

УДК 621.315.592

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ В СТРУКТУРАХ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.А. НИКОЛАЕНКО, Т.И. ОРЕХОВСКАЯ, Л.С. СТЕПАНОВА, М.В. РУДЕНКО,
К.В. АРТЕМЬЕВА, А.М. АШАРИФ, Н.В. ГАПОНЕНКО, А.В. МУДРЫЙ*

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

**Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь*

Поступила в редакцию 6 апреля 2011

Приведены результаты синтеза и анализа структур, люминесцирующих в зеленом диапазоне, на основе пористого анодного оксида алюминия. Люминофоры, представляющие собой ксерогели оксида титана, легированные стронцием и тербием, оксида алюминия, легированные тербием, и виллемит, легированный марганцем, формировались методом центрифугирования с последующей термообработкой. Анализируются спектры люминесценции и возбуждения люминесценции сформированных структур и проведен их морфологический анализ. Проведено сравнение люминесценции структур, содержащих ксерогель, с пленками пористого анодного оксида алюминия, содержащих тербий, осажденный из раствора нитрата тербия.

Ключевые слова: тербий, виллемит, оксид титана, пористый анодный оксид алюминия, люминесценция.

Введение

Известно, что ксерогели различного состава, легированные тербием, европием или эрбием, синтезированные в пористом анодном оксиде алюминия, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) лантаноидов [1]. Люминесценция тербия и европия видна невооруженным глазом при комнатной температуре при возбуждении ксеноновой лампой и лазерными источниками в ультрафиолетовом диапазоне, что представляет практический интерес. При этом степень заполнения пор ксерогелем и морфология структуры ксерогель/пористый анодный оксид алюминия зависят от состава золя. В зависимости от выбора длины волны возбуждения интенсивность фотолюминесценции тербия и европия в структуре ксерогель оксида титана/пористый анодный оксид алюминия может возрастать с толщиной используемого пористого анодного оксида алюминия. Легированные тербием ксерогели в пористом анодном оксиде алюминия демонстрируют радиолюминесценцию при возбуждении рентгеновским излучением с энергией около 40 кВ [2]. Ксерогели виллемита, легированного Mn ($Zn_2SiO_4: Mn$), сформированные в виде таблеток, демонстрируют фото-, рентгено- и катодолюминесценцию [3]. Синтез титаната стронция, легированного тербием, в пористом анодном оксиде алюминия, на наш взгляд, может представлять интерес для сенсбилизации радиолюминесценции тербия за счет поглощения рентгеновского излучения стронцием, и использования структур для наноразмерных матричных преобразователей рентгеновского излучения.

В данной работе представлены результаты синтеза и люминесценции ксерогелей оксида титана, легированных стронцием и тербием, оксида алюминия, легированных тербием, и виллемита, легированного марганцем, в пористом анодном оксиде алюминия, и проведено

сравнение ФЛ-структур, сформированных золь-гель методом, с пленками ПАОА, содержащими тербий, осажденный из раствора нитрата тербия.

Методика приготовления образцов

Для формирования пленочных структур, люминесцирующих в зеленом диапазоне, были приготовлены три серии образцов.

Пленки ПАОА первой серии были синтезированы двухстадийным анодированием электрохимически полированной алюминиевой фольги в растворе 1,2М ортофосфорной кислоты в потенциостатическом режиме при напряжении 130 В и плотности тока не более 1 мА/см². Увеличение диаметра пор проводилось травлением в растворе ортофосфорной кислоты (1:1) при комнатной температуре в течение 30 мин, скорость травления по данным проведенных ранее исследований составляла порядка 1 нм/мин. В полученные пленочные структуры осаждались ионы тербия методом погружения ПАОА в раствор азотнокислого тербия с концентрацией 30 мг/мл. После сушки при температуре 60°C в течение 10 мин образцы отжигались при температуре 200°C в течение 30 мин. Затем на один из образцов методом центрифугирования со скоростью 3000 об/мин наносилась пленка ксерогеля 30% Tb₂O₃–70% Al₂O₃ (масс.%), состоящая из пяти слоев. Золь для формирования ксерогеля оксида алюминия готовился из изопропоксида алюминия по методике [2]. После нанесения каждого слоя золь центрифугированием производилась сушка образца при 200 °С в течение 10 мин, затем производилось центрифугирование последующего слоя. Окончательная термообработка образца, содержащего пятислойную пленку, проводилась при температуре 200°C в течение 30 мин.

