

Люминесценция тербия в ксерогеле оксида алюминия, сформированном в матрице пористого анодного оксида алюминия, при различных видах возбуждения

© Н.В. Гапоненко[¶], В.С. Кортон*, Т.И. Ореховская, И.А. Николаенко, В.А. Пустоваров*, С.В. Звонарев*, А.И. Слесарев*, С.Я. Прислопский[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

* Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия

[†] Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Получена 15 декабря 2010 г. Принята к печати 22 декабря 2010 г.)

Методом золь-гель синтезированы легированные тербием слои ксерогеля оксида алюминия в порах пленки пористого анодного оксида алюминия толщиной 1 мкм с диаметром пор 150–180 нм, выращенной на кремнии. Сформированные структуры демонстрируют фотолюминесценцию тербия с характерными полосами, соответствующими термам трехвалентного тербия. Впервые обнаружена рентгенолюминесценция тербия для подобной структуры с наиболее интенсивной полосой излучения при 542 нм. Морфологический анализ структуры методом растровой электронной микроскопии указывает на наличие кластеров ксерогеля в каналах пор, при сохранении основного объема пор незаполненным, а устья пор открытыми. Полученные данные подтверждают перспективность использования сформированной структуры для создания матричных преобразователей рентгеновского и других видов ионизирующего излучения в видимое. Обсуждаются возможности повышения интенсивности люминесценции в матричном преобразователе.

1. Введение

Формирование люминесцентных материалов в низкоразмерных нанотекстурированных матрицах представляет интерес для повышения разрешающей способности изображений, полученных при использовании преобразователей возбуждающего излучения в видимое. Известно, что синтез неорганических люминофоров в виде легированных лантаноидами оксидов можно осуществить методом золь-гель [1] в матрицах с регулярными мезо- и макропорами порядка 50–200 нм [2,3]. Сущность метода заключается в получении пленкообразующих коллоидных растворов (золей), формировании из них пленки геля, например, методом центрифугирования или окунания с последующей термообработкой, преобразующей гель в ксерогель. Однако оценка эффективности возбуждения люминесценции мягким рентгеновским излучением в таких структурах, по нашим данным, до сих пор не проводилась, несмотря на успешное применение легированных лантаноидами ксерогелей для сцинтилляторов при регистрации рентгеновского излучения [4]. Недавно мы сообщали об интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) тербия в оксидах, соответствующим стехиометрическому составу алюмоиттриевых гранатов, сформированных из растворов солей алюминия и иттрия, в пленках пористого анодного оксида алюминия на кремнии [5,6]. Спектры фотолюминесценции тербия демонстрировали расщепление полос люминесценции и видимую невооруженным глазом зеленую фотолюминесценцию при комнатной температуре.

В данной работе приведены результаты исследования спектров фото- и рентгенолюминесценции (РЛ), а также импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) структур, сформированных на основе пленок пористого анодного оксида алюминия на кремнии, содержащих в порах легированный тербием ксерогель оксида алюминия и ксерогель, соответствующий составу алюмоиттриевого граната.

2. Методика эксперимента

Для приготовления золя оксида алюминия в раствор ацетилацетона и изопропанола добавили изопропоксид алюминия в молярном соотношении $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ и AcAcH 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 %).

Для синтеза пленочных матриц пористого анодного оксида алюминия использовались пленки алюминия толщиной 3 мкм, полученные электронно-лучевым распылением на кремниевые пластины с подслоем тантала толщиной 50 нм на установке вакуумного напыления при температуре до 300°C. Анодирование проводилось в две

[¶] E-mail: nik@nano.bsuir.edu.by

стадии при непрерывном перемешивании электролита. Полученный в процессе первой стадии анодирования оксид алюминия удался в растворе на основе ортофосфорной кислоты (30%) и хромового ангидрида (10%) при температуре 60–95°C. Вторая стадия анодирования проводилась в условиях, полностью идентичных первой. По окончании процесса анодирования образец промывали в дистиллированной воде в течение 10–15 мин, после чего следовала сушка при температуре 100°C в течение 10 мин.

Анодное окисление алюминия проводилось в 10%-ном растворе ортофосфорной кислоты, при напряжении 100 В и температурах 7–10°C, а также в 5%-ном растворе щавелевой кислоты при напряжении 60 В и температурах 10–12°C. Для получения разного диаметра пор анодного оксида алюминия при одинаковом размере ячейки применялось травление в растворе ортофосфорной кислоты (1:1), скорость травления анодного оксида алюминия составила 1 нм/мин при 20°C. Подготовленные образцы пленок анодного оксида алюминия содержали поры 90–190 нм с диаметром ячейки 240–270 нм.

