

08,09

Тушение люминесценции в керамиках оксида алюминия допированных магнием

© С.В. Звонарев, Н.О. Смирнов

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: s.v.zvonarev@urfu.ru

Методами импульсной катодо-, фото и термолюминесценции исследовано влияние примеси магния на люминесцентные свойства керамики оксида алюминия, спеченной при высоких температурах в вакууме. При концентрациях допанта более 1 wt.% высокотемпературный синтез приводит к созданию дефектов, ассоциированных с магнием и идентифицированных на спектрах импульсной катодолюминесценции (520 nm) и фотолюминесценции (767 nm), а также кривых термолюминесценции (380 K). Установлено, что увеличение концентрации магния приводит к тушению люминесценции: собственных центров оксида алюминия (*F*-центров) в полосе эмиссии ИКЛ 400 nm, примесных дефектов (Mn^{4+} и Cr^{3+}) в полосах эмиссии ФЛ 673 и 689 nm, всех регистрируемых пиков термолюминесценции при 380, 450, 615 K.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-10082).

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47596.36F

1. Введение

Люминесцентные свойства материалов активно исследуются с целью создания на их основе высокоэффективных люминофоров. Среди них несомненный интерес вызывают оксидные системы, применяемые в различных областях науки и техники [1–3]. Оксид алюминия в монокристаллическом и наноструктурном состоянии используется в настоящее время как детектор для люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений [4–5]. Люминесцентные свойства данного материала зависят от его структурного состояния и механизмов переноса заряда. Особый интерес представляет изучение таких процессов при наличии в материале различных дефектов, способных захватывать свободные носители заряда [6]. Изменение состояния их заселенности приводит к перераспределению вероятностей конкурирующих процессов переноса электронов и дырок между дефектными центрами и делокализованными зонами, и, следовательно, к изменению люминесцентных свойств материала. Экспериментальное исследование оптических свойств подобных дефектных материалов представляет значительный интерес для понимания особенностей структурного состояния и прогнозирования свойств новых функциональных материалов.

Изменение люминесцентных свойств происходит за счет создания примесных дефектов при допировании исходной матрицы оксида алюминия различными ионами переходных металлов, например, хромом [7], марганцем [8], магнием и титаном [9]. В качестве исходной оксидной матрицы наиболее часто используется оксид алюминия. Высокая интенсивность люминесценции при определенной длине волны в подобном материале также может достигаться за счет использования в качестве примесей таких редкоземельных элементов как европий [10], эрбий [11], неодим [12] и тербий [13]. В бинар-

ных и многокомпонентных оксидах, в том числе в оксиде алюминия, ключевую роль играют дефекты структуры материала, в частности кислородные вакансии и примесные центры [14–15].

Магний во многих случаях применяется в качестве примеси исходной матрицы оксида алюминия при создании анионо-дефектной структуры [16,17]. В последнее время в качестве исходной матрицы для перспективного использования в оптике исследуется шпинель алюмината магния с различными примесями [18–20]. При этом особое внимание уделяется индуцированным дефектам, способствующим возникновению люминесценции в подобных керамиках [21]. В большей степени интенсивность собственных полос люминесценции матрицы, примесных центров, а также возможно новых агрегатных и кластерных центров должна зависеть от концентрации примеси и связанных с ней механизмов концентрационного тушения и конкурирующих эффектов. В этой связи целью данной работы является исследование люминесцентных свойств керамики на основе оксида алюминия с магнием в зависимости от концентрации примеси методами импульсной катодо- (ИКЛ), фото- (ФЛ) и термолюминесценции (ТЛ).

2. Материалы и методы

Керамики оксида алюминия, допированные магнием, получены путем высокотемпературного отжига компактов, предварительно пропитанных в растворе нитрата примеси. Спекание керамики выполнено в вакууме при давлении 0.013 Pa в высокотемпературной вакуумной электропечи СНВЭ 9/18 при варьировании температуры от 1500 до 1700°C в течение двух h. Допирование проводилось путем пропитки исходного компакта в растворе нитрата магния при варьировании концентрации

примеси в растворе от 0.01 до 6.85 wt.%. Максимальное значение концентрации примеси было ограничено получением насыщенного раствора соли при комнатной температуре в рамках выбранного метода допирования. Длительность пропитки была выбрана равной 1 h, при которой обеспечивалось равномерное распределение примеси по всему объему образца. Исходные компакты были получены методом холодного статического прессования порошка α - Al_2O_3 на гидравлическом прессе ПРГ-1-50 при давлении 0.7 GPa. Коммерческий нанопорошок с размером частиц 10–150 nm синтезирован алкогоятным методом. С целью повышения механической прочности перед процессом пропитки образцы отжигались при температуре 450°C в течение двух h. Для создания группы образцов керамик с большей концентрацией собственных дефектов часть образцов были термохимически окрашены при спекании в вакууме в присутствии углерода при использовании высококачественных графитовых стержней (20 g). Углерод является хорошей восстановительной средой и способствует получению кислородо-дефицитных образцов керамики. Более подробно метод подготовки образцов описан в [22].

