

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315.592

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВИЛЛЕМИТАИ.А. НИКОЛАЕНКО¹, Е.А. СТЕПАНОВА¹, Т.И. ОРЕХОВСКАЯ¹,
К.В. АРТЕМЬЕВА¹, ТХЭКВОН КИМ¹, Н.В. ГАПОНЕНКО¹, А.В. МУДРЫЙ²¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь

Поступила в редакцию 3 ноября 2009

Золь-гель методом синтезирован виллемит (α - Zn_2SiO_4), активированный ионами марганца. Методом растровой электронной микроскопии обнаружено присутствие ксерогеля виллемита в порах анодного оксида алюминия. Наличие фазы виллемита подтверждено методом рентгенофазового анализа. Для порошка виллемита и структур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия характерна интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) в зеленом диапазоне при комнатной температуре.

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

Введение

Виллемит (α - Zn_2SiO_4), активированный ионами марганца, относится к числу наиболее перспективных люминофоров, возбуждаемых как ультрафиолетовым, так и рентгеновским излучением и обладающих высокой химической стабильностью. Имеются отдельные сообщения о синтезе виллемита золь-гель методом с типичным размером зерна ~ 5 мкм [1, 2]. Преимущество золь-гель метода состоит в использовании низких температур синтеза и однородном распределении компонентов, что позволяет избежать сегрегации нежелательных фаз и повысить эффективность люминесценции.

Для технологии изготовления преобразователей излучения представляет значительный интерес уменьшение зерна люминофоров. На наш взгляд, золь-гель синтез в матрицах с мезоскопическими порами ~ 100 нм [3–5] может уменьшить размер зерна и повысить разрешение изображения, формируемого при возбуждении люминесценции виллемита.

Известно, что анодирование алюминия в определенных электролитах позволяет вырастить на его поверхности пленку пористого оксида, представляющую собой гексагонально упакованные самоорганизованные ячейки с порами диаметром в десятки-сотни нанометров, ориентированными перпендикулярно фронту анодирования [6–8]. Показана возможность синтеза пленок оксидов кремния и титана золь-гель методом в пористом анодном оксиде алюминия [3–5]. В данной работе осуществлен синтез виллемита золь-гель методом и исследована фотолюминесценция в порошках, пленках на кремнии и структурах кремний/пористый анодный оксид алюминия/виллемит.

Экспериментальная часть

Схематично маршрут изготовления порошка виллемита приведен на рис 1. На начальной стадии требуемые количества нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ацетата марганца

$((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ и мочевины (NH_2CONH_2), растворяли в этиловом спирте, после чего в полученный раствор добавили необходимое количество тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. После этого полученный раствор постоянно перемешивали в течение 5 ч для обеспечения однородности, затем в него добавили необходимое количество воды и HNO_3 для поддержания $\text{pH}=3$. Золь сохранял устойчивость в течение одного месяца [1, 2].

Полученный золь использовался как для формирования пленок, так и для получения порошка. Пленки формировали на монокристаллическом кремнии и пористом анодном оксиде алюминия методом центрифугирования при скорости 2700 об/мин длительностью 30 с и с последующей термообработкой при температуре 1000°C в течение 30 мин. Пленки состояли из трех слоев, формируемых последовательно центрифугированием и сушкой каждого слоя.

Для получения порошка полученный золь медленно нагревали и выдерживали при температуре 110°C до полного испарения спирта. Полученный гель затем прокаливали при 300°C на протяжении 5 ч, после чего сформированный порошок нагревали при 1000°C в течение 5 ч на воздухе.

Для возбуждения люминесценции использовалась ксеноновая лампа ДКСЭЛ-1000 (мощностью 1000 Вт) с набором оптических фильтров, обеспечивающих возбуждение в спектральной области 220–800 нм, в том числе и селективное возбуждение с использованием соответствующих интерференционных фильтров. Излучение, возникающее в области возбуждения образцов, собиралось в плоскости входной щели монохроматора при помощи сферического и плоского зеркал. В экспериментах использовался монохроматор МДР-23У с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Спектры возбуждения люминесценции регистрировались с использованием дополнительного монохроматора МДР-12. Оптический сигнал регистрировался с помощью фотоэлектронного умножителя R7400U-20 (Hamamatsu, Japan). Коррекция спектров люминесценции на спектральную чувствительность фотоумножителя не проводилась. Для сравнения спектров люминесценции по интенсивности измерения проводились в идентичных условиях возбуждения при комнатной температуре.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8 Advance, где в качестве зондирующего использовалось CuK_α -излучение. Измерения проводились на отраженном пучке методом пошагового сканирования с шагом $0,1$ град по углу 2θ . Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены снимки пленок $\text{Zn}_{2(1-x)}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ ($x=0,03$) люминофора, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. В порах наблюдаются включения ксерогеля, тогда как основная поверхность образца анодного оксида алюминия остается непокрытой. Основной объем пор остается незаполненным, как для температуры отжига 300 (рис. 2,а), так и 1000°C (рис. 2,б).

