

Люминесценция примесных $3d$ - и $4f$ -ионов в различных кристаллических формах Al_2O_3

© А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 11 октября 1999 г.)

Исследованы спектры ${}^2E-{}^4A_2$ люминесценции ионов Cr^{3+} в Al_2O_3 в процессе переходов между структурными формами $\gamma-\delta-\theta-\alpha$. Наблюдавшиеся спектральные линии приписаны ионам Cr^{3+} в этих формах, определенных методом рентгенофазового анализа. Измерены времена жизни возбужденных состояний Cr^{3+} в переходных формах Al_2O_3 . Исследования спектров люминесценции $Al_2O_3:Eu^{3+}$ показали, что ионы Eu^{3+} могут формировать регулярные центры только в $\alpha-Al_2O_3$ и не образуют (в отличие от Cr^{3+}) таких центров в сравнительно упорядоченной $\theta-Al_2O_3$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 99-02-18279) и программы "Физика твердотельных наноструктур".

Известно, что оксид алюминия в нормальных условиях может существовать в различных кристаллических формах (называемых также фазами). Эти формы принято обозначать греческими буквами $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta, \kappa, \chi, \theta$. Наиболее хорошо изучена α -форма Al_2O_3 — корунд или сапфир. В то же время другие метастабильные кристаллические, так называемые переходные формы также представляют значительный интерес, так как многие из них используются на практике (адсорбенты, катализаторы, покрытия, абразивы), а $\beta-Al_2O_3:Na$ является суперионным проводником. Все переходные формы Al_2O_3 обладают в той или иной степени разупорядоченной кристаллической решеткой и являются более сложными объектами, чем $\alpha-Al_2O_3$ [1]. Структура всех этих различных форм может рассматриваться, как разупорядоченная и в различной степени искаженная структура шпинели. Шпинель AB_2O_4 , где $A = M^{2+}$, $B = Me^{3+}$ в элементарной ячейке имеет 32 иона O^{2-} , представляющих собой плотнейшую кубическую упаковку и 24 катионных позиции, из которых 16 октаэдрические и 8 тетраэдрических. В случае переходных форм Al_2O_3 на элементарную ячейку приходится $21\frac{1}{3}$ иона Al^{3+} , которые занимают возможные катионные позиции с различной степенью разупорядочения [1]. Такое различное распределение катионов по позициям наряду с деформацией кислородной подрешетки, приводящей к понижению ее симметрии, и обуславливает разнообразие переходных форм Al_2O_3 . Переходы между кристаллическими формами Al_2O_3 происходят при определенных температурах и имеют необратимый характер. Структурные превращения Al_2O_3 зависят также от выбора начального материала [1].

Спектроскопия примесных редкоземельных ионов (RE) и ионов группы железа в диэлектриках позволяет получать информацию о структуре и динамических процессах в кристаллах. Спектры примесных ионов могут использоваться для определения фазового состава в различных диэлектрических материалах, в том числе Al_2O_3 [2]. Однако систематического исследования спектров редкоземельных ионов и ионов группы железа в

различных формах Al_2O_3 не осуществлялось, следует упомянуть только работу [3], выполненную с низким спектральным разрешением. В нашей работе исследованы спектры и кинетика люминесценции примесных ионов Cr^{3+} , Eu^{3+} и Mn^{4+} в процессе структурных превращений в Al_2O_3 .

Проблема внедрения редкоземельных ионов в решетку корунда (в условиях большого несоответствия ионных радиусов) вызывает значительный интерес [4–9]. В большинстве работ исследовалось внедрение редкоземельных ионов в корунд при помощи ионной имплантации [4–6], имеется свидетельство и о применении более "стандартного" метода выращивания кристаллов [7]. При этом не всегда RE-ионы образуют в решетке корунда регулярные центры, дающие узкие линии в спектрах. В [8] проведены расчеты, на основании которых был сделан вывод о том, что редкоземельные ионы в корунде замещают ионы алюминия, причем RE-ионы сильно (на 0.5 Å) смещены относительно положения, в котором находился Al^{3+} . Согласно [8], смещение происходит вдоль тригональной оси кристалла в направлении октаэдрической пустоты, не занятой ионом Al^{3+} , и приводит к сильной деформации локальной структуры. В нашей работе [9] $\alpha-Al_2O_3:RE^{3+}$ был получен из приготовленного по "золь-гель"-технологии $\gamma-Al_2O_3:RE^{3+}$ в результате серии структурных превращений. Выяснение, на каком этапе структурных превращений Al_2O_3 ионы Eu^{3+} образуют регулярные центры — одна из целей настоящей работы.