Экспериментальное исследование переноса заряда и влияния нестехиометрии на люминесцентные свойства полученных керамик, обусловленных присутствием дефектов и примесных центров, выполнено с помощью совокупности экспериментальных методов импульсной катодо-, фото- и термолюминесценции. Регистрация спектров катодолуминесценции осуществлялась спектрометром „КЛАВИ“, имеющего следующие технические характеристики: длительность пучка 2 ns, средняя энергия электронов 130 ± 10 keV при плотности тока 60 A/cm^2 , частота импульсов 1 Hz, спектральный диапазон 350–750 nm. Измерения фотолюминесценции были проведены на спектрометре LS-55 фирмы Perkin Elmer с пульсирующей ксеноновой лампой в качестве источника света в диапазоне возбуждения 200–515 nm и эмиссии 430–900 nm. Измерения проводили в режиме фосфоресценции при задержке 0.02 ms. Регистрация спектров в режиме флуоресценции вследствие интенсивного свечения образца не представлялась возможным. Измерение ТЛ выполнено на опытном образце дозиметрической системы „Грей“ при линейном нагреве в диапазоне температур от 300 до 670 K со скоростью 2 K/s с использованием фотоумножителя HAMAMATSU Photonics (Япония) H10722. Для возбуждения ТЛ использована электронная пушка с импульсным пучком дозой 1.5 kGu за один импульс.

3. Результаты и обсуждение

Высокотемпературный синтез керамик оксида алюминия, допированных магнием, приводит к созданию как собственных дефектов матрицы, так и примесных центров (рис. 1). Полоса эмиссии с максимумом при 400 nm соответствует люминесценции F -центра оксида алюми-

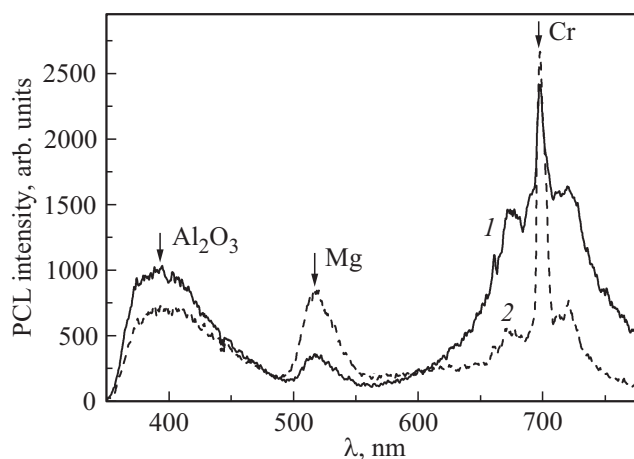


Рис. 1. Спектры ИКЛ керамики $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$, отожженной при температуре 1500°C в вакууме: 1 — при наличии углерода, 2 — при отсутствии углерода.

ния [14]. Данный центр представляет собой вакансию кислорода с захваченными на нее двумя электронами. Наиболее интенсивная полоса на спектре ИКЛ связана с R -линией хрома (693 nm) [23], который мог присутствовать в исходном порошке в малых концентрациях. При высоких концентрациях ионов магния наблюдается полоса эмиссии с максимумом при 520 nm, соответствующая агрегатному центру F_2^{2+} (2Mg), созданному в процессе синтеза [24]. В ряде работ данную полосу ассоциируют с агрегатными F_2 -центрами, созданными кислородными вакансиями и центрами, образованными ионами алюминия [21]. Из литературы известно [25], что спекание при высоких температурах в присутствии углерода способствует созданию F -центров. Углерод при температуре спекания выше 1500°C превращается в газ и, являясь химически активным, вступает в реакцию с кислородом исходной матрицы оксида алюминия. В результате чего образуется нестехиометрия по кислороду и керамика становится кислородо-дефицитной. Указанная закономерность подтверждается у исследуемых керамик. Интенсивность полосы люминесценции при 400 nm выше для образцов, спеченных при наличии углерода. При этом следует заметить, что интенсивность полосы эмиссии при 520 nm уменьшается. В этой связи можно предположить, что основной вклад в люминесценцию полосы при 520 nm вносят не агрегатные центры, созданные кислородными вакансиями, а именно примесные центры магния.

