

**Влияние нанокластеров золота на катодолюминесценцию
поверхности сапфира***А. М. Исмаилов, А. Э. Муслимов*

В представленной работе приводятся результаты исследований люминесцентных свойств поверхности сапфира покрытой нанокластерами золота. В качестве метода возбуждения люминесценции в работе был использован поток быстрых электронов с ускоряющим напряжением 40 кВ. Показано, что в ультрафиолетовой области спектра катодолюминесценции чистого сапфира при малых ускоряющих напряжениях (40 кВ) свечение практически отсутствует. После нанесения покрытия золота свечение в ультрафиолетовой области усиливается за счет интенсивной генерации вакансий кислорода в области контакта золота с сапфиром. Показано, что F^+ -полоса люминесценции при возбуждении потоком быстрых электронов является в сапфире основной, а F -полоса подавлена. Продемонстрировано плазмонное усиление интенсивности люминесценции, как в ультрафиолетовой, так и красной области спектра при нанесении нанокластеров золота. При фокусировке пучка электронов обнаружен эффект усиления люминесценции в ультрафиолетовой области и температурного гашения в красной области спектра. Усиление интенсивности люминесценции F^+ -центров связано с генерацией новых вакансий кислорода и перезарядкой старых.

Ключевые слова: сапфир, нанокластеры золота, катодолюминесценция, поток электронов.

Ссылка: Исмаилов А. М., Муслимов А. Э. // Прикладная физика. 2020. № 5. С. 86.

Reference: A. M. Ismailov and A. E. Muslimov, Applied Physics, No. 5, 86 (2020).

Введение

Кристаллы сапфира (корунд, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, в числе которых механическая твердость и оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн являются одним из основным материалов современной оптоэлектроники и фотоники. Под действием ионизирующего излучения, радиации, потока электронов в сапфире образуются центры окраски. Спектральные полосы

поглощения и люминесценции всевозможных центров окраски в сапфире лежат в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ближней инфракрасной областях. Благодаря этому сапфировые кристаллы находят сегодня самое широкое применение: детекторы гамма излучения [1], детекторы смешанных полей гамма-нейтронного излучения [2], оптические носители информации [3], лазерные элементы [4]. Основные центры окраски в сапфире можно разделить на два типа: центры F , F^+ – вакансии кислорода захватившие два и один электрон, соответственно, и комплексы на их основе; центры, связанные с неконтролируемым внесением примеси Cr , Ti , Mg , Ca , а также комплексы на их основе. Наименее контролируемые и, соответственно, наименее предполагающие возможное практическое использование из них являются центры окраски типа F , F^+ , связанные с вакансиями кислорода и располагающиеся в УФ-области спектра. F^+ -центр характеризуется тремя полосами поглощения 6,1, 5,2 и 4,8 эВ и полосой люми-

Исмаилов Абубакар Магомедович¹, доцент, к.ф.-м.н.

Муслимов Арсен Эмирбекович², в.н.с., д.ф.-м.

¹ Дагестанский государственный университет.

Россия, 367000, Р. Дагестан, г. Махачкала,
ул. Гаджиева, 43-а.

E-mail egdada@mail.ru, amuslimov@mail.ru

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59.

Статья поступила в редакцию 15 июня 2020 г.

