

# Электронные возбуждения и дефекты в наноструктурном $\text{Al}_2\text{O}_3$

© С.В. Горбунов, А.Ф. Зацепин, В.А. Пустоваров, С.О. Чолах, В.Ю. Яковлев\*

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

\* Томский политехнический университет,  
634034 Томск, Россия

E-mail: zats@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 15 июня 2004 г.)

Представлены результаты по изучению катодо- и фотолюминесценции с временным разрешением наноструктурных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (порошков и керамики) при возбуждении сильноточными электронными пучками, а также импульсами синхротронного излучения. Обнаружено, что нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до и после облучения ионами  $\text{Fe}^+$  характеризуются одинаковым фазовым составом (соотношение  $\gamma$ -фаза/ $\delta$ -фаза = 1), средним размером зерна  $\sim 17$  нм и практически одинаковым набором широких полос катодолюминесценции с максимумами при 2.4, 3.2 и 3.8 eV. Установлено, что нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают быстрой фотолюминесценцией (ФЛ) (полоса при 3.2 eV), кинетика затухания которой описывается двумя экспоненциальными стадиями ( $\tau_1 = 0.5$  ns и  $\tau_2 = 5.5$  ns). В спектре возбуждения быстрой ФЛ выделены три полосы: 5.24, 6.13 и 7.44 eV. Рассмотрены две альтернативные модели центров, в соответствии с которыми люминесценция 3.2 eV возникает при излучательной релаксации  $P^-$ -центров (анионно-катионных вакансионных пар) или обусловлена формированием поверхностных аналогов  $F^+$ -центра (центры типа  $F_5^+$ ). Помимо быстрого свечения в нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружена медленная люминесценция в виде широкой полосы с максимумом при 3.5 eV. Спектр возбуждения люминесценции 3.5 eV при  $T = 13$  K характеризуется двумя полосами дублетной структуры с максимумами при 7.8 и 8.3 eV. На основе анализа спектрально-люминесцентных свойств наноструктурного и монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сделано предположение, что медленное свечение нанопорошков при 3.5 eV обусловлено излучательной аннигиляцией экситонов, локализованных около структурных дефектов.

Работа поддержана CRDF REC-005 (грант N EK-005-X1), INTAS (проект 01-0458), и Российским фондом фундаментальных исследований (проект 02-02-16322).

## 1. Введение

В последнее время наблюдается интенсивное развитие физики низкоразмерных систем, вызванное открытием новых физических эффектов и необычных свойств материалов в наноструктурном состоянии. Одним из направлений, связанных с возможностью управления свойствами наноматериалов и разработкой основ нанотехнологий, является исследование оптических явлений в наноструктурах.

Известно, что оптические свойства кристаллических диэлектриков во многом определяются дефектами, возникающими под действием облучения, а также при термохимической обработке в восстановительных или окислительных условиях. Одними из наиболее изученных в этом плане являются кристаллы лейкосапфира ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). На основе данных по исследованию люминесцентно-оптических спектров и спектров ЭПР достаточно надежно определена природа ряда собственных дефектов. Открытым остается вопрос о влиянии размерных эффектов, особенностях процессов, протекающих на поверхности и в объеме материала при переходе от кристаллического оксида алюминия к наноструктурному.

Цель настоящей работы — изучение оптических свойств и дефектности наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методами люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением.

## 2. Образцы, техника эксперимента

Исследовались наноструктурные порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированные методом электровзрыва металлической алюминиевой проволоки на воздухе с последующей седиментацией полученного порошка оксида в воде [1]. Сравнительные измерения спектрально-люминесцентных свойств проведены для исходных нанопорошков и порошков нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , облученных ионами железа с использованием импульсного источника ионов MEVVA ( $t_{\text{pulse}} = 0.4$  ms,  $f = 25$  Hz,  $E = 30$  keV,  $j = 3$  mA/cm<sup>2</sup>), а также для образцов керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной методом магнитно-импульсного прессования нанопорошков [2].

