

УДК 621.315.592

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЕРБИЯ В КСЕРОГЕЛЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО В ПОРАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Н.В. ГАПОНЕНКО

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

Поступила в редакцию 2 марта 2012

Золь-гель методом синтезированы легированные тербием слои ксерогеля оксида алюминия в порах пленки пористого анодного оксида алюминия толщиной 1 мкм с диаметром пор 160–180 нм, выращенной на кремнии. Сформированные структуры демонстрируют рентгенолюминесценцию тербия с характерными полосами, соответствующими термам трехвалентного тербия. Установлено, что максимальная рентгенолюминесценция тербия в сформированных структурах наблюдается при ориентации детектора в направлении вдоль каналов пор анодного оксида алюминия. Обсуждаются способы повышения рентгенолюминесценции в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия.

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

Введение

Люминесценция тербия представляет интерес для разработки различных преобразователей ультрафиолетового и ионизирующего излучения в видимое, благодаря интенсивной полосе излучения тербия в области 545 нм, что соответствует высокой спектральной чувствительности глаза человека. Интенсивная фотолюминесценция тербия наблюдалась в коллоидных частицах [1], пленках оксида кремния, имплантированного тербием [2], а также в пленках, сформированных золь-гель методом [3]. Одним из наиболее дешевых способов формирования различных функциональных материалов является золь-гель метод [4]. Показано, что золь-гель методом можно формировать легированные лантаноидами оксиды в матрицах с мезо- и макропорами [5]. В данной работе приведены результаты синтеза, а также рентгенолюминесценции тербия в ксерогеле оксида алюминия, и обсуждается влияние матрицы пористого анодного оксида алюминия на интенсивность рентгенолюминесценции тербия.

Методика приготовления образцов

Для приготовления золя оксида алюминия в раствор ацетилацетона ($C_3H_8O_2$) и изопропанола (C_3H_8O) добавили изопропоксид алюминия $Al(OC_3H_7)_3$ в молярном соотношении $Al(OC_3H_7)_3$ и $C_3H_8O_2$ 1:2 с последующим перемешиванием в течение часа при комнатной температуре. После выдержки в течение часа проводился гидролиз модифицированного прекурсора в соответствии со стехиометрическим количеством воды в среде изопропанола. Золь стабилизировали азотной кислотой. В итоге образовывался чистый, светло-желтоватый золь оксида алюминия, который стабилен в течение одного месяца. Для введения легирующей примеси в состав золя добавлялась спирто-водная смесь нитрата тербия из расчета 30% Tb_2O_3 – 70% Al_2O_3 (масс. %). Выбранное содержание тербия позволяет избежать концентрационного тушения тербия в оксиде алюминия.

Пленки пористого анодного оксида алюминия толщиной 1 мкм с диаметром пор 160–180 нм были сформированы на монокристаллическом кремнии двухстадийным анодированием

в электролите ортофосфорной кислоты. Золь оксида алюминия наносился на подложки монокристаллического кремния или слоя пористого анодного оксида алюминия, сформированного на кремнии, методом центрифугирования при скорости вращения 2700 оборотов в минуту длительностью 30 с. Затем для удаления влаги и остатков растворителя после центрифугирования проводилась сушка образцов при температуре 200 °С в течение 10 мин. Для приготовления образцов, содержащих от двух до семи слоев ксерогеля, операции сушки и центрифугирования повторялись. Окончательная термообработка образцов проводилась при температуре 1000°С длительностью 30 мин.

Для возбуждения рентгенолюминесценции (РЛ) применялся лабораторный источник рентгеновского излучения УРС-55 с рентгеновской трубкой БСВ-2 (Cu-антикатод, напряжение анода 40 кВ, ток анода 15 мА). Рентгеновское излучение формировалось за счет перехода $\text{Cu K}\alpha$ с энергией 8,86 кэВ. Спектры РЛ регистрировались с помощью монохроматора МДР-23 и фотозлектронного умножителя ФЭУ-106.

Результаты и обсуждение

Изображения пленки пористого анодного оксида алюминия и пленки ксерогеля оксида алюминия на монокристаллическом кремнии, полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), приведены на рис. 1. По сравнению с золями оксидов титана и кремния разработанный золь оксида алюминия позволяет формировать более тонкую пленку ксерогеля. Толщина пленки ксерогеля оксида алюминия, сформированная на монокристаллическом кремнии, составляет 100 нм после десяти циклов центрифугирования и термообработки (рис. 1,а). РЭМ-анализ структуры указывает, что нанесение семи слоев ксерогеля приводит лишь к частичному заполнению ксерогелем каналов пор, сохраняя основной объем пор свободным от ксерогеля, а устья пор открытыми.