1. Экспериментальная методика

В качестве начального материала использованы образцы высокопористого нанокристаллического прозрачного $\gamma-Al_2O_3$, полученного методом золь-гель-технологии. Получение такого $\gamma-Al_2O_3$ описано в [10,11]. В процессе золь-гель-синтеза в образцы вводилась малая (0.05–1 at.%) примесь редкоземельных ионов или ионов

группы железа. Образцы затем отжигались в течение 1 часа при различных температурах T_{ann} на воздухе, кристаллическая структура определялась методом дифракции рентгеновских лучей. Спектры флуоресценции примесных ионов исследовались при помощи двойного решеточного монохроматора при $T = 77$ К при возбуждении Ar-лазером или Hg-лампой. Кинетика затухания люминесценции измерялась путем механической модуляции луча возбуждающего Ar-лазера и регистрации люминесценции с временным разрешением.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры ${}^2E-{}^4A_2$ люминесценции ионов Cr^{3+} в процессе структурных превращений представлены на рис. 1. Указаны температуры отжига T_{ann} . Греческой буквой у каждого спектра указана преобладающая кристаллическая фаза в образце, отожженном при данной температуре, определенная по данным рентгеновского рассеяния. Спектр, соответствующий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, описан в [12]. Наблюдается чрезвычайно сильное неоднородное уши-

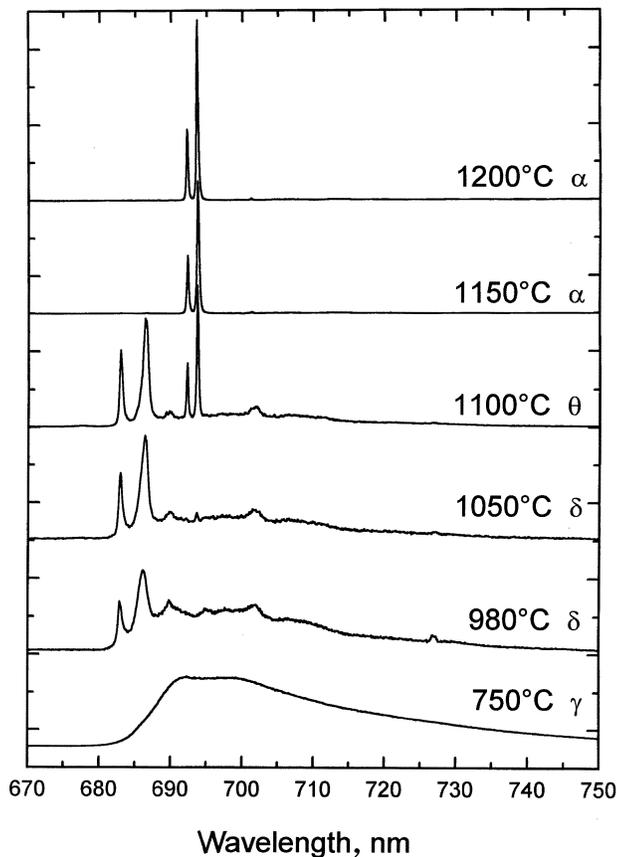


Рис. 1. Спектры люминесценции $\text{Al}_2\text{O}_3:0.05 \text{ at.} \% \text{ Cr}^{3+}$, отожженного при различных температурах. Указана температура отжига T_{ann} и преобладающая кристаллическая фаза в образце, определенная по данным рентгеновского рассеяния. Возбуждение Ar-лазером, $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$.