Образцы второй партии включали ксерогели оксида титана, легированные стронцием и тербием. Для формирования ксерогелей были использованы тетраэтоксититан (Ti(OC₂H₅)₄), нитрат стронция (Sr(NO₃)₂), нитрат пентагидрат тербия ((Tb(NO₃)₆ · 5H₂O)). Золь оксида титана получали путем растворения тетраэтоксититана в этиловом спирте. Выпавший осадок Ti(OH)₄ растворяли добавлением концентрированной азотной кислоты и доведением pH раствора до 1. Для приготовления раствора стронция соль азотнокислого стронция растворяли в смеси спирт:вода в соотношении 4:1, после чего pH раствора довели до 1 добавлением концентрированной азотной кислоты. Затем оба раствора смешали. В полученный раствор добавили нитрат пентагидрат тербия, после чего окончательный раствор тщательно перемешали. Таким образом были приготовлены золи со следующим соотношением компонентов в пересчете на оксидную фазу ксерогеля (масс.%): 50% (TiO₂ : 0,4 SrO) / 50% Tb₂O₃, 70% (TiO₂ : 0,6 SrO) / 30% Tb₂O₃, 50% (TiO₂ : 0,6 SrO) / 50% Tb₂O₃. При синтезе этой партии золь было обнаружено, что использование уксуснокислого стронция вместо азотнокислого приводит к образованию осадка, что делает золь непригодным для последующего синтеза люминесцентных структур.

Для нанесения золь, содержащих тербий и стронций, использовались пленки пористого анодного оксида алюминия толщиной 1 мкм с диаметром пор 150 нм, выращенные на кремнии. На каждый из образцов центрифугированием со скоростью 2700 об/мин длительностью 30 с наносился один слой золь, затем образцы подвергались сушке при температуре 200°C в течение 10 мин и окончательному отжигу при температуре 1000°C в течение 30 мин.

Третья партия образцов представляла собой ксерогель виллемита, синтезированный в пористом анодном оксиде алюминия с размером пор 180–200 нм на кремнии. Синтез золь виллемита осуществлялся из тетраэтоксисилана, нитрата цинка, ацетата марганца и мочевины [4]. После центрифугирования в указанных выше режимах и сушки проводилась окончательная термообработка ксерогелей при температуре 1000°C в течение 30 мин.

Спектры фотолюминесценции регистрировались при $\lambda_{\text{возб}}=330$ нм, время регистрации 1 мс. Спектры возбуждения регистрировались на длине волны 542 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

В спектрах ФЛ-структур, содержащих тербий, осажденный из раствора нитрата тербия, после сушки при температуре 200°C обнаружены четкие полосы, соответствующие оптическим переходам трехвалентных ионов тербия (рис. 1, график 1): 490 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 592 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), 628 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$).

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 рис. 1 (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 нитратом тербия.