Как было показано в предыдущих работах [26], для беспримесной керамики увеличение температуры отжига приводит к росту концентрации F -центров. Для керамики оксида алюминия с примесью магния наблюдается подобный эффект. Так интенсивность люминесценции в полосе 400 nm для керамик, отожженных при температуре 1700°C (рис. 2, кривая 3), превышает аналогичную величину для керамики, спеченной при температуре 1500°C (рис. 1, кривая 2) почти в 1.5 ра-

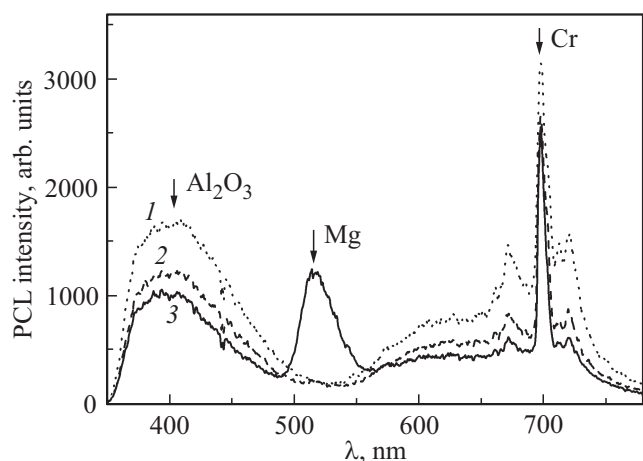


Рис. 2. Спектры ИКЛ керамики $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$, спеченных при температуре 1700°C , при различной концентрации: 1 — 0.1 wt.%, 2 — 1 wt.%, 3 — 6.85 wt.%.

за. Увеличение температуры отжига также приводит к росту интенсивности люминесценции в полосе 520 nm. При высокой температуре формируется большее число примесных центров за счет замещения ионов алюминия магнием, а также встраиванием ионов магния в междоузлие, тем самым образуя магниевую шпинель. При низких концентрациях примеси подобный эффект не наблюдается. На рис. 2 представлены спектры ИКЛ керамики $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$, спеченной при температуре 1700°C в течении двух часов, при варьировании концентрации допанта. Установлено, что полоса эмиссии при 520 nm регистрируется только при максимальном значении примеси в керамике. При этом рост концентрации магния приводит к тушению люминесценции в полосе эмиссии F -центра.

В спектре возбуждения ФЛ керамики $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ присутствуют три наиболее интенсивные полосы с максимумами при 290, 315 и 420 nm (рис. 3, а). Возбуждение в полосу 290 nm приводит к эмиссии при 767 nm. Полоса эмиссии с максимумом 673 nm доминирует при возбуждении в полосу 315 nm, а эмиссия при 689 nm — при возбуждении в полосу 420 nm соответственно. Полосы эмиссии в диапазонах 674–678, 692–694 и 777–779 nm связывают с примесными дефектами Mn^{4+} (R -линия), Cr^{3+} (R -линия) и Ti^{3+} , соответственно, которые всегда присутствуют в оксиде алюминия [15]. Первые две полосы эмиссии соответствуют переходам ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, а третья переходу ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$. Люминесценция в полосах 693 и 676 nm регистрировалась для исследуемой керамики на спектрах ИКЛ. Полоса эмиссии с максимумом при 767 nm на спектре ИКЛ не наблюдалась. При этом следует заметить, что уменьшение концентрации примеси приводит к снижению интенсивности данной полосы. При концентрации примеси 1 wt.% данная полоса на спектре ФЛ не регистрируется. Заметим, что возбуждение данной полосы происходит при 4.15 eV, что соответствует возбуждению агрегатных F_2^{2+} или

примесных центров катионов Mg^{2+} . В отличие от полосы 767 nm, интенсивность эмиссии при 673 и 689 nm уменьшается с ростом концентрации магния. При этом тушение люминесценции полосы 673 nm является более существенным в сравнении с полосой 689 nm. Так при

