

## Катодо- и термолюминесценция лазерно-наноструктурированной $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ керамики

С. В. Смирнов, К. В. Жук, Е. В. Саврук

*Приводятся результаты исследований оптических свойств наноструктурированных образцов алюмооксидной керамики. Установлено, что лазерная обработка поверхности образцов приводит к существенному изменению состава и структуры приповерхностного слоя. Методами оптической спектроскопии, катодолюминесценции и термолюминесценции выявлена генерация в алюмооксидной керамике, в процессе лазерной обработки, повышенной концентрации F-центров и их производных. Показана возможность использования наноструктурированной алюмооксидной керамики при создании высокочувствительных дозиметров ультрафиолетового и рентгеновского излучения.*

*Ключевые слова:* алюмооксидная керамика, лазерное наноструктурирование, катодолюминесценция, термолюминесценция.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-5-49-53

### Введение

Фото- и термо-люминесценция анион-дефектных монокристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  вызывает большой интерес в связи с их использованием в качестве детекторов ионизирующих излучений [1, 2]. Менее изученными являются поликристаллические и нанокристаллические порошковые материалы (керамики) на основе  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3–5]. Анионную дефектность в керамических образцах легко достигнуть путем легирования, например, магнием или с помощью электрофизических методов, например, высокотемпературным нагревом в вакууме или лазерной, электронной и ионной обработкой [6, 7]. Известно, что при данных обработках в

оксиде алюминия генерируются различного рода дефекты, в том числе кислородные вакансии, оказывающие сильное влияние на его оптические и электрические свойства. По известной модели [8, 9] молекула кислорода десорбируется в результате разрядки двух соседних поверхностных анионов  $\text{O}^-$ , как в области пороговых, так и до пороговых областей интенсивности лазерного излучения длиной волны от 266 нм до 1064 нм. Подобные процессы происходят и при лазерном наноструктурировании поверхности керамики из оксида алюминия, поэтому принудительное лазерное наноструктурирование алюмооксидной керамики, приводящее к созданию на поверхности квазипериодической структуры [10], представляет интерес для оценки влияния подобной обработки на оптические свойства материала, в частности на катодо- и термолюминесценцию.

### Материал и методы

В данной работе, для модификации, использовалось лазерное наноструктурирование поверхности образцов керамики ВК–100 (99,5 % –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5%-MgO) размером

Смирнов Серафим Всеволодович, профессор, д.т.н.

E-mail: serafim.smirnov@mail.ru

Жук Клавдия Владимировна, аспирант.

E-mail: klavdiya\_95k@mail.ru

Саврук Елена Владимировна, доцент, к.т.н

E-mail: savruk@mail.ru

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

Статья поступила в редакцию 24 мая 2022 г.

© Смирнов С. В., Жук К. В., Саврук Е. В., 2022

20×20 мм и толщиной 0,5 мм, которое проводилось с помощью непрерывного лазера на АИГ мощностью 10 Вт. Плотность мощности в фокальном пятне составляла  $10^6$ – $10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Скорость сканирования изменялась от 5 до 20 см/с при шаге сканирования 20–30 мкм [11, 12]. В результате обработки на поверхности образцов создавался сплошной наноструктурированный слой толщиной от 50 до 10 мкм (рис. 1), с размерами наноструктур от 100 до 400 нм [10].

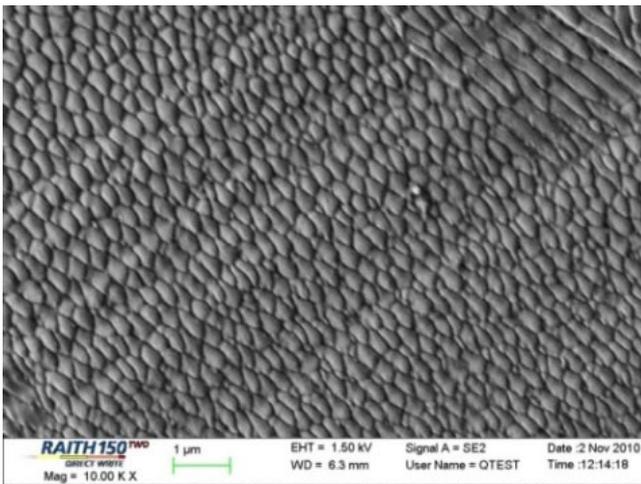


Рис. 1. Структура поверхности керамики после лазерной обработки

## Результаты

Следствием лазерной обработки, предположительно, является частичная потеря кислорода оксидом алюминия. Потеря кислорода приводит не только к изменению элементного состава материала, но и к перестройке структуры путем перехода  $\alpha$ -фазы оксида алюминия в  $\gamma$ -фазу. Результаты рентгенофазового анализа, проведенного с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 представлены в таблице ниже.

