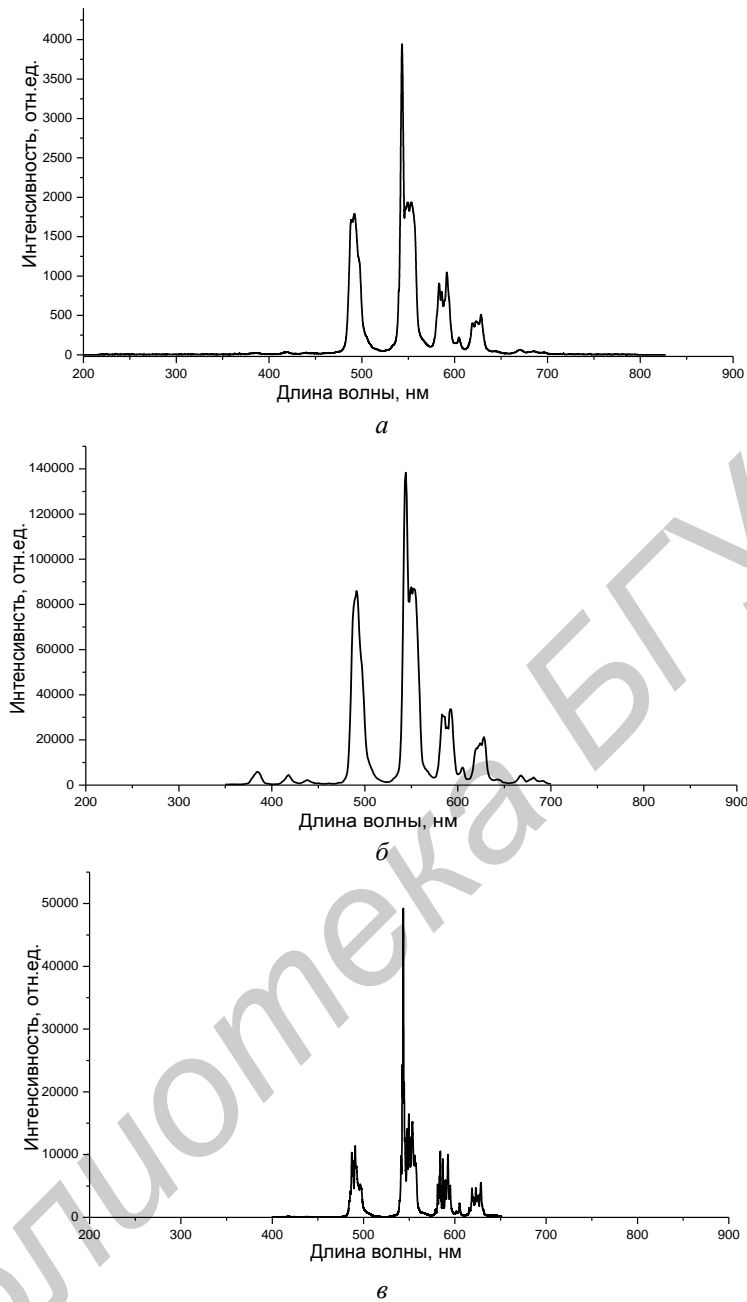


Рис. 3. Спектры катодо- (а), рентгено- (б), и фотолюминесценции (в) таблетки ксерогеля алюмоиттриевого граната

Спиновое квантовое число S определяет квантование квадрата спинового момента S для совокупности $4f$ электронов: $S^2 = \hbar^2 S(S+1)$.

Орбитальное квантовое число L определяет квантование квадрата орбитального момента L для совокупности $4f$ электронов: $L^2 = \hbar^2 L(L+1)$.

Спин-орбитальное взаимодействие $4f$ электронов приводит к появлению набора значений их полного механического момента, определяемого для связи Рассела-Саундерса векторным сложением спиновых и орбитальных моментов совокупности электронов: $L+S = J$.

Квантовое число J , нижний индекс в обозначении терма, определяет квантование квадрата полного механического момента для совокупности $4f$ электронов: $J^2 = \hbar^2 J(J+1)$.

В результате спин-орбитального взаимодействия $4f$ электронов трехвалентных ионов тербия образуется набор энергетических уровней, схема которых приведена на рис. 4.

