

Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия

© В.С. Кортков, А.Е. Ермаков*, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин*,
С.В. Никифоров, А.А. Мысик*, В.С. Гавико*

Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

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

E-mail: V.Kortov@mail.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 6 августа 2007 г.)

Газофазным методом получены и аттестованы по размерам частиц и фазовому составу нанопорошки Al_2O_3 . Образцы наноструктурной керамики изготовлены прессованием и отжигом на воздухе. В сопоставимых условиях исследованы спектры фото- и катодолюминесценции наноструктурной керамики Al_2O_3 и анионодефектных монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$. У обоих типов образцов обнаружены полосы свечения центров, созданных кислородными вакансиями. Наноструктурная керамика характеризуется появлением новой полосы 3.4 eV и уменьшением длительности затухания люминесценции. Особенности люминесценции наноструктурной керамики могут быть связаны с наличием в ней неравновесных фаз и спецификой релаксационных процессов.

Работа выполнена по Госконтракту Федерального агентства по науке и инновациям № 02.513.11.3216 в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.“ по направлению „Индустрия наносистем и материалов“, а также поддержана грантом РФФИ № 07-02-00910.

PACS: 78.67.Bf, 78.55.-m

1. Введение

Оксид алюминия как широкозонный диэлектрик с высокой радиационной и механической стойкостью находит широкое применение в различных областях техники. Наибольшее распространение получила модификация $\alpha-Al_2O_3$, известная как лейкосапфир или корунд, используемая в оптике и лазерной технике.

Анионодефектные кристаллы $\alpha-Al_2O_3$ являются эффективными люминофорами, свойства которых интенсивно изучаются [1–3]. Такие кристаллы содержат относительно высокую концентрацию кислородных вакансий, создающих центры захвата электронов, подобные F -центрам в щелочно-галлоидных кристаллах. Исследования показали, что за люминесцентные свойства анионодефектных кристаллов $\alpha-Al_2O_3$ ответственны агрегаты дефектов, в состав которых входят кислородные вакансии и примесные ионы переходных металлов (в основном титана и хрома). Такие агрегаты дефектов можно рассматривать как люминесцирующие нанокластеры в кристаллической решетке $\alpha-Al_2O_3$.

В этой связи естественным является интерес к изучению люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия и сравнение их с аналогичными свойствами кристаллических образцов. Целью настоящей работы является исследование в сопоставимых условиях фото- и катодолюминесценции наноструктурной керамики Al_2O_3 и анионодефектных кристаллов $\alpha-Al_2O_3$.

2. Изготовление и аттестация образцов, экспериментальные методы

Нанопорошки оксида алюминия получали газофазным методом [4,5]. Сущность метода заключается в следующем. Капля расплавленного алюминия, разогреваемая и удерживаемая высокочастотным электромагнитным полем, обтекает потоком газа, состоящего из аргона и кислорода в определенном соотношении. Пары металла уносятся газом в более холодную зону, где происходит их конденсация и одновременно окисление кислородом, содержащимся в газовой смеси. Затем порошок собирается на фильтре. Размер частиц порошка зависит от температуры капли, давления и скорости подачи газа и может варьироваться от нескольких нанометров до сотен нанометров. В настоящей работе были исследованы две партии газофазных порошков оксида алюминия. Технические параметры синтеза и удельная поверхность этих порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1. Режимы синтеза и удельная поверхность нанопорошков оксидов алюминия

Номер партии образцов	Скорость подачи Ar, l/h	Скорость подачи O ₂ , l/h	Давление, Torr	Удельная поверхность, м ² /g
1	170	11	50	95
2	80	11	150	23

На рис. 1 приведено типичное светлопольное электронно-микроскопическое изображение наночастиц, полученных газозольным методом. Форма частиц является сферически-симметричной, а распределение по размеру относительно однородно. Средний размер наночастиц равен примерно 60 нм для нанопорошка с удельной поверхностью 23 м²/г и около 15 нм для нанопорошка с удельной поверхностью 95 м²/г.

Для получения образцов наноструктурной керамики порошки прессовались в разборной пресс-форме при нагрузке около 2 тонн и отжигались на воздухе при 500 °С в течение 1 ч. Образцы представляли собой плотные непрозрачные керамики диаметром 10 мм, толщиной около 1 мм.