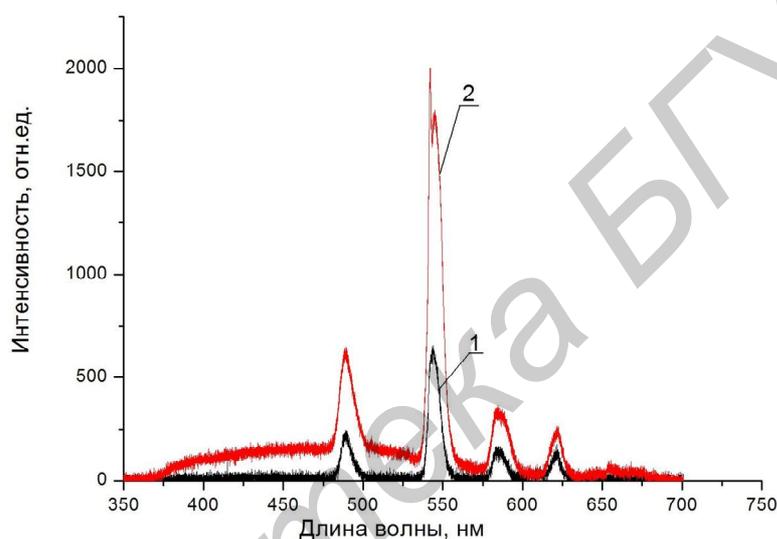


Рис. 1. Спектры ФЛ-тербия в пористом анодном оксиде алюминия толщиной 10 мкм, измеренные при $\lambda_{возб}=330$ нм, время регистрации 1 мс: 1 – осаждение пропиткой спиртового раствора нитрата тербия в течение 24 ч, термообработка при 200°C в течение 10 мин, затем при 200°C в течение 30 мин; 2 – осаждение пропиткой спиртового раствора нитрата тербия в течение 24 ч, термообработка при 200°C в течение 10 мин, нанесение 5 слоев ксерогеля состава 30% Tb_2O_3 –70% Al_2O_3 центрифугированием; отжиг: 200°C, 30 мин

Для синтезированных образцов исследованы спектры возбуждения люминесценции (рис. 2). 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 при 274, 364, 382, 440 нм.

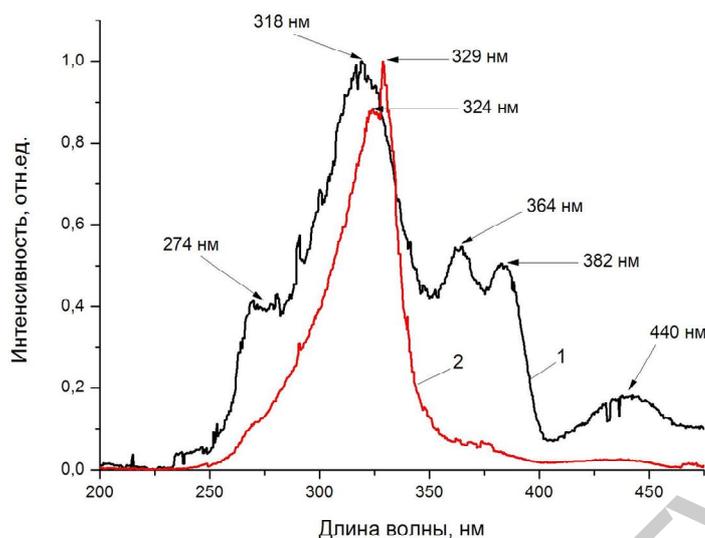


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения люминесценции, зарегистрированные на длине волны $\lambda_{дет}=542$ нм для пленочных структур ПАОА с осажденными ионами тербия, сформированных в 1,2 М растворе H_3PO_4 : 1 – при напряжении $U=130$ В, 2 – с 5-слойной пленкой 30% Tb_2O_3 – 70% Al_2O_3

На рис. 3 приведены данные спектроскопии возбуждения и люминесценции сформированного в пористом анодном оксиде алюминия ксерогеля, легированного тербием и стронцием. В спектрах наблюдаются полосы, соответствующие оптическим переходам трехвалентных ионов тербия: 490 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 542 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 592 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), 628 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Все три типа ксерогелей демонстрируют ФЛ тербия при комнатной температуре с полосами в диапазоне 450–650 нм, соответствующим указанным выше термам ионов Tb^{3+} : $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$, $j=3,4,5,6$.

