

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

(повне найменування вищого навчального закладу)

**НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
“ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ”**

(назва факультету)

КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ ТА ФІЗИКИ ПЛАЗМИ

(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

МАГІСТРА

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему

укр. Люмінесценція автолокалізованого екситона в Y_2O_3 при довготривалому опроміненні рентгенівськими фотонами

англ. Luminescence of self- trapped exciton in Y_2O_3 upon long-term irradiation with X-ray photons

Виконав: студент 2 курсу навчання

за ОНП магістр

спеціальності 105 Прикладна фізика та

наноматеріали

освітня програма: Експериментальна ядерна

фізика та фізика плазми

Скиба Д. В.

(прізвище та ініціали)

(особистий підпис)

Керівник к.ф.-м.н., доцент. Кононенко С.І.

(прізвище та ініціали)

(особистий підпис)

Рецензент к.ф.-м.н., стнс. Дудін С. В.

(прізвище та ініціали)

(особистий підпис)

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота присвячена дослідженню довготривалого опромінення зразків кераміки Y_2O_3 . Зразки були виготовлені у два етапи: пресування нанопорошку ІТО ЛЮМ з 99,99% чистоти у гідравлічному пресі та спікання на повітрі при температурі 1500 °С. Зразки мали кубічну структуру з різним розміром зерен, що показали дослідження на електронному мікроскопі.

Люмінесценція, яку індукували рентгенівські фотони змінювалась з часом опромінення. Виміри люмінесценції поводитись у смузі, яку пов'язують з автолокалізацією ексітона (STE). Криву змін люмінесценції можна було фітувати двома експонентами з різними сталими часу: швидкою та повільною. Такі зміни пояснюються наявністю трьох типів дефектів, які сприяють генерації світла у цьому діапазоні.

SUMMARY

The thesis is devoted to the study of long-term irradiation of Y_2O_3 ceramic samples. The samples were made in two stages: pressing ITO LUM nanopowder with 99.99% purity in a hydraulic press and air sintering at a temperature of 1500 °C. The samples had a cubic structure with different grain sizes, which was shown by research on an electron microscope. The luminescence induced by X-ray photons changed over time with exposure.

Luminescence measurements were carried out at a band associated with exciton autolocalization (STE - Self-Trapping Exiton). The luminescence change curve could be fitted by two exponents with different time constants: fast and slow. Such changes are explained by the presence of three types of defects that contribute to the generation of light in this range.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ЗРАЗКИ ОКСИДУ ІТРИЮ ДЛЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	8
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МАТЕРІАЛІВ.....	12
2.1 Пристрій дистанційного переривання потоку рентгенівського випромінювання.....	13
2.2 Монохроматор МДР-23.....	14
2.3 Обробка спектрів люмінесценції.....	15
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБРОБКА.....	17
3.1 Спектри екситонної зонної люмінесценції.....	17
3.2 Часова залежність люмінесценції.....	19
3.3 Аналіз рентгенолюмінесценції ітрієвої кераміки.....	20
ВИСНОВКИ.....	22
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	23

ВСТУП

Останніми роками значну увагу приділяють оксиду ітрію (Y_2O_3), як матеріалу для багатьох наукових і технологічних застосувань. Цей матеріал отримав значну увагу з огляду на його можливу інтеграцію в широкий спектр наукових і технологічних застосувань [1–27]. Плівки (Y_2O_3) демонструють чудові електронні властивості, такі як оптична прозорість у широкому спектральному діапазоні ($\sim 0,2\text{--}8\ \mu\text{m}$), висока діелектрична проникність ($\sim 14\text{--}18$), високий показник заломлення (~ 2), велика заборонена зона ($\sim 5,8\ \text{eV}$), низьке поглинання (від ближнього УФ до ІЧ) і вищу міцність електричного пробую ($>3\ \text{MV/cm}$) [1–12,18–20]. Ці властивості роблять плівки Y_2O_3 цікавими для різних оптичних, електричних та електрооптичних пристроїв. Крім того, невідповідність решітки та низький струм витоку з кремнієвими (Si) підкладками відкриває кілька інших шляхів для інтеграції матеріалу з пристроями на основі (Si) для нових нанотехнологій [1–12]. Іонний радіус Y^{3+} , який можна порівняти з іонним радіусом рідкоземельних елементів, привернув увагу дослідників до розгляду (Y_2O_3) як основного матеріалу для легування рідкоземельних елементів для використання в оптичних підсилювачах, фото- та катодолюмінесцентних люмінофорах [5–7,13–15]. Крім того, серед досліджених матеріалів Y_2O_3 розглядається як один із перспективних кандидатів на діелектричний ізолятор пристроїв CMOS (додатковий металооксидний напівпровідник) через його особливі фізичні властивості та високу кристалографічну стабільність [1–13].

За структурою Y_2O_3 є оксидом рідкоземельних елементів с-типу [23–25]. Структура с-типу Y_2O_3 стабільна до $2325\ ^\circ\text{C}$ на повітрі [23,24]. Структура с-типу є модифікованою кубічною структурою типу флюориту, в якій одна чверть аніонних центрів є вакантною та правильно розташованою. Структурна стабільність у поєднанні з механічними властивостями також робить Y_2O_3 цікавим матеріалом для інших застосувань. Зокрема, Y_2O_3 використовується при розробці функціональної кераміки для твердооксидних паливних елементів, ядерної техніки, високотемпературних захисних покриттів і

армованих металом композитів для високоміцних структурних компонентів [27–33].

Значну увагу приділено вирощуванню та структурному аналізу плівок Y_2O_3 на Si через можливість прямої інтеграції в електричні, оптичні та електрооптичні пристрої, а також з іншої причини, оскільки невідповідність ґрат між Y_2O_3 та Si є низькою [$\alpha(Si) \times 2 = 1,086 \text{ nm}$; $\alpha(Y_2O_3) = 1,0604 \text{ nm}$] [1–15]. Для виготовлення плівок Y_2O_3 використовувався широкий спектр фізичних і хімічних методів осадження. За методами фізичного осадження молекулярно-променева епітаксія (MBE) [34,35], електронно-променеве випаровування [36,37], імпульсне лазерне осадження (PLD) [38–41], реактивне напилення на постійному струмі [42,43], радіочастотні розпилення [20–22,44,45] та осадження за допомогою іонного променя [4,9,13] використовувалися для вирощування плівок Y_2O_3 . Методи хімічного осадження включають атомно-шарове осадження (ALD) [2,3,5,6], хімічне осадження з парової фази (CVD) [46–48], хімічне осадження з парової фази металоорганічних речовин (MOCVD) [49] та реакції неорганічних і органічних пероксиди з металоорганічними комплексами, розчинними в надкритичному діоксиді вуглецю [50]. Однак температура кристалізації, мікроструктура, електричні, оптичні та електрооптичні властивості плівок Y_2O_3 значною мірою залежать від структури поверхні/інтерфейсу, морфології та хімії, які, у свою чергу, контролюються технікою виготовлення, умовами росту та пост-осадженням.

