

# Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического $\text{Al}_2\text{O}_3$

© Д.А. Зацепин, В.М. Черкашенко, Э.З. Курмаев, С.Н. Шамин, В.В. Федоренко, Н.А. Скорииков, С.В. Пластинин, Н.В. Гаврилов\*, А.И. Медведев\*\*, С.О. Чолах\*\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

\* Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, 620016 Екатеринбург, Россия

\*\* Уральский государственный технический университет, 620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: d\_zatsepin@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2004 г.)

Исследованы валентные состояния ионов металла и фазовый состав нанокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (исходного оксида и оксида, подвергнутого облучению высокоэнергетичными ионами  $\text{Fe}^+$ ) при помощи рентгеновских эмиссионных Al  $L_{2,3}$  и O  $K\alpha$  спектров. Установлено, что форма Al  $L_{2,3}$  спектров сильно варьируется при переходе от исходного (массивного)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к нанокристаллическому оксиду. В то же время O  $K\alpha$  спектры остаются практически неизменными. Кроме того, облучение высокоэнергетичными ионами  $\text{Fe}^+$  приводит к незначительным дополнительным изменениям в рентгеноспектральных характеристиках исследовавшихся оксидов алюминия. Полученные экспериментальные данные сопоставлены с результатами теоретических расчетов электронной структуры  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выполненных в рамках LDA-формализма. На основе результатов рентгеноспектральных исследований, расчетов электронной структуры и рентгенодифракционного анализа показано, что обнаруженные спектральные отличия нанокристаллического состояния оксида алюминия от массивного следует интерпретировать как фазовый переход из  $\alpha$ -фазы в  $\gamma$ -фазу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с частичной добавкой байерита.

## 1. Введение

В последнее время нанокристаллические материалы привлекают внимание ученых и практиков благодаря проявлению необычных свойств (повышенная твердость, высокое электросопротивление, высокая удельная теплоемкость и т.п.) в сравнении с обычными массивными материалами [1]. Существование необычных свойств материала в нанокристаллическом состоянии обычно связывается с проявлением различных размерных эффектов на зернах наночастиц. Другой важной особенностью нанокристаллических материалов является возможность существенной модификации их свойств при различных видах внешнего воздействия, поскольку нанокристаллическое состояние в некоторых случаях является неравновесным. Последнее ограничивает промышленное применение данной группы материалов. В этой связи нанокристаллические оксиды выглядят наиболее перспективными, поскольку обладают повышенной химической и термостабильностью в сравнении с остальными наноматериалами — наноксиды не изменяют своей структуры и размеров зерна даже после отжига при температурах порядка 600–800 К [2]. Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  принадлежит к указанной группе материалов.

К настоящему моменту известны две наиболее широко распространенные и стабильные фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : корундовый  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и шпинель дефектного типа  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3–5]. Эти фазы могут трансформироваться друг в друга, и подобная трансформация сильно зависит от метода

синтеза образца, наличия чужеродных ионов (примесей) в решетке и/или наличия химических катализаторов и внешнего воздействия [3]. Облучение заряженными частицами является одним из удобных методов воздействия с целью изменения фазового состава материала [6,7]. Поэтому можно ожидать, что после облучения высокоэнергетичными ионами может иметь место переход из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  или даже образование низших форм оксидов алюминия. Как было показано ранее на примере  $\text{CuO}$  [6–7], подобные фазовые переходы четко отображаются в рентгеноэмиссионных спектрах.

Рентгеноэмиссионная спектроскопия является эффективным методом исследования подобных систем. Данный метод позволяет определять зарядовые (валентные) состояния ионов, обеспечивает информацию о парциальных плотностях состояний атомов-компонентов в валентной полосе соединения, изменениях в характере химической связи и т.п. В настоящей работе представлено полное рентгеноэмиссионное исследование валентных состояний ионов металла и фазового состава нанокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (исходного оксида и оксида, подвергнутого облучению высокоэнергетичными ионами железа). Кроме того, выполнены расчеты электронного строения оксида алюминия в рамках LDA-формализма [8]. Основное внимание уделено вопросу о рентгеноспектральном различии между массивным и нанокристаллическим состояниями оксида алюминия. Обсуждены причины и возможные механизмы подобного спектрального различия.