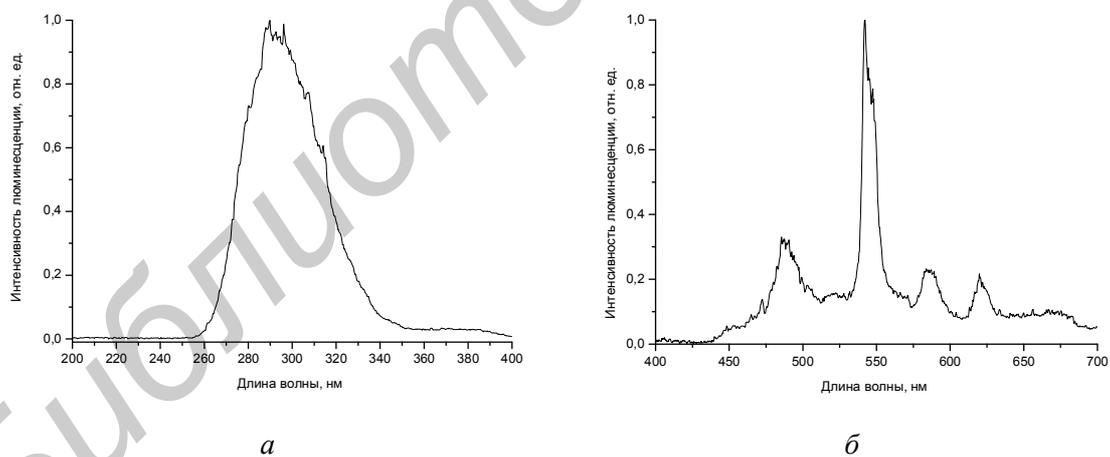


Рис. 3. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции легированных тербием ксерогелей титаната стронция, сформированных в пористом анодном оксиде алюминия на подложках кремния: для ксерогеля состава 50% ($TiO_2 : 0,4 SrO$) / 50% Tb_2O_3 : а – спектры возбуждения ФЛ для длины волны излучения 543 нм, б – спектры ФЛ для длины волны возбуждения 290 нм

Как видно из рис. 4,а формирование одного слоя ксерогеля виллемита сохраняет устья пор открытыми, а основной объем пор незаполненным, тогда как увеличение до семи слоев (рис. 4,б,в) приводит к формированию сплошного покрытия на поверхности пленки пористого анодного оксида алюминия. При этом основной объем пор по-прежнему остается незаполненным ксерогелем.

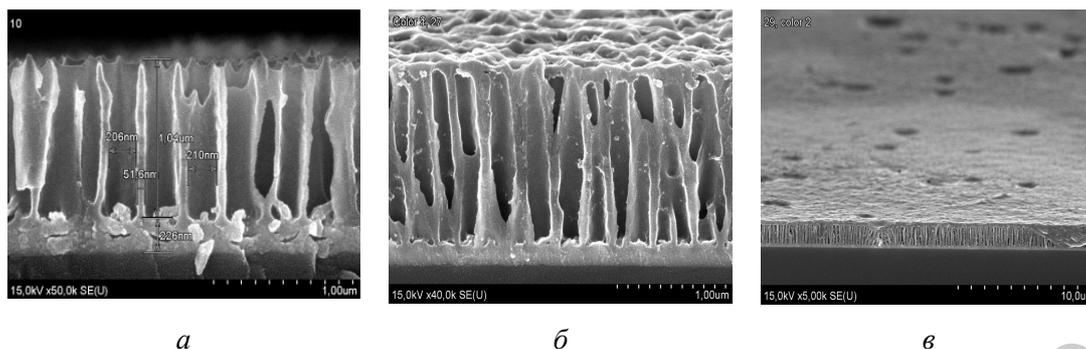


Рис. 4. Микрофотографии поверхности и скола пленок ПАОА на кремнии; средний диаметр пор 180 – 200 нм; люминофор: $Zn_2SiO_4:Mn$: *a* – 1 слой, *б* – 3 слоя, *в* – 7 слоев

Типичные спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, полученные для термообработки длительностью 30 мин, приведены на рис. 5. Увеличение длительности термообработки до 5 ч не приводит к увеличению интенсивности люминесценции. В дальнейшем предстоит выяснить, усиливает ли катодо- и рентгенолюминесценцию виллемит, находящийся в виде отдельных кластеров в каналах пор, и можно ли, изменяя синтез золь и режимы нанесения, добиться наибольшего заполнения каналов пор анодного оксида алюминия виллемитом и другими рентгенолюминофорами.

