

06:07:10

Люминесцентные и дозиметрические свойства тонких наноструктурированных слоев оксида алюминия, полученных испарением мишени импульсным электронным пучком

© А.И. Сурдо, И.И. Мильман, М.И. Власов,
В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин

Институт промышленной экологии УРО РАН, Екатеринбург
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: surdo@esco.uran.ru

Поступило в Редакцию 16 июля 2012 г.

Представлены результаты исследования оптически и термически стимулированной люминесценции (ОСЛ и ТЛ) тонких наноструктурированных покрытий из оксида алюминия, полученных испарением мишени импульсным электронным пучком и осажденных на подложки из кварцевого стекла, Al, стали, Cu, Ta, графита. Из данных рентгенофазового анализа следует, что полученные слои Al_2O_3 имеют аморфно-нанокристаллическую структуру с отличающимся содержанием γ -фазы, вклад которой зависит от геометрии расположения подложек при испарении и температуры отжига образцов. Установлено, что на выходы ОСЛ и ТЛ влияют материал подложки и соотношение аморфной и γ -фазы в слоях Al_2O_3 . Отжиг до 970 К приводит к росту концентрации γ -фазы и откликов ОСЛ и ТЛ. Получено, что выходы ОСЛ и ТЛ у наиболее эмиссионно-активных образцов покрытий сравнимы с таковыми для детекторов на основе анионодефектного корунда. Изучена дозовая зависимость для β -облучения, которая линейна в диапазоне 20–5000 mGy.

Возрастающее применение в люминесцентной дозиметрии оксида алюминия в различных его формах — монокристаллический (детекторы ТЛД-500К или $\alpha-Al_2O_3 : C$ [1]), порошковой (Luxel на основе $\alpha-Al_2O_3 : C$ [1]), тонкослойной (на основе нанопорошков Al_2O_3 и наноструктур [2,3]) — стимулирует поиск новых технологий получения

материалов на его основе с высокой чувствительностью и избирательностью к различным видам ионизирующих излучений.

Для корректного определения вклада β -излучения и мягкой составляющей (≤ 30 keV) фотонного излучения в эквивалентную дозу в смешанных β -фотонных радиационных полях необходимы, согласно нормам радиационной безопасности НРБ-99/2009, тонкослойные детекторы. Массовая толщина их активного слоя должна составлять 5 mg/cm^2 , что соответствует средней толщине наиболее радиационно-чувствительных базального слоя кожи и экватора хрусталика глаза [4]. Оценка линейной толщины чувствительного слоя детектора показывает, что для наиболее употребительных люминесцентных детекторных материалов (LiF, Al_2O_3 , BeO, MgO) ее величина лежит в пределах $10\text{--}70 \mu\text{m}$ и зависит от их плотности. Диапазон регистрируемых эквивалентных доз, например, β -излучения должен составлять $1\text{--}5000 \text{ mSv}$. Вследствие этого к создаваемым тонкослойным детекторам предъявляются два разнонаправленных требования: высокий люминесцентный выход и малая толщина активного слоя. В этой связи необходимо отметить, что в практике кожной дозиметрии имеются примеры применения тонкослойных детекторов, выполненных из порошков LiF : Mg, Ti [5], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: C [1], MgB_4O_7 [4] и имеющих толщину $100\text{--}300 \mu\text{m}$, что не обеспечивает выполнение требований норм НРБ-99/2009.

Поэтому целью данной работы является исследование люминесцентных и дозиметрических свойств тонких наноструктурированных слоев оксида алюминия, полученных с использованием новой технологии, основанной на испарении мишени импульсным электронным пучком (ИМИЭП).