© Исмаилов А. М., Муслимов А. Э., 2020

несценции 3,8 эВ (330 нм). F-центр имеет полосу поглощения 6 эВ и люминесценции 3 эВ (415 нм). По этой причине, F, F⁺-центры проявляются в спектрах люминесценции при возбуждении жестким излучением, но даже в этом случае нет четкой зависимости между интенсивностью воздействия и интенсивностью люминесценции этих полос. Существенное влияние оказывают такие факторы, как генерация новых дефектов типа кислородных вакансий, так и изменение их зарядового состояния [5]. Проиллюстрированное выше позволяет оценить перспективность, с точки зрения применения в лазерной и сканнирующей технике, селективного выделения F и F⁺-полос люминесценции в УФ-области и их возможного усиления. Среди способов усиления наиболее интересным представляется использование нанокластерных покрытий золота. Вследствие значительно меньшей удельной теплоемкости золота по сравнению с сапфиром, под действием жесткого возбуждающего излучения будет осуществляться дифференцированный перегрев наноструктур золота. Известно [6], что высокотемпературный отжиг в условиях вакуума сапфировой пластины приводит к обеднению приповерхностных слоев кислородом. По этой причине, локальный перегрев в области наноструктур золота, несомненно, приведет к увеличению концентрации вакансий кислорода. С другой стороны, возможно присутствие резонансных явлений в нанокластерах золота. Известно, благодаря значительному усилению локального поля и его высокой неоднородности в нанокластерах золота, серебра, меди можно наблюдать поверхностно-усиленные оптические эффекты, явление плазмонного резонанса и резонансного поглощения. Такой подход был ранее успешно реализован в процессах селективного травления сапфира с использованием сверхкритической жидкости с растворенными нанокластерами серебра [7]. Попытка реализовать подобное усиление УФ-люминесценции сапфира с использованием нанокластеров золота представлена в данной работе. Процессы преимущественного формирования тех или иных центров окраски в УФ-области в сапфире и спектральное положение пика плазмонного резонанса в нанокластерах золота зависят от концентрации электронов проводимости. С учетом этого, в работе был ис-

пользован метод катодолюминесценции (КЛ) предполагающий возбуждение люминесценции потоком быстрых электронов.

Эксперимент

В качестве подложек использовались сапфировые пластины диаметром 50,8 мм и толщиной 0,43 мм. Угол отклонения от плоскости C(0001) составлял $\sim 0,15^\circ$. Обе поверхности пластин полировались: одна химико-механическим способом для получения предельно низкой величины шероховатости, вторая механическим способом до оптически прозрачной поверхности. После этого, пластина отжигалась при температуре 1200 °C в течении часа для перекристаллизации поверхности и снижения концентрации дефектов приповерхностного слоя привнесенных механической обработкой и полировкой. На поверхность пластин наносился подслои золота через маску методом термического осаждения, после чего пластины отжигались при температуре 800 °C в течении 3 часов в воздушной атмосфере для кластеризации покрытия золота. В результате на поверхности пластины сапфира были сформированы две области: область I – чистая поверхность сапфира; область II – область покрытия нанокластерами золота. Морфология нанокластеров золота проводилась с использованием методов атомно-силовой и электронной микроскопии. Исследование методом возбуждения КЛ в образцах осуществлялось электронным пучком электронографа ЭГ-75, энергия электронов которого составляла 40 кэВ, с фокусировкой и расфокусировкой. Оптические исследования образцов проводились с использованием цифровой фотокамеры.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены оптические изображения области II до (рис. 1, а) и после (рис. 1, б) облучения потоком электронов. На поверхности образца в области II до облучения наблюдались остроконечные нанокристаллы золота размерами 150–700 нм однородно распределенные вдоль поверхности. На образце II после облучения наблюдаются два

участка: линзовидный (рис. 1б-А), сформированный облучением расфокусированного пучка; темный (рис. 1б-Б) в виде полосы, сформированный фокусированным пучком. Микроскопические исследования поверхности образца покрытого золотом в области облученной пучком электронов обнаружили следующий результат: форма нанокластеров золота была близка к округлой; в прилегающей к нанокластерам области поверхности сапфира наблюдались кратеры травления. Глубина кратеров была минимальной (порядка 30–40 нм) в линзовидной области (рис. 1б-А) и максимальной (порядка 70–80 нм) в области темной полосы (рис. 1б-Б). КЛ снималась как с области II с покрытием золота (рис. 2, кривые 1, 2), так и с чистой поверхности в области I (рис. 2, кривые 3, 4) в двух режимах (фокусировка, расфокусировка). На кривой КЛ в области I без фокусировки (рис. 2, кривая 3) наблюдается слабый пик F^+ , узкий пик Cr^{3+} , широкая полоса в области 650–1000 нм связанная с Ti^{3+} . После фокусировки в области I на кривой КЛ (рис. 2, кривая 4) наблюдается усиление пика F^+ , снижение интенсивности пика Cr^{3+} , снижение интенсивности широкой полосы Ti^{3+} . При переходе в область II с покрытием золота на кривой КЛ без фокусировки (рис. 2, кривая 1) в сравнении с аналогичным исследованием в области I наблюдается усиление пика F^+ , усиление интенсивности пика Cr^{3+} , увеличение интенсивности широкой полосы Ti^{3+} . Следует отметить, что последние два пика КЛ (Cr^{3+} , Ti^{3+}) демонстрируют максимальную интенсивность среди всех кривых, включая кривые при фокусировке. Фокусировка пучка электронов в области II приводит к усилению пика F^+ на кривой КЛ (рис. 2, кривая 2) и его уширению в