Нарушение стехиометрии в сторону недостатка кислорода приводит к искажению кристаллической структуры приповерхностного слоя, и как было показано [6, 12], вызывает перестройку решетки и частичный переход ионов  $Al^{3+}$  из октаэдрических позиций в тетраэдрические, в результате чего на рентгенограммах обработанных образцов обнаруживаются характерные рефлексы  $\gamma-Al_2O_3$ . При этом содержание  $\gamma-Al_2O_3$  в приповерхностном слое достигает 55 %. Структурные изменения приводят к существенному изменению оптических свойств материала. Наиболее сильные изменения проявляются в УФ-диапазоне длин волн. Спектры диффузного отражения образцов в диапазоне от 190 до 650 нм измерялись с помощью спектрометра Shimadzu UV-3600 и представлены на рис. 2.

Таблица

Результаты рентгенофазового анализа

Образец	Фаза	Содержание %	Постоянная решетки, нм	Размер ОКР, нм
Исходный	$\alpha-Al_2O_3$	100	5,14	127
Оплавленный лазером слой 50 мкм	$\alpha-Al_2O_3$	50	5,14	80
	$\gamma-Al_2O_3$	50	7,85	90

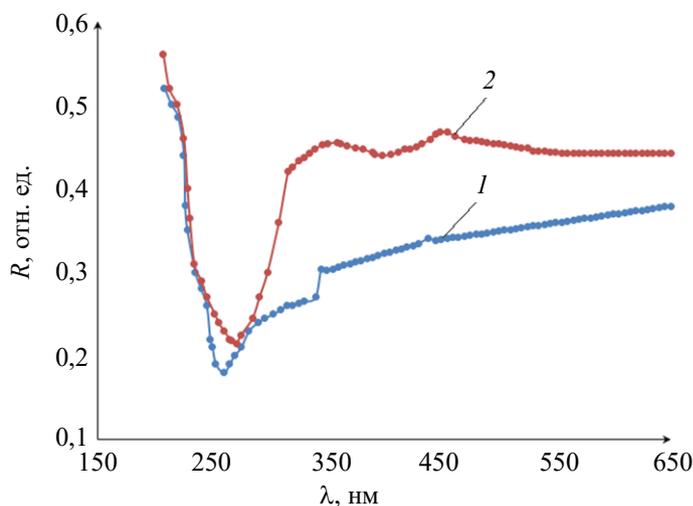
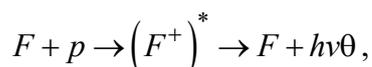


Рис. 2. Спектры диффузного отражения алюмооксидной керамики: 1 – до обработки; 2 – после лазерного наноструктурирования

Самая сильная полоса поглощения при 260 нм обусловлена возбуждением  $F$  и  $F^+$ -центров, более слабые полосы в диапазоне от 350 нм до 650 нм обусловлены поглощением примесными ионами магния и железа. После лазерной обработки линия при 260 нм значительно уширяется, а её интенсивность несколько уменьшается. Ранее проведенные исследования позволяют предполагать, что при температуре поверхностного слоя керамики около 2000 °С происходит образование  $F$ -центров по схеме  $F^+ \rightarrow F \rightarrow F_2$ , для осуществления данных переходов необходимы избыточные электроны, которые при таких температурах в материале имеются в избытке [10]. Поэтому более слабые полосы поглощения при 300–350 нм приписывают [1, 2, 11] поглощению света  $F_2$ -центрами – кислородным дивакансиям с тремя или четырьмя локализованными электронами, а также межузельными ионами  $Al^+$ .