Объектами исследования являлись наноструктурированные слои (покрытия) оксида алюминия размером $7 \times 7 \text{ mm}$ и средней толщиной $20 \mu\text{m}$, нанесенные ИМИЭП на плоские подложки из Al, стали, Cu, Ta, графита и кварцевого стекла толщиной $\sim 0.2\text{--}0.5 \text{ mm}$. Покрытия из наночастиц Al_2O_3 с областью когерентного рассеяния $50\text{--}70 \text{ nm}$ наносились в вакууме (остаточные давление 4 Pa) с помощью испарения мишени из высокочистого порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фирма IAM, США) на установке НАНОБИМ-2 при энергии электронов 40 keV , длительности импульсов $100 \mu\text{s}$, частоте 200 Hz и плотности энергии в импульсе 0.56 J/mm^2 в течение 5 min [6]. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполнялся на дифрактометре XRD 7000 Shimadzu (Япония) с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Для сравнительных исследова-

ний люминесцентных и дозиметрических свойств использовались также обладавшие средней чувствительностью детекторы ТЛД-500К на основе монокристаллов анионодефектного корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Кривые затухания оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ), кривые термолюминесценции (ТЛ) и спектральный состав ТЛ были исследованы на специально разработанной автоматизированной установке [7]. Образцы возбуждались β -излучением источника $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($P = 0.5 \text{ mGy/s}$) и рентгеновским излучением (Rh-анод, $U = 30 \text{ kV}$, $I = 1\text{--}40 \mu\text{A}$). Сигналы ТЛ и ОСЛ регистрировались фотоумножителями ФЭУ-106 и ФЭУ-142, в том числе с использованием монохроматора МСД-2. При измерении кривых затухания ОСЛ использовался режим непрерывной стимуляции. Источниками стимуляции служили светодиоды синего ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$) свечения типа СДК-С469-5-10. Для отделения стимулирующего излучения от сигнала ОСЛ использовался фильтр УФС-2.

Предварительные исследования ОСЛ и ТЛ у 12 образцов, изготовленных в одном цикле, показали, что у части из них имелся значительный люминесцентный выход. В этой связи были отобраны 2 серии образцов с минимальным (тип 1) и максимальным (тип 2) откликом ОСЛ и ТЛ. Проведенное сопоставление свойств ОСЛ, ТЛ и местоположения подложки при ИМИЭП позволило установить, что при прочих равных условиях (толщина покрытия, его однородность) выходы ОСЛ и ТЛ зависели от геометрии размещения образцов относительно плазменного факела распыляемого материала. Из данных РФА следует (рис. 1), что в обоих типах образцов доминирующим является аморфный компонент, проявляющийся на дифрактограммах в виде плавной кривой диффузного рассеяния, как у образца типа 1 с малым откликом (кривая 1). В образцах типа 2 с повышенным выходом ОСЛ и ТЛ имеется до 10–20% γ -фазы (кривая 2), вклад которой был оценен по интенсивности характерных пиков при 400 и 440 (карточка 00-029-0063 базы данных PDF-2) с использованием программы XRD Crystallinity.

Типичные кривые затухали ОСЛ для образцов типа 1 и 2 представлены на рис. 2, а при дозе рентгеновского облучения $D_x = 4.0 \text{ Gy}$. Видно, что отличие у них в отклике ОСЛ (кривые 1 и 2) составляет не менее двух порядков. Более того, у образца типа 2 и детектора ТЛД-500 К со средней чувствительностью нормированные на массу чувствительного слоя выходы ОСЛ сравнимы (кривые 1 и 3).