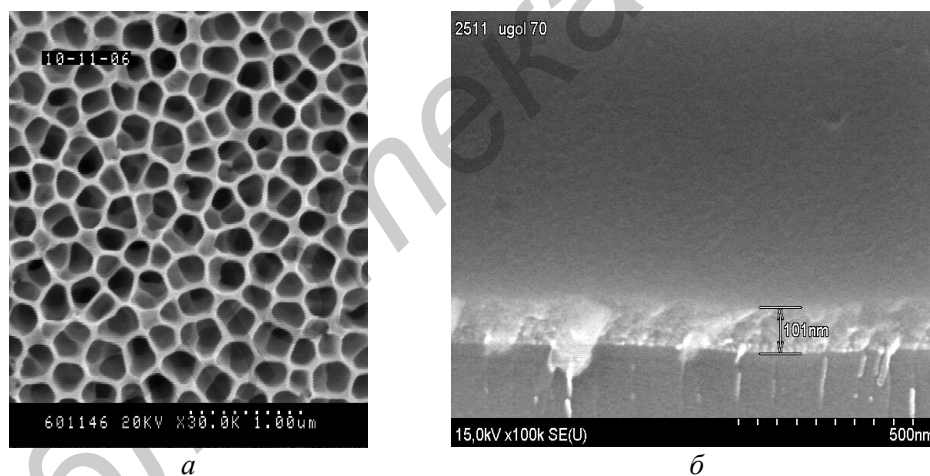


Рис. 1. РЭМ-изображение пленки пористого анодного оксида алюминия (а) и скола пленки оксида алюминия на монокристаллическом кремнии (б)

На рис 2,а приведены спектры рентгенолюминесценции структуры легированный тербием ксерогель/пористый анодный оксид алюминия/кремний. На спектре четко разрешаются две основные полосы люминесценции при 489 и 542 нм, соответствующие термам трехвалентного тербия $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Существенно, что наибольшая интенсивность рентгенолюминесценции тербия достигается при направлении рентгеновского излучения в торцевую часть образца и регистрации рентгенолюминесценции в направлении вдоль каналов пор (рис 2,б).

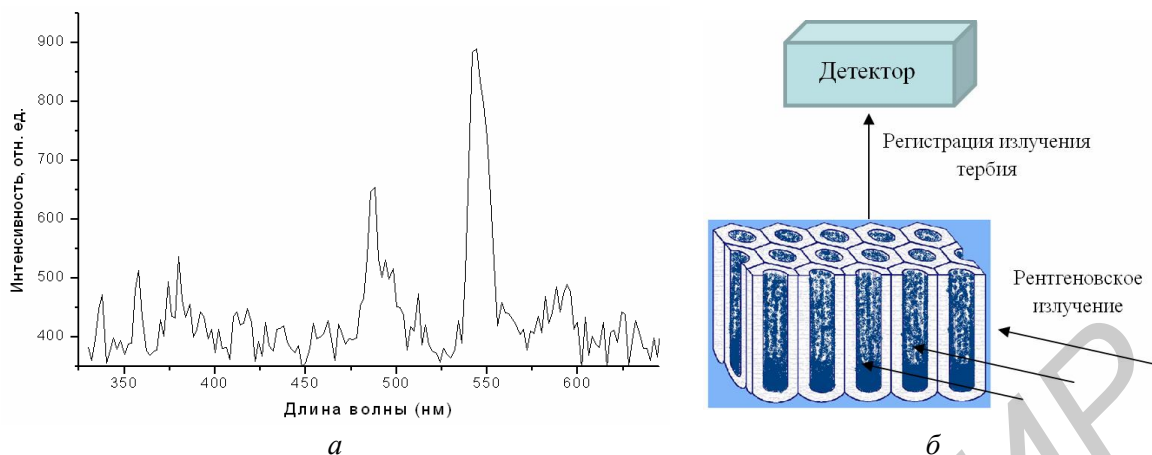


Рис. 2. Спектр рентгенолюминесценции легированной тербием структуры ксерогель/пористый анодный оксид алюминия/кремний (а) и схематичное изображение возбуждения и регистрации рентгенолюминесценции (б)

Мы предполагаем, что дальнейшее увеличение интенсивности рентгенолюминесценции тербия может быть достигнуто при следующих условиях: *a* – оптимизации концентрации тербия в ксерогеле; *б* – увеличении содержания ксерогеля в порах; *в* – увеличении проникающей способности рентгеновского излучения в область образца, содержащую легированный тербием ксерогель; *г* – увеличении толщины структуры; *д* – оптимизации плотности фотонных состояний структуры ксерогель/пористый анодный оксид алюминия.

