

文章编号: 1000-7032(2009)06-0838-04

机械球磨对 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的光致发光的影响

罗劲松, 范 翊

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要: 研究了机械球磨对 γ -Al₂O₃ 纳米粉末的光致发光行为的影响。 γ -Al₂O₃ 两个发射峰位于 343, 378 nm, 同时我们观察到一个分布在 400 ~ 600 nm 宽带发射。我们发现两个发射峰强度随着球磨时间的增加而降低, 但宽带发射的强度不发生变化。这些结果证明, 两个发射峰是由于类似 F⁺ 心表面缺陷所致, 而宽带发射是由于杂质所致。

关键词: 机械球磨; 光致发光; 氧化铝

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855

文献标识码: A

1 引 言

Al₂O₃ 是一个具有优良热机械特性和抗腐蚀性的工程材料, 因此被广泛应用到诸如各种催化剂, 微电子器件组装和吸收剂方面。因为这些应用需要用到氧化铝的电子的和光学的特性, 氧化铝的光学行为的研究在最近几十年引起了大家广泛的兴趣。这些研究同时也有助于进一步对材料的缺陷和电子结构的理解。

早期工作主要集中在 α -Al₂O₃ 热稳定方面。光发射研究发现纯 α -Al₂O₃ 和照射的蓝宝石的主要发光带在 3.8, 3.0 eV^[1~7]。在 3.8 eV 的发射归因于 1B \rightarrow 1A 的 F⁺ 心的转变(一个氧离子空位被一个电子占据), 具有 4.8, 5.4 eV 光学吸收带^[4,6]。在 3.0 eV 的发射归因于 F 心(一个氧离子空位被两个电子占据)具有在 6.1 eV 的一个强吸收^[4]。无定型多孔氧化铝薄膜的光致发光行为已经被广泛的研究, 发现该材料具有一个在 400 ~ 600 nm 一个宽发射带。然而, 这个发射的起因仍不清楚。Du 等^[8]把这个发射归因于基于电子顺磁共振的 F⁺ 心的结果。黄等^[9]把发射分成两个波段, 峰值位于 405, 455 nm, 分别归因于 F⁺ 和 F 心。许等^[10]也把发射峰归因于两个中心, 但是归因于 F⁺ 心(400 nm 发射峰)和杂质引起的发射(470 nm 发射峰)。吴等^[11]观察到来自

于硅基阳极多孔氧化铝在 240 nm 下激发的 295, 340, 395 nm 光致发光峰, 都被归因于 F⁺ 心。

γ -Al₂O₃ 是一个亚稳相, 其光致发光行为也被研究。Wrzyszez 等^[12]观察到纯 γ -Al₂O₃ 的 350 ~ 650 nm 一个宽的光致发光带, 并归因于缺陷。许等^[10]在 800 ~ 950 °C 通过煅烧无定形多孔氧化铝薄膜得到的 γ -Al₂O₃, 也观察到一个相似的发射峰。他们把发射峰归因于 F⁺ 心(400 nm 峰)和一个羧基的杂质(470 nm 峰)。Gorbunov 等^[13]报道了在 2.4, 3.2, 3.8 eV 三个阴极射线发光峰。作者把这些峰的起因归因于 F⁺ 心的表面相似体。最近, 刘等^[14]研究了紫外照射对 γ -Al₂O₃ 光致发光特性的影响。他们从样品中观察到两个 343, 378 nm 峰和一个范围 400 ~ 600 nm 宽带发射, 揭示了在紫外区两个峰的强度随着照射时间而下降, 而宽带发射的强度保持不变。

本文报道了机械球磨对 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的光致发光特性的影响。机械球磨(也称为高能球磨)一般是用于制备材料的生产方法, 如制备纳米晶材料、无定形的合金和一些其它材料^[15]。

我们的结果发现, 343, 378 nm 峰的发射强度随球磨时间降低, 从而提供了另一个证据: 这些峰来自表面发射中心。

2 实 验

实验使用的 50 nm γ -Al₂O₃ 来自大连路明的

收稿日期: 2009-04-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 中国科学院“百人计划”资助项目