Оптичні константи, а саме показник заломлення (n) і коефіцієнт екстинкції (k), Y_2O_3 відіграють вирішальну роль у розробці оптичних та електрооптичних пристроїв. В останні роки дуже сильна увага приділяється розробці мікроструктури і, отже, контролю оптичних констант плівок Y_2O_3 . Зокрема, значні зусилля були спрямовані на отримання підвищених значень « n », що, як очікується, призведе до покращення обмеження оптичної передачі та, таким чином, до більш ефективного накачування та посилення оптичних хвилеводів. Однак профілі n і k плівок Y_2O_3 сильно залежать від їх

мікроструктури. Таким чином, контрольоване зростання та маніпуляція мікроструктурою, особливо в нанорозмірах, має важливі наслідки для розробки та застосування плівок Y_2O_3 . Крім того, здатність адаптувати властивості для оптимізації продуктивності вимагає детального розуміння взаємозв'язку між електронною та геометричною структурою, особливо в нанорозмірах. У цьому контексті ця робота була виконана щодо росту та оптичних характеристик нанокристалічних плівок Y_2O_3 , виготовлених методом магнетронного розпилення, яке сумісно для промислового масштабування та виготовлення великої площі на додаток до контролю над стехіометрією та однорідністю плівки. Завдяки ретельному дослідженню з використанням структурних і оптичних аналітичних інструментів ми виявили, що існує кореляція між мікроструктурою та оптичними властивостями, зокрема залежними від розміру зерна оптичними константами та їх профілями дисперсії. Попередні результати наведено в іншому місці [21].

Сцинтилятори відіграють важливу роль у різних областях науки та техніки. До напрямів використання цих методів можна віднести: ядерну медицину (позитронно-емісійна томографія, рентген, комп'ютерна томографія та обчислення емісії одиночного фотона томографія), фізику високих енергій, геофізику та ресурс розвідка, ядерна енергетика та сфери безпеки (митниця та національна безпека). Сцинтилятори випромінюють світло у видимому і інфрачервоні області електромагнітних спектрів за допомогою перетворення іонізуючого випромінювання (наприклад, α -, β -, γ -промені, рентгенівське випромінювання та нейтрони) на ряд фотонів. Ця фізична властивість використовується для візуалізації внутрішніх характеристик предметів і речовин.

Сцинтиляційними властивостями, необхідними для сцинтиляторів γ -променів, є переважно висока густина, високий ефективний атомний номер, висока прозорість, високий світловий вихід (СВ) і швидкий розпад. Високий Світловий вихід часто вважається найважливішою умовою успішне застосування сцинтиляційного матеріалу. Більшість з існуючих комерційних

сцинтиляторів є монокристалами, вирощеними з розплавів за методами Чохральського та/або Бріджмена. Однак, останнім часом стали популярні також керамічні сцинтилятори завдяки своїм відмінній продуктивності [51–54], враховуючи їх можливі застосування в якості детекторів іонізуючого випромінювання.

Останнім часом активно проводяться дослідження щодо кераміки Y_2O_3 . Цей матеріал має кубічну структуру, а однак не демонструє оптичну анізотропію. Це причина утворення для можливого створення високопрозорої кераміки. Крім того, піки фотопоглинання були чітко виявлені в кераміці Y_2O_3 [52]. Згідно з нашими спостереженнями, СВ кераміки Y_2O_3 змінюється від екземпляр до зразка. Це спонукало дослідників провести кореляцію між структурними властивостями кераміки та значеннями СВ.

Походження випромінювання в нелегованому Y_2O_3 близько 350 нм повідомлялося, що це самозахоплені екситони (STE) [52,54]. Однак точне джерело цього піку викидів не є остаточною ще визначено, і можливо, походження цих піки випромінювання - захоплені екситони (TE). TE захоплені дефекти, включаючи точкові дефекти, дислокації, межі зерен (в у випадку з керамікою) і дефекти укладання. Такий шанс є Отримано піки сцинтиляційного випромінювання Y_2O_3 близько 350 нм від меж зерен. У цьому випадку вони повинні бути зв'язок між СВ і щільністю меж зерен. Для наприклад, СВ може збільшуватися зі збільшенням або зменшенням кількості меж зерен.

У твердих тілах давно виявлено два типи екситонів. Вільні екситони (BE) були детально вивчені в ряді напівпровідників, тоді як автозахоплені екситони (AZE) були виявлені в широкозонних кристалах. BE очевидно ті самі вузькі лінії на довгохвильовому краю фундаментального поглинання. Широки смуги внутрішнього випромінювання пов'язані з релаксованим STE [55]. В деяких лужні йодиди, BE і STE співіснують і їхні енергетичні стани розділені активаційним бар'єром [55,56]. Довгострокове детальне вивчення галогенідів металів дозволило зробити висновок, що існування STE корелює з

самозахопленням р-дірки або автозахоплення d електронів (галогеніди свинцю), тоді як s електрони або дірки не зазнають трансформації в самозахоплений стан [56].

Утворення STE відбувається як при прямому фотоутворенні аніонних екситонів, так і при рекомбінації електронів провідності з самозахопленими дірками або вільні дірки з самозахопленими електронами.

Мета

Метою проведення досліджень дипломної роботи при опроміненні зразків кераміки ітрії було наступне:

- Виготовлення зразків кераміки з нанопорошку Y_2O_3 та дослідження їх властивостей;
- Отримання спектрів люмінесценції у оптичному діапазоні зразків при опроміненні рентгенівськими фотонами з енергіями до 60 кеВ;
- Встановлення змін рентгенолюмінесценції при довготривалому опроміненні зразків кераміки Y_2O_3

РОЗДІЛ 1. ЗРАЗКИ ОКСИДУ ІТРИЮ ДЛЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Структура Y_2O_3 відповідає структурі кубічного біксбііту С-типу, просторова група $Ia3$ [57,58] з 16 формульній одиниці в елементарній комірці. Доступно 32 катіонних (шестикратно координованих) сайти заміщення іонів лантаноїдів: вісім центросиметричних із симетрією $C3i$ та 24 нецентросиметричних із симетрією $C2$ (рис. 1а).