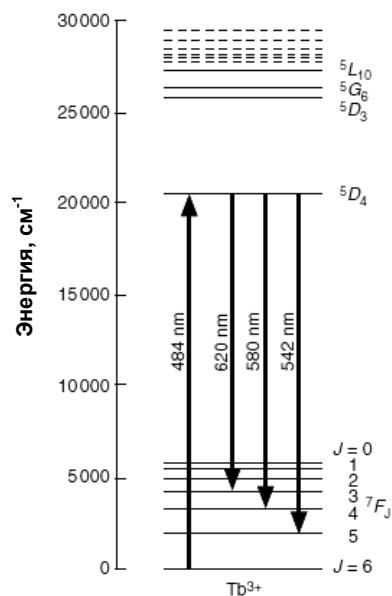


Рис. 4. Схема энергетических уровней трехвалентного тербия

Полосы в синем диапазоне 380 и 413 нм, зарегистрированные при возбуждении рентгеновским излучением, можно отнести к переходам с уровня ⁵G₆ на нижележащие уровни мультиплетного термина ⁷F_J: ⁵G₆ → ⁷F₆, ⁵G₆ → ⁷F₅ [15]. Для большей длины волны люминесценции в диапазоне 450 – 700 нм наблюдаются более интенсивные полосы люминесценции, которые относятся к переходам с уровня ⁵D₄: 490 нм (переход ⁵D₄ → ⁷F₆), 543 нм (переход ⁵D₄ → ⁷F₃), 592 нм (переход ⁵D₄ → ⁷F₄), 628 нм (переход ⁵D₄ → ⁷F₃). Высокое спектральное разрешение при регистрации фотолюминесценции указывает на дополнительное расщепление полос, что является следствием дополнительного вырождения уровней энергии за счет эффекта Штарка в кристаллическом поле алюмоиттриевого граната.

РЭМ-изображение пленки пористого анодного оксида алюминия, содержащей алюмоиттриевый композит, полученный методом соосаждения, приведено на рис. 5. Сравнение снимков алюмоиттриевых композитов, полученных прессованием ксерогеля и осаждением в пористый анодный оксид алюминия (рис. 2 и 5), демонстрирует возможность уменьшения размера зерна люминофора за счет ограничения его ячейкой анодного оксида алюминия. При этом, однако, имеются фрагменты алюмоиттриевого композита на поверхности пленки анодного оксида алюминия, размер которых превышает размер его ячейки. Устранение данных фрагментов требует улучшения технологии осаждения.

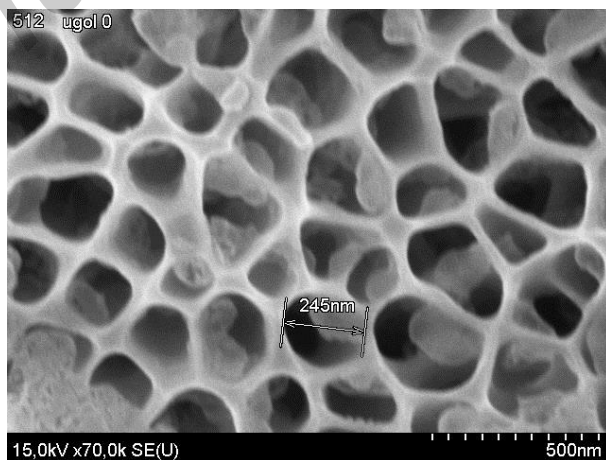


Рис. 5. РЭМ-изображение структуры алюмоиттриевый композит / пористый анодный оксид алюминия

Рентгеновский дифракционный анализ структуры, полученной методом соосаждения для концентрации тербия показал, что при температуре 400 °С структура

рентгеноаморфна [16]. С увеличением температуры отжига до 1000 °С возрастает интенсивность дифракционных линий, указывающих на наличие двух фаз структуры – $YAlO_3$ и Al_2O_3 (JCPDS card 16-0219, 38-0222, 04-0878, 10-0173). Фаза граната $Y_3Al_5O_{12}$ обнаружена не была. Существенно, что фазу граната не удалось получить в порах анодного оксида алюминия и при формировании ксерогеля из золя, из которого были сформированы таблетки алюмоиттриевого граната.

Спектр фотолюминесценции синтезированной структуры демонстрирует типичные полосы люминесценции тербия, наиболее интенсивные из которых относятся к переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, ($J = 6, 5, 4, 3$) трехвалентного тербия в диапазоне 450 – 650 нм с максимальной полосой $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 545 нм в зеленом диапазоне (рис. 6).

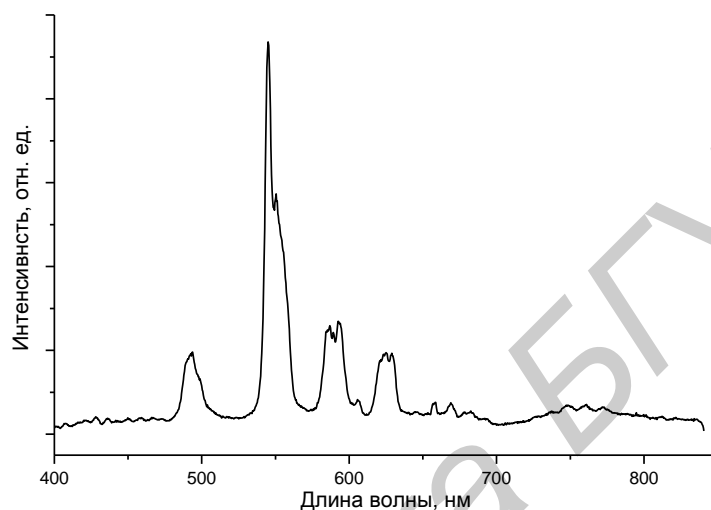


Рис. 6. Спектр фотолюминесценции пленочной структуры кремний / пористый анодный оксид алюминия / $YAlO_3:Tb$, полученный для длины волны возбуждения 337 нм