作者简介: 罗劲松(1973 -), 男, 吉林四平人, 主要从事纳米陶瓷增强铝基复合材料性能的研究。

E-mail: ljjsong2002@sohu.com, Tel: (0431)86176341

纳米材料,根据厂家提供,粉末是通过 γ - Al-O-OH 的热分解合成的,纯度是 99.99%,杂质如下: $\text{Si} < 30 \times 10^{-6}$, $\text{Ti} < 5 \times 10^{-6}$, $\text{Fe} < 2 \times 10^{-6}$, 和 $\text{Cr} < 2 \times 10^{-6}$ 。球磨是在室温下使用一个 2MZS-3 振动磨来完成,研磨介质是直径 12 mm 的不锈钢球,球磨罐是内径 170 mm 的聚胺酯材料,球料重量比为 15:1。球磨过程中球磨罐被风扇冷却,因此球磨罐升温幅度控制在 50 K 以内^[16,17]。样品的装入取出和球磨过程都是在高纯 Ar 气保护下进行的。球磨的振动频率是 23 Hz,分别球磨了 5, 10, 20, 50 h。

实验中样品测试采用日本理学公司的 D/max RA Rigaku 型转靶 X 射线衍射仪。实验条件:管压 40 kV,管流 100 mA, Cu $\text{K}\alpha$ 射线,步长 0.02° ,停留时间 0.2 s,温度 20°C ,湿度 70%。选用日本日立(Hitachi)公司生产的 MPF4 氙灯荧光光度计及 Jobin Yvon 公司的 LAVRAM-UV 紫外优化的微区喇曼光谱仪,激发光源为 325 nm He-Cd 激光器,仪器装有电荷耦合器件(CCD, Charge Coupled Device)。测试过程均在室温下进行,功率约为 40 mW 的激光照射在样品上的束斑约为 $20\ \mu\text{m}$ 。考虑到光路中的能量损失,到达样品的激光能量密度应不低于 $1 \times 10^3\ \text{W}/\text{cm}^2$, CCD 每隔 0.1 s 取样一次。

3 结果与讨论

图 1 为球磨前后氧化铝粉末的 XRD 图对比。从图中可见, γ - Al_2O_3 的两个位于 $2\theta = 45.91^\circ$ 及 $2\theta = 66.9^\circ$ 的特征峰衍射峰。随着球磨时间的增加始终存在,只是呈现宽化的趋势,这说明球磨过程中并没有发生相变,这些和前人的研究结果一致^[17]。

以前的研究还发现,在相同球磨条件下粉末的形态保持相同,没有杂质被引进^[16,17]。然而,球磨导致了缺陷的产生,在 800 nm 附近产生了一个强的光致发光峰^[17]。

图 2 给出的是 γ - Al_2O_3 粉末球磨 0, 5, 10, 20, 50 h 的光致发光光谱。从图中可以看出,未球磨的粉末的光致发光光谱在 343 nm (3.6 eV) 和 378 nm (3.3 eV) 出现了两个强发射峰,和一个范围在 400 ~ 600 nm 宽带发射,其峰值在 497 nm。在 343, 378 nm 的强光致发光发射表明未球磨的材料含有一个高发射中心密度。然而,球磨 5, 10, 20,

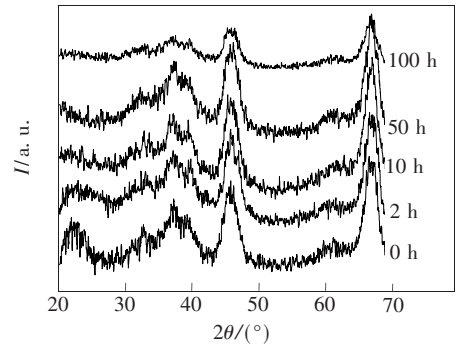


Fig. 1 γ - Al_2O_3 粉末不同球磨时间的 XRD 对比,指出在球磨过程中没有新相产生

Fig. 1 Comparison of the XRD patterns of the γ -alumina powders milled for different time, indicating no detectable phase change occurred during ball-milling.