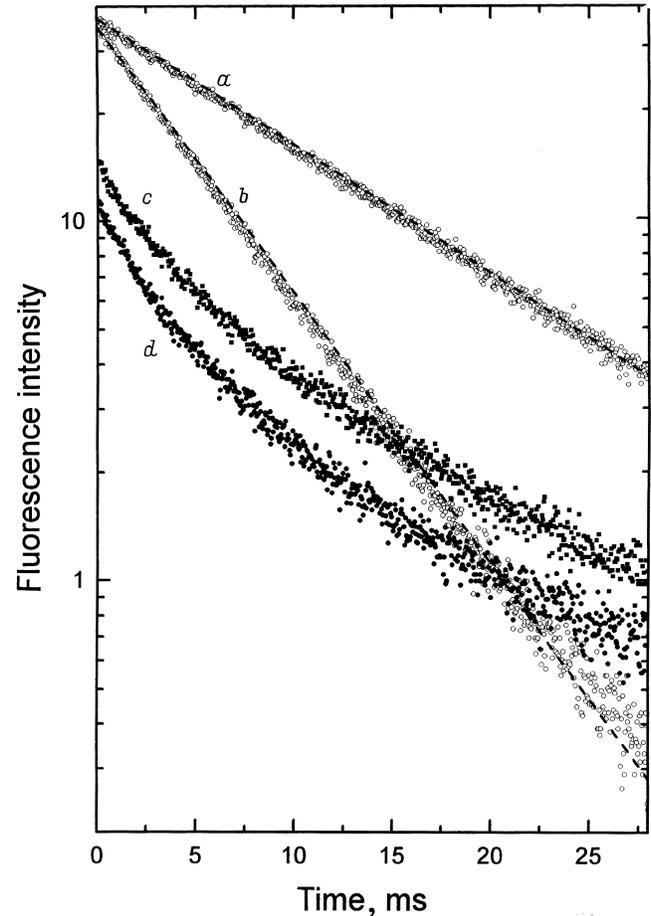


Рис. 2. Затухание люминесценции $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, соответствующее различным линиям в спектрах рис. 1. Возбуждение Ar-лазером, $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$. $a - \lambda = 686 \text{ nm}$ (R_1 -линия Cr^{3+} в θ -форме) $\tau_R = 12 \text{ ms}$; $b - \lambda = 693.5 \text{ nm}$ (R_1 -линия Cr^{3+} в α -форме) $\tau_R = 5.8 \text{ ms}$; $c - \lambda = 697.5 \text{ nm}$; $d - \lambda = 710 \text{ nm}$ (R -линии Cr^{3+} и их вибронные крылья в разупорядоченных γ - и δ -формах).

рение (150 cm^{-1}) чисто электронного перехода ${}^2E-{}^4A_2$ (R -линия), маскирующее расщепление возбужденного 2E -состояния, длинноволновая часть спектра соответствует вибронным переходам. Такие спектры характерны для ионов Cr^{3+} в сильном кристаллическом поле в разупорядоченном окружении: в разупорядоченных кристаллах [13] и стеклах [14]. В результате отжига спектры люминесценции радикально изменяются — появляются более узкие дублетные линии: сначала 682 и 686 nm, затем 692 и 693.5 nm. Отжиг при $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ приводит к тому, что в спектре остается лишь второй дублет — известные линии хрома в рубине. Спектры, соответствующие $T_{\text{ann}} = 980\text{--}1100^\circ\text{C}$, прямо демонстрируют сосуществование различных фаз в образцах. Действительно, одновременно наблюдаются как сильно неоднородно-уширенные спектры, так и узкие дублеты. Сопоставляя данные рентгеновского рассеяния со спектрами люминесценции, можно сделать вывод, что дублет

682 и 686 nm соответствует R -линиям (${}^2E-{}^4A_2$) Cr^{3+} в $\theta-Al_2O_3$. Действительно, эта форма более упорядочена, чем γ и δ : в $\theta-Al_2O_3$ упорядочена подрешетка ионов Al^{3+} , занимающих тетраэдрические позиции [1]. Такое же отождествление было сделано в [2] для оксидных пленок на поверхности металла. Характерных особенностей, которые могли бы быть приписаны Cr^{3+} в $\delta-Al_2O_3$ в спектрах не наблюдалось. Это, очевидно, обусловлено столь же сильной, как и у $\gamma-Al_2O_3$, разупорядоченностью $\delta-Al_2O_3$. Действительно, сильное разупорядочение приводит к сильному неоднородному уширению и делает спектры Cr^{3+} в γ - и δ -формах неразличимыми.

На рис. 2 представлены кривые затухания люминесценции Cr^{3+} , отвечающие различным линиям в спектрах рис. 1. Люминесценция в линиях 682 и 686 nm затухает строго экспоненциально и соответствует радиационному времени жизни возбужденного 2E -состояния $\tau_R = 12$ ns. Такое затухание свидетельствует о большей упорядоченности матрицы, вмещающей ионы, ответственные за эти линии, и тем самым дает дополнительное подтверждение отнесению этих линий к ионам Cr^{3+} в $\theta-Al_2O_3$. Люминесценция в области широкого неоднородно-уширенного спектра, принадлежащего сильно разупорядоченным γ - и δ -формам, затухает неэкспоненциально, что соответствует вкладу центров с различными временами жизни 2E -состояния. Для сравнения на рис. 2 приведено также затухание люминесценции в "рубиновых R -линиях" 692 и 693.5 nm ($\tau_R = 5.8$ ns).