На рис. 3 представлены спектры катодолюминесценции исходного и обработанного лазерным излучением, образца керамики (R-линия  $Cr^{3+}$  на графике не показана). Возбуждение спектров катодолюминесценции осуществлялось с помощью ускорителя электронов ГИН-600 [13] с параметрами: максимальная энергия 500 КэВ, длительность импульса 3–12 нс и с плотностью энергии порядка 0,1 Дж/см<sup>2</sup>. Регистрация спектров люминесценции проводилась с использованием монохроматора МДР-23 в диапазоне от 200 до 500 нм. При исследованиях, на обработанных лазером образцах было зарегистрировано усиление полосы при 420 нм, по интенсивности превосходящую на порядок полосу люминесценции в исходных образцах. Данная полоса, хорошо известна [14, 15] и обусловлена рекомбинацией дырок на  $F$ -центрах по схеме



где  $(F^+)^*$  – возбужденное состояние  $F$ -центра.

Высокая интенсивность люминесценции свидетельствует о генерации в алюмооксидной керамике, в процессе лазерной обработки, по-

вышенной концентрации  $F$ -центров и их производных.

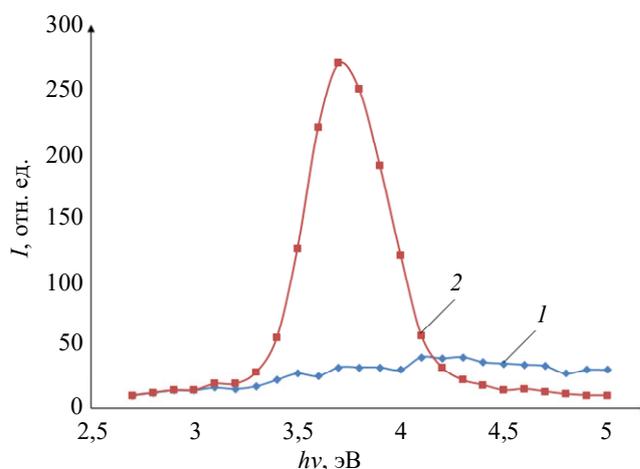


Рис. 3. Спектры катодолюминесценции алюмооксидной керамики: 1 – до обработки; 2 – после лазерного наноструктурирования

Термолюминесценция керамических образцов регистрировалась в полосе излучения  $F$ -центров от 410 до 459 нм [16, 17] с помощью полосового фильтра и ФЭУ-148. УФ-засветка образцов проводилась при комнатной температуре ртутной лампой низкого давления с выделением полосы её излучения 237 нм при потоке излучения не менее 0,02 Вт/см<sup>2</sup>. Засветка рентгеновским излучением проводилась с помощью трубки RTM 780H при напряжении 100 кВ и дозе 1 Грей. Скорость нагрева, при измерениях, варьировалась от 1 К/с до 3 К/с и на основании измерений положений максимумов интенсивностей термолюминесценции оценивалась энергия активации процесса [16, 17]. На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости интенсивности термолюминесценции от температуры для исходного образца 1 и наноструктурированных образцов 2 и 3, при разных дозах засветки. Из зависимостей следует, что как в исходном, так и в наноструктурированном образце наблюдается основной дозиметрический пик при 440 К, а также пик при 350 К, обусловленный мелкими ловушками [5], который может быть связан с примесными ионами магния. Наблюдаемые небольшие пики в спектре термолюминесценции при 350 К и 550 К связаны с глубокими центрами захвата. Проведенные исследования спектров термолюминесценции при разных скоростях нагрева

позволили оценить энергию активации процессов, обеспечивающих дозиметрический пик, которая составила величину в 0,97–1,05 эВ.