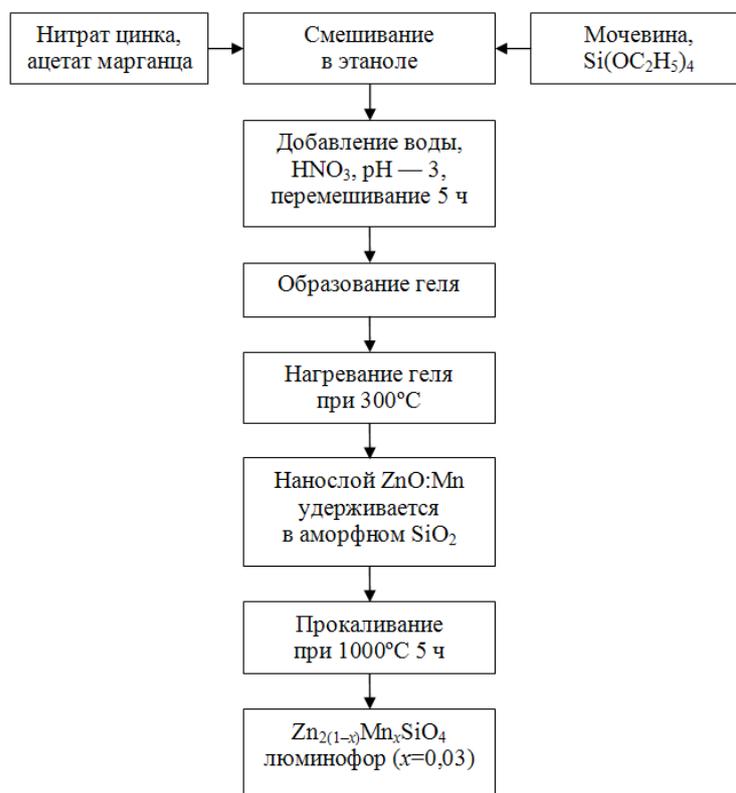


Рис. 1. Схема процесса изготовления порошка виллемита

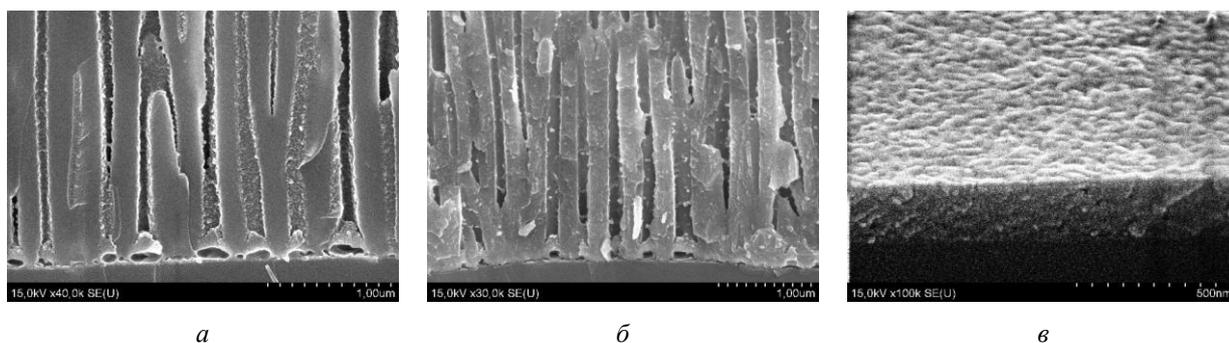


Рис. 2. РЭМ-изображения пленок $Zn_{2(1-x)}Mn_xSiO_4$ ($x=0,03$) люминофора нанесенных на пористый анодный оксид алюминия и прошедших термообработку: *a* — при температуре $300^{\circ}C$ на протяжении 30 мин, *б* — при температуре $1000^{\circ}C$ на протяжении 30 мин; *в* — нанесенных на монокремний и прошедших термообработку при температуре $1000^{\circ}C$ на протяжении 30 мин

Проведенный для пленок и порошка ксерогеля, отожженных при температуре $1000^{\circ}C$, рентгеновский анализ показал, что наблюдаемые в спектрах линии по положению и относительной интенсивности совпадают для порошка с известными стандартами для структуры типа Zn_2SiO_4 (PDF Card No 01-079-2005) (рис. 3,*a*). При формировании пленок на кремнии наблюдаются также дополнительные линии, связанные с дифракцией на подложке кремния (рис. 3,*б*).