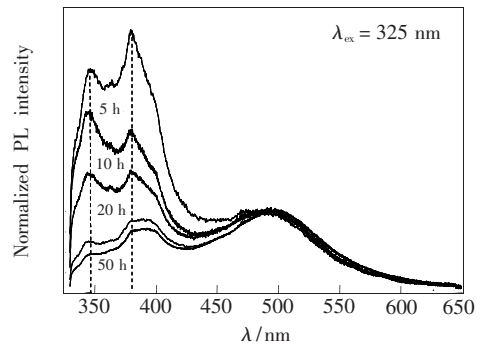


Fig. 2 原始 γ - Al_2O_3 粉体和球磨 5, 10, 20, 50 h 的光致发光光谱, 343, 378 nm 的光致发光峰强度随球磨时间降低, 然而宽带发射强度保持不变

Fig. 2 The PL spectra of the as-received γ -alumina powders and those milled for 5, 10, 20 and 50 h, revealing the intensities of PL peaks at 343 and 378 nm decrease with milling time, while the intensity of the broad band remain un-changed.

50 h 的粉末测试的光致发光光谱表明,球磨后在 3.3, 3.6 eV 处的发射强度明显减弱,而在 400 ~ 600 nm 的宽带发射强度几乎保持相同。这些结果清晰地说明在 3.3, 3.6 eV 的发射强度随着球磨减弱;对于在低于 400 nm 的光致发光信号来说,发射中心是和 400 ~ 600 nm 宽带的发射中心不同的。

在 400 ~ 600 nm 的宽发射带由 F 心^[9]或者是杂质产生^[10]。我们以前的研究发现发射强度在紫外照射后保持不变,因此认为,发射与存在于未球磨粉体里的杂质有关^[14]。球磨过程没有引入新的杂质^[16],很明显球磨也不能移除已有的杂质,球磨对该宽带发射没有影响。

机械球磨对紫外区两个发射峰的显著影响是非常有趣和有些难以预料的。在我们以前的研究中,我们把两个峰归因于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末中 F^+ 心的 $1\text{B}\rightarrow 1\text{A}$ 和 $2\text{A}\rightarrow 1\text{A}$ 跃迁^[14]。Gorbunov 等也把它们归因于表面缺陷,这些与基于阴极射线发光研究的 F^+ 心相似^[13]。然而这些作者没有提供证据去支持他们的结论。现在的结果支持了这个结论,导致两个发射峰的缺陷是在表面或者在一个表面层。虽然球磨不能引起形态或者相的改变^[16,17],但是很可能由于在粉体间和粉体与球磨的钢珠间强烈的和频繁的冲击大大的影响了表面的状态。

图 3 是位于 343, 378 nm 的两个峰的强度与球磨时间的关系。从图中我们能得出两个结论:(1)在实验误差允许范围内,两个峰的强度随着球磨时间以相似的速率下降,可以确定两个峰都来自相同的缺陷源;(2)两个峰的强度在开始阶段下降较快,接下来随着球磨时间下降变缓。最后一点,我们假设发射强度与缺陷数量是成比例的。最初,表面有大量的缺陷,每次碰撞都导致大量的缺陷消失。当缺陷的数量随着球磨时间增加而减小时,每次碰撞导致的缺陷消失也在减少。因为颗粒的数量不会随着球磨时间发生改变,所

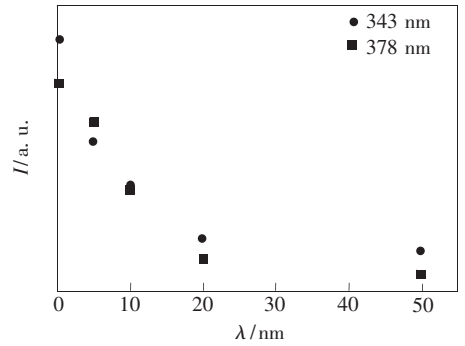


Fig. 3 在 343, 378 nm 的发光 (PL) 强度与球磨时间的关系

Fig. 3 Intensities of the PL peaks at 343 and 378 nm as a function of milling time