Рентгеноструктурные исследования были проведены на дифрактометре ДРОН-6 в излучении CrK α . Исследовались образцы (Al–O) обеих партий. Дифрактограмма Al–O порошков первой партии приведена на рис. 2, а. На ней наблюдаются широкие дифракционные пики, которые можно приписать двум фазам. Первая из них — кубическая сигма-фаза Al_{2.667}O₄ [6] со структурой типа шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) и параметром кристаллической решетки $a = 7.948 \text{ \AA}$. Вторую фазу можно отнести к тетрагональной (пространственная группа $I4_1/amd$) Al_{10.666}O₁₆ [7] с параметрами решетки $a = 5.610 \text{ \AA}$, $c = 7.804 \text{ \AA}$.

Набор дифракционных линий порошков Al–O второй партии (рис. 2, b) свидетельствует о том, что кроме двух указанных фаз в образцах присутствуют другие фазы. Широкие брэгговские линии в порошках второй партии расщеплялись на несколько узких четких линий. Кроме отражений первых двух фаз можно видеть также линии кубической фазы Al_{2.666}O_{3.999} с параметром решетки $a = 7.9480 \text{ \AA}$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) и линии орторомбической фазы [8]. В образцах второй партии было обнаружено небольшое количество чистого Al. Несколько наблюдаемых дифракционных линий не удалось отнести к одной из известных фаз на основе Al–O.

Таким образом, исходя из данных рентгенофазового анализа, можно сделать заключение о том, что исследованные образцы порошков Al–O обеих партий обладают различным набором неравновесных фаз и имеют нестехиометрические составы, а именно обедненную кислородом анионную подрешетку. Кислородные вакансии сохраняются в порошках даже после отжига на воздухе при температуре 500 °С.

Анионодефектные монокристаллы α -Al₂O₃ выращивались из расплава оксида (методом Степанова) в присутствии углерода, обеспечивающего восстановительные условия [1].

Согласно данным оптического поглощения, концентрация созданных кислородными вакансиями F-центров составляла приблизительно 10¹⁷ см⁻³. Исследуемые образцы монокристаллов имели форму дисков толщиной 1 мм, диаметром 5 мм и были прозрачны.

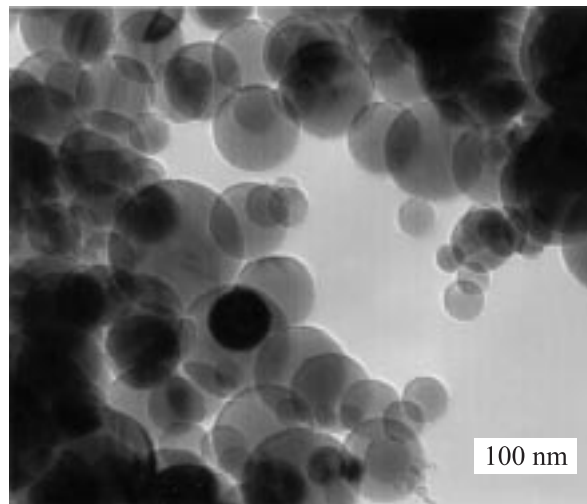


Рис. 1. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение нанопорошка Al₂O₃, полученного газозольным методом.

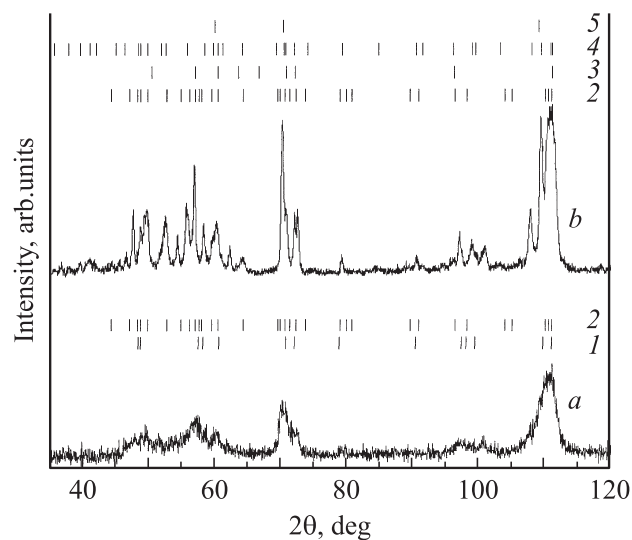


Рис. 2. Рентгенограммы оксидов алюминия с различной удельной поверхностью: a — 95 м²/г, b — 23 м²/г; 1 — гамма-фаза, тетрагональная, 2 — сигма-фаза Al₂O₃, кубическая, 3 — неизвестная фаза, 4 — орторомбическая фаза, 5 — Al.

