

05:07

Времяразрешенная люминесценция дефектов и примесных Cr^{3+} -центров в наноструктурных кристаллах оксида алюминия при ВУФ-возбуждении

© В.А. Пустоваров, В.С. Кортюк

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: pva@dpt.ustu.ru

Поступило в Редакцию 11 января 2012 г.

С использованием методов вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии с временным разрешением при температурах 7.5 и 295 К исследована фотолюминесценция (ФЛ) собственных дефектов и примесных Cr^{3+} -центров в наноструктурном оксиде алюминия различного фазового состава ($\delta + \theta$ и α -фазы). Обнаружена трансформация спектров возбуждения ФЛ и ее спектрально-кинетических параметров при изменении размера кристаллов α -фазы. В образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером зерна менее 100 нм даже при $T = 295$ К обнаружены экситоны, локализованные на поверхностно-модифицированных дефектах кристаллической структуры или примесных Cr^{3+} -центрах. Проявления таких экситонных состояний в характеристиках ФЛ имеют выраженную зависимость от размеров зерна.

Фотолюминесценция (ФЛ) ионов Cr^{3+} и дефектов детально изучена в монокристаллах Al_2O_3 , имеющих широкое техническое применение, в частности в лазерной технике, электронике, твердотельной дозиметрии. Существуют работы по исследованию ФЛ и в наноразмерных образцах Al_2O_3 различного фазового состава (α -, γ -, δ -, θ -фазы) [1–5]. Однако акцент в большинстве из этих работ сделан на изучении внутрицентральной ФЛ ионов Cr^{3+} при возбуждении лазерным или УФ-излучением в узком спектральном диапазоне [1–3]. В то же время результаты ФЛ-исследований наноразмерного и монокристаллического оксида алюминия, выполненные с применением синхротронного излучения [4–7], показывают, что использование ВУФ-возбуждения для исследования ФЛ ионов Cr^{3+} и дефектов в наноструктурном Al_2O_3 позволяет изучить не только специфику внутрицентральных излучательных процессов, что

доступно и при лазерном возбуждении, но и определить высокоэнергетические полосы переноса заряда, выявить роль экситонных состояний и иных носителей заряда в формировании ФЛ примесных ионов и собственных дефектов, а также создает предпосылки для обнаружения размерных зависимостей в свойствах ФЛ. Изучению именно этих вопросов посвящена данная работа.

Для исследований была использована техника времяразрешенной вакуумной УФ-спектроскопии (станция SUPERLUMI, лаборатория HASYLAB, DESY) [8]. Спектры ФЛ были измерены с помощью 0.3 m монохроматора ARC Spectra Pro-308i, фотоэлектронного умножителя R6358P (Hamamatsu) или охлаждаемой CCD-камеры. Одновременно с обычными времяинтегрированными спектрами ФЛ измерялись и спектры ФЛ в двух временных окнах длительностью Δt , задержанных относительно старта возбуждающего импульса на время задержки δt . Параметры временных окон: „быстрый“ компонент — $\delta t_1 = 2.8$ ns, $\Delta t_1 = 8.5$ ns; „медленный“ — $\delta t_2 = 120$ ns, $\Delta t_2 = 50$ ns. Временное разрешение регистрирующей системы не превышало 0.8 ns. Представленные спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с применением салицилата натрия. Нанопорошки были приготовлены методом электрического взрыва Al проволоки [9]. Для исследований использовались образцы трех партий. Первую партию составляли образцы, легированные Cr^{3+} (0.8 at.%), отожженные при 1000°C (1 h) и содержащие δ -фазу (средний размер кристалла 29 ± 3 nm) и θ -фазу (55 ± 7 nm) в массовом соотношении 83 и 17% соответственно. Специально нелегированные образцы второй партии подвергались отжигу при 1550°C (1 h) и состояли из нанокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним размером 100 nm. Образцы третьей партии, также специально нелегированные хромом, отжигались при 1500°C (30 h) и содержали кристаллы α -фазы размером $1\text{--}3$ μm . Для аттестации образцов были применены рентгенодифракционный (XRD) анализ и метод сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 1, а представлен фрагмент спектров ФЛ порошков Al_2O_3 различного фазового состава. Спектр ФЛ образцов, содержащих $(\delta + \theta)$ -фазы, содержат широкую асимметричную полосу, на фоне которой выделяется узкая линия 684 nm с кинетикой затухания ФЛ ms -диапазона. Представленные спектры практически идентичны со спектрами ФЛ при внутрицентровом возбуждении наноразмерных кристаллов $(\gamma + \delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ аргоновым или YAG–Nd-лазерами [1–3]. Такой вид спектров