Рентгеновские дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре ДРОН-4 с графитовым монохроматором при возбуждении  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Интерпретация рентгеновских дифрактограмм и анализ фазового состава выполнены на основе базы данных ASTM с применением программы PowderCell. Для оценки среднего размера зерна по интегральной ширине рефлекса (118) фазы  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  использовался метод Шерера. Измерения катодолюминесценции (КЛ) в области 2.0–4.5 eV проведены при температуре 295 K на установке импульсной люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Для возбуждения использовался импульсный ускоритель электронов ГИН-600 с параметрами пучка:  $E_e = 0.25$  MeV,  $t_{\text{pulse}} = 10^{-8}$  s,

$W = 20\text{--}250 \text{ mJ/cm}^2$ . В состав спектрометра входили решеточный монохроматор МДР-3, фотоэлектронный умножитель ФЭУ-97 и широкополосный запоминающий осциллограф С8-12.

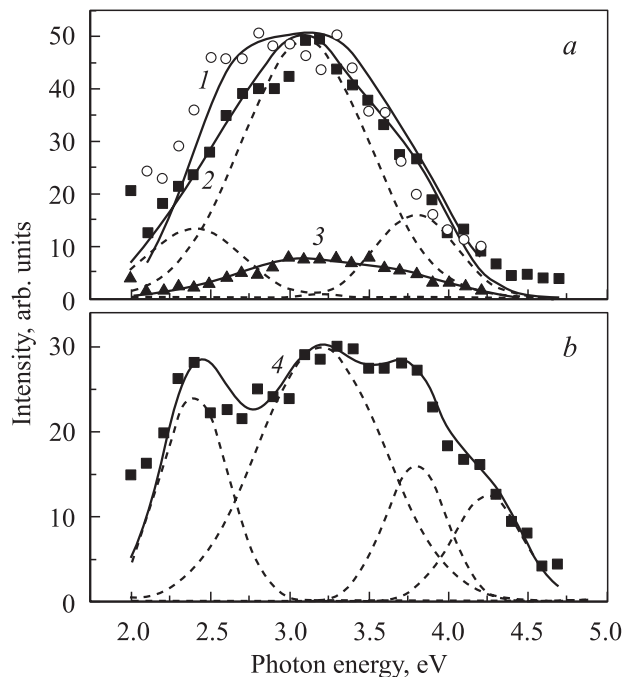
Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения ФЛ при температурах 295 и 13 К были выполнены на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB, DESY, Гамбург) [3] при воздействии импульсов синхротронного излучения (СИ). Для возбуждения в области 5–21 eV использовался вакуумный монохроматор (2 м) с Al-решеткой. Спектры возбуждения ФЛ были нормированы на равное число падающих на образец фотонов. Спектры ФЛ в области 2–6 eV анализировались с помощью монохроматора ARC Spectra Pro-308i (0.3 м) и фотоэлектронного умножителя R 6358P. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ измерялись для время-интегрированной люминесценции, а также для люминесценции, детектируемой во временных окнах (ширина временного окна  $\Delta t$ ), коррелированных относительно возбуждающего импульса СИ (задержка от начала импульса СИ  $\delta t$ ). Исходя из кинетики затухания, параметры  $\delta t$  и  $\Delta t$  были установлены равными 1.9 и 14 ns для быстрого компонента и 47 и 115 ns для медленного компонента ФЛ соответственно. Параметры кинетики затухания ФЛ рассчитывались методом свертки.

### 3. Результаты и их обсуждение

Рентгеновский дифракционный анализ исходного необлученного наноструктурного порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показал, что данный образец состоит из смеси оксида и гидроксида алюминия. Гидроксид представлен фазами байерита и гиббсита и составляет примерно 30% от общего состава образца. Оксидная компонента представлена смесями  $\gamma$ - и  $\delta$ -модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рентгеновские дифрактограммы  $\gamma$ -фазы (шпинель дефектного типа) почти полностью перекрывают рефлексы тетраэдрической  $\delta$ -фазы и могут быть выделены методами компьютерного моделирования. Как показал анализ, соотношение этих фаз составляет 1 : 1.

Рентгенодифрактограммы облученных ионами железа ( $\Phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) образцов отличаются от исходного наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отсутствием линий гидроксида алюминия. При этом соотношение  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз остается прежним. Кроме того, следует отметить, что в дифрактограммах отсутствуют следы высокотемпературных  $\theta$ - и  $\alpha$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что средний размер зерна как в исходных, так и в облученных ионами  $\text{Fe}^+$  образцах одинаков и составляет 17 nm.