Для регистрации спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения ФЛ использовался оптический канал спектрометра СФ-26, состоящий из дейтериевой лампы и монохроматора. Для регистрации ФЛ использовался ФЭУ-130. Выделение спектральных полос ФЛ производилось с помощью монохроматора МУМ. Катодолюминесценция возбуждалась импульсным пучком электронов плотностью 1 А/см² с энергией 180 кэВ, длительностью импульса 3 нс при 80 К и при комнатной температуре. В качестве источника электронов использовался импульсный ускоритель типа RADAN.

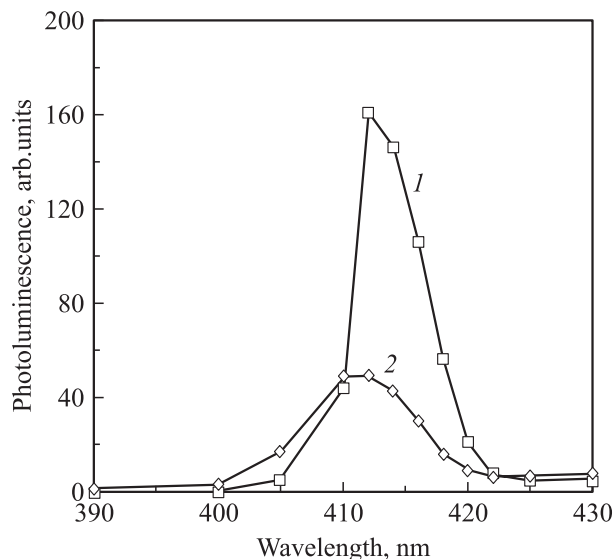


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции анионодефектных монокристаллов оксида алюминия (1) и наноструктурной керамики (2) при возбуждении в полосе 205 nm.

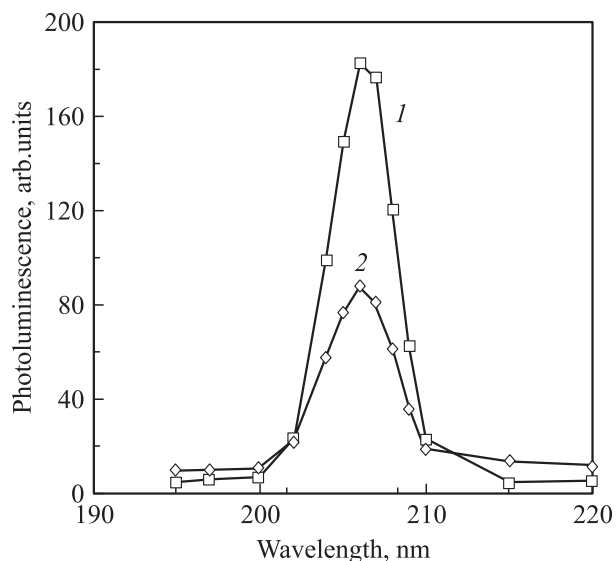


Рис. 4. Спектры возбуждения фотолюминесценции в полосе 410 nm анионодефектных монокристаллов оксида алюминия (1) и наноструктурной керамики (2).

3. Результаты и их обсуждение

Известно, что основными центрами свечения в анионодефектном оксиде алюминия являются F -центры, созданные кислородными вакансиями, захватившими два электрона [1,2]. В этой связи ФЛ изучалась в спектральном диапазоне возбуждения (205 nm) и свечения (410 nm) указанных центров.

На рис. 3 и 4 приведены соответственно спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ исследуемых образцов наноструктурной керамики с удельной поверхностью $23 \text{ m}^2/\text{g}$

и анионодефектных кристаллов оксида алюминия. Видно, что возбуждение ФЛ как наноструктурных, так и монокристаллических образцов происходит в диапазоне оптического поглощения F -центров, а интенсивность ФЛ наибольшая в полосе свечения этих центров. Можно отметить некоторое уширение полос возбуждения и свечения в образцах наноструктурной керамики.

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) исследуемых образцов представлены на рис. 5. В спектрах ИКЛ монокристаллов, измеренных при 80 К (рис. 5, *a*) и 300 К (рис. 5, *b*), присутствуют известные полосы свечения F -центров (3.0 eV), а также F^+ -центров (3.8 eV), созданных кислородными вакансиями с одним захваченным электроном. Отсутствие полосы свечения F -центров в спектре ИКЛ, измеренном при 300 К, объясняется особенностями энергетических переходов в этих центрах при высокой плотности возбуждения, которая обеспечивается воздействием импульса электронов от ускорителя. В этом случае интенсивно протекают процессы зарядовой конверсии центров $F \rightarrow F^+$ и полоса свечения F^+ -центров становится доминирующей. Полоса свечения 4.5 eV также обнаруживается только при высокой плотности возбуждения, она отсутствует в спектрах стационарной ФЛ и радиолюминесценции. Относительно ее природы нет определенного мнения.