Особый интерес представляет спектроскопия Eu^{3+} в ходе структурных превращений. Действительно, ионный радиус Eu^{3+} (0.95 Å) значительно превышает ионный радиус Cr^{3+} (0.51 Å). Если в разупорядоченной $\gamma-Al_2O_3$, содержащей вакансии, внедрение Eu^{3+} не представляется затруднительным, то регулярные центры Eu^{3+} в $\alpha-Al_2O_3$ (корунде) являются весьма необычным объектом. Тем не менее в [9] нами было показано, что путем отжига $\gamma-Al_2O_3 : Eu^{3+}$, полученного по золь-гель-технологии, может быть получен $\alpha-Al_2O_3 : Eu^{3+}$, в котором Eu^{3+} образует регулярные центры одного типа, обладающие аксиальной симметрией. Весьма интересно, каким образом образуются Eu^{3+} -центры в $\alpha-Al_2O_3$ в процессе отжига образцов и какие центры образует Eu^{3+} в сравнительно упорядоченной $\theta-Al_2O_3$. На рис. 3 показаны спектры ${}^5D_0-{}^7F_n$ люминесценции образцов $Al_2O_3 : Eu^{3+}$, отожженных при разных температурах. Видно, как в процессе отжига вместо неоднородно-уширенного спектра $\gamma-Al_2O_3 : Eu^{3+}$ возникают узкие линии $\alpha-Al_2O_3 : Eu^{3+}$. Состав образцов можно видеть по спектрам люминесценции Cr^{3+} , некоторое количество которого также присутствует в образцах. Видно, что при $T_{ann} = 1200-1300^\circ C$ в образце присутствует значительное количество $\theta-Al_2O_3$. В то же время единственной серией узких линий Eu^{3+} в образцах являются линии, принадлежащие $\alpha-Al_2O_3 : Eu^{3+}$ [9]. Таким образом, видно, что в отличие от Cr^{3+} Eu^{3+} не образует регулярных центров в $\theta-Al_2O_3$. Регулярные центры образуются только при переходе $\theta-\alpha$, когда искаженная кубическая упаковка кислородной подрешетки

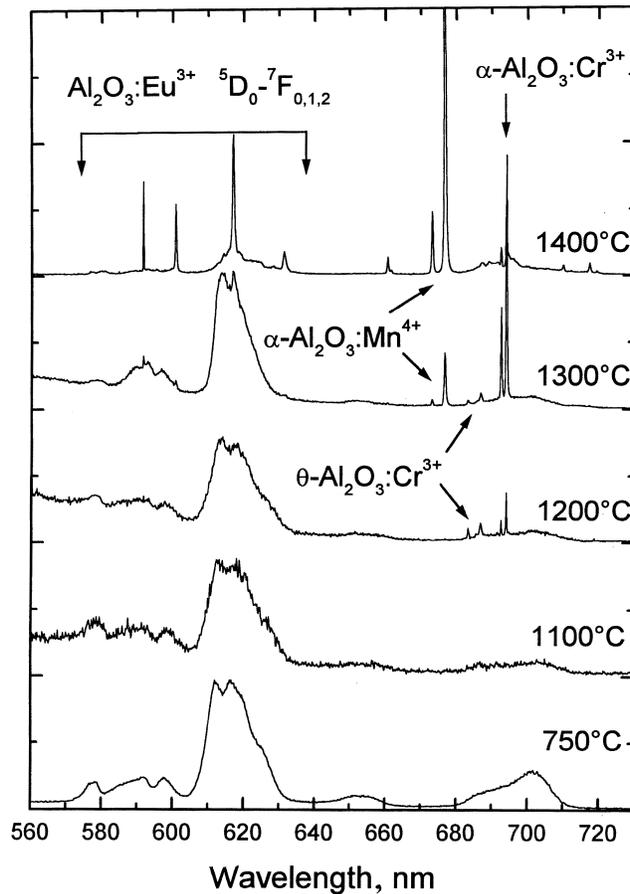


Рис. 3. Спектры ${}^5D_0-{}^7F_n$ люминесценции образцов $Al_2O_3 : Eu^{3+}$ с примесью Cr и Mn), отожженных при различных температурах T_{ann} . Возбуждение Hg-лампой, $\lambda_{exc} = 350-420$ nm, $T = 77$ K.

