

Электронные возбуждения и дефекты в наноструктурном Al_2O_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 Al_2O_3 (порошков и керамики) при возбуждении сильноточными электронными пучками, а также импульсами синхротронного излучения. Обнаружено, что нанопорошки Al_2O_3 до и после облучения ионами Fe^+ характеризуются одинаковым фазовым составом (соотношение γ -фаза/ δ -фаза = 1), средним размером зерна ~ 17 нм и практически одинаковым набором широких полос катодолюминесценции с максимумами при 2.4, 3.2 и 3.8 eV. Установлено, что нанопорошки Al_2O_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- Al_2O_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 Al_2O_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 Al_2O_3 методами люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением.

2. Образцы, техника эксперимента

Исследовались наноструктурные порошки Al_2O_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- Al_2O_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/cm²), а также для образцов керамики Al_2O_3 , полученной методом магнитно-импульсного прессования нанопорошков [2].

Рентгеновские дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре ДРОН-4 с графитовым монохроматором при возбуждении CuK_α -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 Δt), коррелированных относительно возбуждающего импульса СИ (задержка от начала импульса СИ δt). Исходя из кинетики затухания, параметры δt и Δt 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 Al_2O_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 γ - и δ -модификаций Al_2O_3 . Рентгеновские дифрактограммы γ -фазы (шпинель дефектного типа) почти полностью перекрывают рефлексы тетраэдрической δ -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 Al_2O_3 отсутствием линий гидроксида алюминия. При этом соотношение γ - и δ -фаз остается прежним. Кроме того, следует отметить, что в дифрактограммах отсутствуют следы высокотемпературных θ - и α -фаз Al_2O_3 . Установлено, что средний размер зерна как в исходных, так и в облученных ионами Fe^+ образцах одинаков и составляет 17 nm.

Возбуждение наноструктурных порошков Al_2O_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 Fe^+ образцов наблюдается набор тех же полос,

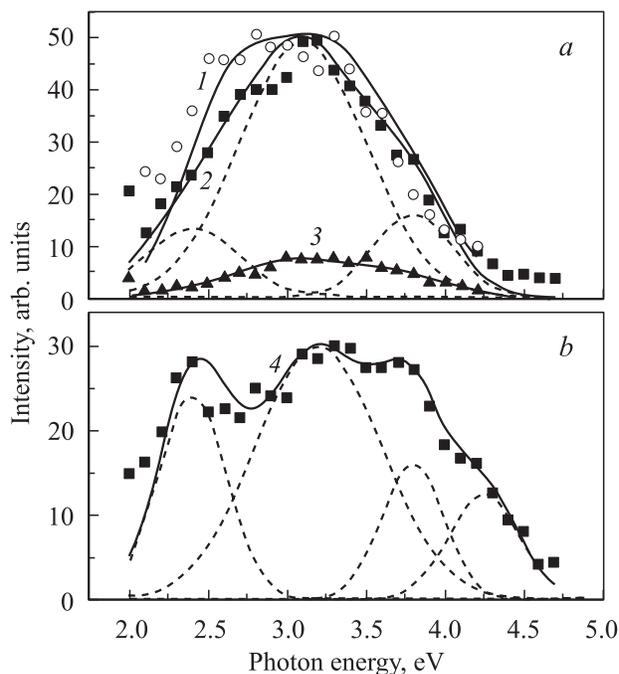


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции Al_2O_3 , измеренные при 295 К в момент окончания электронного импульса (1, 2, 4) и с задержкой 100 ns (3). *a* — исходные (2, 3) и облученные ионами Fe^+ (1) нанопорошки, *b* — нанокерамика (4).

что и для необлученных. Данный факт указывает на то, что присутствие гидроксида алюминия существенно не влияет на люминесценцию наноструктурного Al_2O_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 Al_2O_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 Al_2O_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 Al_2O_3 наряду с γ - и δ -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).