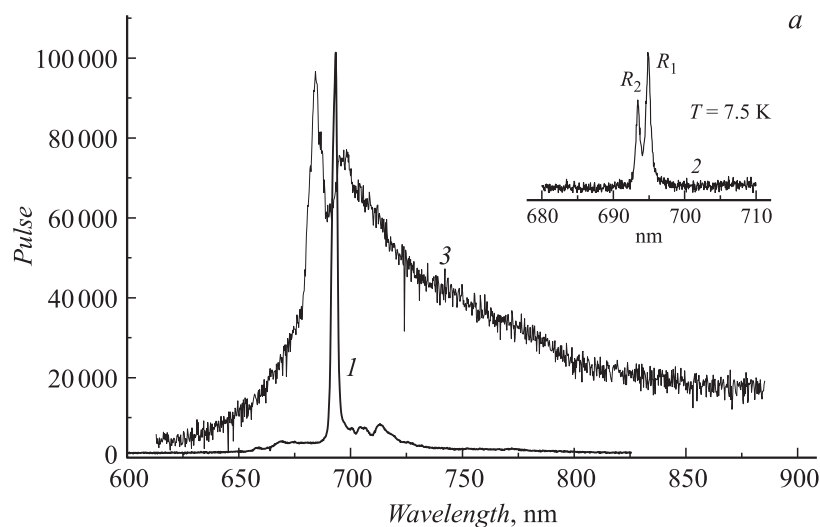


Рис. 1. *a* – спектры ФЛ α - Al_2O_3 с размерами кристаллов до 100 нм (1, 2) и $(\delta + \theta)$ - Al_2O_3 с размерами кристаллов 29–55 нм (3), $E_{exc} = 7.1$ эВ, $T = 295$ К. Спектры измерены с применением CCD-камеры со спектральным разрешением 0.3 нм. На вставке фрагмент спектра ФЛ при $T = 7.5$ К: *b* — спектры ФЛ α - Al_2O_3 с размерами кристаллов до 100 нм (1, 2) и 1 μm (3–5), $E_{exc} = 10.8$ эВ, $T = 295$ К. Спектр (2) изменен с применением CCD-камеры. На вставке фрагмент времяразрешенных спектров ФЛ: „быстрый“ (4) и „медленный“ (5) компоненты.

ФЛ объясняется неоднородным уширением R -линий (излучательных переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) в ионах Cr^{3+} и проявлением электрон-фононного взаимодействия. В образцах, отожженных при $T = 1200$ – 1550°C и содержащих только α -фазу, спектр ФЛ, как и в монокристаллах рубина [1,5], содержит узкую R -линию 693 нм (излучательный переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) с характерными фоновыми крыльями. При $T = 7.5$ К видно расщепление линии на компоненты R_1 , R_2 (вставка на рис. 1, *a*). Спектр ФЛ не изменяется при возбуждении фотонами в исследуемом диапазоне энергий от 2.4 до 35.0 эВ и подтверждает данные XRD-анализа о доминировании фазы α - Al_2O_3 в этих образцах.