Возбуждение наноструктурных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 295 К импульсом ускоренных электронов приводит к возникновению КЛ в широкой спектральной области (рис. 1, *a*). Анализ состава спектра КЛ исходных образцов показал, что экспериментальные кривые могут быть хорошо описаны набором полос гауссовой формы с максимумами при 2.4, 3.2 и 3.8 eV. Для облученных ионами  $\text{Fe}^+$  образцов наблюдается набор тех же полос,

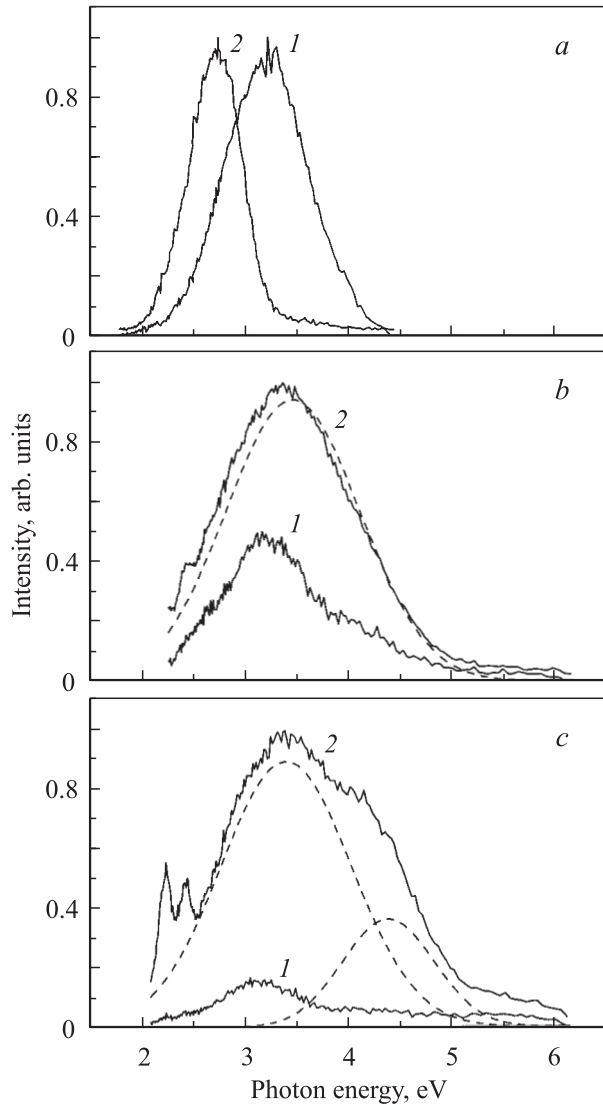


**Рис. 1.** Спектры катодолуминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , измеренные при 295 К в момент окончания электронного импульса (1, 2, 4) и с задержкой 100 ns (3). *a* — исходные (2, 3) и облученные ионами  $\text{Fe}^+$  (1) нанопорошки, *b* — нанокерамика (4).

что и для необлученных. Данный факт указывает на то, что присутствие гидроксида алюминия существенно не влияет на люминесценцию наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В то же время в облученных ионами образцах происходит незначительный рост интенсивности полосы при 2.4 eV на фоне некоторого снижения интенсивности в области полос при 3.2 и 3.8 eV.

Спектры КЛ нанокерамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1, *b*) отличаются от спектров КЛ нанопорошков заметным сужением и одновременным увеличением интенсивности полос при 2.4, 3.2 и 3.8 eV. В отличие от нанопорошков в спектре КЛ нанокерамики проявляется дополнительная полоса свечения при 4.3 eV. Метод магнито-импульсного прессования, использованный для приготовления нанокерамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отличается от традиционной керамической технологии пониженной температурой процесса ( $< 600^\circ\text{C}$ ). Дополнительная термообработка при  $T = 1100^\circ\text{C}$  обеспечивает появление других высокотемпературных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наряду с  $\gamma$ - и  $\delta$ -фазами. Наблюдаемые отличия оптических свойств нанокерамики при сохранении основного состава полос в спектре КЛ может быть обусловлено увеличением среднего размера зерна до 100–150 nm.