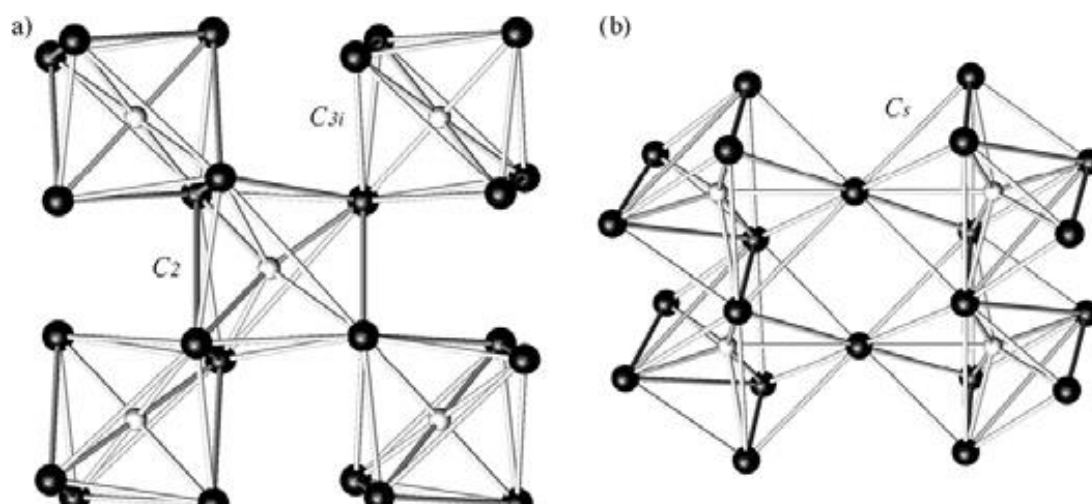


Рис. 1. Катіонні центри в (а) кубічній структурі біксбііту, просторова група $Ia3$ та (б) моноклінній структурі, просторова група $C2/m$.

Вузли з симетрією $C3i$ мають менше кристалічне поле, тому Старк розщеплення 4f-орбіталі менше [59]. Більше того, оскільки сайт $C3i$ має центр інверсії, правила вибору забороняють електронно-дипольні (ED) переходи, але теплові флуктуації решітки Y_2O_3 руйнують ідеальний $C3i$ симетрія локально [60], і ED переходи можуть відбуватися. Немає центру інверсії в місці $C2$ і люмінесценція інкорпорованих іонів лантаноїдів пов'язана переважно з цим місцем. Біля тиск 10–13 ГПа кубічний Y_2O_3 демонструє реконструктивний (необоротний) фазовий перехід першого роду [61] до моноклінної структури, просторова група $C2/m$ [62]. Моноклінна структура має 6 формульних одиниць Y_2O_3 елементарна комірка з 3 нееквівалентними катіонними центрами (семикратно координованими) і симетрією Cs (рис. 1б).

Біхарі та ін. [63] спостерігали три набори ліній люмінесценції в легovanому моноклінному Y_2O_3 , які відповідають до трьох нееквівалентних катіонних сайтів.

У цій роботі смуги люмінесценції спостерігалися в Y_2O_3 високої чистоти (99,99%). Походження в було виявлено смуги люмінесценції та їх властивості співвіднесені зі змінами люмінесценції мікроструктура. Процес кульового помелу використовувався як метод індукції перетворення мікроструктури і ввести деформацію в нанометричному масштабі.

Експериментальні дослідження екситонної люмінесценції Y_2O_3 , яку було індуковано рентгенівськими фотонами з енергією 60 кеВ, проводили на зразках, виготовлених з нанопорошку ІТО LUM.

Експериментальні зразки, з якими проводились експерименти, були виготовлені з комерційного нанопорошку «ІТО-Люм», що складається з чистого Y_2O_3 (чистота порошку становила приблизно 99,9828 %). Первинно, зразки виготовляли методом пресування порошку на пресі з зусиллям до 3 тон. Порошкову зчіпку «ІТО-Люм» масою 1 г поміщали всередину циліндричної пресформи діаметром 10,8 мм. Гідравлічний прес працював у наступному режимі: тиск всередині пресформи підвищували від 0 до значення 3000 кгс/см² (327,5 МПа) протягом 1 хвилини без добавки при максимальному тиску. Таким чином були приготовлені пресовані циліндричні гранули діаметром 10 мм і товщиною приблизно 3 мм. Термічну обробку проводили в промисловій електропечі «Naberthem LHT 04/18». Щоб уникнути можливого проникнення домішок у зразок (забруднення леткими оксидами з печі) ми використовували спеціальний контейнер з тієї ж кераміки оксиду ітрію. Спінання проводили в атмосфері повітря. Цикл термообробки включав наступні етапи (див. рис. 2):

1. повільне підвищення температури протягом приблизно 3 год (середня швидкість $8\div 10$ °С/хв) до температури спікання 1300 °С (зразок №1), 1400 °С (зразок №2), 1500 °С (зразок №3);
2. спікання при цій температурі 1 год;
3. охолодження до кімнатної температури протягом 4 год в атмосфері повітря.

Деякі зразки додатково відпалювали при 1000 °С протягом 10 год з наступним охолодженням протягом такого ж часу (зразок №4).

Загальноновизнано, що спікання кераміки з оксиду ітрію починається при температурах близько 700 °С [64] (на рис. 2 показано область, яка заповнена сірим кольором, що відповідає найбільш ефективному процесу спікання) [65].

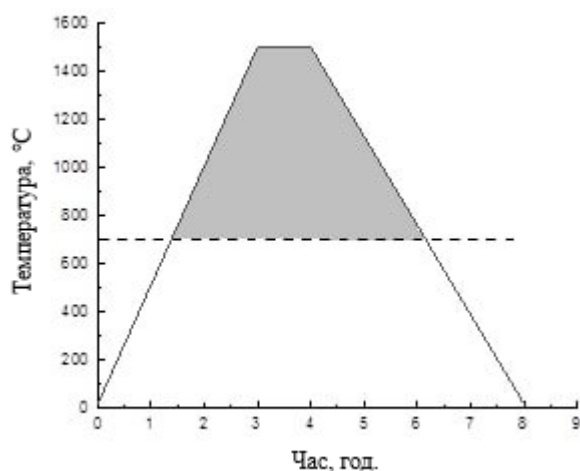


Рис. 2. Часова залежність зміни температури при термообробці зразку $T=1500$ °С.

Результати дослідження цих зразків за допомогою РЕМ- і РФА-діагностики, наведені в попередніх роботах, не виявили різниці в структурі відпалених і невідпалених полікристалів. Як видно з СЕМ-зображення на рис. 3, зразок складається з хаотично розташованих субмікрокристалів Y_2O_3 . Видно, що між кристалами є значні порожнини, які можуть впливати на люмінесценцію.