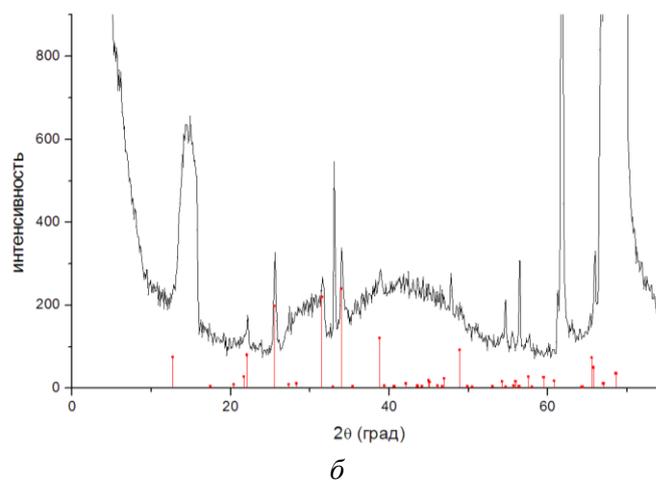
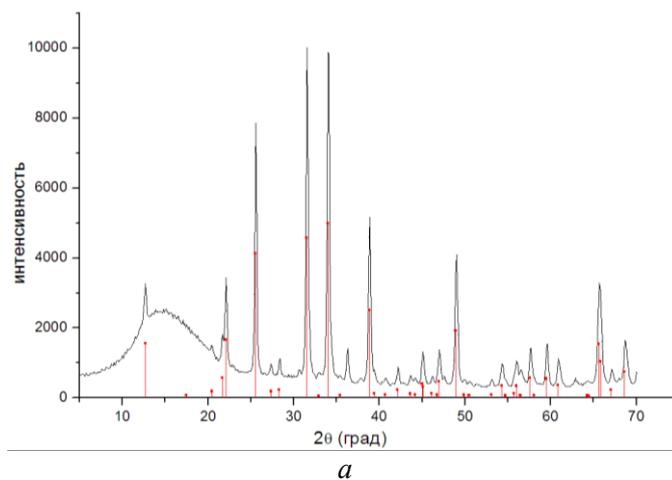
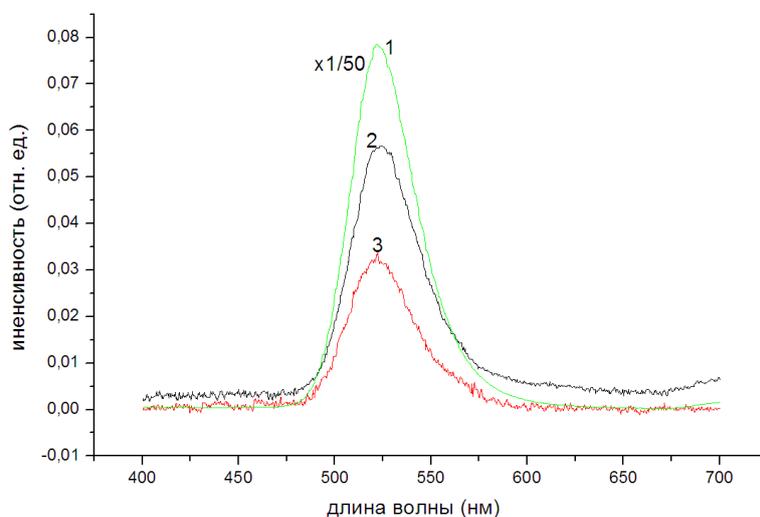
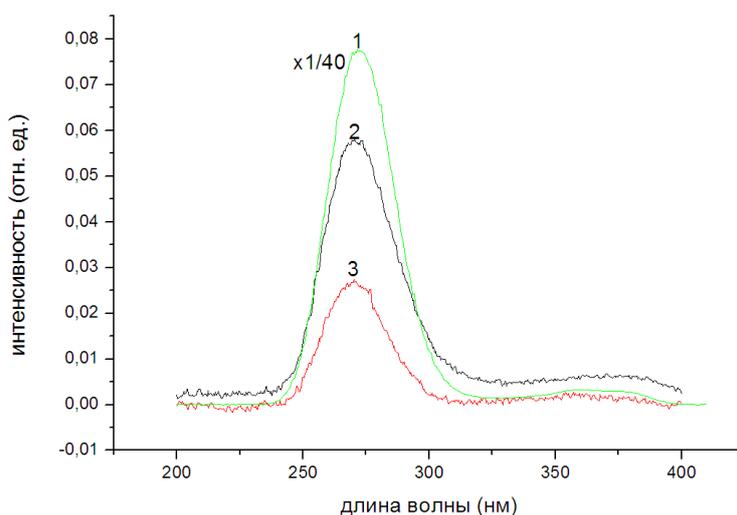