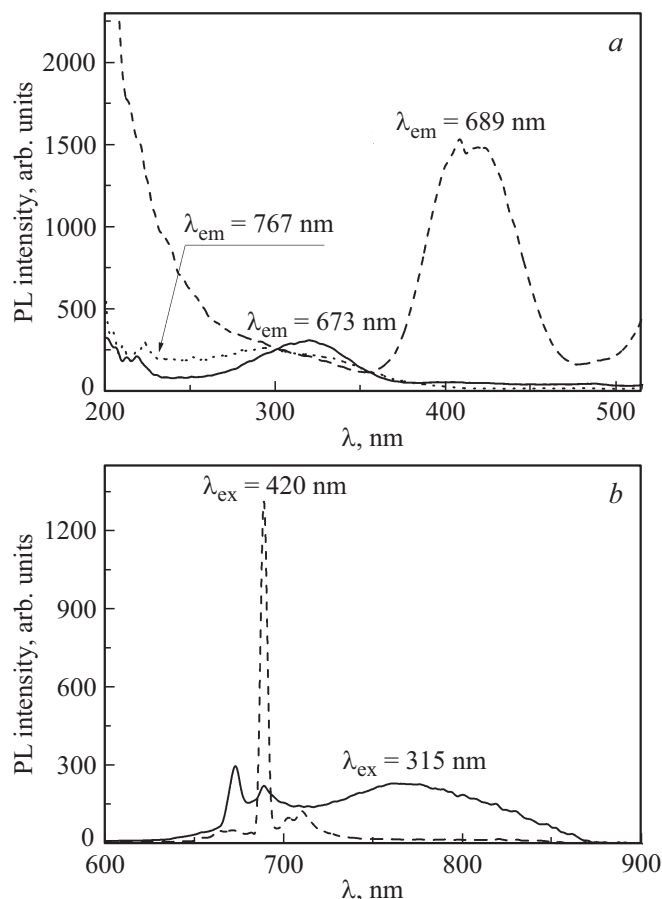


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и эмиссии (б) ФЛ исследуемой керамики с концентрацией магния 6.85 wt.%, спеченной при температуре 1700°C .

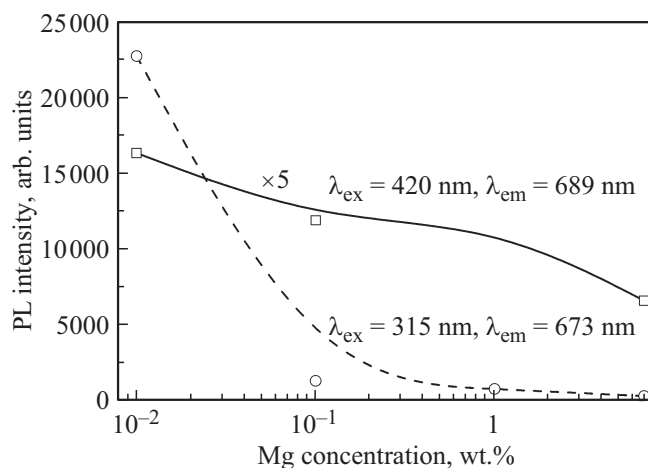


Рис. 4. Зависимость интенсивности ФЛ от концентрации допанта для различных полос эмиссии и возбуждения

увеличении концентрации допанта почти на 3 порядка с 0.01 до 6.85 wt.% снижение интенсивности в полосе 689 nm происходит в 2.5 раза, а в полосе 673 nm — более чем в 100 раз (рис. 4).