## 2. Методика изготовления образцов, описание эксперимента и расчетов

Нанокристаллические порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  синтезировались методом электровзрыва металлической алюминиевой проволоки на воздухе с последующей седиментацией в воде [9]. В качестве эталонного образца использовался монокристалл  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Облучение образцов ионами железа выполнено в Институте электрофизики УрО РАН. Использовался источник ионов типа MEVVA [10] на основе вакуумной дуги с катодным пятном. Данный источник работал в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульса 0.4 ns и частотой повторения импульсов 25 Hz (энергия ионов 30 keV, флюкс  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , плотность тока  $3 \text{ mA/cm}^{-2}$ ).

Рентгеноэмиссионные Al  $L_{2,3}$  спектры (валентный переход Al  $3d3s\text{-Al } 2p_{3/2,1/2}$ ) облученного, необлученного и эталонного оксидов алюминия измерены с помощью ультрамягкого рентгеноэмиссионного спектрометра [11] (дифракционная решетка 600 штрихов на mm, радиус изгиба 2 m) с использованием электронного возбуждения при энергетическом разрешении 0.3 eV. Рентгеноэмиссионные O  $K\alpha$  спектры (электронный переход O  $2p\text{-O } 1s$ ) получены на электронном микроанализаторе JEOL-733, специально адаптированном для измерений тонкой структуры рентгеновских спектров [12]. Рентгеновская трубка работала при 5 kV и 100 nA. Инструментальное уширение O  $K\alpha$  спектров в этом случае составило примерно 0.5 eV.

Рентгенодифрактограммы образцов измерены на дифрактометре ДРОН-4 с графитовым монохроматором при Cu  $K\alpha$  возбуждении. Интерпретация рентгенодифрактограмм и оценка фазового состава были выполнены на основе базы данных ASTM при помощи программы PowderCell. Для оценки среднего размера зерна по интегральной ширине рефлекса (118)  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  использовался метод Шерера.

Расчет зонной структуры проводился в рамках формализма функционала локальной плотности LDA первопринципным методом линеаризованных МТ-орбиталей в приближении сильной связи (ТВ LMTO) [8]. Были использованы экспериментально определенные параметры кристаллической решетки для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [13,14]. Согласно данным Вервея [14],  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладает дефектной структурой обращенной шпинели с пространственной группой  $Fm\text{-}3m$  и параметром решетки  $a = 3.95 \text{ \AA}$ . Коэффициенты заполнения для атомов алюминия, занимающих кристаллографически неэквивалентные позиции, составляют 0.4665 и 0.0999. Элементарная ячейка содержит 1.333 формульных единиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку используемая расчетная методика не учитывает коэффициенты заполнения и не позволяет работать с нецелым числом атомов в элементарной ячейке, расчет  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  был выполнен для модельной структуры, имеющей симметрию  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при этом атомы располагались в тех же позициях, что и в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , но элементарная

ячейка содержала три атома алюминия и четыре атома кислорода (т. е. при расчете в элементарной ячейке было 0.334 лишних атома алюминия).

## 3. Результаты и обсуждение

Хорошо известно, что рентгеноэмиссионные спектры валентной полосы возникают вследствие электронных переходов между валентной полосой и остовой дыркой. Поскольку волновая функция остовного электрона сильно локализована и симметрия углового момента определена, вследствие дипольных правил отбора рентгеновские спектры отображают парциальные плотности состояний атомов-компонентов. В нашем случае измерены рентгеноэмиссионные Al  $L_{2,3}$  и O  $K\alpha$  спектры, которые соответственно отображают распределение плотностей состояний Al  $3d3s$  и O  $2p$  в валентной полосе.