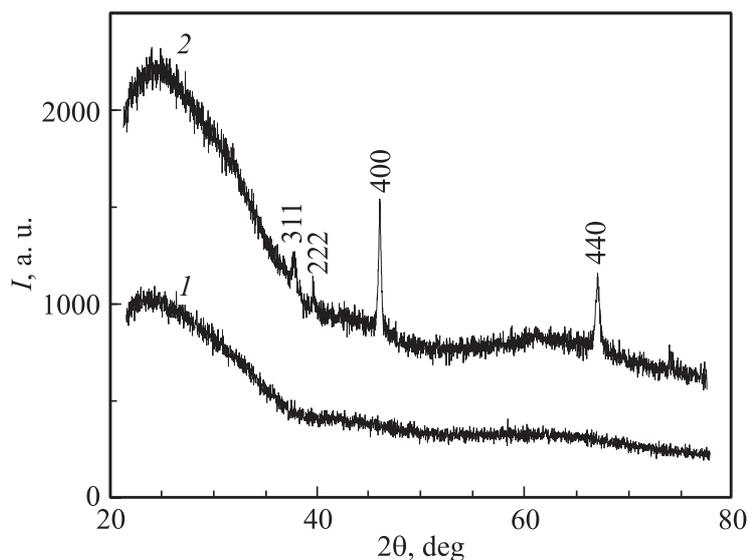


Рис. 1. Дифрактограммы образцов наноструктурированных покрытий из Al_2O_3 типа 1 (1) и 2 (2), отличающихся люминесцентными откликами.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что люминесцентные свойства исследуемых наноструктурированных слоев Al_2O_3 связаны с содержанием в них γ -фазы. Если учесть, что переход в γ -фазу происходит при $T = 970\text{--}1020$ К [8], то следовало ожидать существенного увеличения выхода ОСЛ с ростом температуры отжига образцов. На рис. 2, *b* и его вставке изображены отдельные кривые затухания ОСЛ для образца типа 2 и общее изменение интегрального выхода S_{OSL} (светосумма) в зависимости от температуры изохронного отжига T_A до 970 К в течение 10 min на воздухе. Как видно, сделанное предположение подтверждается: после более полного перехода исследуемых наноструктурированных слоев Al_2O_3 в γ -фазу выход ОСЛ возрастает не менее чем в 2–2.5 раза. Последующее повышение температуры ($T_A > 1000$ К) приводило к отслаиванию покрытия от подложки из кварцевого стекла. Тем не менее отжиг при повышенных температурах представляет интерес, поскольку он будет способствовать переходу

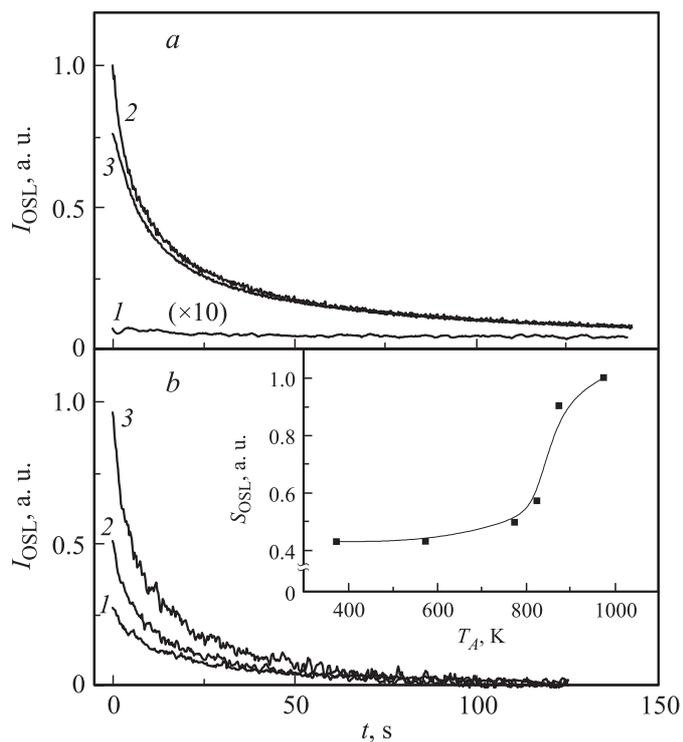


Рис. 2. *a* — кривые затухания ОСЛ образцов типа 1 (1) и 2 (2), детектора ТЛД-500 К (3) при $T = 295$ К и $D_x = 4.04$ Gy; *b* — кривые ОСЛ образца типа 2, измеренные при $T = 295$ К, $D_x = 0.8$ Gy после изохронного отжига при $T_{A1} = 570$ К (1), $T_{A2} = 830$ К (2) и $T_{A3} = 970$ К (3), и зависимость $S_{OSL}(T_A)$ (на вставке).

γ -фазы в более упорядоченные и плотноупакованные кристаллические формы: $\delta(1250$ К) \rightarrow $\theta(1320$ К) \rightarrow $\alpha(1420$ К) [8], а анионодефектная модификация α - Al_2O_3 обладает одними из самых высоких выходов ТЛ и ОСЛ [1].

