

Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического Al_2O_3

© Д.А. Зацепин, В.М. Черкашенко, Э.З. Курмаев, С.Н. Шамин, В.В. Федоренко, Н.А. Скорииков, С.В. Пластинин, Н.В. Гаврилов*, А.И. Медведев**, С.О. Чолах**

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

* Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, 620016 Екатеринбург, Россия

** Уральский государственный технический университет, 620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: d_zatsepin@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2004 г.)

Исследованы валентные состояния ионов металла и фазовый состав нанокристаллического Al_2O_3 (исходного оксида и оксида, подвергнутого облучению высокоэнергетичными ионами Fe^+) при помощи рентгеновских эмиссионных Al $L_{2,3}$ и O $K\alpha$ спектров. Установлено, что форма Al $L_{2,3}$ спектров сильно варьируется при переходе от исходного (массивного) Al_2O_3 к нанокристаллическому оксиду. В то же время O $K\alpha$ спектры остаются практически неизменными. Кроме того, облучение высокоэнергетичными ионами Fe^+ приводит к незначительным дополнительным изменениям в рентгеноспектральных характеристиках исследовавшихся оксидов алюминия. Полученные экспериментальные данные сопоставлены с результатами теоретических расчетов электронной структуры α - и γ -фаз Al_2O_3 , выполненных в рамках LDA-формализма. На основе результатов рентгеноспектральных исследований, расчетов электронной структуры и рентгенодифракционного анализа показано, что обнаруженные спектральные отличия нанокристаллического состояния оксида алюминия от массивного следует интерпретировать как фазовый переход из α -фазы в γ -фазу Al_2O_3 с частичной добавкой байерита.

1. Введение

В последнее время нанокристаллические материалы привлекают внимание ученых и практиков благодаря проявлению необычных свойств (повышенная твердость, высокое электросопротивление, высокая удельная теплоемкость и т.п.) в сравнении с обычными массивными материалами [1]. Существование необычных свойств материала в нанокристаллическом состоянии обычно связывается с проявлением различных размерных эффектов на зернах наночастиц. Другой важной особенностью нанокристаллических материалов является возможность существенной модификации их свойств при различных видах внешнего воздействия, поскольку нанокристаллическое состояние в некоторых случаях является неравновесным. Последнее ограничивает промышленное применение данной группы материалов. В этой связи нанокристаллические оксиды выглядят наиболее перспективными, поскольку обладают повышенной химической и термостабильностью в сравнении с остальными наноматериалами — наноксиды не изменяют своей структуры и размеров зерна даже после отжига при температурах порядка 600–800 К [2]. Оксид алюминия Al_2O_3 принадлежит к указанной группе материалов.

К настоящему моменту известны две наиболее широко распространенные и стабильные фазы Al_2O_3 : корундовый α - Al_2O_3 и шпинель дефектного типа γ - Al_2O_3 [3–5]. Эти фазы могут трансформироваться друг в друга, и подобная трансформация сильно зависит от метода

синтеза образца, наличия чужеродных ионов (примесей) в решетке и/или наличия химических катализаторов и внешнего воздействия [3]. Облучение заряженными частицами является одним из удобных методов воздействия с целью изменения фазового состава материала [6,7]. Поэтому можно ожидать, что после облучения высокоэнергетичными ионами может иметь место переход из α - Al_2O_3 в γ - Al_2O_3 или даже образование низших форм оксидов алюминия. Как было показано ранее на примере CuO [6–7], подобные фазовые переходы четко отображаются в рентгеноэмиссионных спектрах.

Рентгеноэмиссионная спектроскопия является эффективным методом исследования подобных систем. Данный метод позволяет определять зарядовые (валентные) состояния ионов, обеспечивает информацию о парциальных плотностях состояний атомов-компонентов в валентной полосе соединения, изменениях в характере химической связи и т.п. В настоящей работе представлено полное рентгеноэмиссионное исследование валентных состояний ионов металла и фазового состава нанокристаллического Al_2O_3 (исходного оксида и оксида, подвергнутого облучению высокоэнергетичными ионами железа). Кроме того, выполнены расчеты электронного строения оксида алюминия в рамках LDA-формализма [8]. Основное внимание уделено вопросу о рентгеноспектральном различии между массивным и нанокристаллическим состояниями оксида алюминия. Обсуждены причины и возможные механизмы подобного спектрального различия.