Спектр ФЛ наноразмерных образцов α - Al_2O_3 помимо свечения Cr^{3+} -центров содержит широкую неэлементарную полосу с максимумом

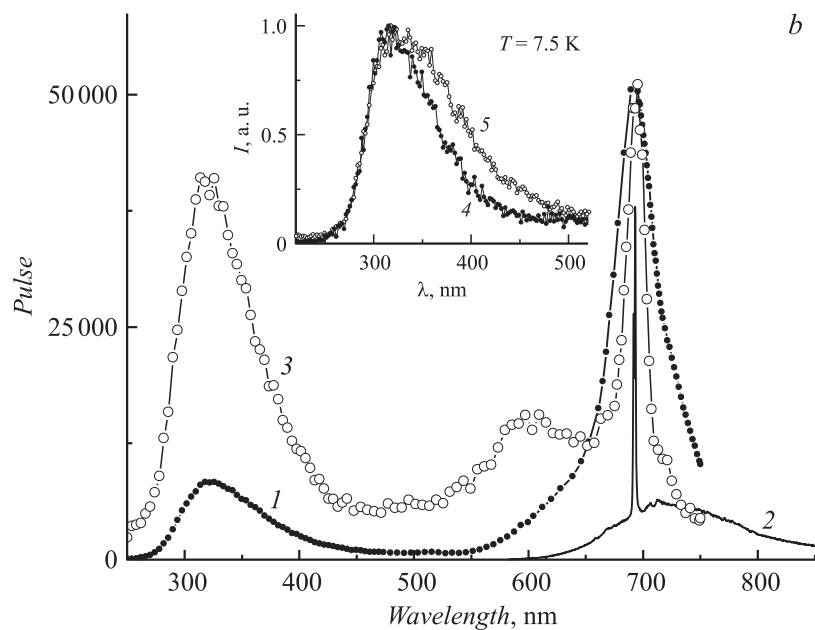


Рис. 1 (продолжение).

320 nm (3.87 eV), соответствующую ФЛ дефектов (рис. 1, *b*). Выход ФЛ дефектов относительно интенсивности *R*-линии зависит от размера кристаллов. Однако ярко выраженные размерные зависимости проявляются в других характеристиках ФЛ, а именно в спектрах возбуждения ФЛ примесных Cr^{3+} -центров и дефектов, а также в кинетике затухания ФЛ дефектов (рис. 2, 3).

Спектр возбуждения ФЛ Cr^{3+} -центров в наноразмерном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, как и в монокристаллах рубина [10], формируется известными внутрицентровыми переходами ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ (область 2.5–5.2 eV), а также широкой полосой с максимумом в области 6.9 eV (рис. 2). Эта полоса связана с переносом электрона из валентной зоны, формируемой $2p$ -состояниями кислорода, на примесный Cr^{3+} -центр [10,11]. При более высоких энергиях возбуждающих фотонов E_{exc} спектры возбуждения ФЛ Cr^{3+} -центров в образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером кристаллов $1\ \mu\text{m}$ и в монокристаллах рубина [10] близки