Дальнейшие исследования были направлены на изучение свойств ТЛ образцов типа 2, отожженных до 1420 К, одновременно в качестве подложек были выбраны хорошо теплопроводящие и в том числе более

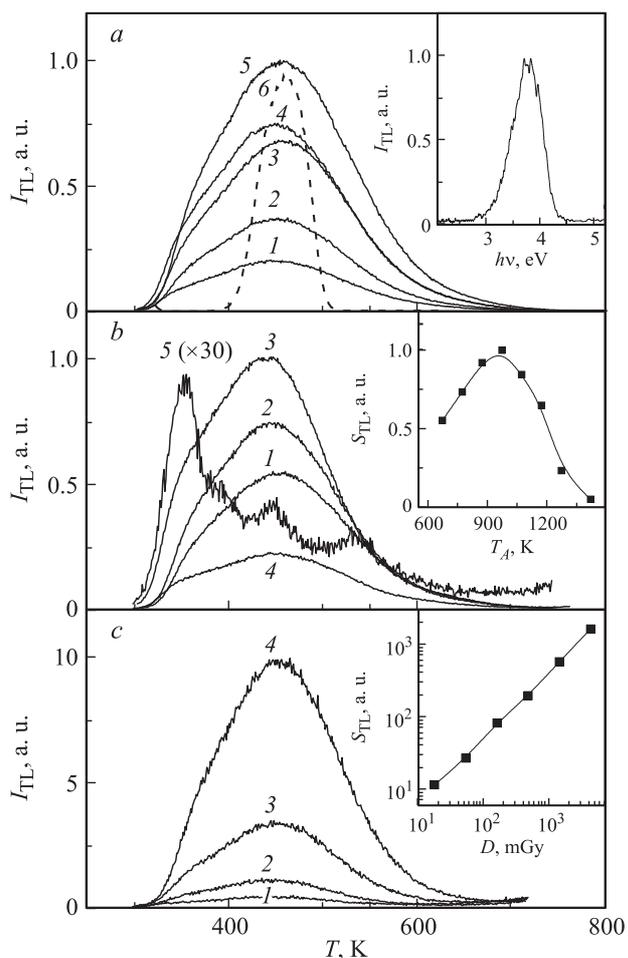


Рис. 3. *a* — кривые ТЛ образцов покрытий на подложках из Al (1), стали (2), Cu (3), Ta (4), графита (5) и детектора ТЛД-500 К (6) при $T = 295$ К и $D_x = 4.0$ Gy, на вставке — спектральный состав ТЛ у покрытий; *b* — кривые ТЛ образца покрытия на стальной подложке, измеренные при $D_x = 4.0$ Gy после изохронного отжига при $T_{A1} = 670$ К (1), $T_{A2} = 770$ К (2), $T_{A3} = 970$ К (3), $T_{A4} = 1270$ К (4), и зависимость $S_{TL}(T_A)$ (на вставке); *c* — отдельные кривые ТЛ, измеренные при дозах β -облучения: 160 mGy (1), 480 mGy (2), 1440 mGy (3) и 4320 mGy (4), и зависимость $S_{TL}(D)$ (на вставке).

тугоплавкие материалы. На рис. 3, *a* представлены кривые ТЛ при скорости нагрева 2 К/с образцов покрытий, нанесенных на Al, сталь, Cu, Ta, графит (кривые 1–5), а на вставке — спектральный состав ТЛ. Все кривые имеют один сложный пик одинаковой формы с максимумом при 450–460 К и плечом вблизи 365–370 К. В спектре ТЛ (рис. 3, *a*, вставка) имеется одна полоса свечения с максимумом при 3.8 eV и полушириной 0.6 eV, которая по своим параметрам близка к полосе люминесценции F^+ -центра в α -Al₂O₃ [9,10]. Полуширина пика ТЛ при 455–460 К превосходит аналогичную у ТЛД-500 К (кривая 6) на основе анионодефектного α -Al₂O₃ в ~ 2.5 –3 раза. Наибольшим выходом ТЛ обладает образец на Al-подложке (кривая 1), а наименьшим — на графитовой (кривая 5). Достаточно высокий отклик ТЛ имеет образец на стальной подложке, который по своим суммарным физико-химическим свойствам (температура плавления, адгезионные характеристики, линейный коэффициент теплового расширения) наиболее подходит для экспериментов по отжигу до 1420 К. Кроме того, следует отметить, что нормированные на массу чувствительного объема выходы ТЛ ТЛД-500 К (кривая 6) и образцов на алюминиевой и стальной подложках сравнимы.