2. Методика изготовления образцов, описание эксперимента и расчетов

Нанокристаллические порошки Al_2O_3 синтезировались методом электровзрыва металлической алюминиевой проволоки на воздухе с последующей седиментацией в воде [9]. В качестве эталонного образца использовался монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Облучение образцов ионами железа выполнено в Институте электрофизики УрО РАН. Использовался источник ионов типа MEVVA [10] на основе вакуумной дуги с катодным пятном. Данный источник работал в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульса 0.4 ns и частотой повторения импульсов 25 Hz (энергия ионов 30 keV, флюкс 10^{17} cm^{-2} , плотность тока 3 mA/cm^{-2}).

Рентгеноэмиссионные Al $L_{2,3}$ спектры (валентный переход Al $3d3s\text{-Al } 2p_{3/2,1/2}$) облученного, необлученного и эталонного оксидов алюминия измерены с помощью ультрамягкого рентгеноэмиссионного спектрометра [11] (дифракционная решетка 600 штрихов на mm, радиус изгиба 2 m) с использованием электронного возбуждения при энергетическом разрешении 0.3 eV. Рентгеноэмиссионные O $K\alpha$ спектры (электронный переход O $2p\text{-O } 1s$) получены на электронном микроанализаторе JEOL-733, специально адаптированном для измерений тонкой структуры рентгеновских спектров [12]. Рентгеновская трубка работала при 5 kV и 100 nA. Инструментальное уширение O $K\alpha$ спектров в этом случае составило примерно 0.5 eV.

Рентгенодифрактограммы образцов измерены на дифрактометре ДРОН-4 с графитовым монохроматором при Cu $K\alpha$ возбуждении. Интерпретация рентгенодифрактограмм и оценка фазового состава были выполнены на основе базы данных ASTM при помощи программы PowderCell. Для оценки среднего размера зерна по интегральной ширине рефлекса (118) $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовался метод Шерера.

Расчет зонной структуры проводился в рамках формализма функционала локальной плотности LDA первопринципным методом линеаризованных МТ-орбиталей в приближении сильной связи (ТВ LMTO) [8]. Были использованы экспериментально определенные параметры кристаллической решетки для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13,14]. Согласно данным Вервея [14], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает дефектной структурой обращенной шпинели с пространственной группой $Fm\text{-}3m$ и параметром решетки $a = 3.95 \text{ \AA}$. Коэффициенты заполнения для атомов алюминия, занимающих кристаллографически неэквивалентные позиции, составляют 0.4665 и 0.0999. Элементарная ячейка содержит 1.333 формульных единиц Al_2O_3 . Поскольку используемая расчетная методика не учитывает коэффициенты заполнения и не позволяет работать с нецелым числом атомов в элементарной ячейке, расчет $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был выполнен для модельной структуры, имеющей симметрию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом атомы располагались в тех же позициях, что и в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но элементарная

ячейка содержала три атома алюминия и четыре атома кислорода (т. е. при расчете в элементарной ячейке было 0.334 лишних атома алюминия).

3. Результаты и обсуждение

Хорошо известно, что рентгеноэмиссионные спектры валентной полосы возникают вследствие электронных переходов между валентной полосой и остовой дыркой. Поскольку волновая функция остовного электрона сильно локализована и симметрия углового момента определена, вследствие дипольных правил отбора рентгеновские спектры отображают парциальные плотности состояний атомов-компонентов. В нашем случае измерены рентгеноэмиссионные Al $L_{2,3}$ и O $K\alpha$ спектры, которые соответственно отображают распределение плотностей состояний Al $3d3s$ и O $2p$ в валентной полосе.