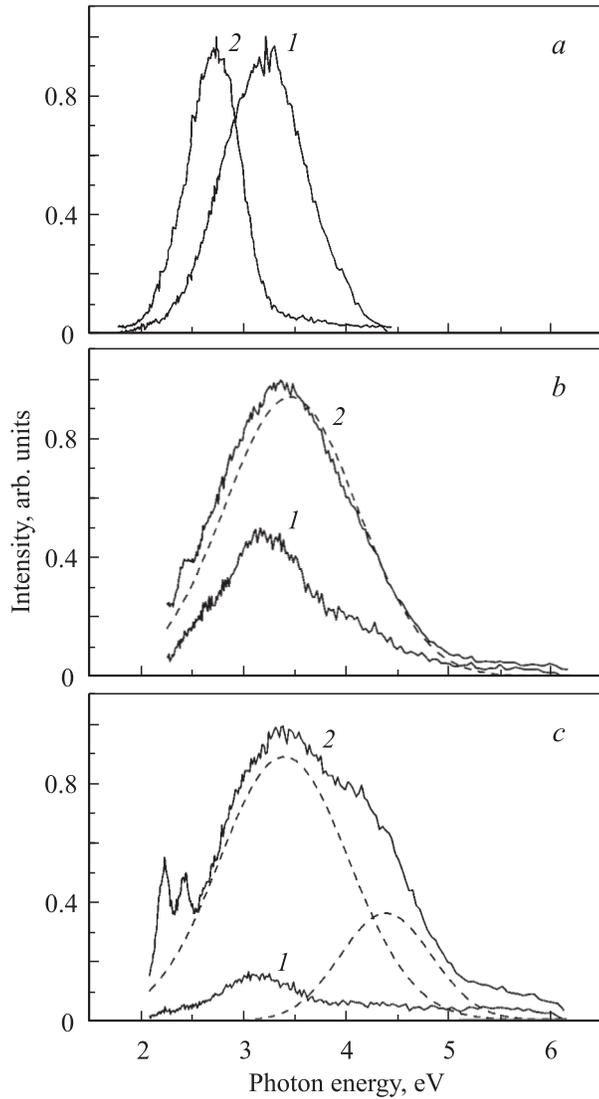


Рис. 2. Время-разрешенные спектры фотолуминесценции нанопорошков Al_2O_3 ($T = 13 \text{ K}$) при возбуждении фотонами 5.9 (a), 7.75 (b) и 11.3 eV (c). 1, 2 — в „быстром“ и „медленном“ временных окнах соответственно.

Причина возникновения структурных дефектов в исходных нанопорошках Al_2O_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 Al_2O_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 Al_2O_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

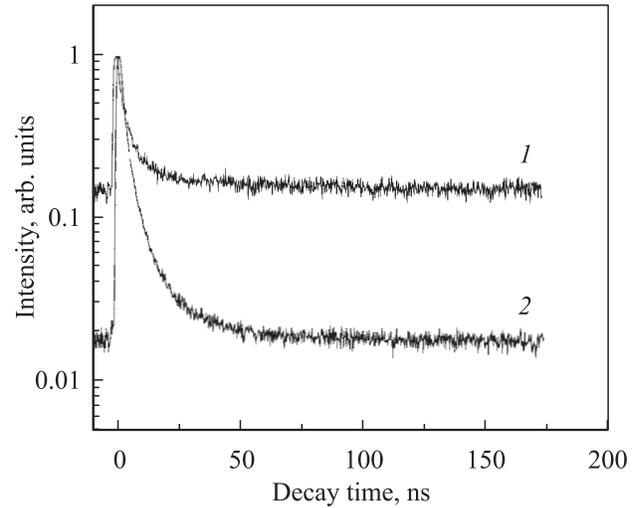


Рис. 3. Кинетика затухания фотолуминесценции 3.1 eV при энергиях возбуждения 11.3 (1) и 6 eV (2) нанопорошка Al_2O_3 ($T = 13 \text{ K}$).

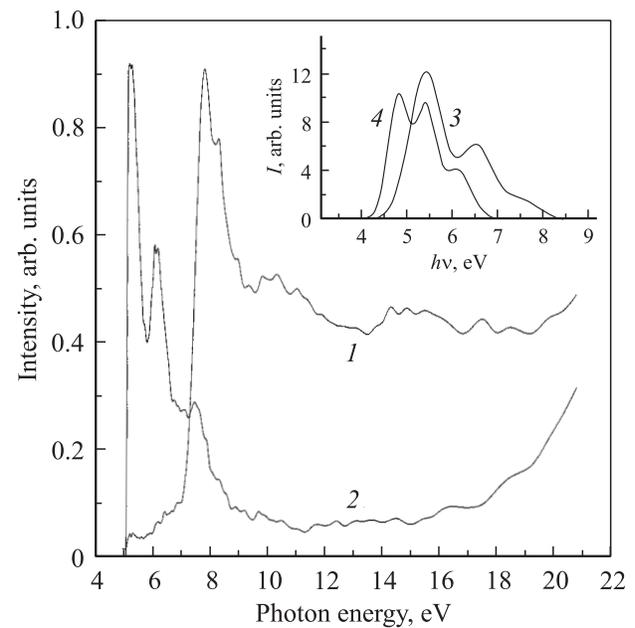


Рис. 4. Спектры возбуждения фотолуминесценции нанопорошков Al_2O_3 при $T = 13 \text{ K}$. 1 — медленный компонент при 3.5 eV, 2 — быстрый компонент при 3.2 eV. На врезке показаны спектры поглощения P^- -центров (3) и возбуждения люминесценции F^+ -центров (4) в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [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 достаточном хорошем 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 (~ 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 ≈ 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 γ - и δ -фазовый состав наночастиц Al_2O_3 определяет заметные изменения электронной энергетической структуры в сравнении с кристаллической α -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).