Золи наносились методом центрифугирования при скорости вращения 2700 оборотов в минуту длительностью 30 с. Затем для удаления влаги и остатков растворителя проводилась сушка образцов при температуре 180–200°C в течение 10 мин. Для приготовления образцов, содержащих несколько слоев ксерогеля, операции сушки и центрифугирования повторялись. Окончательная термообработка образцов проводилась при температуре 1000°C длительностью 30 мин.

В качестве источника возбуждения ФЛ использовался азотный импульсный лазер ЛГИ-21 с длиной волны генерации 337 нм, с частотой следования импульсов 50 Гц. Для регистрации люминесценции использовался спектрометр, состоящий из спектрографа Solar III S-3801 с решеткой 150 штрихов/мм и ПЗС матрицы (прибор с зарядовой связью) LN/CCD-1152-E фирмы Princeton Instruments, охлаждаемый жидким азотом. Для возбуждения РЛ применялся лабораторный источник рентгеновского излучения УРС-55 с рентгеновской трубкой БСВ-2 (Cu-антикатод, напряжение анода $U_a = 40$ кВ, ток анода $I_a = 15$ мА). Спектры РЛ в области 1.5–6 эВ регистрировались с помощью монохроматора типа МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106. Спектры ИКЛ в видимой области спектра (380–700 нм) возбуждались электронным пучком ускорителя РАДАН (плотность тока 1 А/см², энергия электронов 180 кэВ, длительность импульса 3 нс) и регистрировались с использованием ПЗС-камеры в режиме накопления 30 импульсов. В процессе компьютерной обработки производилось вычитание фонового сигнала от свечения воздуха при прохождении электронного пучка.

3. Результаты и обсуждение

Проведенный ранее для ксерогеля оксида титана анализ методами растровой [7], просвечивающей [8] и атомно-силовой микроскопии, а также масс-

спектроскопии вторичных ионов [9], для пленок пористого анодного оксида алюминия, содержащих один нанесенный слой ксерогеля, свидетельствует о том, что однократное центрифугирование золя и термообработка приводят к частичному формированию ксерогеля как на дне, так и на стенках пор, оставляя основной объем пор незаполненным ксерогелем. При этом каналы пор диаметром около 100 нм у поверхности образца сохраняются открытыми, предоставляя возможность для последующего заполнения люминофором оставшегося свободного пространства пор. Интенсивность ФЛ в структуре ксерогель/(пористый оксид алюминия) может возрастать или уменьшаться с ростом числа формируемых слоев в зависимости от выбора длин волн возбуждения и регистрации [10,11].

По данным анализа растровой электронной микроскопии (РЭМ), исходные пленки пористого анодного оксида алюминия состоят из гексагональных ячеек диаметром около 240–270 нм с размером пор 140–170 нм. Дополнительное травление увеличивало диаметр пор до 170–190 нм при прежнем размере ячейки. Нанесение

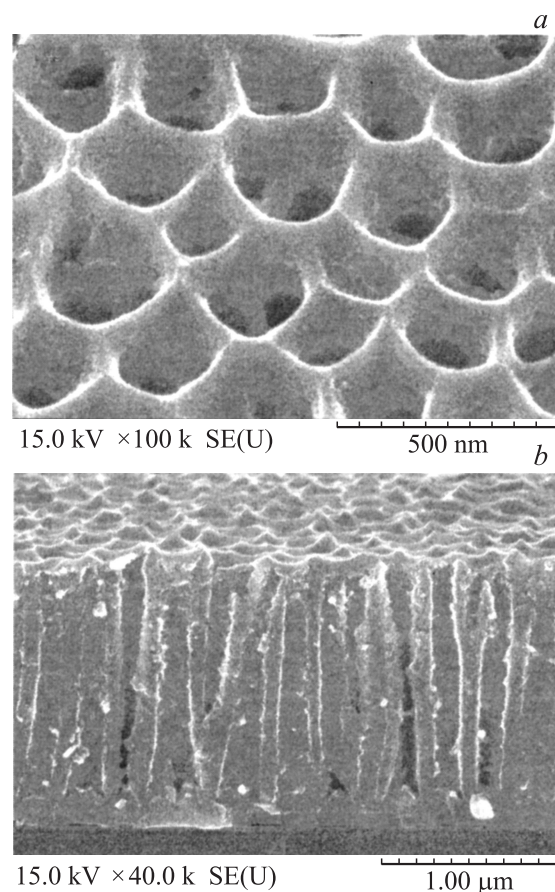


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности и скола пленок пористого анодного оксида алюминия: *a* — поверхность образца с расширенными каналами пор после нанесения 7 слоев ксерогеля; *b* — скол образца с расширенными каналами пор после нанесения 7 слоев ксерогеля; *a* — увеличение 100 000, *b* — увеличение 50 000.