На рис. 1 показаны рентгеноэмиссионные Al  $L_{2,3}$  спектры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (эталонный образец), 17 nm nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и облученного ионами железа 17 nm nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В спектрах четко проявляются две полосы, названные A и B, которые расположены соответственно при 64 и 67.9 eV. Полоса A отображает в основном вклад  $s$ -электронов Al в валентную полосу, а полоса B отображает смесь  $s$ - и  $d$ -состояний алюминия [15]. В целом форма спектра и энергетические положения основных линий в Al  $L_{2,3}$  спектре эталонного образца практически идентичны тем, о которых сообщает Шимунек для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [15]. Из рис. 1 можно видеть, что основное различие между спектрами массивного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 17 nm nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  заключается в полосе A, расположенной при 64 eV; данная полоса имеет существенно более высокую интенсивность в спектре 17 nm nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , чем в спектре эталона. Спектр облученного ионами железа 17 nm nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляет аналогичное поведение полосы A, однако имеет место некоторое падение интенсивности поло-

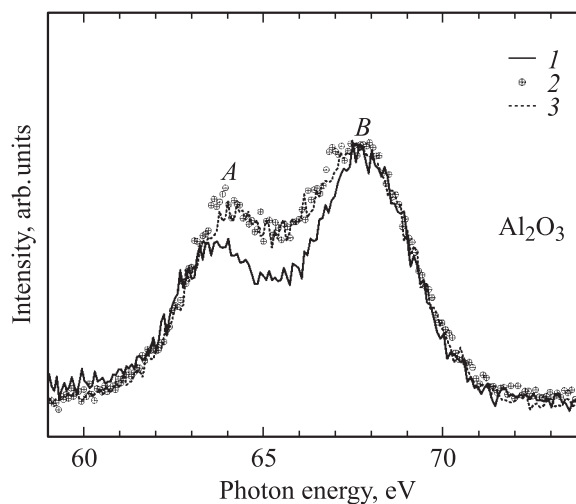
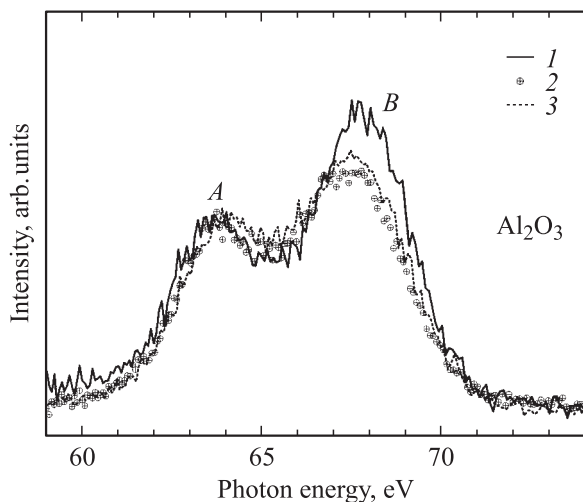
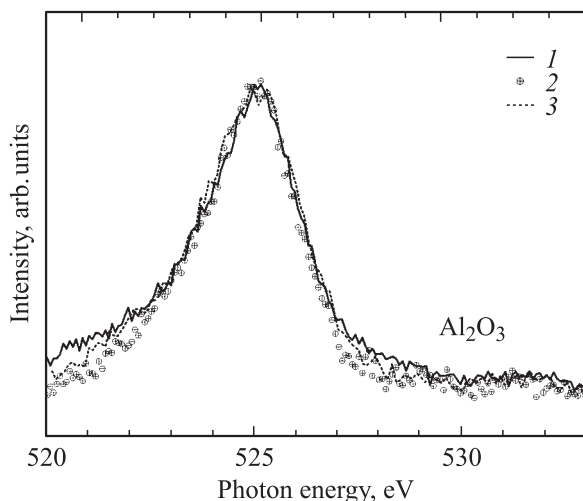


Рис. 1. Рентгеноэмиссионные (XES) Al  $L_{2,3}$  спектры. 1 — массивного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (эталон), 2 — 17 nm нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3 — облученного ионами железа 17 nm нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 2.** Нормированные на интенсивность полосы *A* рентгеноэмиссионные (XES) Al  $L_{2,3}$  спектры. 1 — массивного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (эталон), 2 — 17 nm нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3 — облученного ионами железа 17 nm нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 3.** Рентгеноэмиссионные (XES) O  $K\alpha$  спектры. 1 — массивного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (эталон), 2 — 17 nm нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3 — облученного ионами железа 17 nm нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