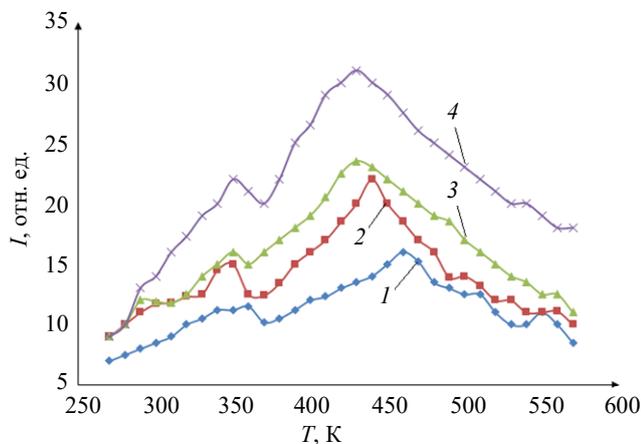


Рис. 4. Спектры термолюминесценции образцов керамики при скорости нагрева 2 К/с: 1 – исходный образец при дозе УФ-засветки 1 Гр; 2 – лазерно-наноструктурированный образец при дозе УФ-засветки 1 Гр; 3 – наноструктурированный образец при дозе засветки рентгеном 1 Гр; 4 – наноструктурированный образец при дозе УФ-засветки 10 Гр

### Заключение

Показанная в работе возможность целенаправленного изменения фазового состава и дефектности приповерхностного слоя поликристаллического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , с помощью лазерной обработки, открывает перспективу применения поликристаллической керамики в качестве материала твердотельных дозиметров ультрафиолетового и ионизирующих излучений, работа которых основана на использовании эффекта термолюминесценции [18, 19]. В данной работе для наноструктурирования использовалось только лазерное излучение с длиной волны 1,06 мкм, поэтому следует предположить, что наноструктурирование коротковолновым лазерным излучением с длиной волны менее 400 нм или длинноволновым излучением с длиной волны 10,6 мкм позволит получить еще больший эффект.

Работа выполнена коллективом научной лаборатории интегральной оптики и радиофотоники при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

в рамках соглашения № 075-03-2020-237/1 от 5 марта 2020 г. (внутренний номер проекта FEWM-2020-0040). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Импульс» (регистрационный номер 200568).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кортюв В. С., Мильман И. И., Никифоров С. В. // Известия ТПУ. 2000. Т. 303. Вып. 2. С. 35.
2. Ykiharara E. G., Gasa R., McKeever S. W., Soares C. G. // Rad. Measurements. 2004. Vol. 38. P. 59.
3. Соловьев С. В., Мильман И. И., Сюрдо А. И. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 4. С. 683.
4. Кортюв В. С., Никифоров С. В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2011. Т. 9. Вып. 1. С. 41.
5. Звонарев С. В., Смирнов Н. О. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. Вып. 5. С. 934.
6. Ansell S., Krishnan S., Weber J. K. R., Felten J. J., Nordine P. C., Beno M. A., Price D. L., Saboungi M. L. // Physical Review Letters. 1997. Vol. 78. № 3. P. 464.
7. Ghyngasov S. A., Kostenko V. A., Koval N. N. // Russian Phys. Journal. 2021. Vol. 64. № 2. P. 367.
8. Лисаченко А. А., Глебовский А. А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 7. С. 87.
9. Глебовский А. А., Моисеенко И. Ф., Лисаченко А. А. // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1989. Т. 53. № 3. С. 568.
10. Смирнов С. В., Шандаров С. М., Каранский В. В. // Успехи прикладной физики. 2021. Т. 9. № 3. С. 224.
11. Саврук Е. В., Смирнов С. В. // Доклады ТУСУР. 2010. Т. 1. № 2. С. 123.
12. Саврук Е. В., Смирнов С. В., Швайцер А. Н. // Изв. Вузов Физика. 2008. Т. 51. № 11. С. 114.
13. Бакиит Е. Х., Ерофеев М. В., Тарасенко В. Ф., Олешко В. И. Спектральные и амплитудно-временные характеристики излучения Черенкова при энергиях электронов в сотни кэВ: монография. – Томск: STT, 2020.
14. Аулкуер Н. Л., Винникова Е. А. // Вестник КемГУ. Сер. Химия. 2008. № 2. С. 214.
15. Рамазанова Г. Р., Ананченко Д. В., Никифоров С. В., Герасимов М. Ф., Иценко А. В., Даултбекова А. К., Карипбаев Ж. Т., Ахмедова-Абдик Г. А., Здоровец М. В. // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. Вып. 8. С. 1010.
16. McKeever S. W. Thermoluminescence of solids. – Cambridge University Press, 1988.
17. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах – М.: Мир, 1984.
18. Pokorny P., Ibarra A. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. № 2. P. 1088.
19. Аулкуер Н. Л., Артамонов А. С., Гимадова Т. И., Зверев А. С. // Приборы и техника эксперимента. 2021. № 6. С. 75.