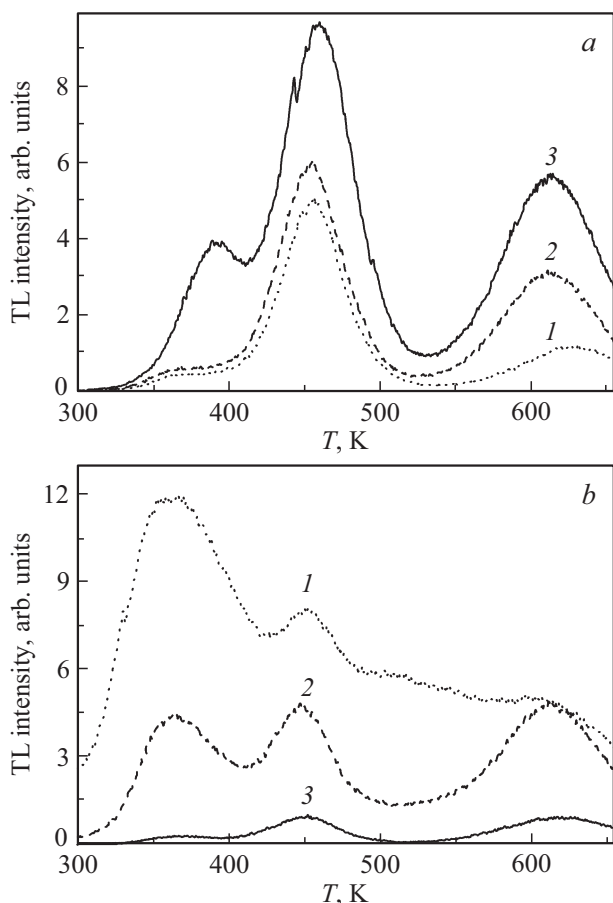


Рис. 5. Кривые ТЛ исследуемых керамик с концентрацией магния 0.01 wt.% (a) и 6.85 wt.% (b) при варьировании температуры спекания: 1 — 1500°C, 2 — 1600°C, 3 — 1700°C.

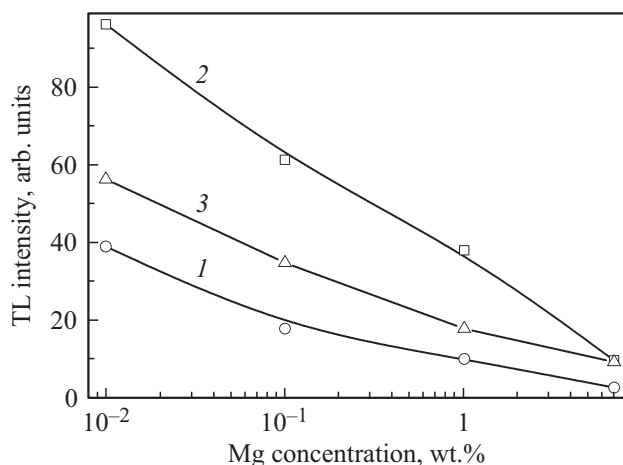


Рис. 6. Зависимость интенсивности ТЛ от концентрации допанта для различных пиков ТЛ: 1 — 380 К, 2 — 450 К, 3 — 615 К.

На рис. 5 показаны кривые ТЛ исследуемых керамик, спеченных при различных температурах, для концентраций магния 0.01 и 6.85 wt.%. Для обеих концентраций на графиках можно выделить 3 пика с максимумами при 380, 460 и 615 К. Из литературы известно [27], что люминесценция собственных центров оксида алюминия регистрируется в диапазоне 450–470 К, а примесных центров хрома — в диапазоне 620–640 К. При этом температура отжига для разных концентраций допанта оказывает различное влияние на интенсивность ТЛ для всех регистрируемых пиков. Так для концентрации 0.01 wt.% увеличение температуры спекания приводит к росту интенсивности люминесценции, а наиболее интенсивным пиком является пик собственных центров свечения керамики оксида алюминия при 460 К. При высокой концентрации магния (6.85 wt.%) рост температуры отжига оказывает негативное воздействие на интенсивность, и наблюдается тушение люминесценции. Доминирующим пиком при данной концентрации для температуры отжига 1500°C является пик при 380 К, при температуре 1600°C все пики ТЛ сравнимы по своей интенсивности, а при 1700°C наиболее интенсивными являются высокотемпературные пики. В этой связи низкотемпературный пик при 380 К может быть связан как с примесью магния, так и с более сложными центрами, созданными в исследуемой керамике.

При увеличении концентрации ионов магния на кривых ТЛ, также как и на спектрах ИКЛ наблюдается тушение люминесценции собственных центров оксида алюминия и примесных центров хрома (рис. 6). При этом увеличение концентрации ионов магния приводит к росту интенсивности ИКЛ в полосе 520 nm и снижению интенсивности ТЛ в пике 390 К. Данный факт может как раз определять сложное структурное состояние данного дефекта.

4. Заключение

Таким образом, ИКЛ- и ФЛ-спектры, а также ТЛ кривые были измерены для оценки влияния концентрации ионов магния на люминесцентную как собственных центров керамики оксида алюминия, так и примесных центров, созданных в результате высокотемпературного спекания в вакууме. Наличие сильно восстановительной среды при отжиге приводит к созданию меньшей концентрации примесных центров магния. Показано, что увеличение концентрации ионов магния приводит к тушению основной полосы люминесценции оксида алюминия (F-центров). При этом полоса эмиссии при 520 nm регистрируется при концентрациях допанта более 1 wt.% и ее интенсивность растет с увеличением концентрации. Аналогичный эффект наблюдается при анализе ФЛ спектров. Полоса эмиссии при 767 nm обнаруживается только при высоких концентрациях магния, для всех остальных полос эмиссии в спектре регистрируется тушение люминесценции с ростом концентрации магния.