сы *A* по сравнению со спектром необлученного 17 nm nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Поскольку полоса *A* отображает „чистый“ вклад  $s$ -состояний алюминия в валентную полосу, можно нормировать рентгеноэмиссионные Al  $L_{2,3}$  спектры образцов на спектральную интенсивность этой полосы (рис. 2), предполагая, что степень гибридизации  $d-s$ -состояний изменяется при переходе от массивного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  к 17 nm nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Здесь интенсивность  $(d+s)$ -подобной полосы максимальна в рентгеноэмиссионном Al  $L_{2,3}$  спектре эталонного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , затем приобретает некоторое значение для облученного образца и становится минимальной в спектре 17 nm nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Что же касается рентгеноэмиссионных  $K\alpha$  спектров кислорода

всех образцов (рис. 3), то нами не было обнаружено значительных изменений в них. Последнее означает, что нет различия между  $2p$ -состояниями кислорода эталонного, исходного нанокристаллического и облученного нанокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а переход от массивного (эталонного) оксида алюминия к нанокристаллическому проявляется лишь в парциальных  $d-s$ -состояниях металла.

Одной из наиболее вероятных причин описанного поведения может быть формирование в нанокристаллическом состоянии другой фазы алюминиевого оксида, обладающей аналогичным химическим составом. Ожидается, что данная фаза будет крайне стабильной, поскольку даже после облучения наблюдаются лишь незначительные изменения в Al  $L_{2,3}$  спектрах нанокристаллического образца. К настоящему моменту известно множество структурных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  и  $\theta$ ; но только фазы  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  считаются самостоятельными, поскольку все остальные перечисленные модификации оксида алюминия являются нестабильными без специальных химических добавок и/или представляют собой смесь перечисленных выше фаз [3]. Исходя из изложенного выше, можно считать, что изменение интенсивности  $(d+s)$ -подобной полосы отображает формирование  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при переходе от массивного к нанокристаллическому состоянию. Учитывая подобное предположение, малое изменение интенсивности *B*-полосы в спектре облученного образца можно интерпретировать как начало обратного перехода от  $\gamma$ -фазы к  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2).

Для проверки изложенных выше предположений выполнены расчеты парциальных плотностей  $s$ - и  $d$ -состояний атомов алюминия для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы в рамках формализма LDA (рис. 4). Из рисунка видно, что парциальные плотности состояний  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  сдвинуты в высокоэнергетичную область зоны занятых состояний по сравнению с плотностью состояний  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для расчетов  $\gamma$ -фазы была взята модельная структура  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. описание расчетов), что и может являться одной из причин упомянутого энергетического сдвига. Верхняя панель рис. 4 показывает сумму  $d+s$ -состояний для атомов алюминия. Ближайший к уровню Ферми пик состояний  $\alpha$ -фазы обладает  $d$ -характером, в то время как расположенный при 5 eV пик образован  $s$ -состояниями Al. При переходе от  $\alpha$ - к  $\gamma$ -фазе происходит резкое падение интенсивности  $d$ -пика состояний алюминия. В то же время интенсивность  $s$ -пика существенно не меняется. В результате интенсивность  $d$ -пика в сумме  $d+s$ -состояний для  $\gamma$ -фазы по меньшей мере в 2 раза ниже, чем в  $\alpha$ -фазе (верхняя панель рис. 4). Поэтому можно заключить, что основное различие в электронном строении между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляется в различной степени гибридизации  $s$ - и  $d$ -состояний атомов алюминия за счет меньшего вклада  $d$ -состояний в  $\gamma$ -фазе. Подобный вывод не противоречит сообщенным выше экспериментальным результатам.