Относительно природы полосы КЛ при 2.4 eV можно отметить, что подобная по спектральным параметрам полоса была обнаружена в облученных нейтронами кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [4]. Согласно модели, предложенной в работе [4], ответственными за появление полосы при 2.4 eV следует считать пары анионных вакансий, захвативших электроны (агрегатные центры *F*-типа).

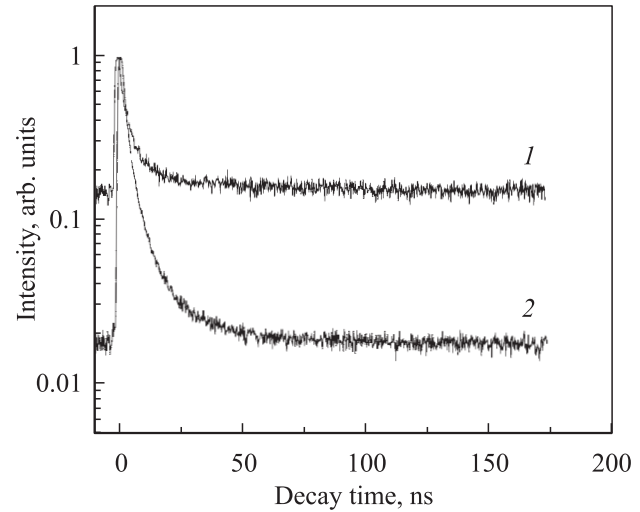


**Рис. 2.** Время-разрешенные спектры фотолюминесценции нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T = 13 \text{ K}$ ) при возбуждении фотонами 5.9 (a), 7.75 (b) и 11.3 eV (c). 1, 2 — в „быстром“ и „медленном“ временных окнах соответственно.

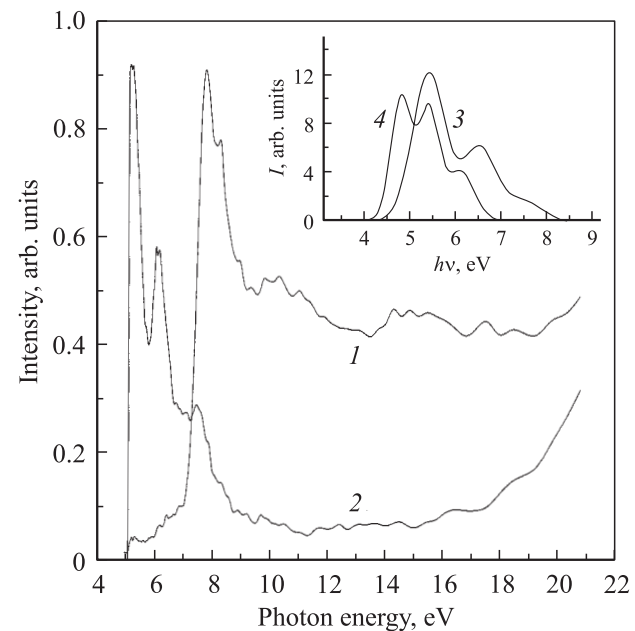
Причина возникновения структурных дефектов в исходных нанопорошках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может быть обусловлена термодинамическими неравновесными условиями их получения. Незначительное увеличение интенсивности КЛ при 2.4 eV, наблюдаемое при ионно-лучевой обработке исходных образцов, свидетельствует о дополнительном радиационно-индуцированном образовании центров указанного типа.

В спектрах КЛ исходных и облученных ионами наноструктурных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  доминирует полоса с максимумом при 3.2 eV ( $\text{FWHM} \approx 1.0 \text{ eV}$ ) (рис. 1). Предварительные измерения кинетики КЛ показали, что люминесценция при 3.2 eV характеризуется быстрым затуханием. Для выяснения природы данной полосы были изучены время-разрешенные спектры ФЛ при различных энергиях возбуждающих фотонов (рис. 2). Как следует

из рис. 2, полоса при 3.2 eV наблюдается только в „быстром“ временном окне ФЛ. Кинетика затухания ФЛ 3.2 eV в наноструктурном порошке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T = 13 \text{ K}$  и возбуждении фотонами в области 5.2–6.2 eV описывается двумя экспоненциальными стадиями с постоянными временами  $\tau_1 = 0.5 \text{ ns}$  и  $\tau_2 \approx 5.5 \text{ ns}$  (рис. 3). Спектр возбуждения быстрого компонента ФЛ (рис. 4) представлен тремя ярко выраженными полосами с максимумами при 5.24, 6.13 и 7.44 eV в области прозрачности кристаллического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эффективность возбуждения



**Рис. 3.** Кинетика затухания фотолюминесценции 3.1 eV при энергиях возбуждения 11.3 (1) и 6 eV (2) нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T = 13 \text{ K}$ ).