длинноволновую область. Пик F^+ в этом случае достигает максимальной интенсивности в эксперименте. При этом интенсивности пиков Cr^{3+} , Ti^{3+} снижаются до значений интенсивностей аналогичных пиков на спектре КЛ в области I с расфокусировкой (рис 2, кривая 3). Обращает на себя внимание присутствие на кривых КЛ (рис. 2, кривая 1, 2) для области II незначительного по интенсивности свечения в областях 300 нм и 400–450 нм, которое отсутствует на спектрах КЛ для области I.

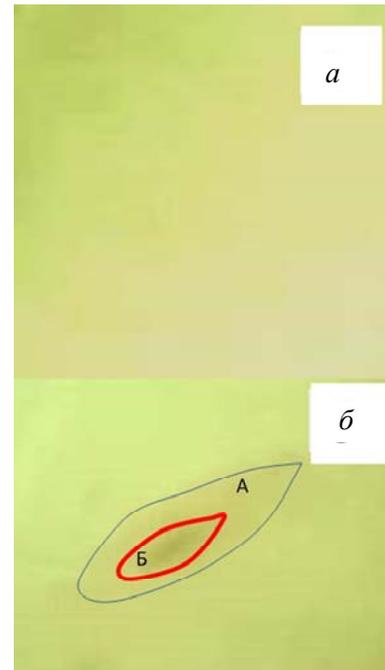


Рис. 1. Оптические изображения: область II сапфира с покрытием золота до воздействия (а); область сапфира с покрытием золота после воздействия (б). Обозначения: линзовидный участок (А), сформированный под воздействием расфокусированного пучка электронов; участок травления (Б) сформированный под воздействием сфокусированного пучка электронов.

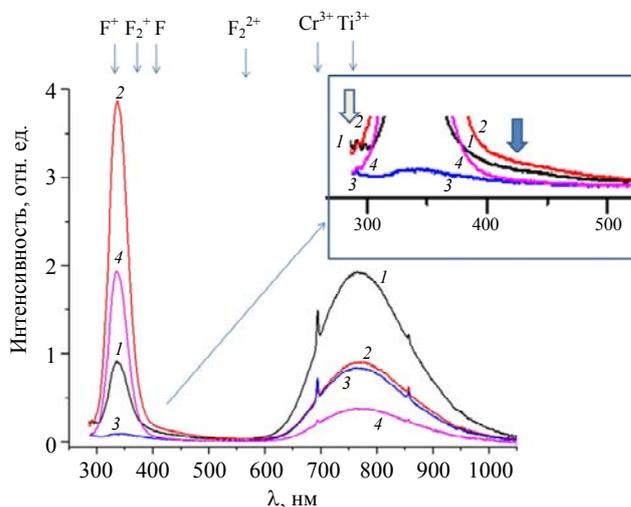
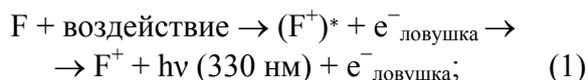


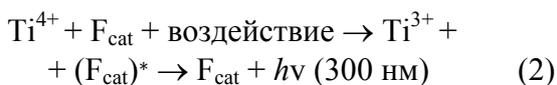
Рис. 2. Спектры КЛ образца при комнатной температуре: 1 – область II с покрытием золота без фокусировки; 2 – область II с покрытием золота с фокусировкой; 3 – область I без фокусировки; 4 – область I с фокусировкой.

В первую очередь, следует отметить отсутствие на всех спектрах КЛ явно-выраженного пика на 415 нм связанного с свечением F-центров, представляющих собой вакансии кислорода захватившие два электрона.