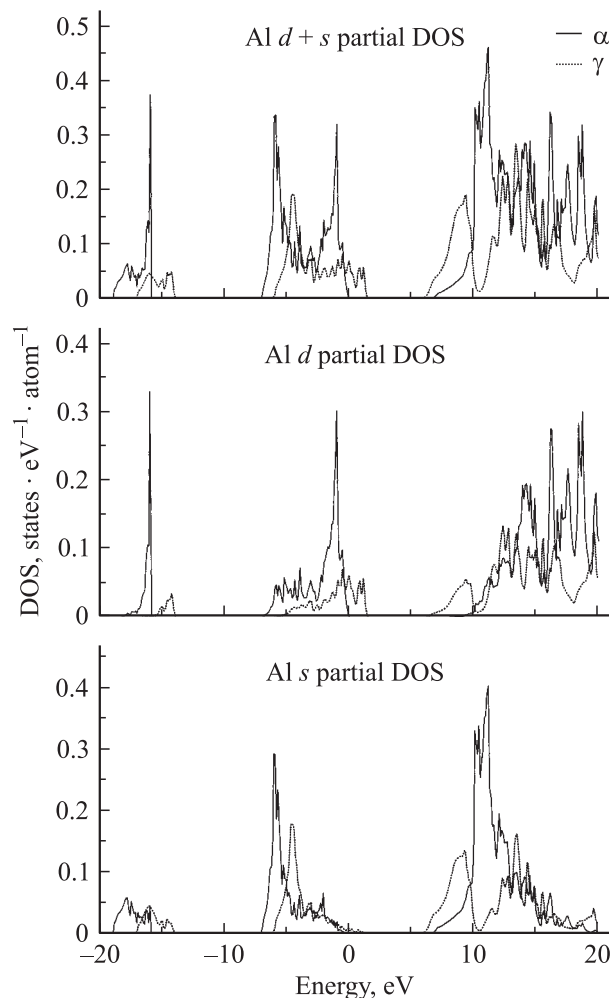


Рис. 4. Сравнение рассчитанных в рамках LDA-формализма парциальных плотностей состояний  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На завершающем этапе был выполнен рентгенодифракционный анализ исходного (необлученного) и облученного образцов. На рис. 5 показаны рентгенодифрактограммы исходного и облученного ионами железа нанокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из дифрактограмм видно, что исходный нанокристаллический образец состоит из смеси алюминиевого оксида и гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Последний имеет структуры байерита и гиббсита (их основные рефлексы помечены символом  $\beta$  — нижняя панель рис. 5) и составляет примерно 30% от общего состава образца. Оксидная компонента представлена смесями  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рентгенодифрактограммы шпинели дефектного типа  $\gamma$ -фазы (показанной на рис. 5 символом  $\gamma$ ) полностью перекрывают рефлексы тетрагональной  $\delta$ -фазы и могут быть отделены от первой только методами компьютерного моделирования. Соотношение этих фаз составляет 1 к 1. Рентгенодифрактограмма облученного образца (верхняя панель рис. 5) отличается от таковой для исходного нанокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  лишь отсутствием линий гидроксида — остальная

часть дифрактограммы очень похожа на дифрактограмму необлученного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом соотношение  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз остается прежним. Кроме того, следует отметить отсутствие следов высокотемпературной  $\theta$ - и  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в представленных дифрактограммах. Средний размер зерна после облучения образца не изменился и составил те же 17 nm. Таким образом, предположение о переходе из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -фазу в нанокристаллическом образце после облучения не подтверждается данными рентгенодифракционного анализа. Отмеченное ранее малое изменение интенсивности  $B$ -полосы может быть обусловлено исчезновением фазы байерита.

Из изложенного выше становится ясно, что переход из массивного в нанокристаллическое состояние для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сопровождается превращением из  $\alpha$ -фазы в  $\gamma$ - и, возможно,  $\delta$ -фазы с частичной добавкой байерита. Облучение ионами железа ведет к исчезновению байерита, так что только низкотемпературные формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствуют в конечном образце. Таким образом, можно считать, что рентгеноэмиссионный спектр облученного оксида алюминия представляет собой спектр „чистой“  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Результаты выполненного рентгенодифракционного анализа хорошо согласуются с результатами расчетов в рамках LDA-формализма и данными рентгеноэмиссионной спектроскопии.