## Cathodo- and thermoluminescence laser-nanostructured $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics

*S. V. Smirnov, K. V. Zhuk, and E. V. Savruk*

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics (TUSUR)  
40 Lenina Ave., Tomsk, 634050, Russia  
E-mail: klavdiya\_95k@mail.ru

*Received May 24, 2022*

***The results of studies of the optical properties of nanostructured samples of alumina ceramics are presented. It has been established that laser treatment of the sample surface leads to a significant change in the composition and structure of the near-surface layer. The methods of optical spectroscopy, cathodoluminescence and thermoluminescence revealed generation in alumina ceramics during laser treatment of an increased concentration of F-centers and their derivatives. The possibility of using nanostructured alumina ceramics in the creation of highly sensitive dosimeters for ultraviolet and X-ray radiation is shown.***

**Keywords:** alumina ceramics, laser nanostructuring, cathodoluminescence, thermoluminescence.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-5-49-53

### REFERENCES

1. V. S. Kortov, I. I. Mil'man, and S. V. Nikiforov, *Izvestiya TPU* **303** (2), 35 (2000).
2. E. G. Ykiharara, R. Gasa, S. W. McKeever, and C. G. Soares, *Rad. Measurements* **38**, 59 (2004).
3. S. V. Solovev, I. I. Mil'man, and A. I. Syurdo, *Fizika tverdogo tela* **54** (4), 683 (2012).
4. V. S. Kortov and S. V. Nikiforov, *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii* **9** (1), 41 (2011).
5. S. V. Zvonarev and N. O. Smirnov, *Fizika tverdogo tela* **61** (5), 934 (2019).
6. S. Ansell, S. Krishnan, J. K. R. Weber, J. J. Felten, P. C. Nordine, M. A. Beno, D. L. Price, and M. L. Saboungi, *Physical Review Letters* **78** (3), 464 (1997).
7. S. A. Ghyngasov, V. A. Kostenko, and N. N. Koval, *Russian Phys. Journal* **64** (2), 367 (2021).
8. A. A. Lisachenko and A. A. Glebovskij, *Pisma v ZhTF* **26** (7), 87 (2000).
9. A. A. Glebovskij, I. F. Moiseenko, and A. A. Lisachenko, *Izvestiya AN SSSR, ser. Fizicheskaya* **53** (3), 568 (1989).
10. S. V. Smirnov, S. M. Shandarov, and V. V. Karanskij, *Usp. Prikl. Fiz.* **9** (3), 224 (2021).
11. E. V. Savruk and S. V. Smirnov, *Doklady TUSUR* **1** (2), 123 (2010).
12. E. V. Savruk, S. V. Smirnov, and A. N. Shvajczer, *Izv. Vuzov Fizika* **51** (11), 114 (2008).
13. E. Kh. Baksht, M. V. Erofeev, V. F. Tarasenko, and V. I. Oleshko, *Spectral and amplitude-time characteristics of Cherenkov radiation at electron energies in the hundreds of keV: monograph* (STT, Tomsk, 2020).
14. N. L. Aulker and E. A. Vinnikova, *Vestnik KemGU, Khimiya*, No. 2, 214 (2008).
15. G. R. Ramazanova, D. V. Ananchenko, S. V. Nikiforov, M. F. Gerasimov, A. V. Ishhenko, A. K. Daultbekova, Zh. T. Karipbaev, G. A. Akhmedova-Abdik, and M. V. Zdorovecz, *Optika i spektroskopiya* **129** (8), 1010 (2021).
16. S. W. McKeever, *Thermoluminescence of solids* (Cambridge University Press, 1988).
17. K. Kao and V. Khuang, *Perenos elektronov v tverdykh telakh* (Mir, Moscow, 1984).
18. P. Pokorny and A. Ibarra, *J. Appl. Phys.* **75** (2), 1088 (1994).
19. N. L. Aluker, A. S. Artamonov, T. I. Gimadova, and A. S. Zverev, *Pribory i tekhnika eksperimenta*, No. 6, 75 (2021).