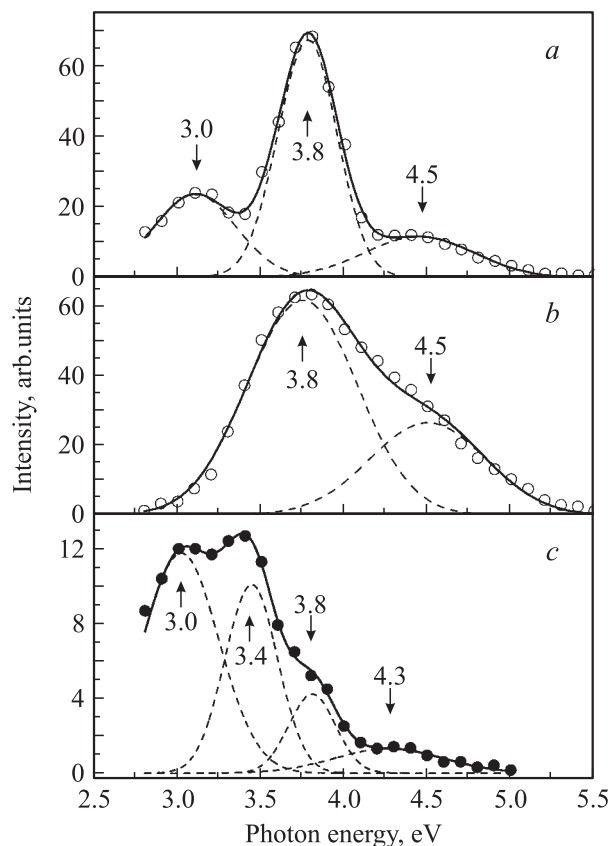


Рис. 5. Спектры импульсной катодолюминесценции анионодефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 80 (*a*) и 300 К (*b*) наноструктурной керамики оксида алюминия при 300 К (*c*).

Возможна взаимосвязь этой полосы с распадом электронных возбуждений, локализованных около примесных центров.

Спектр ИКЛ нанокерамики при 300 К характеризуется широкой полосой в диапазоне 2.5–5.0 eV, в которой можно выделить набор более узких полос гауссовой формы. Среди них присутствуют полосы свечения, характерные для кислорододефицитных монокристаллов: 3.0 eV (F -центры) и 3.8 eV (F^+ -центры). Полоса свечения в ближнем ультрафиолете сдвинута на 0.2 eV в длинноволновую область (4.3 eV).

Основной особенностью спектров ИКЛ нанокерамик Al_2O_3 является наличие новой полосы свечения с максимумом при 3.4 eV. Возможно, что ее появление обусловлено люминесцирующими центрами, созданными дефектами неравновесных фаз в исследуемых образцах нанокерамики. Не исключено также, что за новую полосу свечения ответственны поверхностные F_s^+ -центры, сконцентрированные на границах наночастиц.

Обращает на себя внимание также тот факт, что в спектре ИКЛ нанокерамики при 300 К одновременно проявляются полосы свечения F - и F^+ -центров. Это может означать, что процессы конверсии $F \rightarrow F^+$ в нанокерамике Al_2O_3 затруднены при указанной температуре по сравнению с монокристаллами.

Спектры ФЛ и ИКЛ в дополнение к рентгенографическим измерениям однозначно показывают, что нанокерамические образцы имеют нестехиометрический состав. В них присутствуют F - и F^+ -центры, созданные кислородными вакансиями, которые ответственны за наблюдаемую ФЛ и полосы свечения в спектрах ИКЛ. Вероятнее всего, нестехиометрия характерна для неравновесных фаз Al_2O_3 в наносостоянии. Не исключено также, что нарушения стехиометрии являются специфичным свойством наноструктурного состояния оксидных материалов.

Важно отметить, что положение полос свечения F - и F^+ -центров как в монокристаллах, так и в наноструктурных керамиках заметно не изменяется. Указанные центры образованы точечными дефектами, и существующий в наночастицах ближний порядок позволяет обеспечивать механизмы возбуждения этих центров, аналогичные тем, которые протекают в монокристаллах. Естественно, что ближний порядок в наночастицах не столь идеален по сравнению с монокристаллами. Большая концентрация поверхностных атомов с иным энергетическим состоянием влияет на процессы возбуждения и релаксации фотоактивных центров в наноструктурной керамике, вызывая уширение полос свечения и ухудшение селективности спектров ИКЛ.