На рис. 1 показаны рентгеноэмиссионные Al $L_{2,3}$ спектры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (эталонный образец), 17 nm $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ и облученного ионами железа 17 nm $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$. В спектрах четко проявляются две полосы, названные A и B, которые расположены соответственно при 64 и 67.9 eV. Полоса A отображает в основном вклад s -электронов Al в валентную полосу, а полоса B отображает смесь s - и d -состояний алюминия [15]. В целом форма спектра и энергетические положения основных линий в Al $L_{2,3}$ спектре эталонного образца практически идентичны тем, о которых сообщает Шимунек для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [15]. Из рис. 1 можно видеть, что основное различие между спектрами массивного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 17 nm $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ заключается в полосе A, расположенной при 64 eV; данная полоса имеет существенно более высокую интенсивность в спектре 17 nm $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$, чем в спектре эталона. Спектр облученного ионами железа 17 nm $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ проявляет аналогичное поведение полосы A, однако имеет место некоторое падение интенсивности поло-

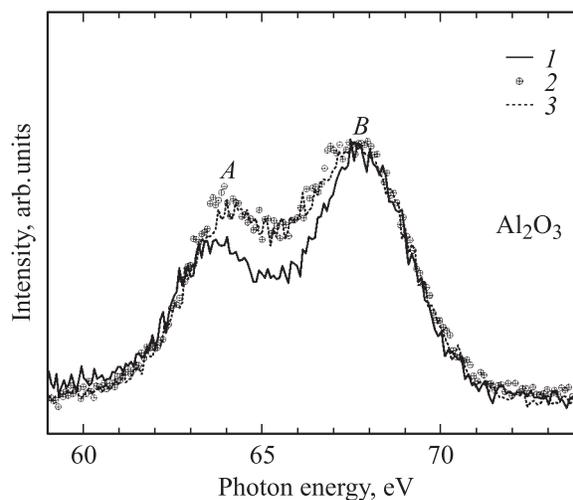


Рис. 1. Рентгеноэмиссионные (XES) Al $L_{2,3}$ спектры. 1 — массивного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (эталон), 2 — 17 nm нанопорошка Al_2O_3 и 3 — облученного ионами железа 17 nm нанопорошка Al_2O_3 .

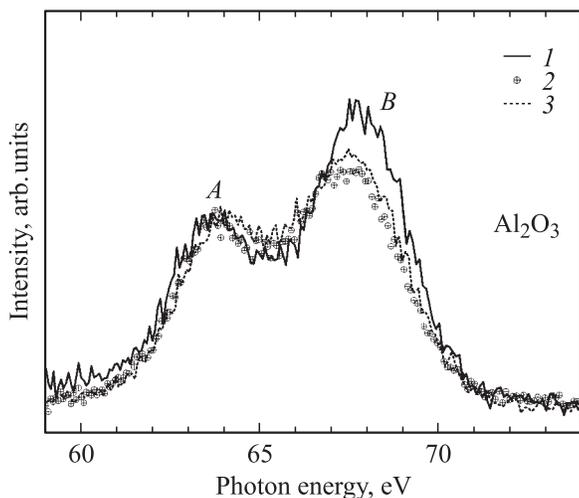


Рис. 2. Нормированные на интенсивность полосы *A* рентгеноэмиссионные (XES) Al $L_{2,3}$ спектры. 1 — массивного α - Al_2O_3 (эталон), 2 — 17 nm нанопорошка Al_2O_3 и 3 — облученного ионами железа 17 nm нанопорошка Al_2O_3 .

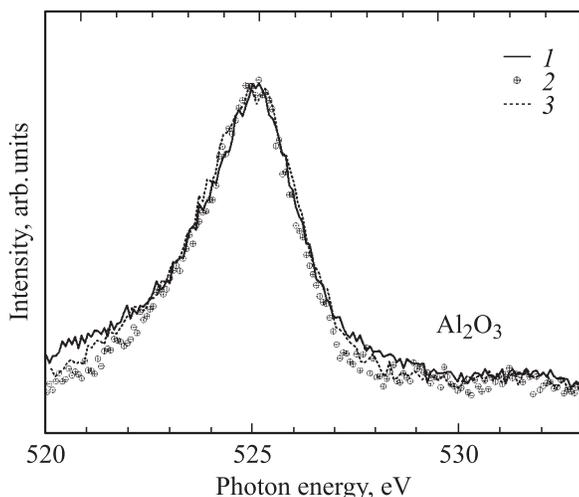


Рис. 3. Рентгеноэмиссионные (XES) O $K\alpha$ спектры. 1 — массивного α - Al_2O_3 (эталон), 2 — 17 nm нанопорошка Al_2O_3 и 3 — облученного ионами железа 17 nm нанопорошка Al_2O_3 .