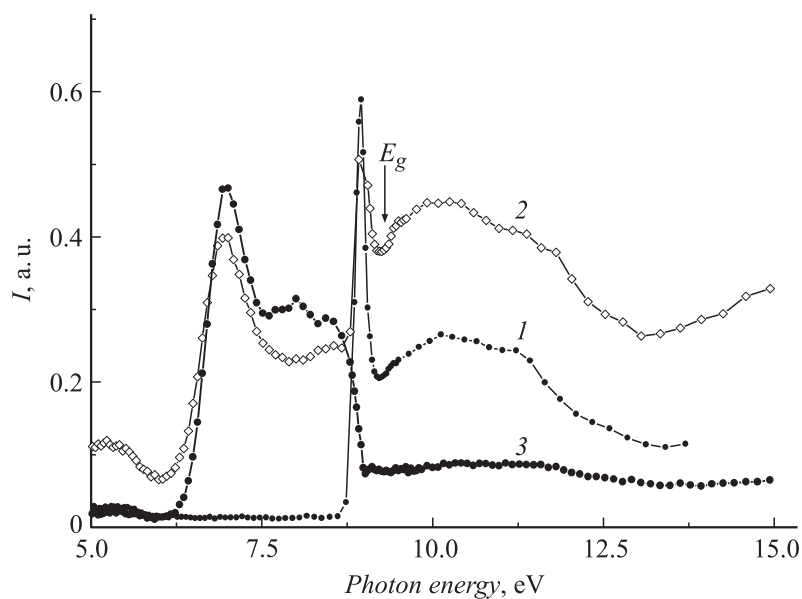


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ 320 nm (1) и 693 nm (2, 3) в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размерами кристаллов до 100 nm (1, 2) и 1 μm (3), $T = 295$ K.

по структуре. При этом эффективность возбуждения ФЛ Cr^{3+} -центров резко падает при приближении E_{exc} к области края фундаментального поглощения. Однако важно, что вид спектра возбуждения ФЛ в этой спектральной области зависит от размера нанокристаллов α -фазы, в то время как у наноструктурных образцов $(\delta + \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ такая зависимость не обнаружена. Спектры возбуждения ФЛ в области края фундаментального поглощения или при возбуждении фотонами с энергией $E_{exc} \geq E_g$ у образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кристаллами разных размеров отличаются кардинально (рис. 2, 3). Для многочисленной серии образцов с размером кристаллов не более 100 nm, в противоположность образцам с размерами кристаллов 1 μm или монокристаллам рубина, в спектрах возбуждения R-линии даже при $T = 295$ K наблюдается интенсивный острый пик 8.95 eV. Охлаждение образцов до $T = 7.5$ K приводит к характерному сдвигу пика в спектре возбуждения ФЛ до 9.05 eV. Этот сдвиг отслеживает температурное смещение длин-

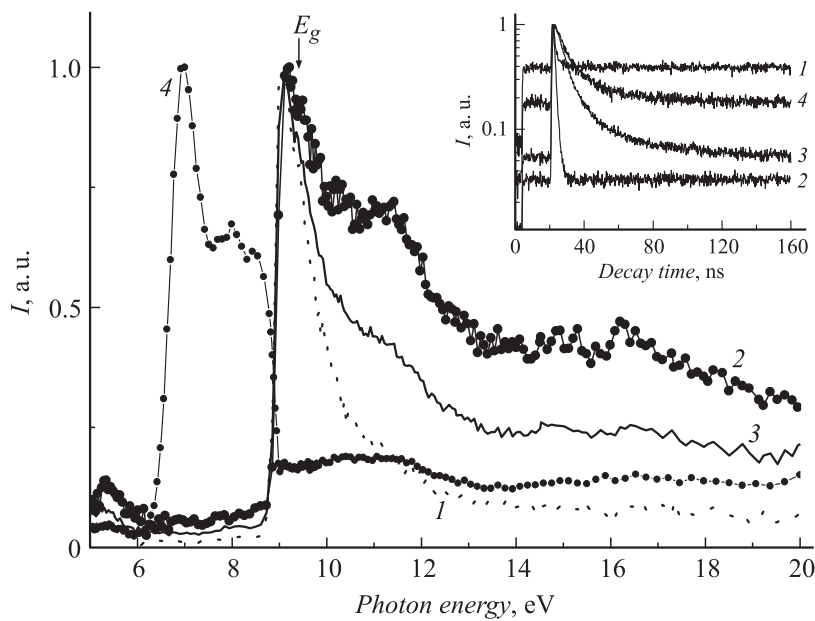


Рис. 3. Времяразрешенные спектры возбуждения ФЛ 320 nm (1–3) и 693 nm (4) в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером кристаллов 1 μm : „быстрый“, „медленный“, компоненты, времяинтегрированные спектры (3, 4). $T = 7.5\text{ K}$. На вставке: кинетика затухания ФЛ 320 nm в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размерами кристаллов до 100 nm (1) и 1 μm (2–4); $T = 295\text{ K}$ (1, 2) и 7.5 K (3, 4); $E_{exc} = 8.95$ (1, 2), 9.05 (3), 10.8 eV (4).