семи слоев ксерогеля оксида алюминия приводит лишь к частичному формированию ксерогеля на поверхности образцов, сохраняя устья пор открытыми (рис. 1, *a*). Изображение скола образца подтверждает формирование отдельных кластеров ксерогеля в каналах пор (рис. 1, *b*).

Спектры ФЛ структур, содержащих от 3 до 7 слоев ксерогеля, легированного тербием, демонстрируют характерные для трехвалентного тербия наиболее интенсивные полосы люминесценции при 489 и 542 нм, соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, а также ряд полос в области 580–660 нм. Наибольшая интенсивность ФЛ достигнута для образцов, содержащих 1 или 3 слоя ксерогеля в пленке анодного оксида алюминия с размерами пор 150 и 180 нм (рис. 2, спектры 1, 2). Увеличение числа формируемых слоев в порах анодного

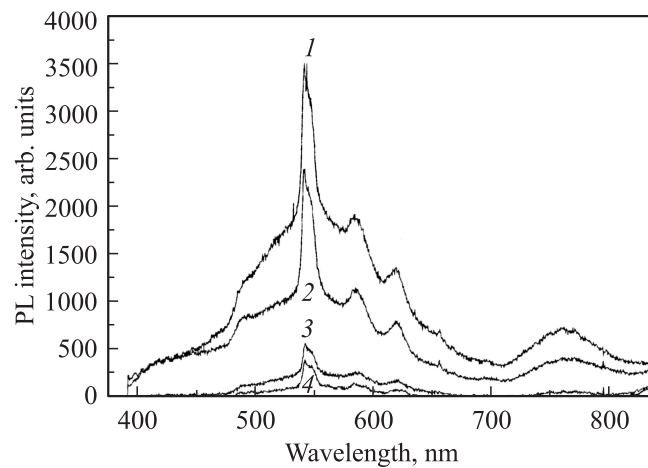


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции пленочной структуры толщиной 1 мкм пористого анодного оксида алюминия с диаметром пор 150 (1) и 180 (2, 3, 4) нм, содержащего слой легированного тербием ксерогеля оксида алюминия: 1 — 1 слой, 2 — 3 слоя, 3 — 5 слоев, 4 — 7 слоев; $\lambda = 337$ нм.

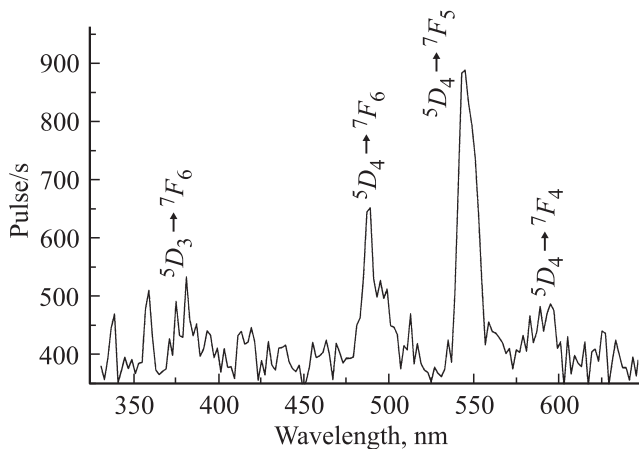


Рис. 3. Спектр рентгенолюминесценции пленочной структуры толщиной 1 мкм пористого анодного оксида алюминия с диаметром пор ~ 180 нм и размером ячейки ~ 250 нм, содержащей 5 слоев легированного тербием ксерогеля оксида алюминия.