Заключение

Разработана лабораторная золь-гель технология формирования легированного тербием алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ в виде спрессованного порошка ксерогеля с размером зерна до 0,5 мкм, демонстрирующая фото-, катодо- и рентгенолюминесценцию трехвалентного тербия с наиболее интенсивной полосой люминесценции 545 нм. Сформировать указанную фазу граната в пористом анодном оксиде алюминия, ограничивающего рост зерна люминофора, в настоящее время не удалось. Разработана лабораторная технология формирования легированного тербием алюмоиттриевого перовскита $YAlO_3$ в пористом анодном оксиде алюминия методом соосаждения солей, ограничивающего рост зерна люминофора в пределах пор анодного оксида алюминия до 240 нм. Образцы демонстрируют типичную для тербия фотолюминесценцию в зеленом диапазоне. Представляет интерес изучение рентгенолюминесценции в подобных структурах. Возможно, дальнейшее улучшение метода соосаждения позволит избежать сегрегации зерен осажденного люминофора на поверхности пленки анодного оксида алюминия, что повысит разрешающую способность пленочного конвертора излучения.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований. Автор выражает благодарность профессору Кортову В.С. и его группе за анализ катодо- и рентгенолюминесценции, а также коллегам НИЛ 4.5 БГУИР за помощь при приготовлении образцов.

FORMATIONS AND PROPERTIES PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE THICK FILMS WITH DIOXIDE TITANIUM

N.V. GAPONENKO

Abstract

The paper reports on terbium-related photo-, cathode-, and under X-ray luminescence in yttrium alumina composites $Y_3Al_5O_{12}$ and $YAlO_3$. The composite $Y_3Al_5O_{12}$ was fabricated using the sol-gel method in a form of powder followed by its pressing in a tablet. The composite $YAlO_3$ was formed in the pores of anodic alumina film grown on silicon wafer. The possibility of application both of the method for high resolution X-ray film convertor is discussed.

Список литературы

1. Gaponenko N.V. // Synth. Met. 2001. Vol. 124. P. 125–130.
2. Gaponenko N.V., Unuchak D.M., Mudryi A.V. et. al. // J. of Luminescence. 2006. Vol. 121. P. 217–221.
3. Lutich A.A., Gaponenko S.V., Gaponenko N.V. et. al. // Nano Lett. 2004. Vol. 4. No. 9. P. 1755–1758.
4. Kudrawiec R., Podhorodecki A., Mirowska N. et. al. // Mat. Sci. Eng. B. 2003. Vol. 105. P. 53–56.
5. Gaponenko N.V., Kortov V.S., Rudenko M.V. et. al. // J. of Appl. Phys. 2012. Vol. 111. P. 103101 (6 pages).
6. Martin T., Koch A. // J. Synchrotron Rad. 2006. Vol. 13. P. 180–194.
7. Kim T., Gaponenko N.V., Stepanova E.A. et. al. // J. Appl. Spectroscopy. 2009. Vol. 76. P. 514–517.
8. Podhorodecki A., Gaponenko N.V., Banski M. et. al. // Opt. Materials. 2012. Vol. 34. No. 9. P. 1570–1574.
9. Gaponenko N.V., Kortov V.S., Smirnova N.P. et. al. // Microelectronic Engineering. 2012. Vol. 90. P. 131–137
10. Mares J.A., Nikl M., Solovieva N. et. al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2003. Vol. 498. P. 312–327.
11. Sholl M.S., Trimmier J.R. // J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133. P. 643–648.
12. Potdevin A., Lechevallier S., Chadeyron G. et. al. // Thin Solid Films. 2009. Vol. 517. P. 4610–4614.
13. Sang Y., Lv Y., Qin H., etc. // Ceramics International. 2012. Vol. 38. P. 1635–1641.
14. Гапоненко Н.В., Кортвов В.С., Ореховская Т.И. и др. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 7. С. 980–983.
15. Caird J.A., Carnall W.T., Hessler Jan P. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 3225–3233.
16. Podhorodecki A., Bański M., Misiewicz J. et. al. // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157. No. 6. P. H628–H632.