На рис. 3, *b* приведены отдельные кривые ТЛ образца на стальной подложке (кривые 1–5) и изменение интегрального выхода ТЛ S_{TL} (на вставке) в зависимости от температуры изохронного отжига в диапазоне 770–1420 К. Как и в случае аналогичных зависимостей при изучении ОСЛ (рис. 2, *b*), с ростом температуры отжига до 970 К происходит нарастание выхода ТЛ в ~ 2 раза. Дальнейшее повышение температуры до 1420 К приводит к существенному падению выхода ТЛ. Кривая ТЛ после отжига при 1420 К претерпевает значительные изменения, на ней наблюдаются три малоинтенсивных узких пика при 350, 450 и 540 К. Одной из главных причин наблюдаемого снижения выхода ТЛ и радикальной трансформации кривой ТЛ после отжига при 1420 К может являться восстановление стехиометрического состава в отожженном образце Al₂O₃. Переход наноструктурированного Al₂O₃ в α -фазу при 1420 К не может быть основной причиной падения люминесцентного отклика, поскольку именно анионодефектный α -Al₂O₃ обладает уникально высоким выходом ТЛ.

Для оценки функциональных возможностей полученного материала изучены дозовые зависимости при облучении β -частицами источника ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Кривые ТЛ при различных дозах β -облучения и дозовые

зависимости выхода ТЛ $S_{TL}(D)$ изображены на рис. 3, *c* и его вставке для отожженного до 750 К образца на стальной подложке. Видно, что зависимость $S_{TL}(D)$, построенная в логарифмическом масштабе, имеет линейный вид в диапазоне доз 20–5000 mSv и вполне удовлетворяет требованиям НРБ-99/2009 для кожной дозиметрии. Тем не менее нижняя граница дозового диапазона может быть еще существенно снижена доработкой технологии создания тонких слоев и путем отжига образца до 970 К (рис. 3, *b*).

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о получении нового перспективного тонкослойного детекторного материала на основе наноструктурированного Al_2O_3 для дозиметрии β -излучения и мягкой составляющей (≤ 30 keV) фотонного излучения. Созданный материал обладает повышенными выходами ОСЛ и ТЛ, сравнимыми с подобными для одного из лидеров среди детекторов ТЛ и ОСЛ — ТЛД-500 К. Потенциал разработанной технологии нанесения тонких слоев путем испарения мишени импульсным электронным пучком полностью не исчерпан. С ее помощью возможно точное допирование детекторного материала активными примесями, создание слоистых и ступенчатых структур для разделения вкладов фотонных излучений и частиц с разной проникающей и ионизирующей способностью.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 10-08-96045) и президиума УрО РАН (проекты № 12-У-2-032 и 12-2-013-УЭМЗ).

Список литературы

- [1] *Yukihara E.G., McKeever S.W.S.* Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2011. 362 p.
- [2] *Blaier M.W., Jacobsohn L.C., Tornga S.C., Ugurlu O., Bennett B.L., Yukihara E.G., Muenchausen R.E.* // J. Luminescence. 2010. V. 130. P. 825.
- [3] *Villarreal-Barajas J.E., Escobar-Alarcón L., Camps E., González P.R., Villagrán E.* // Superficies y Vacío. 2001. V. 13. P. 126.
- [4] Контроль эквивалентных доз фотонного и бета-излучения в коже и хрусталике глаза: Методические указания. МУ 2.6.1.56–2002 / Под ред. А.И. Шакса. 2002. 28 с.

- [5] *Jarvinen H., Gross W.G., Soares C., Vynckier S., Weaver K.* // J. ICRU. 2004. V. 4. N 2. Report N 72. 180 p.
- [6] *Ильвес В.Г., Медведев А.И., Мурзакаев А.М., Соковнин С.Ю., Спирина А.В., Уймин М.А.* // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 18.
- [7] *Мильман И.И., Моисейкин Е.В., Никифоров С.В., Соловьев С.В., Ревков И.Г., Литовченко Е.Н.* // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1991.
- [8] *Zhou R.-S., Snyder R.L.* // Acta Cryst. 1991. V. 47. P. 617.
- [9] *Evans B.D., Stapelbroek M.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 12. P. 7089.
- [10] *Сюрдо А.И.* // Изв. вузов: Физика. 2011. Т. 54. № 1 (3). С. 277.