**Рис. 4.** Спектры возбуждения фотолюминесценции нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T = 13 \text{ K}$ . 1 — медленный компонент при 3.5 eV, 2 — быстрый компонент при 3.2 eV. На врезке показаны спектры поглощения  $P^-$ -центров (3) и возбуждения люминесценции  $F^+$ -центров (4) в монокристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [5,7].

при  $E > 8.5$  eV в области длинноволнового края фундаментального поглощения и образования отдельных электронно-дырочных пар низка.

Данные о трехполосной структуре спектра возбуждения ФЛ при 3.2 eV находятся в достаточной степени согласии со спектральными характеристиками люминесценции при 3.0 eV в монокристаллах  $\alpha-Al_2O_3$ , подвергнутых высокотемпературной обработке и закалке на воздухе [5]. Природа этой люминесценции связывалась авторами [5] с образованием  $P^-$ -центров (анионно-катионных вакансионных пар).

В предложенной модели данных центров оптические переходы осуществляются путем переноса заряда от иона кислорода на анионную вакансию. Этому предположению не противоречило полученное время затухания люминесценции при 3.0 eV, которое составляет  $\tau = 50$   $\mu$ s при  $T = 300$  K. Наблюдаемое значительное уменьшение времени жизни возбужденных состояний  $P^-$ -центров в наноструктурном  $Al_2O_3$  следует рассматривать как проявление размерного эффекта. Незначительный коротковолновый сдвиг ( $\sim 0.2$  eV) люминесценции и быстрый излучательный распад  $P^-$ -центров в наноструктурном  $Al_2O_3$  могут определяться изменением состояний данных центров при взаимодействии с локализованными поверхностными состояниями.

Следует рассмотреть также альтернативную модель центров, обладающих быстрой люминесценцией при 3.2 eV в нанопорошках  $Al_2O_3$ . В связи с существенным вкладом в свойства наночастиц размерных эффектов следует учитывать возможность образования в низкоразмерных материалах поверхностных люминесцентно-активных дефектов вакансионного типа. Сравнение спектральных характеристик объемных и поверхностных кислородно-дефицитных центров в  $SiO_2$  [6] показало, что для поверхностных дефектов наблюдается коротковолновый сдвиг максимумов полос возбуждения. Сравнительный анализ спектрально-кинетических свойств возбуждения люминесценции  $F^+$ -центров в кристаллах  $\alpha-Al_2O_3$  [7] и спектров возбуждения быстрой люминесценции при 3.2 eV в наноструктурном  $Al_2O_3$  также обнаруживает коротковолновый сдвиг трехполосной структуры. Данный факт позволяет выдвинуть предположение о возможности формирования в  $\alpha-Al_2O_3$  поверхностных аналогов  $F^+$ -центра (так называемые  $F_5^+$ -центры). Разумеется, данная гипотеза требует дальнейших исследований, например, с использованием поверхностно-чувствительного метода фотостимулированной электронной эмиссии [8].

Помимо короткого компонента в кинетике затухания ФЛ  $\alpha-Al_2O_3$  наблюдается медленный компонент с  $\tau > 200$  ns (рис. 3). В спектре ФЛ (рис. 2) данный компонент проявляется в виде широкой полосы с максимумом при 3.5 eV, FWHM  $\approx 1.5$  eV. Измерения импульсной КЛ показало, что в области люминесценции при 3.5 eV кинетика затухания в диапазоне времен от 0.1 до 10  $\mu$ s может быть описана суммой двух экспонент с временами 0.5 и 4.5  $\mu$ s. Как следует из рис. 4, спектр возбужде-