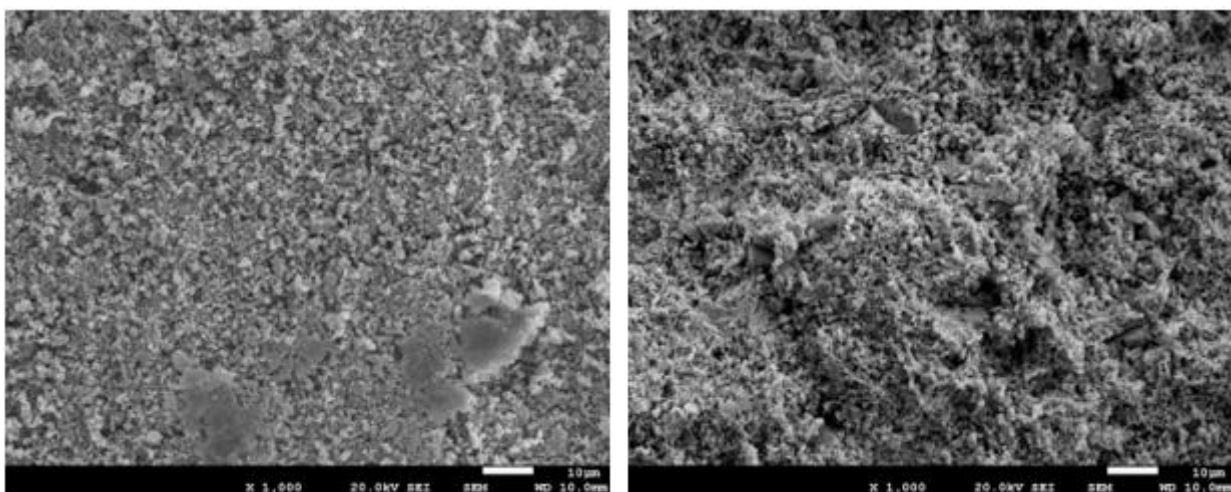


Рис. 3. СЕМ-зображення Y_2O_3 (зразок №3, $T=1500$ °С): а – плоска поверхня, б – свіжий скол.

На останньому етапі зразки пройшли очищення та були підготовлені для установки у спектрометричний комплекс. Дослідження структурного стану зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі DRON-4-07. Робочим випромінюванням було $\text{Cu-K}\alpha$ з використанням фільтра з селективним посиленням нікелем.

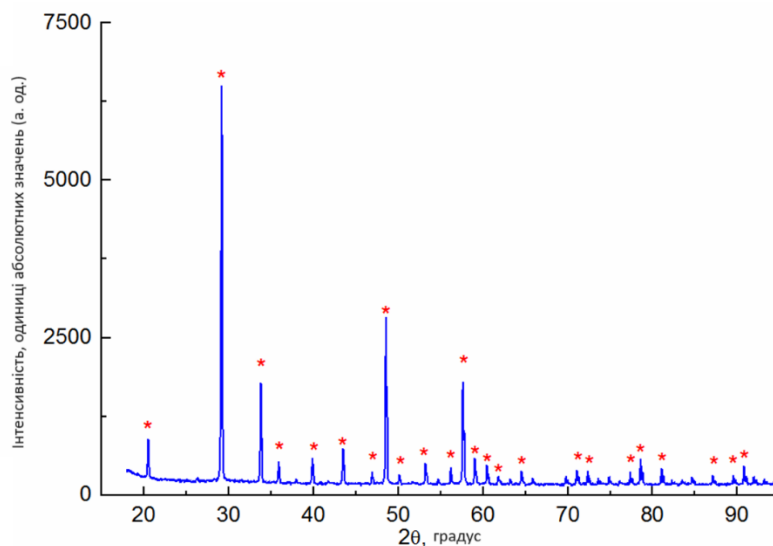


Рис. 4. Дифрактограма кераміки Y_2O_3

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МАТЕРІАЛІВ

Вимірювання люмінесценції оксиду ітрію проводили за кімнатної температури за допомогою спектрометричного комплексу, схематично зображеного на рис. 5.

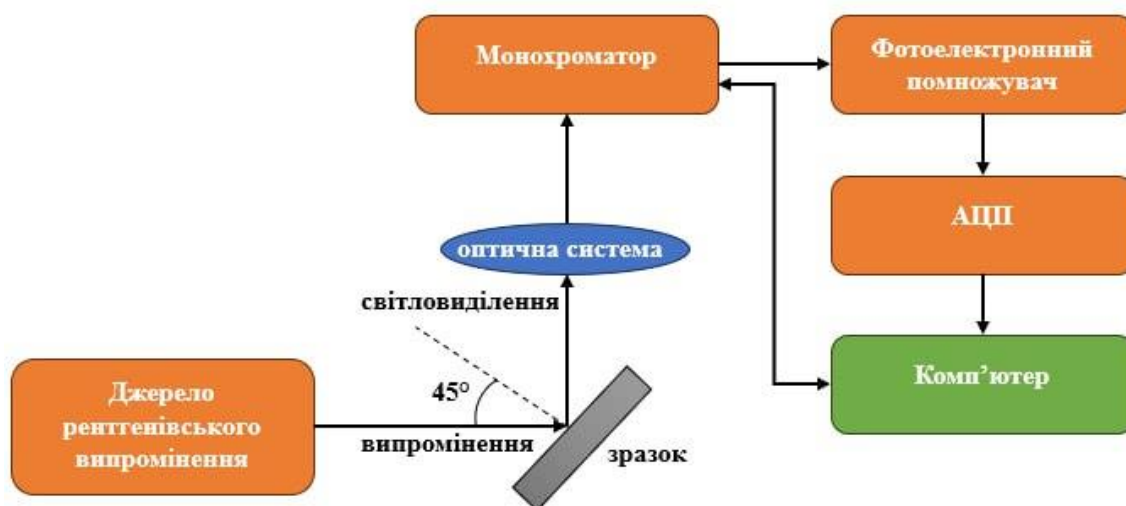


Рис. 5. Схема спектрометричної установки для дослідження рентгенолюмінесценції матеріалів.

Генеруючим елементом рентгеновського випромінювання була рентгеновська трубка БСВ-4 з мідним анодом. Схематично вона зображена на рисунку 6.

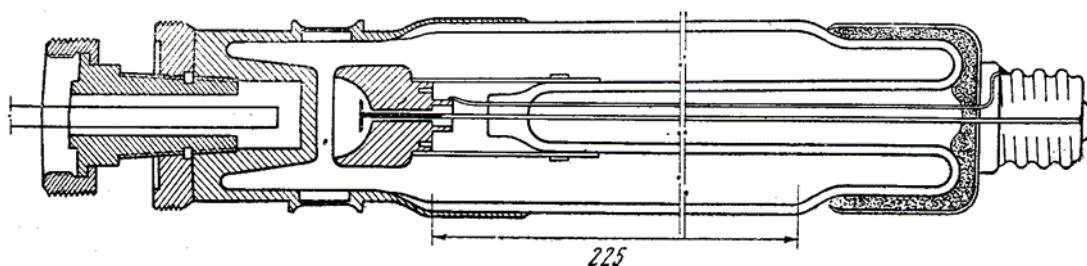


Рис. 6. Схема рентгеновської лампи БСВ-4

Це досить стабільне джерело рентгену широко використовується для дифрактометричних досліджень. Дзеркало анода (площина) конструктивно розміщено під кутом 90 градусів, як до вектору швидкості електронів пучка, так і до берилієвих вихідних вікон у корпусі лампи. Використання такої

конструкції призводить отримати значно більше співвідношення між потужностями з боків характеристичного і гальмівного випромінювання.