Рис. 3. Дифрактограммы: *a* — порошка ксерогеля, полученного из золя $Zn_{2(1-x)}Mn_xSiO_4$ ($x=0,03$) люминофора после термообработки при температуре $1000^{\circ}C$ на протяжении 5 ч, *б* — пленки $Zn_{2(1-x)}Mn_xSiO_4$ ($x=0,03$) люминофора на монокристаллическом кремнии после термообработки при температуре $1000^{\circ}C$ на протяжении 30 мин

В спектрах люминесценции порошков, пленок на кремнии и структур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия, наблюдается один интенсивный пик с максимумом на длине волны 520 нм (рис. 4,*а*). В спектрах возбуждения люминесценции, полученных для длины волны возбуждения 520 нм как для порошков, так и для структур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия/кремний наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 270 нм (рис. 4,*б*). Интенсивность сигнала ФЛ в пленочной структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия значительно выше, чем для пленок, сформированных на кремнии. В то же время интенсивность сигнала ФЛ порошка ксерогеля приблизительно в 40 раз больше, чем пленочной структуры ксерогель/пористый анодный оксид алюминия (рис. 4,*а*).



а



б

Рис. 4. Спектры фотолюминесценции для длины волны возбуждения 270 нм (*а*); спектры возбуждения фотолюминесценции для длины волны излучения 530 нм (*б*) образцов $Zn_{2(1-x)}Mn_xSiO_4$ ($x=0,03$) люминофора после отжига при температуре 1000°C: 1 — порошок люминофора; 2 — трехслойные пленки на пористом анодном оксиде алюминия; 3 — трехслойные пленки на монокристаллическом кремнии

Спектры возбуждения, зарегистрированные при детектировании в соответствующих максимумах полос фотолюминесценции, существенно не отличаются для порошков, пленок на кремнии и структур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия и характеризуются одной интенсивной полосой при 270 нм. Эксперименты показали, что с увеличением толщины люминофора интенсивность фотолюминесценции возрастает при возбуждении на длине волны 270 нм.

В отличие от легированных тербием структур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия [3–5], формирование виллемита в порах не дает явного преимущества в интенсивности фотолюминесценции марганца по сравнению с пленками, сформированными на полированных подложках монокристаллического кремния. Для легированных тербием ксерогелей, сформированных в пористом анодном оксиде алюминия, наблюдаемый ранее рост интенсивности фотолюминесценции тербия на длине волны 543 нм для конфигурации $4f^n$ (терм ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) обусловлен, на наш взгляд, многократным рассеянием возбуждающего излучения и поглощением в широкой полосе при 270–280 нм электронной конфигурации тербия $4f^{n-1}5d$.

Заключение

Таким образом, золь-гель методом синтезирован виллемит ($\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$), активированный ионами марганца. Присутствие ксерогеля виллемита в порах анодного оксида алюминия обнаружено методом растровой электронной микроскопии, а фаза виллемита подтверждена методом рентгенофазового анализа. Порошок виллемита и структуры ксерогель/пористый анодный оксид алюминия обладают интенсивной фотолюминесценцией в зеленом диапазоне при комнатной температуре. На наш взгляд, изготовление качественных структур виллемит/пористый анодный оксид алюминия представляет определенный интерес для создания преобразователей как оптического, так и рентгеновского излучения.

Авторы выражают благодарность профессору В.С. Кортову (Уральский государственный технический университет), за стимулирующие дискуссии.

SOL-GEL SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE OF WILLEMITE

I.A. NIKOLAENKO, E.A. STEPANOVA, T.I. OREKHOVSKAYA,
K.V. ARTEMYEVA, KIM THAEKWON, N.V. GAPONENKO, A.V. MUDRYI

Abstract

Manganese activated willemite ($\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$) was synthesized by sol-gel method. The presence of willemite xerogel in pores of anodic aluminum oxide was revealed by method of scanning electron microscopy. The presence of willemite phase was confirmed by X-ray diffraction analysis. Strong photoluminescence (PL) in the green range at room temperature is characterized for the willemite powder and xerogel / porous anodic alumina structures.

Литература

1. *Thiyagarajan P., Kottaisamy M., Ramachandra Rao M.S.* // J. of the Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, No. 4. P. H297-H303.
2. *Kandarakis I., Cavouras D., Prassopoulos P. et al.* // Appl. Phys. A. 1998. Vol. 67. P. 521–525.
3. *Gaponenko N.V.* // Synthetic Metals. 2001. Vol. 124, No. 1. P. 125–130.
4. *Gaponenko N.V.* // J. Appl. Spectroscopy. 2002. V. 69, No. 1. P. 1–17
5. *Gaponenko N.V.* // Acta Physica Polonica Vol. 112. 2007. P. 737–749.
6. *Сокол В. А.* // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 3. С. 243–246.
7. *Лыньков Л. М., Мухуров Н. И.* Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Минск, 2002.
8. *Позняк А.А.* Модифицированный анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе. Минск, 2007.