новолнового края фундаментального поглощения в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Учитывая, что у монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ширина запрещенной зоны $E_g \approx 9.2\text{--}9.4\text{ eV}$ [6], эти пики в спектрах возбуждения ФЛ следует интерпретировать как создание экситонов, связанных на примесном центре. Такой экситон соответствует электронному переходу $\text{O}2p^5 \rightarrow \text{Al}3s^1$ в окружении примесного Cr^{3+} -центра, причем процесс образования локализованных на примеси экситонов эффективен даже при $T = 295\text{ K}$, указывая на значительную энергию связи экситона.

При создании электронно-дырочных пар фотонами с $E_{exc} > E_g$ спектры возбуждения ФЛ Cr^{3+} -центров у образцов с размерами кристаллов

100 nm и 1 μm резко отличаются (рис. 2). Падение выхода ФЛ в области межзонных переходов в диэлектриках связано с ростом коэффициента поглощения, что приводит к уменьшению глубины проникновения света в кристалл и росту числа актов безызлучательного распада электронных возбуждений около поверхности. Поэтому наблюдаемое отличие в спектрах возбуждения ФЛ в области фундаментального поглощения указывает на различные миграционные потери энергии зонных носителей заряда в этих образцах. Глубина проникновения фотонов с энергией $\sim 10\text{ eV}$ в наноструктурных образцах оксида алюминия, имеющих плотность $\sim 60\%$ от теоретического значения, не превышает 20 nm. Из этого следует, что миграционные потери будут определяться не уходом носителей заряда на поверхность, а концентрацией дефектов — центров безызлучательной рекомбинации в объеме кристалла (C_{nonrad}). Таким образом, C_{nonrad} в образцах, имеющих размер до 100 nm, значительно ниже, чем в образцах с размерами кристаллов 1 μm . Этот результат связан с эффективным стоком дефектов, определяющих концентрацию C_{nonrad} , на границы зерен синтезируемых нанокристаллов, что в целом характерно для наноразмерных материалов [12].

Увеличение размера кристаллов при многочасовом отжиге образцов при $T = 1550^\circ\text{C}$ приводит, с одной стороны, к изменению концентрации люминесцирующих дефектов и, возможно, трансформации их электронной структуры. С другой стороны, возрастание C_{nonrad} увеличивает миграционные потери и безызлучательную рекомбинацию создаваемых зонных носителей заряда и экситонов.

Сделанные выводы в полной мере подтверждаются анализом спектров возбуждения ФЛ дефектов (рис. 2, 3). Во всех исследуемых образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером кристаллов не более 100 nm ФЛ дефектов практически не возбуждается в области прозрачности кристаллов, выход ФЛ резко растет в области края фундаментального поглощения и межзонных переходов. Спектр возбуждения ФЛ в области прозрачности не содержит полос, характерных для F-подобных центров в монокристаллах корунда [7], а в кинетике затухания ФЛ 320 nm доминируют длинные $\mu\text{s/ms}$ -компоненты (напомним, ФЛ F^+ -центров в монокристаллах корунда характеризуется полосой 326 nm (3.8 eV) и временем затухания $\tau = 2.2\text{ ns}$ [7]). При увеличении размера кристаллов до 1 μm изменение спектров ФЛ дефектов практически незаметно при измерениях без временного разрешения, но проявляется во времяразрешенных спектрах ФЛ (вставка рис. 1, b). Это обусловлено

резким изменением кинетики затухания ФЛ: в кинетике затухания ФЛ доминирует быстрый ns -компонент ($\tau = 1.4 \text{ ns}$), кинетика ФЛ зависит от E_{exc} (вставка рис. 3). При этом в спектрах возбуждения ФЛ 320 nm в таких образцах „размывается“ экситонный пик и при энергиях $E_{exc} > E_g$ спектры возбуждения ФЛ быстрого и медленного компонентов различны. Эти факты однозначно указывают на изменение электронной структуры люминесцирующих дефектов, определяющих неэлементарную асимметричную полосу 320 nm в спектрах ФЛ, при укрупнении размера кристаллов. Изменение электронной структуры дефектов при увеличении размера кристалла, отсутствие полос в спектре возбуждения ФЛ в области прозрачности и резкий рост выхода ФЛ в области края фундаментального поглощения указывают на преимущественный вклад поверхностно-модифицированных состояний дефектов кристаллической структуры, формирующих эту полосу в спектрах ФЛ.