Джерело живлення установки було розташовано на високовольтному трансформаторі, який занурено у трансформаторне масло, згідно правилам експлуатації. Випрямлення струму проводиться за двохполуперіодною схемою двома кенотронами з максимальною напругою 75 кВ. Блок живлення дозволяє подавати на лампу БСВ-4 напругу від 25 до 60 кВ, а також регулювати струм до 30 мА. Процес регулювання і стабілізації струму електронів з катоду здійснювався шляхом зміни його струму розжарення. Робочі характеристики роботи лампи в більшості експериментів 60 кВ 10 мА.

Конус рентгенівського випромінювання щодо зразка юстувався настройкою двох механічних свобод тримача рентгенівської лампи. Візуальне спостереження здійснювалось зі застосуванням екрану: скла покритого сцинтилятором, який був на основі оксиду цинку. Скло з додаванням свинцю товщиною 17 мм виконувало функції оглядового вікна.

2.1 Пристрій дистанційного переривання потоку рентгенівського випромінювання.

При проведенні експериментів виявилось, що наявність сигналів низького рівня в після 650 нм, таким чином фоновий рівень сигналу було необхідно вимірювати не тільки на початку вимірювань, але і при різних довжинах хвиль. Для цього було сконструйовано і виготовлено систему дистанційного перекриття рентгенівського випромінювання. Затвор цієї системи виготовлений з листового свинцю товщиною 2 мм. Рух затвору здійснювався сервоприводом виготовленим на базі компактного колекторного двигуна і багатоступінчастого редуктора. Для зворотного зв'язку на вихідному валу редуктора закріплювався потенціометр. Вбудований мікроконтролер перетворював сигнал, який пропорційний куту повороту вала у напругу, яка і підтримувала його в заданому положенні. Робочою частотою для передачі

сигналу на мікроконтролер сервоприводу була 2.4МГц яка подавалася з приймача. Можливе регулювання прилада на дистанції до 200 м, якщо використовувати пульт управління зі зовнішньою антеною.

2.2 Монохроматор МДР-23

Монохроматор МДР-23 побудовано за асиметричною схемою Фасті, використовуючи дзеркальні сферичні об'єктиви.

Оптична схема монохроматора приведена на рисунку 7. Джерело світла 1 освітлює вхідну щілину 3 крізь конденсор 2. За допомогою поворотного дзеркала 4 і дзеркального сферичного об'єктива 5, розташованого в фокальній площині вхідної щілини, створюється паралельний пучок, що спрямовується на дифракційну ґратку. Після дифракції паралельний пучок променів фокусується дзеркальним сферичним об'єктивом 7 на вихідній щілині.

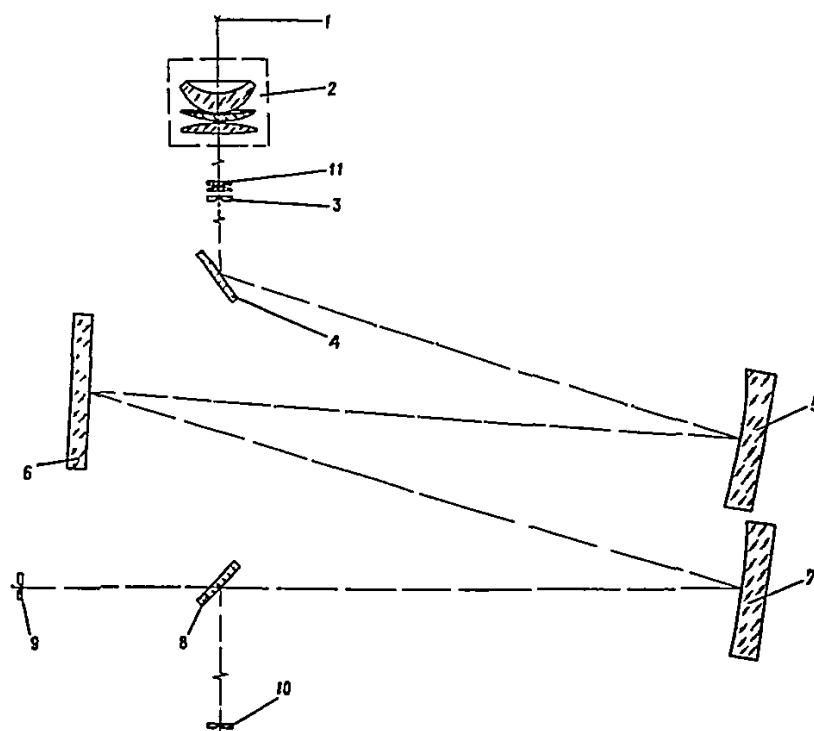


Рис.7. Оптична схема монохроматора

Залежно від положення поворотного дзеркала 8, пучок світла може спрямовуватися на вихідні щілини: щілину 9 або щілину 10. Якщо необхідно

використовувати обидві вихідні щілини одночасно, у пучок вводиться дзеркало, яке зрізане по висоті.

Світлофільтри 11 використовуються для зрізання вищих порядків спектра, які перекривають робочу область. Діапазон спектру, що фільтрується, позначений на оправі кожного світлофільтра.

Кінематична схема монохроматора, показана на рисунку 7, реалізує автоматичну розгортку спектру та вимір довжини хвилі випромінювання, що пройшов через вихідну щілину. Під час цього процесу дифракційна решітка повертається за допомогою крокового двигуна.

2.3 Обробка спектрів люмінесценції

Спектри, які були виміряні спектрофотометром, є первинним матеріалом і їх можна використати тільки після обробки.

На першому етапі обробки даних це віднімання фонового сигналу. Найчастіше, для цього вимірюється фоновий сигнал після прогріву установки, який і віднімається з усіх спектрів. Однак, іноді доводиться враховувати дрейф фону. Простий спосіб врахування цього ефекту це лінійна апроксимація даних на початку і кінці вимірювань. Слід зауважити, що при дослідженні сигналів в області червоного випромінювання через наявність високих значень калібрувальної функції $b \div 100$, необхідно мати точну форму фонові кривої. Для цього виміри «нульового» сигналу проводяться багаторазово за час зняття одного спектра за допомогою затвора, який ретельно описаний в попередньому розділі. Далі між точками з вимірним фоном проводиться лінійна апроксимація і отриманий фон віднімається.

Для нівелювання шумів, проводилась процедура усереднення спектрів за різними алгоритмами. Найбільш зручним і таким, що не вносить помилки виявився метод усереднення по п'ятьом точкам з інтерполяцією поліномом 3-го порядку. Крім того, для дуже «зашумлених» спектрів, набиралася певна статистика для подальшого усереднення.

Після віднімання фону і згладжування отриманий спектр помножався на калібровочну функцію. Оскільки досліджуваний діапазон не завжди перекривала одна решітка монохроматора існували дві калібрувальні функції для решіток 1200-1 і 1200-2.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБРОБКА

3.1 Спектри екситонної зонної люмінесценції

Основним енергетичним каналом люмінесценції в цьому випадку є генерація фотоелектронів рентгенівськими фотонами з подальшим перетворенням їх енергії в люмінесцентне випромінювання на переходах в кристалах. Співвідношення між об'ємом кристалів у зразку і порожнинами (поверхнями кристалів) є важливим для виходу люмінесценції.