По всей видимости, наблюдается эффект аналогичный ранее обнаруженному в [8]. При облучении электронами происходит подавление F-центров за счет образования новых F⁺-центров согласно:

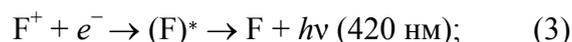


где (F⁺)^{*} – возбужденный F⁺-центр. Увеличение интенсивности F⁺ при фокусировке пучка электронов в области I, так и в области II связано с локальным увеличением температуры и ускорением процесса генерации вакансий кислорода. Уширение пика в длинноволновую область, вероятно, является результатов формированием комплексов типа F₂⁺. Фрагменты поверхности сапфира, соприкасающиеся с нанокластерами золота, разогреваются сильнее, в связи с низкой удельной теплоемкостью золота. Это приводит как к травлению поверхности сапфира, так и к интенсивной десорбции кислорода в целом. По этой причине интенсивность пика F⁺ для фокусированных пучков электронов в области II (рис. 2, кривая 2) выше, чем для области I (рис. 2, кривая 4). Локальный перегрев приводит, судя по рис. 1 – в область травления, также и к десорбции золота в области II попавшей под фокусированный пучок электронов. Обращает на себя внимание свечение в области 300 нм на той же кривой 2 (рис. 2). Судя по тому, что оно отсутствует при сканировании чистой поверхности сапфира (рис. 2, кривая 4), можно связать его с хемосорбцией золота. Вообще говоря, свечение в области 300 нм связывают [8] с присутствием двухвалентных примесей неизоморфно замещающих алюминий:



где (F_{cat})^{*} – возбужденный F_{cat} – центр (F⁺ прилегающий к двухвалентному катиону). Известно, что золото в соединениях с кислородом может проявлять двухвалентное состояние.

В случае использования расфокусированных пучков отсутствует локальный перегрев и, как следствие, нет заметных изменений морфологии поверхности (рис. 1, б – линзовидная область А). Усиление интенсивности свечения F⁺-центров в области II в сравнении с областью I при расфокусировке пучка связано с преимущественными процессами перезарядки центров. В сапфире, как и во многих оксидных кристаллах, существуют вакансии кислорода. Нанокластеры золота являются центрами аккумуляции электронов, с которых они в дальнейшем стекают к вакансиям кислорода в приповерхностных слоях сапфира. Это, в свою очередь, может являться причиной сохранения при облучении области II (рис. 2, кривые 1, 2) небольшой концентрации F-центров. С другой стороны, согласно [9], в присутствии избыточного количества электронов возможен также обратный переход согласно:



где (F)^{*} – возбужденный F-центр. Следовательно, присутствие нанокластеров золота являющихся стоком электронов может являться причиной КЛ сапфира в области длин волн 415–420 нм. Свечение на длине волны 435 нм, вероятно, связано с примесью Ti⁴⁺, хотя авторы [10] утверждают, что изолированные центры типа Ti⁴⁺ не визуализируются.

Отдельный интерес представляет поведение полос КЛ связанных с примесными центрами типа Cr³⁺, Ti³⁺ при сканировании в областях I и II и их трансформация при переходе к фокусированному пучку электронов. Известно [9], что полосы люминесценции Cr³⁺, Ti³⁺ связаны с ²E–⁴A₂ и ²E–²T₂ переходами, соответственно. Интенсивность обоих полос выше при сканировании потоком электронов в области II (рис. 2, кривые 1, 2) с покрытием нанокластерами золота, нежели в области I (рис. 2, кривые 3, 4). Вероятнее всего, это связано с эффектом плазмонного усиления люминесценции вблизи нанокластеров золота. Вблизи нанокластера золота увеличивается локальная интенсивность электромагнитного излучения и изменяется вероятность спонтанного испускания фотонов. Однако,

при фокусировке пучка электронов интенсивность КЛ полос связанных с Cr^{3+} , Ti^{3+} снижается как в области I, так и в области II. С высокой долей вероятности можно объяснить наблюдаемый эффект, температурным гашением люминесценции. Известно, что температурное гашение люминесценции является активационным процессом, и интенсивность люминесценции I определяется зависимостью:

$$I = I_0 / (1 + a \exp(-E_a/kT)) \quad (4)$$

где E_a – энергия активации температурного гашения люминесценции; T – температура.