На наш взгляд, при формировании структуры легированный тербием ксерогель/пористый анодный оксид алюминия, возбуждение рентгенолюминесценции происходит за счет тербия в ксерогеле оксида алюминия. Адсорбция тербия пористым анодным оксидом алюминия из тербийсодержащего золя маловероятна, хотя следует принимать во внимание адсорбцию тербия пористым анодным оксидом алюминия из растворов солей. Люминесценция тербия, осажденного из растворов солей, и тербия в составе ксерогеля в пористом анодном оксиде алюминия отличается кинетиками люминесценции [6]. Кроме этого, пленки пористого анодного оксида алюминия, содержащие тербий, осажденный из растворов нитратов солей, демонстрируют фотолюминесценцию тербия и при этом отсутствие рентгенолюминесценции.

Содержание тербия в ксерогеле оксида алюминия для достижения максимальной рентгенолюминесценции может быть оптимизировано за счет увеличения концентрации тербия вплоть до концентрационного тушения люминесценции. Содержание легированного тербием ксерогеля оксида алюминия в общем объеме пористого анодного оксида алюминия, облучаемого рентгеновским излучением, может быть также увеличено, что может привести к росту рентгенолюминесценции, как это наблюдалось для фотолюминесценции тербия [3] и эрбия [7] при наращивании числа слоев ксерогеля оксида титана. По данным растровой электронной микроскопии при среднем диаметре пор анодного оксида алюминия 150–170 нм основной объем пор остается незаполненным, а устья пор открытыми. Таким образом, можно полагать, что заполнение большего объема пор при оптимальной концентрации тербия может повысить интенсивность рентгенолюминесценции в структуре.

Известно, что структура ксерогель/пористый анодный оксид алюминия является оптически анизотропным материалом [8]. Интенсивность рассеянного излучения и люминесценции структуры зависит от угла регистрации, и наибольшая – в направлении вдоль каналов пор, т.е. в телесном угле, соответствующем наибольшей плотности фотонных состояний. Оптимизация структуры ксерогель/пористый анодный оксид алюминия может привести к более анизотропному перераспределению плотности фотонных состояний, что экспериментально проявляется в вытягивании индикатрисы фотолюминесценции в направлении вдоль каналов пор. В этом случае, т.е. при достижении анизотропии индикатрисы фотолюминесценции, можно ожидать увеличения и рентгенолюминесценции, регистрируемой детектором, ориентированным вдоль каналов пор анодного оксида алюминия. На наш взгляд, приведенная на рис. 2 схема регистрации рентгенолюминесценции и является следствием анизотропии плотности фотонных состояний в синтезированной нами структуре.

Заключение

Таким образом, легированные тербием структуры ксерогель/пористый анодный оксид алюминия/кремний демонстрируют рентгенолюминесценцию тербия. Для оптимальной регистрации рентгенолюминесценции с учетом анизотропии плотности фотонных состояний рекомендуется детектор разместить вдоль каналов пор.

Автор выражает благодарность профессору Корткову В.С. и его группе за рентгенолюминесцентный анализ, Ореховской Т.И. и Николаенко И.А. за помощь при приготовлении образцов.

TERBIUM LUMINESCENCE UNDER X-RAYS FROM ALUMINA XEROGEL FABRICATED IN THE PORES OF ANODIC ALUMINA

N.V. GAPONENKO

Abstract

Terbium doped xerogel layers were synthesized using sol-gel method in porous anodic alumina 1 micron thick with diameter of the pores 160–180 nm, grown on silicon. The fabricated structures reveal terbium luminescence under X-rays with the bands corresponding to the terms of trivalent terbium. The strongest terbium luminescence under X-rays was found when detector was oriented at direction along the channels of the pores. The methods of increase the luminescence under X-rays from the structure xerogel/porous anodic alumina are discussed.

Список литературы

1. Wakefield G., Keron H.A., Dobson P.J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. Vol. 60. P. 583–589.
2. Amekura H., Eckau A., Carius R. et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84, №7. P. 3867–3871.
3. Gaponenko N.V., Davidson J.A., Hamilton B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76, №8. P. 1006–1008.
4. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. New York, 1990.
5. Гапоненко Н.В. // Беларуская навука. 2003.
6. Podhorodecki A., Gaponenko N.V., Banski M. et al. // ECS Transactions. 2010. Vol. 28, №3. P. 81–88.
7. Gaponenko N.V., Molchan I.S., Tsyrunov D.A. et al. // Microelectronic Engineering. 2005. Vol. 81. P. 255–261.
8. Lutich A.A., Gaponenko S.V., Gaponenko N.V. et al. // Nano Lett. 2004. Vol. 4, №9. P. 1755–1758.