сы *A* по сравнению со спектром необлученного 17 nm nano- Al_2O_3 .

Поскольку полоса *A* отображает „чистый“ вклад s -состояний алюминия в валентную полосу, можно нормировать рентгеноэмиссионные Al $L_{2,3}$ спектры образцов на спектральную интенсивность этой полосы (рис. 2), предполагая, что степень гибридизации d - s -состояний изменяется при переходе от массивного α - Al_2O_3 к 17 nm nano- Al_2O_3 . Здесь интенсивность $(d+s)$ -подобной полосы максимальна в рентгеноэмиссионном Al $L_{2,3}$ спектре эталонного α - Al_2O_3 , затем приобретает некоторое значение для облученного образца и становится минимальной в спектре 17 nm nano- Al_2O_3 . Что же касается рентгеноэмиссионных $K\alpha$ спектров кислорода

всех образцов (рис. 3), то нами не было обнаружено значительных изменений в них. Последнее означает, что нет различия между $2p$ -состояниями кислорода эталонного, исходного нанокристаллического и облученного нанокристаллического Al_2O_3 , а переход от массивного (эталонного) оксида алюминия к нанокристаллическому проявляется лишь в парциальных d - s -состояниях металла.

Одной из наиболее вероятных причин описанного поведения может быть формирование в нанокристаллическом состоянии другой фазы алюминиевого оксида, обладающей аналогичным химическим составом. Ожидается, что данная фаза будет крайне стабильной, поскольку даже после облучения наблюдаются лишь незначительные изменения в Al $L_{2,3}$ спектрах нанокристаллического образца. К настоящему моменту известно множество структурных модификаций Al_2O_3 : α , β , γ , δ , ρ , χ , η и θ ; но только фазы α - и γ - Al_2O_3 считаются самостоятельными, поскольку все остальные перечисленные модификации оксида алюминия являются нестабильными без специальных химических добавок и/или представляют собой смесь перечисленных выше фаз [3]. Исходя из изложенного выше, можно считать, что изменение интенсивности $(d+s)$ -подобной полосы отображает формирование γ -фазы Al_2O_3 при переходе от массивного к нанокристаллическому состоянию. Учитывая подобное предположение, малое изменение интенсивности *B*-полосы в спектре облученного образца можно интерпретировать как начало обратного перехода от γ -фазы к α - Al_2O_3 (рис. 2).

Для проверки изложенных выше предположений выполнены расчеты парциальных плотностей s - и d -состояний атомов алюминия для α - и γ -фазы в рамках формализма LDA (рис. 4). Из рисунка видно, что парциальные плотности состояний γ - Al_2O_3 сдвинуты в высокоэнергетичную область зоны занятых состояний по сравнению с плотностью состояний α - Al_2O_3 . Для расчетов γ -фазы была взята модельная структура γ - Al_2O_3 (см. описание расчетов), что и может являться одной из причин упомянутого энергетического сдвига. Верхняя панель рис. 4 показывает сумму $d+s$ -состояний для атомов алюминия. Ближайший к уровню Ферми пик состояний α -фазы обладает d -характером, в то время как расположенный при 5 eV пик образован s -состояниями Al. При переходе от α - к γ -фазе происходит резкое падение интенсивности d -пика состояний алюминия. В то же время интенсивность s -пика существенно не меняется. В результате интенсивность d -пика в сумме $d+s$ -состояний для γ -фазы по меньшей мере в 2 раза ниже, чем в α -фазе (верхняя панель рис. 4). Поэтому можно заключить, что основное различие в электронном строении между α - и γ -фазой Al_2O_3 проявляется в различной степени гибридизации s - и d -состояний атомов алюминия за счет меньшего вклада d -состояний в γ -фазе. Подобный вывод не противоречит сообщенным выше экспериментальным результатам.