ния ФЛ 3.5 eV характеризуется при  $T = 13$  K двумя интенсивными полосами дублетной структуры с максимумами при 7.8 и 8.3 eV. Можно отметить также слабую эффективность возбуждения ФЛ 3.5 eV в области прозрачности кристаллов  $Al_2O_3$  при  $E < 7.0$  eV. Обращает на себя внимание значительное различие эффективностей возбуждения медленного свечения при 3.5 eV и быстрого свечения при 3.2 eV в области  $E > 9.5$  eV, характерной для создания отдельных электронно-дырочных пар. Вид спектра возбуждения ФЛ при 3.5 eV является типичным для спектров, связанных с созданием электронных возбуждений, локализованных около примесных или собственных дефектов. Исследование анионно-дефектных кристаллов  $\alpha-Al_2O_3$ , проведенное в работе [9], показало, что в спектрах возбуждения люминесценции  $F^-$ -центров ( $E = 3.0$  eV) наряду с полосой при 6.0 eV, связанной с внутрицентровыми переходами, наблюдается полоса возбуждения при 8.8 eV, расположенная на длинноволновом краю фундаментального поглощения. Эта полоса при низких температурах преобразуется в дублет с максимумами при 8.52 и 9.02 eV. По данным [9], она была отнесена к экситонам, связанным на центрах  $F^-$ -типа.

Анализ приведенных выше результатов, позволяет предположить, что медленное свечение 3.5 eV нанопорошков  $Al_2O_3$  обусловлено излучательной аннигиляцией экситонов, локализованных вблизи структурных дефектов. Значения величин (0.5 eV) расщепления линий дублетной структуры возбуждения связанных экситонов в кристаллическом и  $\alpha-Al_2O_3$  совпадают. Однако в последнем случае дублетная структура возбуждения связанных экситонов сдвинута в длинноволновую область. Данный факт может быть обусловлен тем, что  $\gamma$ - и  $\delta$ -фазовый состав наночастиц  $Al_2O_3$  определяет заметные изменения электронной энергетической структуры в сравнении с кристаллической  $\alpha$ -модификацией  $Al_2O_3$ . Подобные закономерности ранее обнаружены в рентгеноэмиссионных спектрах наноструктурного  $Al_2O_3$  [10]. Кроме того, согласно расчетам зонной структуры в рамках LDA-подхода [10], наблюдается сдвиг парциальной плотности состояний валентной зоны  $\alpha-Al_2O_3$  по отношению к плотности состояний  $\alpha-Al_2O_3$ .

Авторы благодарят Ю.А. Котова и В.В. Иванова за предоставление образцов, а Н.В. Гаврилова, В.С. Коротова, А.И. Кухаренко и А.И. Медведева за полезные замечания и помощь в работе.

## Список литературы

- [1] I.V. Beketov, Yu.A. Kotov, A.M. Murzakaev, O.V. Samatov, V.P. Volkov, R. Böhme, G. Schumacher. Materials Science Forum / Ed. R. Schulz. Transpublication, Switzerland (1995). Vol. 225–227. P. 913.
- [2] C.-K. Rhee, W.W. Kim, G.H. Lee, V.V. Ivanov, S.V. Zajats, A.I. Medvedev. J. of Metastable and Nanocrystalline Materials **15–16**, 401 (2003).
- [3] G. Zimmerer. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **308**, 178 (1991).

- [4] M.J. Springis, J.A. Valbis. Phys. Stat. Sol. (b) **123**, 335 (1984).
- [5] A.V. Puyats, M.J. Springis, J.A. Valbis. Phys. Stat. Sol. (a) **62**, 85 (1980).
- [6] А.А. Чудинов, А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов. Вестн. УГТУ–УПИ **5**, 50 (2004).
- [7] B.D. Evans, M. Stapelbroek. Phys. Rev. B **18**, 7089 (1978).
- [8] A.F. Zatsepin, V.S. Kortov, D.Yu. Birykov. Rad. Eff. Def. in Sol. **157**, 595 (2002).
- [9] A.I. Surdo, V.S. Kortov, V.A. Pustovarov. Proc. of 12th Inter. Conf. on Radiation Phys. and Chem. of Inorg. Materials. Tomsk, Russia (2003). P. 456.
- [10] Д.А. Зацепин, В.М. Черкашенко, Э.З. Курмаев, С.Н. Шамин, В.В. Федоренко, Н.А. Скориков, С.В. Пластинин, Н.В. Гаврилов, А.И. Медведев, С.О. Чолах. ФТТ **46**, *11*, 2064 (2004).