На кривых ТЛ выделяются три пика люминесценции с максимумами при 380, 460 и 615 К, интенсивность которых с ростом концентрации ионов магния уменьшается.

Список литературы

- [1] S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, A.K. Kaveev, N.S. Sokolov, S.M. Suturin. *Opt. Mater.* **83**, 43 (2018).
- [2] И.Н. Огородников, М.Д. Петренко, В.Ю. Иванов. *ФТТ* **60**, 132 (2018).
- [3] K.W. Park, H.S. Lim, S.W. Park, G. Deressa, J.S. Kim. *Chem. Phys. Lett.* **636**, 141 (2015).
- [4] С.В. Никифоров, В.С. Кортков. *ФТТ* **59**, 1695 (2017).
- [5] M. Oja, E. Töldsepp, E. Feldbach, H. Mägi, S. Omelkov, M. Kirm. *Rad. Meas.* **90**, 75 (2016).
- [6] С.В. Горбунов, А.Ф. Зацепин, В.А. Пустоваров, С.О. Чолах, В.Ю. Яковлев. *ФТТ* **47**, 708 (2005).
- [7] D. Liu. *Ceram. Int.* **39**, 4765 (2013).
- [8] I.V. Gasenkova, N.I. Mukhurov, S.P. Zhvavyi, E.E. Kolesnik, A.P. Stupak. *J. Lumin.* **185**, 298 (2017).
- [9] Q. Liu, Q. Yang, G. Zhao, S. Lu. *J. Alloy. Compd.* **582**, 754 (2014).
- [10] N. Rakov, G.S. Maciel. *J. Lumin.* **127**, 703 (2007).
- [11] K. Drdliková, R. Klement, D. Drdláka, T. Spusta, D. Galusekb, K. Maca. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 2695 (2017).
- [12] Y. Gui, Q. Yang, Y. Shao, Y. Yuan. *J. Lumin.* **184**, 232 (2017).
- [13] E.H. Penilla, Y. Koderá, J.E. Garay. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 6036 (2013).
- [14] B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **91**, 258 (1994).
- [15] A.I. Kostyukov, A.V. Zhuzhgov, V.V. Kaichev, A.A. Rastorguev, V.N. Snytnikov, V.N. Snytnikov. *Opt. Mater.* **75**, 757 (2018).
- [16] N.M. Trindade, L.G. Jacobsohn. *J. Lumin.* **204**, 598 (2018).
- [17] J.M. Kalita, M.L. Chithambo. *J. Lumin.* **182**, 177 (2017).
- [18] D. Valiev, O. Khasanov, E. Dvilis, S. Stepanov, E. Polisadova, V. Paygin. *Ceram. Int.* **44**, 20768 (2018).
- [19] M.G. Brik, J. Papan, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin. *J. Lumin.* **177**, 145 (2016).
- [20] B.S. Choi, O.G. Jeong, J.C. Park, J.W. Kim, S.J. Lee, J.H. Ryu, J.I. Lee, H. Cho. *J. Ceram. Proc. Res.* **17**, 778 (2016).
- [21] S.S. Raj, S.K. Gupta, V. Grover, K.P. Muthe, V. Natarajan, A.K. Tyagi. *J. Mol. Struct.* **1089**, 81 (2015).
- [22] S.V. Zvonaiev, V.S. Kortov, A.V. Chikin, P.P. Sannikov. In: *Physics, Technologies and Innovation (PTI-2016)*. AIP Conf. Proc. 1767 / Ed. V.A. Volkovich. American Institute of Physics, Melville, N.Y. (2016) C. 020025.
- [23] А.Б. Куликин, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя. *ФТТ* **42**, 835 (2000).
- [24] S. Sanyal, M.S. Akselrod. *J. Appl. Phys.* **98**, 033518 (2005).
- [25] V. Kortov, A. Kiryakov, S. Nikiforov, D. Ananchenko, S. Zvonaiev. *Vacuum* **143**, 433 (2017).
- [26] V. Kortov, S. Zvonaiev, A. Kiryakov, D. Ananchenko. *Mater. Chem. Phys.* **170**, 168 (2016).
- [27] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.I. Kravetsky, V.I. Gotlib. *Rad. Prot. Dos.* **32**, 15 (1990).

Редактор Т.Н. Василевская