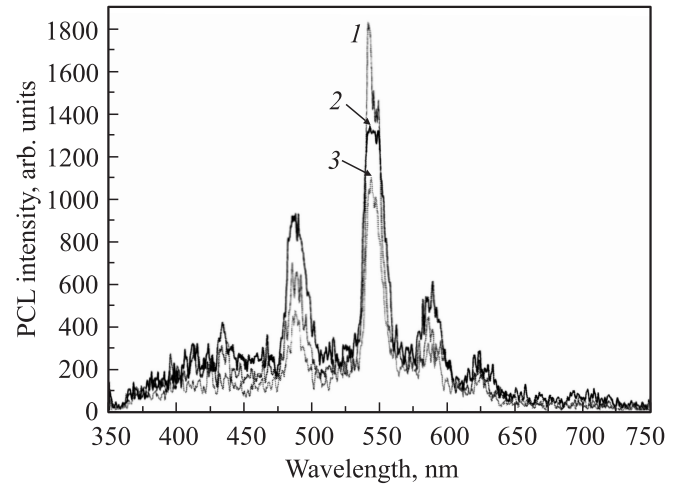


Рис. 4. Спектры катодолуминесценции пленочной структуры толщиной 1 мкм пористого анодного оксида алюминия с диаметром пор: 1 — 100 нм, 2 — 150 нм, 3 — 180 нм, содержащего 3 слоя легированного тербием ксерогеля оксида алюминия.

оксида алюминия до 5 и 7 приводит лишь к ослаблению интенсивности полос люминесценции тербия (рис. 2, спектры 3, 4).

Указанные выше полосы тербия при 489 и 542 нм, а также слабые по интенсивности полосы люминесценции в области 385 и 585 нм, соответствующие переходам $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, наблюдаются и в спектрах РЛ, приведенных на рис. 3 для образца, содержащего 5 слоев ксерогеля. Отметим, что указанный спектр РЛ получен для пленочной структуры толщиной 1 мкм, представляющей собой нанотекстурированный люминофор, ограниченный размером ячейки анодного оксида алюминия ~ 250 нм.

При возбуждении ИКЛ исследуемых структур наблюдались дополнительные полосы люминесценции при 430 и 625 нм, соответствующие переходам трехвалентного тербия $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ соответственно (рис. 4).

Далее золь изопоксида алюминия использовался для синтеза ксерогеля, соответствующего составу алюмоиттриевого граната $Y_{2.85}Tb_{0.15}Al_5O_{12}$, в пористом анодном оксиде алюминия с диаметром пор ~ 50 нм, полученном в 5%-ном растворе шавелевой кислоты. Однако, несмотря на относительно высокую степень заполнения каналов пор ксерогелем, интенсивность ФЛ тербия оказалась слабой, что свидетельствует об отсутствии фазы граната. При этом люминофор, полученный методом таблетирования ксерогеля, приготовленного из указанного выше золя при температуре термообработки 1000°C , проявляет интенсивные полосы ФЛ тербия с характерным для алюмоиттриевого граната штарковским расщеплением [12]. ФЛ тербия в гранатах возбуждалась ксеноновой лампой на длине волны 280 нм, что соответствует полосе поглощения конфигурации ионов тербия $4f^{n-1} - 5d$ [6]. При регистрации РЛ таблетки алюмоиттриевого граната (рис. 5) свечение было заметно невооруженным глазом, при этом на спектрах РЛ видны

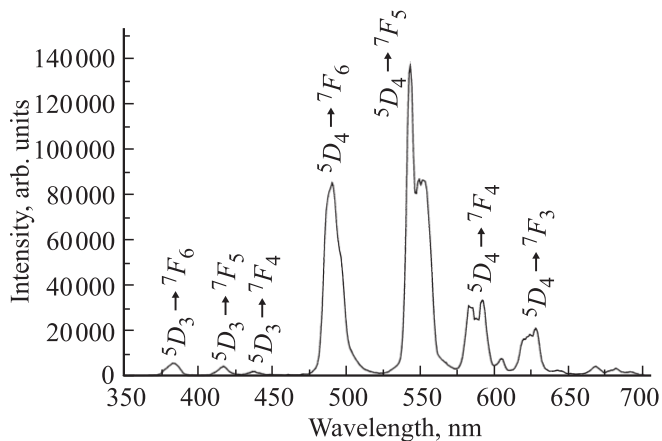


Рис. 5. Спектры рентгенолюминесценции таблетки легированного тербием алумоиттриевого граната $Y_{2.85}Tb_{0.15}Al_5O_{12}$, сформированного из золя на основе изопророксида алюминия.

дополнительные полосы переходов трехвалентного тербия в коротковолновой области спектра (380–440 нм) $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$) [13].