На рисунку 8. показані типові спектри випромінювання світла, індукованого рентгенівським опроміненням для порошку та кераміки, спечених при 1500 °С.

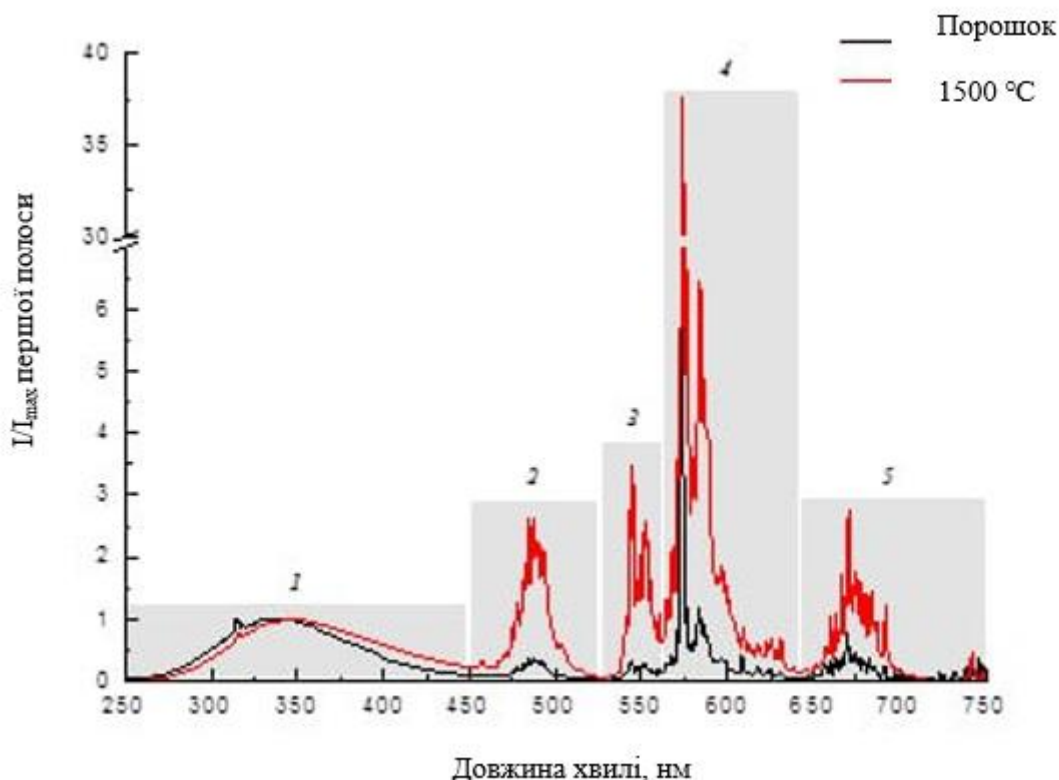


Рис. 8. Спектри рентгенолюмінесценції порошку оксиду ітрію та зразка кераміки (температура спікання 1500 °С). Цифри від 1 до 5 позначають діапазони довжин хвиль відповідної першої смуги та системи ліній (вертикальні смуги показані для орієнтації очей, вони вказують на межі смуг).

Для порівняння спектрів для різних зразків та умов експерименту було проведено нормування на максимальне значення першої смуги, яка зазвичай пов'язана з автолокалізованим екситоном (STE) [66]. Як видно, спектри містили одну широку смугу та чотири системи ліній, які ми вже спостерігали раніше [67]. Максимуми першої смуги лежали біля 350 нм, інші максимуми лінійних систем становили 487 нм, 545 нм, 573,5 нм і 670,5 нм. Походження світлогенерації смуг вже обговорювалося [67]. Зауважимо лише, що перша широка смуга пов'язана з екситоном [66], а друга, четверта та п'ята системи ліній з достатньою точністю ідентифікуються як лінії молекулярного оксиду ітрію [68]. Походження третього піку поки не встановлено і потребує подальших досліджень. Що стосується дублета в області 314–316 нм, то його ідентифікація виявилася складною, оскільки він не відповідав жодному відомому випромінюванню з сучасних атомно-молекулярних спектральних баз даних.

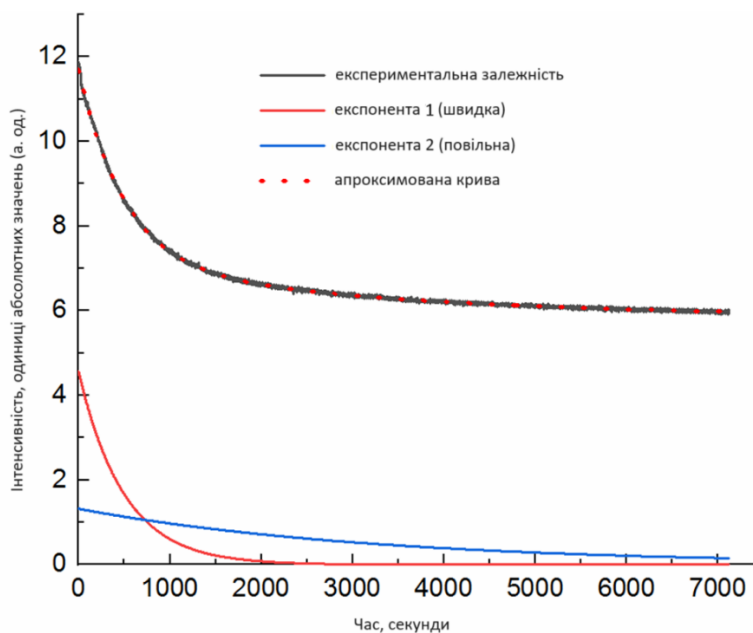


Рис. 9. Експериментальні зміни інтенсивності люмінесценції Y_2O_3 при довжині хвилі 350 нм, яка вивчається в залежності від часу і результату експоненціальної апроксимації. Додатково надаються швидкі та повільні коефіцієнти апроксимації для кращого уявлення процесу.

3.2 Часова залежність люмінесценції

При тривалому безперервному рентгенівському опроміненні зразків оксиду ітрію інтенсивність люмінесценції спочатку різко зменшується, але з часом досягає плато. Як показано на рис.10, ця особливість стосується як додатково відпалених, так і невідпалених зразків. По суті, крива, представлена на цьому рисунку, являє собою залежність екситонної люмінесценції від дози радіації при безперервному опроміненні.

Зауважимо, що для побудови кривих залежності інтенсивності екситонної люмінесценції від часу опромінення, ми використовували дані про рівень інтенсивності на довжині хвилі $\lambda=350$ нм, що відповідає енергії фотона люмінесценції 3,56 еВ. Це пояснюється тим, що максимум спектра люмінесценції, пов'язаний з екситонами, не змінювався протягом часу опромінення і завжди був близьким до цього значення.