Заметим также, что в непрозрачной нанокерамике люминесцирует тонкий приповерхностный слой, в то время как в прозрачных кристаллах в люминесценции принимает участие весь объем образца. Как было отмечено ранее, измерения ФЛ проводились при идентичных условиях, а площади исследуемых образцов отличались на более чем в 2 раза. Поскольку интенсивность ФЛ в

Таблица 2. Постоянные времени затухания полос свечения в оксиде алюминия

Образец	Полосы свечения, eV			
	3.0	3.4	4.3	4.5
Монокристалл $\alpha-Al_2O_3$	32 ms	—	—	0.27 μ s
Нанокерамика ($\rho = 95 \text{ m}^2/\text{g}$)	0.25 μ s	0.22 μ s	1.52 μ s	—
Нанокерамика ($\rho = 23 \text{ m}^2/\text{g}$)	0.74 μ s	0.62 μ s	0.98 μ s	—

наноструктурной керамике только в 2.5–3 раза меньше, чем в кристаллах, можно предположить, что в керамике концентрация люминесцирующих кислорододефицитных центров на единицу объема существенно выше, чем в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$.

Не обнаружено различий в количестве и положении полос в спектрах ФЛ и ИКЛ наноструктурной керамики в зависимости от удельной поверхности исходных порошков, определяющей средний размер наночастиц. Однако такая зависимость прослеживается при измерениях постоянной времени τ затухания свечения отдельных полос спектра ИКЛ образцов нанокерамики (табл. 2).

Определение постоянной времени затухания для полосы 3.8 eV при используемой длительности импульса электронов было затруднено, поскольку время ее свечения составляет около 2 ns.

Постоянная затухания свечения F -центров (3.0 eV) в монокристаллах $\alpha-Al_2O_3$ соответствует миллисекундному диапазону и совпадает с известными литературными данными [9]. В образцах нанокерамики все полосы свечения в спектре ИКЛ имеют более короткое свечение, их постоянная затухания относится к микросекундному диапазону. Прослеживается уменьшение длительности свечения у полос 3.0 и 3.4 eV с уменьшением среднего размера наночастиц в исходных порошках Al_2O_3 . Обратная зависимость наблюдается у ультрафиолетовой полосы 4.3 eV, которая имеет более длительное свечение, чем полосы при 3.0 и 3.4 eV. Отметим также, что постоянные времени затухания всех трех полос свечения в наноструктурной керамике Al_2O_3 не различаются при возбуждении ИКЛ при 80 и 295 К.

4. Заключение

Выявленные особенности люминесцентных свойств наноструктурной керамики оксида алюминия могут быть обусловлены наличием в ней неравновесных фаз и связанных с ними дефектов вакансионного типа по кислородной подрешетке, специфичных для наноструктурного состояния. Важным является установленный факт существования в нанокерамике Al_2O_3 независимо от их фазового состава активных центров, ответственных за

фото- и катодолюминесценцию, а также появление новой полосы свечения в фиолетовой области спектра. Наблюдаемые эффекты изменения длительности свечения в полосах спектра ИКЛ по сравнению с кристаллическими образцами, возможно, вызваны изменением времени жизни возбужденных состояний центров свечения из-за иной динамики релаксационных процессов в наноструктурах.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.Н. Щеголевой за электронно-микроскопическое исследование образцов.

Список литературы

- [1] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, V.I. Gotlib. *Radiat. Prot. Dosim.* **32**, 15 (1990).
- [2] В.С. Кортков, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.Е. Пеленев. *ФТТ* **45**, 1202 (2003).
- [3] В.С. Кортков, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин, М.М. Овчинников. *ФТТ* **46**, 2143 (2004).
- [4] М.Я. Ген, Ю.И. Петров. *Успехи химии* **12**, 2249 (1969).
- [5] A.E. Yermakov, M.A. Uimin, V.R. Galakhov, K. Kuopper, S. Robin, M. Neimann. *J. Metastab. Nanocryst. Mater.* **24–25**, 43 (2005).
- [6] W. Guse, H. Saalfeld. *Neues Jahrbuch für Mineralogie* **5**, 217 (1990).
- [7] International Center for Diffraction Data, ICDD PDF-2, card 80-956.
- [8] D. Fargeot, D. Mercurio, A. Dager. *Mater. Chem. Phys.* **24**, 299 (1990).
- [9] A. Surdo, V. Pustovarov, V. Kortov, A. Kishka, E. Zinin. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **543**, 234 (2005).