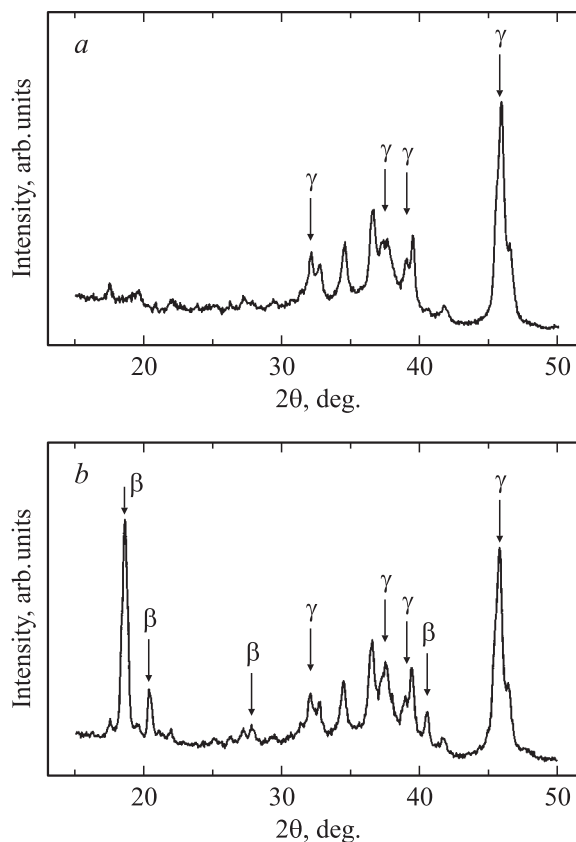


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы исходного (a) и облученного (b) ионами железа 17 nm нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 4. Заключение

Методами рентгеноэмиссионной спектроскопии и рентгенодифракционного анализа были исследованы нанокристаллический исходный и облученный ионами железа оксид алюминия  $Al_2O_3$ . Обнаружено, что переход от массивного к нанокристаллическому состоянию сопровождается возникновением  $\gamma$ -фазы  $Al_2O_3$  и байерита. Облучение не изменяет размера зерна и валентности атомов алюминия, но приводит к исчезновению фазы байерита таким образом, что в облученном образце присутствует „чистая“  $\gamma$ -фаза  $Al_2O_3$ . Результаты наших исследований хорошо согласуются с результатами расчета электронной структуры, выполненного в рамках LDA-формализма.

## Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит. М. (2001).
- [2] Y. Ishida, H. Ichinose, T. Kizuka, K. Suenaga. *Nanostruct. Materials* **6**, 1-4, 115 (1995).
- [3] Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов. Диаграммы состояния силикатных систем. Наука, Л. (1970).
- [4] I.P. Batra. *J. Phys. C* **15**, 5399 (1982).
- [5] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **43**, 4461 (1991).
- [6] D.A. Zatsepin, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, A.A. Samokhvalov, S.V. Naumov. *Phys. Rev. B* **59**, 211 (1999).
- [7] B.A. Gizhevskii, V.R. Galakhov, D.A. Zatsepin, L.V. Elokhina, T.A. Belykh, E.A. Kozlov, S.V. Naumov, V.L. Arbutov, K.V. Shal'nov, M. Neumann. *Phys. Sol. Stat.* **44**, 1380 (2002).
- [8] O.K. Anderson. *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [9] I.V. Beketov, Yu.A. Kotov, A.M. Murzakaev, O.V. Samatov, V.P. Volkov, R. Buhme, G. Schumacher. *Materials Science Forum* / Ed. by R. Schulz. Trans. Publications, Switzerland (1995). Vol. 225-227. P. 913.
- [10] I.G. Brown. *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3061 (1994).
- [11] E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, A.V. Postnikov, G. Wiech, Y. Kim. *Phys. Scr. T* **41**, 288 (1992).
- [12] V.V. Fedorenko, V.R. Galakhov, L.V. Elokhina, L.D. Finkelstein, V.E. Naish, S.M. Butorin, E.J. Nordgren, A.K. Tyagi, U.R.K. Rao, R.M. Iyer. *Physica C* **221**, 71 (1994).
- [13] H. Sawada. *Mater. Research Bull.* **29**, 2, 127 (1994).
- [14] E.J.W. Verwey. *Z. Kristallogr. Kristallgeometr. Kristallphys. Kristallchem.* **91**, 317 (1935).
- [15] A. Šimunek, G. Wiech. *Z. Phys. B* **93**, 51 (1993).