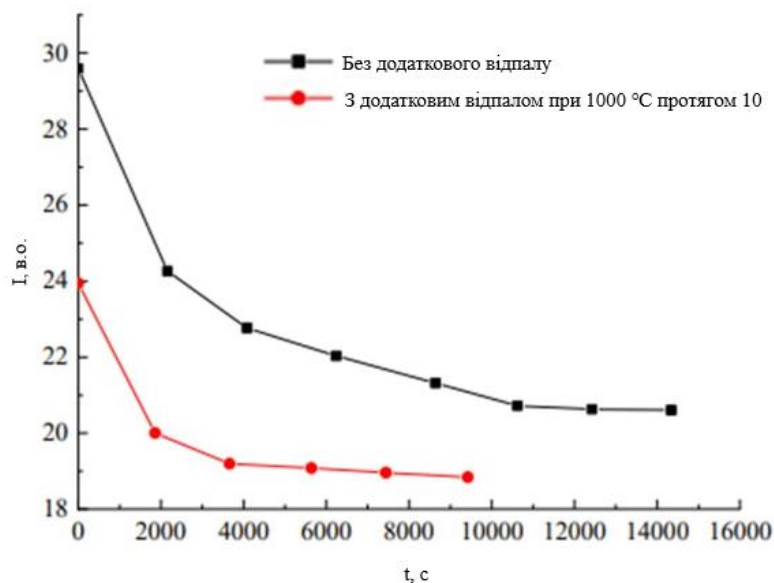


Рис. 10. Залежність інтенсивності люмінесценції при $\lambda=350$ нм (енергія фотонів 3,56 еВ) для двох зразків Y_2O_3 , спечених при $T=1500^\circ C$ протягом 1 години без додаткового відпалу та з відпалом при $T=1000^\circ C$ протягом 10 годин, від часу рентгенівського опромінення.

3.3 Аналіз рентгенолюмінесценції ітрієвої кераміки

Важливо зауважити, що спостерігалася стійка тенденція до двоекспоненціального зменшення залежності від часу для всіх циклів опромінення. Хоча перший показник, що відображає час швидкого процесу, зростає з кожним наступним циклом опромінення, другий показник, який вказує на час повільного процесу, залишався сталим.

Аналіз залежності інтенсивності люмінесценції від часу під час циклічного опромінення розкриває різноманітні типи дефектів у зразку та їхній баланс. Як вже зазначалося, генерація світла пов'язана з розпадом (СЗЕ) у відповідному діапазоні довжин хвиль.

У динаміці люмінесценції беруть участь три типи дефектів:

Перший тип — дефект, який не відпалюється протягом одного циклу рентгенівського опромінення. Ці дефекти можуть складати значну частку загальної кількості дефектів, що сприяють випромінюванню світла. Проте під час наступного циклу опромінення вони можуть бути модифіковані в інший тип дефекту, який буде відпалений під час наступного циклу опромінення.

Другий тип дефектів - формується в результаті впливу рентгенівського випромінювання, що спричиняє зміну положення атомів та зниження зв'язку між ними або зміну зарядження. Ці зміни залишаються стабільними під час опромінення, проте після його закінчення теплові вібрації призводять до розриву зв'язків. Під час наступного опромінення ці дефекти знову випромінюють світло протягом певного часу, поки не відбудеться їхнє відпалення. Цей процес пояснює зменшення інтенсивності випромінювання світла під час тривалого опромінення рентгенівськими променями.

Третій тип дефектів - це ті, які остаточно відпалюються після впливу рентгенівського випромінювання. В результаті процесу відпалу утворюються стійкі зв'язки, після чого ці дефекти не беруть участі в процесах люмінесценції.

Слід зауважити, що наявність кристалів різного розміру та каверн між ними може також призвести до подібних результатів.

Необхідно провести додаткові дослідження, щоб більш детально визначити природу різних типів дефектів та їх еволюцію під впливом рентгенівського випромінювання та температури.

ВИСНОВКИ

У роботі представлено експериментальні результати досліджень рентгенолюмінесценції кераміки Y_2O_3 , спеченої з нанопорошку ІТО ЛЮМ. Зразки спікалися при температурі $1500^\circ C$ протягом 1 години. Люмінесценцію збуджували безперервним рентгенівським випромінюванням з енергією 60 кеВ.

Експериментальні результати при тривалому опроміненні вказують на значну роль фотоелектронних пасток, утворених між поверхнями субмікрокристалів у зразках Y_2O_3 .

Згідно експериментальних даних можна припустити наявність декількох типів дефектів, які приймають участь у генерації світла.

Інтенсивність люмінесценції спочатку досить швидко зменшується, але з часом експоненційно.

Фітування кривої змін інтенсивності люмінесценції у районі STE показує наявність двох процесів: швидкого та повільного. Цей ефект пов'язаний з поступовим захопленням фотоелектронів пастками до їх повного заповнення, в результаті чого рівень люмінесценції досягає плато. Пастки слід спорожнити після припинення рентгенівського випромінювання. При повторному включенні рентгенівського випромінювання вони знову заповнюються фотоелектронами, що, в свою чергу, призводить до зниження рівня екситонної люмінесценції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5243.
- [2] J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2953.
- [3] J. Kwo, M. Hong, A.R. Kortan, K.T. Queeney, Y.J. Chabal, J.P. Mannaerts, T. Boone, J.J. Krajewski, A.M. Sergent, J.M. Rosamilla, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 130.
- [4] F. Paumier, R.J. Gaboriaud, A. Kaul, *Cryst. Eng.* 5 (2002) 169.
- [5] P. de Rouffignac, J.-S. Park, R.G. Gordon, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4808.
- [6] W.O. Gordon, B.M. Tissue, J.R. Morris, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3233.
- [7] S. Zhang, R. Xiao, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3842.
- [8] Y. Zhao, K. Kita, K. Kyuno, A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 042901.
- [9] A.C. Rastogi, R.N. Sharma, *Semicond. Sci. Technol.* 16 (2001) 641.
- [10] J.Y. Cho, K.-Y. Ko, Y.R. Do, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3373.
- [11] W.M. Lau, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 338.
- [12] S.Y. Chiam, W.K. Chim, C. Pi, A.C.H. Huan, S.J. Wang, J.S. Pan, S. Turner, J. Zhang, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083702.
- [13] C. Cannas, M. Casu, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Polizzi, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 3079.
- [14] S. Ekambaram, K.C. Patil, M. Maaza, *J. Alloys Compd.* 393 (2005) 81.
- [15] B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, O. Tillement, P. Perriat, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 650.
- [16] T.H. Hsu, H.C. You, F.H. Ko, T.F. Lei, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) G934.
- [17] T.M. Pan, J.W. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 23 (2008) 183510.
- [18] Y.N. Tan, W.K. Chim, B.J. Cho, W.K. Choi, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 51 (2004) 1143.
- [19] R.J. Gaboriaud, F. Pailloux, P. Guerin, F. Paumier, *Thin Solid Films* 400 (2001) 106.