以碰撞频率保持不变,因此缺陷数量下降速率随着球磨时间的增加而降低。

4 结 论

我们研究了机械球磨对 50 nm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的光致发光行为的影响。观察到两个相对强的峰 343, 378 nm 和一个区域范围在 400 ~ 600 nm 的一个宽带发射。两个峰的强度随着球磨时间增加减弱;但是宽带强度保持不变。结果证明 343, 378 nm 两个峰来源于表面缺陷,与 F^+ 心相似。

参 考 文 献:

- [1] Kimura K, Kaneko J, Sharma S, *et al.* Stimulated emission at 326 nm and an ultrafast 100-ps-lived luminescence component by ion irradiation of alpha-alumina [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(18):12626-12634.
- [2] Caulfield K J, Cooper R, Boas J F. Luminescence from electron-irradiated sapphire [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**(1): 55-61.
- [3] Brewer J D, Jeffries B T, Summers G P. Low-temperature fluorescence in sapphire [J]. *Phys. Rev. B*, 1980, **22**(10): 4900-4906.
- [4] Draeger B G, Summers G P. Defects in unirradiated alpha- Al_2O_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 1979, **19**(2):1172-1177.
- [5] Lee K H, Crawford J H. Luminescence of the F-center in sapphire [J]. *Phys. Rev. B*, 1979, **19**(6):3217-3221.
- [6] Evans B D, stapelbrock M. Optical-properties of the F^+ center in crystalline Al_2O_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 1978, **18**(12): 7089-7098.
- [7] Lee K H, Crawford J H. Electron centers in single-crystal Al_2O_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, **15**(8):4065-4070.
- [8] Du Y, Cai W L, Mo C M, *et al.* Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(20):2951-2953.
- [9] Huang G S, Wu X L, Mei Y F, *et al.* Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(1):582-585.
- [10] Xu W L, Zheng M J, Wu S, *et al.* Effects of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(19):4364-4366.
- [11] Wu J H, Wu X L, Tang N, *et al.* Strong ultraviolet and violet photoluminescence from Si-based anodic porous alumina

- films [J]. *Appl. Phys. A*, 2001, **72**(6):735-737.
- [12] Wrzyszc J, Mista W, Hreniak D, *et al.* Preparation and optical properties of nanostructured europium-doped gamma- Al_2O_3 [J]. *J. Alloys and Compd.*, 2002, **341**(1-2):358-361.
- [13] Gorbunov S V, Zatsepin A F, Pustovarov V A, *et al.* Electronic excitations and defects in nanostructural Al_2O_3 [J]. *Phys. Solid State*, 2005, **47**(4):733-737.
- [14] Liu S F, Zhang L G, Fan Y, *et al.* Ultraviolet irradiation-induced photoluminescence degradation in gamma-alumina nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(5):051911-1-3.
- [15] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. *Prag. Mater. Sci.*, 2001, **46**(1-2):1-184.
- [16] Wang Y G, Suryanarayana C, An L A. Phase transformation in nanometer-sized gamma-alumina by mechanical milling [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(3):780-783.
- [17] Liu S, Zhang L G, An L A. Phase transformation of mechanically milled nano-sized gamma-alumina [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(9):2559-2563.

Effect of Mechanical Milling on Photoluminescence of γ -Alumina Nanoparticles

LUO Jin-song, FAN Yi

(Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China)

Abstract: The effect of mechanical milling on the photoluminescence behavior of γ - Al_2O_3 nanopowder was studied. Two emission peaks centered at 343 and 378 nm and a broad emission band ranging between 400 ~ 600 nm were observed. It was found that the intensity of the two emission peaks decreases with ball-milling time, while that of the broad band emission remains invariable. These results suggested that the two peaks are resulted from the surface defects that analogs of F^+ centers, while the broad band is resulted from impurity.

Key words: mechanical alloying; photoluminescence; alumina

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855

Document code: A