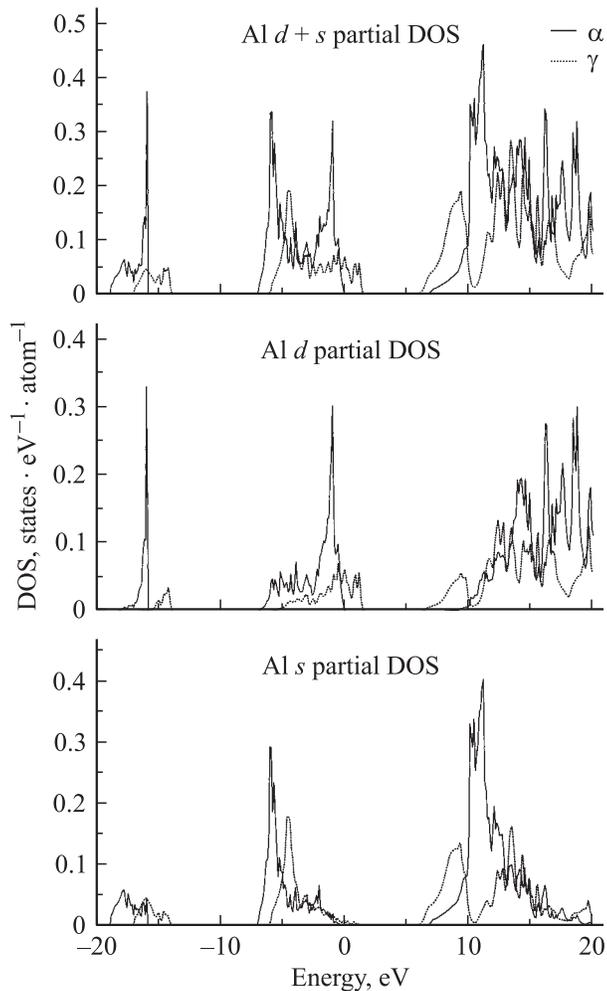


Рис. 4. Сравнение рассчитанных в рамках LDA-формализма парциальных плотностей состояний α - и γ -фаз Al_2O_3 .

На завершающем этапе был выполнен рентгенодифракционный анализ исходного (необлученного) и облученного образцов. На рис. 5 показаны рентгенодифрактограммы исходного и облученного ионами железа нанокристаллического Al_2O_3 . Из дифрактограмм видно, что исходный нанокристаллический образец состоит из смеси алюминиевого оксида и гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Последний имеет структуры байерита и гиббсита (их основные рефлексы помечены символом β — нижняя панель рис. 5) и составляет примерно 30% от общего состава образца. Оксидная компонента представлена смесями γ - и δ -фаз Al_2O_3 . Рентгенодифрактограммы шпинели дефектного типа γ -фазы (показанной на рис. 5 символом γ) полностью перекрывают рефлексы тетрагональной δ -фазы и могут быть отделены от первой только методами компьютерного моделирования. Соотношение этих фаз составляет 1 к 1. Рентгенодифрактограмма облученного образца (верхняя панель рис. 5) отличается от таковой для исходного нанокристаллического Al_2O_3 лишь отсутствием линий гидроксида — остальная

часть дифрактограммы очень похожа на дифрактограмму необлученного Al_2O_3 . При этом соотношение γ - и δ -фаз остается прежним. Кроме того, следует отметить отсутствие следов высокотемпературной θ - и α -фазы Al_2O_3 в представленных дифрактограммах. Средний размер зерна после облучения образца не изменился и составил те же 17 nm. Таким образом, предположение о переходе из γ - в α -фазу в нанокристаллическом образце после облучения не подтверждается данными рентгенодифракционного анализа. Отмеченное ранее малое изменение интенсивности B -полосы может быть обусловлено исчезновением фазы байерита.

Из изложенного выше становится ясно, что переход из массивного в нанокристаллическое состояние для Al_2O_3 сопровождается превращением из α -фазы в γ - и, возможно, δ -фазы с частичной добавкой байерита. Облучение ионами железа ведет к исчезновению байерита, так что только низкотемпературные формы Al_2O_3 присутствуют в конечном образце. Таким образом, можно считать, что рентгеноэмиссионный спектр облученного оксида алюминия представляет собой спектр „чистой“ γ -фазы Al_2O_3 . Результаты выполненного рентгенодифракционного анализа хорошо согласуются с результатами расчетов в рамках LDA-формализма и данными рентгеноэмиссионной спектроскопии.