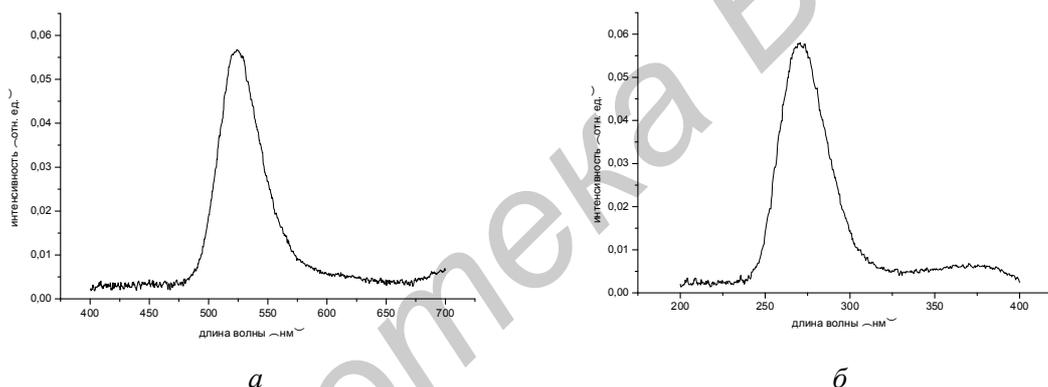


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции для длины волны возбуждения 270 нм (*a*), спектры возбуждения фотолуминесценции для длины волны излучения 530 нм (*б*) образца $Zn_{2(1-x)}Mn_xSiO_4$ ($x=3$ mol %) люминофора после отжига при температуре 1000°C – трехслойные пленки на пористом анодном оксиде алюминия

Заключение

Таким образом, все синтезированные в данной работе структуры на основе ПАОА демонстрируют ФЛ в зеленом диапазоне с эффективным возбуждением УФ-излучением в области 300 нм. Наряду с синтезированными ранее структурами, содержащими легированные тербием ксерогели оксидов титана, алюминия, кремния, в пористом анодном оксиде алюминия, интенсивную ФЛ демонстрируют ксерогели оксида титана, легированные стронцием и тербием. Люминесценция тербия наиболее эффективно возбуждается на длине волны 300 нм. Для увеличения степени заполнения пор виллемитом требуется оптимизация золь-гель технологии.

LUMINESCENCE AND EXCITATION SPECTROSCOPY IN THE STRUCTURES ON THE BASIS OF POROUS ANODIC ALUMINA

I.A. NIKOLAENKO, T.I. OREKHOVSKAYA, L.S. STEPANOVA, M.V. RUDENKO,
K.V. ARTEMYEVA, A.M. ASHARIF, N.V. GAPONENKO, A.V. MUDRYI

Abstract

The results of synthesis and analysis of the structures, luminescent in the green range, on the basis of porous anodic alumina are presented. The xerogels of titanium oxide doped with strontium and terbium, aluminum oxide doped with terbium and willemite doped with manganese were formed by spin-on method with subsequent heat treatment. The luminescence spectra and luminescence excitation spectra of the fabricated structures are analyzed and the morphological analysis of these spectra is shown. Comparison of the luminescence structures containing xerogel with films of porous anodic alumina containing terbium deposited from solution of terbium nitrate is produced.

Литература

1. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Минск, 2003.
2. Гапоненко Н.В., Кортюв В.С., Ореховская Т.И. и др. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т 45, Вып. 7. С 980–983.
3. Гапоненко Н.В., Николаенко И.А., Степанова Е.А. и др. // Крымико 2010, 20 Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». Севастополь, 2010. С. 797–798.
4. Степанова Е.А., Ореховская Т.И., Николаенко И.А. и др. // Докл. БГУИР. 2010. № 2. С. 49–53.