- [20] T. Minami, M. Yamazaki, T. Miyata, Y. Kobayashi, T. Shirai, *Thin Solid Films* 411 (2002) 161.
- [21] C.V. Ramana, V.H. Mudavakkat, K. Kamala Bharathi, V.V. Atuchin, L.D. Pokrovsky, V.N. Kruchinin, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 031905.
- [22] V.H. Mudavakkat, M. Noor-A-Alam, K. Kamala Bharathi, S. AlFaify, A. Dissanayake, A. Kayani, C.V. Ramana, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7947.
- [23] B. Lacroix, F. Paumier, R.J. Gaboriad, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 014104.
- [24] V. Swamy, N.A. Dubrovinskaya, L.S. Dubrovinsky, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 456.
- [25] B.H. O'Connor, T.M. Valentine, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 2140.
- [26] L. Lou, W. Zhang, A. Brioude, C. Le Luyer, J. Mugnier, *Opt. Mater.* 18 (2001) 331.
- [27] J.H. Shim, C.-C. Chao, H. Huang, F.B. Prinz, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3850.
- [28] H. Huang, M. Nakamura, P. Su, R. Fasching, Y. Saito, F.B. Prinz, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B20.
- [29] L.M. Wang, S. Zhu, R.C. Ewing, *T. Am. Nucl. Soc.* 84 (2001) 103.
- [30] S. Zhu, X.T. Zu, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4327.
- [31] S. Zhu, X.T. Zu, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Mater. Res. Soc. Proc.* 713 (2002) JJ11.
- [32] X. Xiang, X.T. Zu, S. Zhu, C.F. Zhang, Z.G. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Nucl. Instrum. Methods* 250 (2006) 382.
- [33] W.L. Lu, L. Xiao, D. Xu, J.N. Qin, D. Zhang, *J. Alloys Compd.* 433 (2007) 140.
- [34] B.J. Gibbons, M.E. Hawley, S. Trolrier-McKinstry, D.G. Schlom, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 584.
- [35] J.C. Vyas, G.P. Kothiyal, K.P. Muthe, D.P. Gandhi, A.K. Debnath, S.C. Sabharwal, M.K. Gupta, *J. Cryst. Growth* 130 (1993) 59.
- [36] H. Fukumoto, T. Imura, Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 360.
- [37] R.N. Sharma, T. Lakshmi, R.C. Rastogi, *Thin Solid Films* 1 (1991) 1.

- [38] J.H. Gao, D. Kumar, K.G. Cho, P.H. Holloway, R.K. Singh, X.D. Fan, Y. Yan, S.J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2223.
- [39] S.L. Jones, D. Kumar, R.K. Singh, P.H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 404.
- [40] S. Zhang, R. Xiang, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3842.
- [41] M.B. Korzenski, P.H. Lecoer, B. Mercey, D. Chippaux, B. Raveau, R. Desfeux, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3139.
- [42] Q. Hou, Z. Huang, J. Gao, *Rare Met.* 26 (2007) 103.
- [43] H.-S. Kim, C. Park, R.-K. Ko, D. Shi, J.-K. Chung, H.-S. Ha, Y.-M. Park, K.-J. Song, D.-J. Youm, *Physica C* 426 (2005) 926.
- [44] H. Horng, D.S. Wu, J.W. Yu, C.Y. Kung, *Thin Solid Films* 289 (1996) 234.
- [45] E.K. Evangelou, C. Wiemer, M. Fanciulli, M. Sethu, W. Cranton, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 318.
- [46] V.V. Bakovets, T.M. Levashova, V.T. Ratushnyak, L.F. Bakhturova, *Inorg. Mater.* 38 (2002) 371.
- [47] J. Selvakumar, V.S. Raghunathan, K.S. Nagaraja, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2710.
- [48] D. Niu, R.W. Ashcraft, Z. Chen, S. Stemmer, G.N. Parsons, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) F102.
- [49] S.A. Barve, N. Jagannath, Mithal, M.N. Deo, N. Chand, B.M. Bhanage, L.M. Gantayet, D.S. Patil, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3167.
- [50] T. Gougousi, Z. Chen, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6197.
- [51] C. Greskovich, S. Duclos, *Ceramic scintillators*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997) 69.
- [52] A. Fukabori, T. Yanagida, J. Pejchal, S. Maeo, Y. Yokota, A. Yoshikawa, T. Ikegami, F. Moretti, K. Kamada, *Optical and scintillation characteristics of Y₂O₃ transparent ceramics*, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 073501.
- [53] E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz, H. Lingertat, *Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials*, *J. Lumin.* 75 (1997) 193.

- [54] E. Zych, C. Brecher, H. Lingertat, Host-associated luminescence from YAG optical ceramics under gamma and optical excitation, *J. Lumin.* 78 (1998) 121
- [55] E.I. Rashba, M.D. Sturge (Eds.), *Excitons*, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [56] Ch. Lushchik, I. Kuusmann, V. Plekhanov, *J. Lumin.* 18/19 (1979) 11
- [57] F. Hanic, M. Hartmova, G.G. Knab, A.A. Uruskovkaya, K.S. Bagdasarov, *Acta Crystallogr. B* 40 (1984) 76-82.
- [58] Y.N. Xu, Z. Gu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 56 (1997) 14993-15000.
- [59] J. Silver, M.I. Martinez-Rubio, T.G. Ireland, R. Withnall, *J. Phys, Chem, B* 105 (2001) 7200-7204.
- [60] M. Klintonberg, S. Edvardsson, J.O. Thomas, *J. Alloys Compd.* 275-277 (1998) 174-176
- [61] E. Husson, C. Proust, P. Gillet, J.P. Itie, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 2085-2092.
- [62] HLL. Yakel, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 564-569
- [63] B. Bihari, H. Eilers, B.M. Tissue, *J. Lumin.* 75 (1997) 1-10.
- [64] Joanna R. Groza, *NanoStmchmd Materials*, 12, 987 (1999), [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00284-6](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00284-6)
- [65] S. Kononenko, O. Kalantaryan, V. Zhurenko, V. Chishkala, S. Lytovchenko, and R. Skyba, *East. Eur. J. Phys.* 4, 140 (2021), <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-18>
- [66] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, I. Martinson, G. Zimmerer *Journal of Luminescence*, 87, 232 (2000), [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00271-9)
- [67] O. Kalantaryan, V. Zhurenko, S. Kononenko, R. Skiba, V. Chishkala and M. Azarenkov, in: 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2020,

pp.

01NP03-1-01NP03-5,

<https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309672>

- [68] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, IV. Constants of diatomic molecules, vol. 4* (Springer Science+Business Media, New York, 1979), pp. 19-24.