Прогрев ΔT области покрытия электронным пучком сапфира при условии стабилизации ее температуры можно описать зависимостью:

$$\Delta T = Qd/\lambda S \quad (5)$$

где Q – мощность потока электронов; d – толщина приповерхностного слоя; λ – удельная теплопроводность сапфира; S – площадь области покрытия. Отсюда следует, что при фокусировке пучка локальная температура может значительно возрасти. В то же время, результаты исследования [11] показывают, что уже при температуре порядка 300 °С происходит существенное гашение полос люминесценции Ti^{3+} . Поскольку соотношения интенсивностей полос люминесценции Cr^{3+} , Ti^{3+} до и после фокусировки близки, можно утверждать что и полоса Cr^{3+} при температурах 300 °С претерпевает значительное температурное гашение. В экспериментальной части отмечалось, что интенсивности пиков Cr^{3+} , Ti^{3+} в области II при фокусировке снижаются до значений интенсивностей аналогичных пиков на спектре КЛ в области I с расфокусировкой (рис. 2, кривая 3). В первом случае имеет место быть два конкурирующих процесса: плазмонное усиление и температурное гашение люминесценции. При расфокусированном пучке электронов поверхность много меньше нагревается, но при этом охватывается большая площадь с большим количеством центров люминесценции. Хотя это вопрос дискуссионный и возможно прямой зависимости интенсивности свечения от плотности потока электронов нет. При малой плотности потока вероятность того, что возбуждение достигнет центра лю-

минесценции, велика, поэтому интенсивность может линейно зависеть от мощности. При большой плотности потока, люминесцентные центры не успевают релаксировать и возбуждение может теряться на ловушках и других паразитных центрах. Интенсивность в этом случае может падать. Важную роль играют специфические особенности каждого материала.

В заключении отметим, что значительная часть вакансий кислорода и связанных с ними центров окраски, вероятно, генерируется в процессе воздействия пучка электронов. Согласно результатам [12] предварительный отжиг при 600–700 °С в атмосферных условиях приводит к подавлению F^+ -центров. В процессе подготовки образцов в представленной работе проводилась их обработка при более высокой температуре 800 °С.

Заключение

В работе приводятся результаты исследований люминесцентных свойств поверхности сапфира покрытой нанокластерами золота. В качестве метода возбуждения люминесценции в работе был использован поток быстрых электронов с ускоряющим напряжением 40 кВ. Показано, что в ультрафиолетовой области спектра катодлюминесценции чистого сапфира при малых ускоряющих напряжениях (40 кВ) свечение практически отсутствует. После нанесения покрытия золота свечение в ультрафиолетовой области усиливается за счет интенсивной генерации вакансий кислорода в области контакта золота с сапфиром. Показано, что F^+ -полоса люминесценции при возбуждении потоком быстрых электронов является в сапфире основной, а F^- -полоса подавлена. Продемонстрировано плазмонное усиление интенсивности люминесценции как в ультрафиолетовой, так и красной области спектра при нанесении нанокластеров золота. Обнаружен эффект усиления люминесценции в ультрафиолетовой области и температурного гашения в красной области спектра при фокусировке пучка электронов. Усиление интенсивности люминесценции F^+ -центров связано с генерацией новых вакансий кислорода и перезарядкой старых.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-0800598, 20-21-00068).