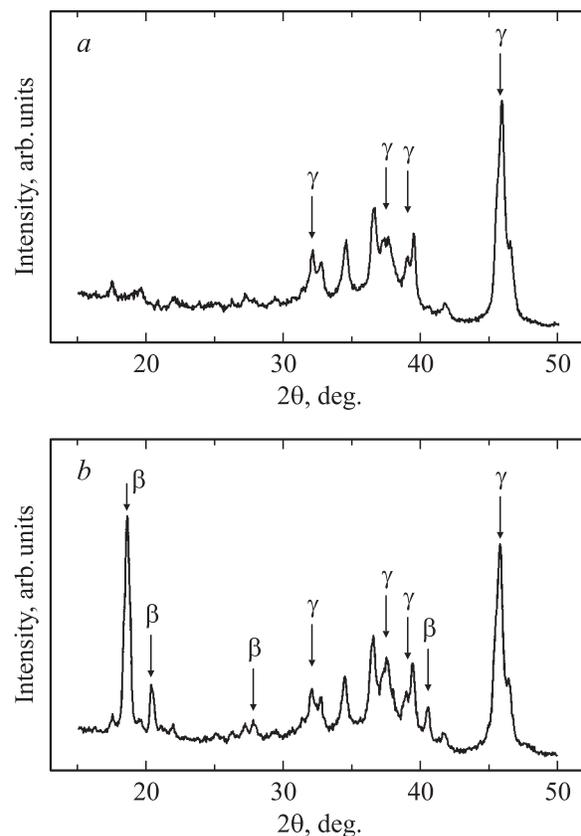


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы исходного (a) и облученного (b) ионами железа 17 nm нанопорошка Al_2O_3 .

4. Заключение

Методами рентгеноэмиссионной спектроскопии и рентгенодифракционного анализа были исследованы нанокристаллический исходный и облученный ионами железа оксид алюминия Al_2O_3 . Обнаружено, что переход от массивного к нанокристаллическому состоянию сопровождается возникновением γ -фазы Al_2O_3 и байерита. Облучение не изменяет размера зерна и валентности атомов алюминия, но приводит к исчезновению фазы байерита таким образом, что в облученном образце присутствует „чистая“ γ -фаза Al_2O_3 . Результаты наших исследований хорошо согласуются с результатами расчета электронной структуры, выполненного в рамках LDA-формализма.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит. М. (2001).
- [2] Y. Ishida, H. Ichinose, T. Kizuka, K. Suenaga. *Nanostruct. Materials* **6**, 1-4, 115 (1995).
- [3] Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов. Диаграммы состояния силикатных систем. Наука, Л. (1970).
- [4] I.P. Batra. *J. Phys. C* **15**, 5399 (1982).
- [5] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **43**, 4461 (1991).
- [6] D.A. Zatsepin, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, A.A. Samokhvalov, S.V. Naumov. *Phys. Rev. B* **59**, 211 (1999).
- [7] B.A. Gizhevskii, V.R. Galakhov, D.A. Zatsepin, L.V. Elokhina, T.A. Belykh, E.A. Kozlov, S.V. Naumov, V.L. Arbutov, K.V. Shal'nov, M. Neumann. *Phys. Sol. Stat.* **44**, 1380 (2002).
- [8] O.K. Anderson. *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [9] I.V. Beketov, Yu.A. Kotov, A.M. Murzakaev, O.V. Samatov, V.P. Volkov, R. Buhme, G. Schumacher. *Materials Science Forum* / Ed. by R. Schulz. Trans. Publications, Switzerland (1995). Vol. 225-227. P. 913.
- [10] I.G. Brown. *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3061 (1994).
- [11] E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, A.V. Postnikov, G. Wiech, Y. Kim. *Phys. Scr. T* **41**, 288 (1992).
- [12] V.V. Fedorenko, V.R. Galakhov, L.V. Elokhina, L.D. Finkelstein, V.E. Naish, S.M. Butorin, E.J. Nordgren, A.K. Tyagi, U.R.K. Rao, R.M. Iyer. *Physica C* **221**, 71 (1994).
- [13] H. Sawada. *Mater. Research Bull.* **29**, 2, 127 (1994).
- [14] E.J.W. Verwey. *Z. Kristallogr. Kristallgeometr. Kristallphys. Kristallchem.* **91**, 317 (1935).
- [15] A. Šimunek, G. Wiech. *Z. Phys. B* **93**, 51 (1993).