4. Заключение

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность создания наноразмерного матричного люминесцентного преобразователя ионизирующих излучений в видимое. Впервые обнаружена РЛ тербия для исследуемой наноструктуры. Матричная структура преобразователя получена методом золь-гель, используя синтез легированного тербием ксерогеля оксида алюминия в матрице пористого анодного оксида алюминия. Дальнейшие исследования должны быть направлены на повышение интенсивности люминесценции в подобных структурах при различных видах возбуждения. Следует учесть также, что метод золь-гель позволяет осуществить легирование ксерогеля тяжелыми элементами, например стронцием или лутецием [14], а выбор режимов анодирования обеспечивает возможность для последующей оптимизации структуры мезопористой матрицы. Представляет также интерес осуществить в порах золь-гель синтез виллемита, легированного ионами марганца ($Zn_2SiO_4:Mn$), так как ксерогель этого материала демонстрирует видимую рентгенолюминесценцию [15].

Список литературы

- [1] L.L. Hench, J.K. West. *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990).
- [2] N.V. Gaponenko. *Synthetic Metals*, **124** (1), 125 (2001).
- [3] N.V. Gaponenko. *Acta Phys. Polon.*, **112**, 737 (2007).
- [4] J.M. Nedelec. *J. Nanomaterials*, Article ID 36392, P. 8 (2007).
- [5] Г.К. Маляревич, Н.В. Гапоненко, А.В. Мудрый, Ю.Н. Дроздов, М.В. Степихова, Е.А. Степанова. *ФТП*, **43** (2), 170 (2009).
- [6] A. Podhorodecki, M. Bański, J. Misiewicz, J. Serafińczuk, N.V. Gaponenko. *J. Electrochem. Soc.*, **157** (6), H628 (2010).

- [7] R. Kudrawiec, J. Misiewicz, L. Bryja, I.S. Molchan, N.V. Gaponenko. *J. Alloys Comp.*, **341**, 211 (2002).
- [8] N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, G.E. Thompson, P. Skeldon, A. Pakes, R. Kudrawiec, L. Bryja, J. Misiewicz. *Sensors Actuators A*, **99**, 71 (2002).
- [9] N.V. Gaponenko, O.V. Sergeev, E.A. Stepanova, V.M. Parkun, A.V. Mudryi, H. Gnaser, J. Misiewicz, R. Heiderhoff, L.J. Balk, G.E. Thompson. *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2), H13 (2001).
- [10] I.S. Molchan, N.V. Gaponenko, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, G.E. Thompson, P. Skeldon. *J. Electrochem. Soc.*, **151** (1), H16 (2004).
- [11] A. Peng, E. Xie, C. Jia, R. Jiang, H. Lin. *Mater. Lett.*, **59**, 3866 (2005).
- [12] Н.В. Гапоненко, И.А. Николаенко, Е.А. Степанова, К.В. Артемьева, А.И. Мирончик, В.С. Кортов, С.В. Звонарев, В.А. Пустоваров. *Тез. докл. 20-й Межд. Крымской конф.* (Севастополь, Крым, Украина, 2010) с. 797.
- [13] H. Amekura, A. Eckau, R. Carius, Ch. Buchal. *J. Appl. Phys.*, **84** 3867 (1998).
- [14] E. Zych, D. Hreniak, W. Strek. *J. Alloys Comp.*, **341**, 385 (2002).
- [15] И.А. Николаенко, Е.А. Степанова, Т.И. Ореховская, К.В. Артемьева, Н.В. Гапоненко, В.С. Кортов, С.В. Звонарев, А.В. Мудрый. *Сб. Тр. VII Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., Россия, 2010) с. 409.

Редактор Т.А. Полянская

Terbium luminescence from alumina xerogel, fabricated in matrix of porous anodic alumina, under various excitation conditions

N.V. Gaponenko, V.S. Kortov*, T.I. Orekhovskaya, I.A. Nikolaenko, V.A. Pustovarov*, S.V. Zvonarev*, A.I. Slesarev*, S.Ya. Prislopskii[†]

Belorussian State University of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belorussia

* Yeltsin Ural Federal University,
620002 Yekaterinburg, Russia

[†] Stepanov Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Belorussia,
220072 Minsk, Belorussia

Abstract Tb-doped xerogel layers of alumina were synthesized in the pores of porous anodic film $1\ \mu\text{m}$ thick with diameter of the pores 150–180 nm grown on silicon substrate. The fabricated structures demonstrate photo- and cathodoluminescence with the luminescence bands typical for trivalent terbium terms. Terbium luminescence with the most intensive emission band at 542 nm is observed for the first time for such a xerogel/porous anodic alumina structure under X-rays excitation. Morphological analyses of the structure with scanning electron microscopy reveal presence of xerogel clusters in the channels of the pores, remaining the main volume of the pores unfilled and the mouth of the pores empty. The obtained results suggest the fabricated structures to be prospective for the development of X-ray matrix converter. The possibilities of increase in the luminescence intensity in such a matrix converter are discussed.