ЛИТЕРАТУРА

1. Milman I. I., Kortov V. S., Nikiforov S. V. // Radiat. Meas. 1998. Vol. 29. № 3–4. P. 401.
2. Sykora G. J., Akselrod M. S. // Radiation Measurements. 2010. № 45 (3–6). P. 594.
3. US PATENT № 6.846.434: Akselrod M. S. Aluminum oxide material for optical data storage. (January 25, 2005).
4. Martynovich E. F., Baryshnikov V. I., Grigoriev V. A. // Opt. Commun. 1985. №. 53. P. 257.
5. Meshakin V. I., Tanabe T. // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 297. P. 149.
6. Renaud G., Villette B., Vilfan I., Bourret A. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. № 13. P. 1825.
7. Dolgaev S. I., Lyalin A. A., Simakin A. V., Shafeev G. A. // Quantum Electronics. 1996. Vol. 26. P. 65.
8. Ghamnia M., Jardin C., Bouslama M. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2003. Vol. 133. P. 55.
9. Mikhailik V. B., Di Stefano P. C. F., Henry S., Kraus H., Lynch A., Tsybul'skyi V., Verdier M. A. // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 109. P. 053116.
10. Molnár G., Benabdesselam M., Borossay J., Lapraz D., Iacconi P., Kortov V., Surdo A. // Radiation Measurements. 2001. Vol. 33. P. 663.
11. Drabik J., Cichy B., Marciniak L. // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. Vol. 122. P. 14928.
12. Ananchenko D. V., Nikiforov S. V., Kuzovkov V. N., Popov A. I., Ramazanova G. R., Batalov R. I., Novikov H. A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2020. Vol. 466. P. 1.

PACS: 81.15.Cd

Influence of gold nanoclusters on cathodoluminescence properties of sapphire surface

A. M. Ismailov¹ and A. E. Muslimov²

¹ Dagestan State University
43-a Gadzhiev st., Makhachkala, 367000, Russia

² FSRC «Crystallography and Photonics», RAS
59 Leninskii Ave., Moscow, 119333, Russia

Received June 15, 2020

Results of studies of luminescent properties of sapphire surface with gold nanoclusters are given in the presented work. As a method of excitation of luminescence, a flux of high energy electrons, with an accelerating voltage of 40 kV was used in the work. It is shown that in the ultraviolet region of the spectrum of cathodoluminescence of sapphire at low accelerating voltages (40 kV) there is practically no glow. After application of gold coating, glow in ultraviolet region is enhanced due to intensive generation of oxygen vacancies in area of gold contact with sapphire. It is shown that the F^+ -line of luminescence when excited by the flux of high energy electrons is the main one in the sapphire, and the F -line is suppressed. Plasmon enhancement of intensity of luminescence, both in ultraviolet and red region of spectrum in application of gold nanoclusters is demonstrated. When focusing the electron beam, the effect of enhancing luminescence in the ultraviolet region and temperature quenching in the red region

of the spectrum was detected. The increase in luminescence intensity of F^+ -line is related to the generation of new oxygen vacancies and recharging of old ones.

Keywords: sapphire, gold nanoclusters, cathodoluminescence, electron flux.

REFERENCES

1. I. I. Milman, V. S. Kortov, and S. V. Nikiforov, *Radiat. Meas.* **29** (3–4), 401 (1998).
2. G. J. Sykora and M. S. Akselrod, *Radiation Measurements*, № 45 (3–6), 594 (2010).
3. US PATENT № 6.846.434: Akselrod M. S. Aluminum oxide material for optical data storage. (January 25, 2005).
4. E. F. Martynovich, V. I. Baryshnikov, and V. A. Grigorov, *Opt. Commun.*, № 53, 257 (1985).
5. V. I. Meshakin and T. Tanabe, *J. Nucl. Mater.* **297**, 149 (2001).
6. G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, and A. Bourret, *Phys. Rev. Lett.* **73** (13), 1825 (1994).
7. S. I. Dolgaev, A. A. Lyalin, A. V. Simakin, and G. A. Shafeev, *Quantum Electronics* **26**, 65 (1996).
8. M. Ghamnia, C. Jardin, and M. Bouslama, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **133**, 55 (2003).
9. V. B. Mikhailik, P. C. F. Di Stefano, S. Henry, H. Kraus, A. Lynch, V. Tsybul'skyi, and M. A. Verdier, *Journal of Applied Physics* **109**, 053116 (2011).
10. G. Molnar, J. Borossay, M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Lapraz, K. Suvegh, and A. Pertes, *Phys. Stat. Sol. (A)* **179**, 249 (2000).
11. J. Drabik, B. Cichy, and L. Marciniak, *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 14928 (2018).
12. D. V. Ananchenko, S. V. Nikiforov, V. N. Kuzovkov, A. I. Popov, G. R. Ramazanov, R. I. Batalov, and H. A. Novikov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **466**, 1 (2020).