Таким образом, главный наблюдаемый в работе результат — существенное различие времязрешенных спектров возбуждения ФЛ дефектов и спектров возбуждения Cr^{3+} -центров в области фундаментального поглощения, а также резкое изменение кинетики затухания ФЛ в наноструктурном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от размера кристаллов. Размерные зависимости многих физических свойств материалов изучены, см., например [13]. Размер исследуемых нанокристаллов, безусловно, слишком большой, чтобы интерпретировать наблюдаемые экспериментальные результаты как confinement-эффект. Анализ результатов позволяет полагать, что обнаруженная размерная зависимость свойств ФЛ связана с тем, что увеличение размера нанокристаллов приводит как к трансформации электронной структуры дефектов — центров свечения, так и к изменению C_{nonrad} . В результате увеличиваются миграционные потери и появляются конкурирующие, преимущественно безызлучательные каналы релаксации создаваемых зонных носителей заряда и уменьшается эффективность образования связанных экситонов. В то же время высокий выход ФЛ дефектов и примесного свечения, эффективное возбуждение рекомбинационной ФЛ в области фундаментального поглощения в наноразмерном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ даже при $T = 295 \text{ K}$ создают прямые перспективы разработки на его основе различных преобразователей излучений.

Авторы благодарят В.И. Иванова и А.И. Медведева за подготовку и XRD-анализ образцов.

Работа поддержана Федеральной программой „Производство наносистем и материалов“ (гос. контракт № 02.513.11.3216), лабораторией HASYLAB (DESY) (проект № I-20110050).

Список литературы

- [1] Каплянский А.А., Феофилов С.П., Захарченя Р.И. // Оптика и спектроскопия. 195. Т. 79. № 5. С. 709–717.
- [2] Feofilov S.P., Kaplyanskii A.A., Zakharchenya R.I. // J. Lumin. 1996. V. 66–67. P. 349–357.
- [3] Куликин А.Б., Феофилов С.П., Захарченя Р.И. // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 5. С. 835–838.
- [4] Kirm M., Feldbach E., Kotlov A., Liblik P., Lushchik A., Oja M., Palcevskis E. // Radiation Measurem. 2010. V. 45. P. 618–620.
- [5] Makhov V.N., Lushchik A., Lushchik Ch.B., Kirm M., Vasil'chenko E., Vielhauer S., Harutunyan V.V., Aleksanyan E. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 2008. V. B266. P. 2949–2952.
- [6] Kirm M., Zimmerer G., Feldbach E. // Phys. Rev. B. Cond. Matter and Materials Physics. 1999. V. 60. N 1. P. 502–510.
- [7] Surdo A.I., Kortov V.S., Pustovarov V.A. // Radiation Measurem. 2001. V. 33. P. 587–591.
- [8] Zimmerer G. // Radiation Measurem. 2007. V. 42. P. 859–864.
- [9] Kotov Yu.A. // J. Nanoparticle Research. 2003. V. 5. P. 539–543.
- [10] Yen W.M., Elias L.R., Huber D.L. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. N 18. P. 1011–1015.
- [11] Maiman R.H., Hoskins R.H., D'Haenens I.J., Asawa C.K., Evtuhov V. // Phys. Rev. 1961. V. 123. N 4. P. 1151–1157.
- [12] Shen T.D. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 2008. V. B266. P. 921–925.
- [13] Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ, 2008. 365 с.