превращается в гексагональную. Не исключено также, что еще в θ -форме ионы Eu^{3+} формируют вокруг себя окружение, характерное для Eu^{3+} в $\alpha-Al_2O_3$, и таким образом вносят вклад в узкие линии Eu^{3+} , характерные для корунда [9].

В спектрах на рис. 3 видны также узкие линии 672 и 676 nm, принадлежащие ионам Mn^{4+} в корунде [15], свидетельствующие о наличии примеси марганца в образцах. При тщательном изучении спектров люминесценции образцов с Mn , отожженных при различных температурах, не удалось обнаружить узкие дублетные линии, которые можно было бы приписать Mn^{4+} в $\theta-Al_2O_3$. Это может быть естественным образом объяснено тем, что ионы Mn в $\theta-Al_2O_3$ находятся в других зарядовых состояниях ($2+$, $3+$) и не дают узких линий в спектрах, а в состояние $4+$ переходят только в α -фазе. Напротив, существование ионов Mn^{4+} в корунде без зарядовой компенсации является необычным свойством $\alpha-Al_2O_3 : Mn$, полученного с помощью золь-гель-технологии [16]. При стандартной технике выращивания кристаллов для получения $\alpha-Al_2O_3 : Mn^{4+}$ требуется зарядовая компенсация, например, при помощи введения ионов Mg^{2+} [15].

Следует отметить, что на рис. 1, 3 видно влияние примесей на температуры переходов между структурными формами. В чистом Al_2O_3 переходы происходят при 900°C ($\gamma-\delta$), 1100°C ($\delta-\theta$), 1150°C ($\theta-\alpha$).

Структурные превращения $\gamma-\delta-\theta-\alpha$ в Al_2O_3 , полученном по золь-гель-технологии, ярко проявляются в спектрах ионов Cr^{3+} . Результаты наших экспериментов позволяют надежно отождествить линии в спектрах люминесценции с Cr^{3+} в различных кристаллических формах. Это позволяет использовать спектроскопию ионов Cr^{3+} для определения структурного состава Al_2O_3 . Исследования спектров Eu^{3+} в процессе структурных превращений показали, что формирование регулярных центров Eu^{3+} происходит на этапе перехода $\theta-\alpha$.

Авторы благодарны А.А. Каплянскому, Дэвиду Кларку и В. Толпыго за интересные обсуждения.

Список литературы

- [1] R.-S. Zhou, R.L. Snyder. *Acta Cryst.* **B47**, 617 (1991).
- [2] D.M. Lipkin, H. Schaffer, F. Adar, D.R. Clarke. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2550 (1997).
- [3] Y. Hirai, T. Fukuda, Y. Kobayashi, H. Kuwahara, Y. Kido, K. Kubota. *Solid State Commun.* **62**, 637 (1987).
- [4] E. Alves, M.F. Da Silva, G.N. van den Hoven, A. Polman, A.A. Melo, J.C. Soares. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B106*, 429 (1995).
- [5] N. Can, P.D. Townsend, D.E. Hole, H.V. Shelling, J.M. Ballesteros, C.N. Alfonso. *J. Appl. Phys.* **78**, 6737 (1995).
- [6] K. Aono, M. Iwaki. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B141*, 518 (1998).
- [7] S. Geschwind, J.P. Remeika. *Phys. Rev.* **122**, 757 (1961).
- [8] C. Verdozzi, D.R. Jennison, P.A. Schultz, M.P. Sears, J.C. Barbour, B.G. Potter. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5615 (1998).
- [9] А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, А.Б. Куценко, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская. *ФТТ* **40**, 1442 (1998).
- [10] B.E. Yoldas. *J. Appl. Chem. Biotech.* **23**, 803 (1973); *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **54**, 286 (1975).
- [11] R.I. Zakharchenya, T.N. Vasilevskaya. *J. Mater. Science.* **29**, 2806 (1994).
- [12] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, R.I. Zakharchenya. *J. Lumin.* **66 & 67**, 349 (1995).
- [13] S.A. Basun, P. Deten, S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, W. Strek. *J. Lumin.* **45**, 115 (1990).
- [14] F.J. Bergin, J.F. Donegan, T.J. Glynn, G.F. Imbush. *J. Lumin.* **34**, 307 (1986).
- [15] S. Geschwind, P. Kisliuk, M.P. Klien, J.P. Remeika, D.L. Wood. *Phys. Rev.* **126**, 1684 (1962).
- [16] S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, A.B. Kutsenko, R.I. Zakharchenya. *J. Lumin.* **76 & 77**, 217 (1998).