Интерактивный процесс в механизме термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов α -Al₂O₃

© И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров

Уральский государственный технический университет, 620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 30 июня 1997 г)

Представлены результаты исследования роли глубоких ловушек в формировании особенностей термостимулированной люминесценции (ТЛ) анион-дефектных монокристаллов α -Al₂O₃. Существование глубоких ловушек доказано методом непосредственного наблюдения связанных с ними пиков ТЛ. Приведены экспериментальные подтверждения влияния степени заполнения глубоких ловушек на главные особенности ТЛ основного пика при 450 К. Предложена модель интерактивного взаимодействия ловушек, принципиальным отличием которой от описанных в литературе является введение в рассмотрение температурной зависимости вероятности захвата носителей заряда на глубокие ловушки. На основе предложенной модели выполнены расчеты зависимости от скорости нагрева и степени заполнения глубоких ловушек основных параметров ТЛ основного пика исследуемых кристаллов (выхода ТЛ, формы кривой термовысвечивания и чувствительности к запасанию светосуммы), которые близки к наблюдаемым экспериментально.

Интерес к изучению люминесцентных свойств аниондефектных кристаллов α -Al₂O₃ обусловлен созданием на их основе высокочувствительных детекторов ионизирующих излучений [1]. При экспериментальном исследовании термостимулированной люминесценции (ТЛ) номинально чистых анион-дефектных монокристаллов α -Al₂O₃ обнаруживается несколько особенностей, не следующих из известных моделей описания кинетики ТЛ в твердых телах. Главными из них являются существенное падение величины средней энергии активации $(\langle E \rangle(T))$ в пределах основного (дозиметрического) пика при 450 К. выявляемое с помошью техники фракционного термовысвечивания (ФТВ) [2], а также зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева кристаллов [3,4]. Достоверность указанных экспериментально наблюдаемых результатов не вызывает сомнения, поскольку на протяжении последних нескольких лет они неоднократно подтверждались в независимых измерениях [5-8].

Исследование температурных зависимостей радио- и фотолюминесценции в основной полосе свечения кристаллов (410 nm) позволило связать наблюдаемые особенности ТЛ с температурным тушением, наиболее эффективно протекающим в области основного пика [2,4]. Установление такой связи позволило формально описать зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева и аномальное поведение $\langle E \rangle(T)$ кинетическим уравнением, модифицированным множителем Мотта, учитывающим процесс температурного тушения. Однако микромеханизм наблюдаемых особенностей ТЛ оставался неясным, а тот факт, что они одинаковым образом проявлялись и в других характерных полосах свечения (330, 690 nm) кристаллов [9], не находил объяснения. В связи с этим представлялось целесообразным рассмотреть роль иных процессов, активно влияющих на кинетику люминесценции, в частности захвата носителей на глубокие ловушки. До сих пор из-за методических трудностей присутствие глубоких ловушек в номинально чистых аниондефектных кристаллах корунда обнаруживалось по ряду косвенных признаков. В частности, с их конкурирующей ролью в захвате носителей зарядов связывалось изменение дозиметрической чувствительности, если кристалл предварительно подвергался высокодозному облучению. ТЛ этих же кристаллов, облученных видимым или ультрафиолетовым (УФ) светом, объяснялась перезаселением зарядов с глубоких ловушек на более мелкие, обусловливающие пик при 450 К [10].

Целью данной работы являлось экспериментальное обнаружение глубоких ловушек, а также установление их роли в формировании отмеченных выше особенностей ТЛ в анион-дефектных монокристаллах α -Al₂O₃.

1. Образцы и методика экспериментов

Объектами исследований являлись образцы номинально чистых монокристаллов α -Al₂O₃, выращенных методом направленной кристаллизации в сильнейших восстановительных условиях, обусловленных присутствием графита (термохимическое окрашивание). Концентрация кислородных вакансий в образцах (Г-центров), по данным измерений спектров оптического поглощения, составляла величину около 10¹⁷ ст⁻³. ТЛ основного пика при 450 К (скорость нагрева $\beta = 2 \,\mathrm{K} \cdot \mathrm{s}^{-1}$) возбуждалась β -излучением источника ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Измерения ТЛ в режиме линейного или фракционного нагрева осуществлялись с помощью автоматизированной установки, подробно описанной в [11]. Отличительной аппаратурной и методической особенностью этой работы являлось то, что глубокие ловушки избирательно заполнялись при различных температурах кристаллов. Для сокращения времени экспозициии при возбуждении образцов использовалось неселективное излучение ультрафиолетового диапазона, эффективно заселяющее глубокие ловушки. В облучателе применялась ртутно-кварцевая лампа ДРТ-240 с фокусирующим устройством. ТЛ измерялась в температурном интервале от 300 до 1100 К с помощью ФЭУ со спектральной чувствительностью, исключавшей регистрацию теплового излучения.

2. Результаты и обсуждение

Результаты наших исследований показывают возможность обнаружения глубоких ловушек непосредственным наблюдением связанной с ними ТЛ. На рис. 1 представлены кривые термовысвечивания (КТВ) аниондефектных кристаллов α -Al₂O₃, возбужденных при 500 (кривая 1) и 620 К (кривая 2) УФ-излучением. Как видно из этого рисунка, на КТВ помимо обычно наблюдаемых пиков ТЛ: основного A ($T_m = 450$ К) и B ($T_m = 570$ К), связанного с ионами Cr³⁺, выявляются новые максимумы C ($T_m = 740$ К) и D ($T_m = 890$ К). Спектральный состав ТЛ пиков A, B, C и D идентичен, в спектрах их свечения присутствуют полосы, характерные для F- и F^+ -центров.

Из рис. 1 видно также, что относительная величина выхода ТЛ в пиках С и D существенно зависит от температуры, при которой производилось возбуждение. Эта закономерность наблюдалась и для пиков A и B. Так, при возбуждении ТЛ при комнатной температуре доминирующим по величине выхода оказывается основной пик A, пики B, C и D при этом становятся практически ненаблюдаемыми.

Одним из главных результатов, представленных на рис. 1, является возможность варьированием температуры облучения избирательно заселять глубокие ловушки, ответственные за ТЛ пиков С и D. При этом ловушки, связанные с пиком A, остаются пустыми. Это дает



Рис. 1. Кривые термовысвечивания при скорости нагрева $2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ анион-дефектных кристаллов α -Al₂O₃, возбужденных УФ-излучением. Температура возбуждения *T* (K): *I* — 500, *2* — 620.



Рис. 2. Температурные зависимости средней энергии активации для четырех состояний глубоких ловушек (1–4) и кривая термовысвечивания основного ТЛ-пика (5) анион-дефектных кристаллов α -Al₂O₃, возбужденных при комнатной температуре излучением источника ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. 1 — глубокие ловушки специально не заполнены, 2 — самая глубокая ловушка заполнена при 825 K, 3 — обе глубокие ловушки заполнены при 620 K, 4 — обе глубокие ловушки опустошены термообработкой при 1220 K в течение 15 min.

возможность при последующем облучении кристалла при комнатной температуре изучить зависимость параметров кинетики ТЛ в пике A от степени заполнения глубоких ловушек. На рис. 2 представлены результаты исследования $\langle E \rangle(T)$ в пике A для четырех состояний глубоких ловушек: глубокие ловушки специально не заполнялись (исходное состояние I); заполнялась только самая глубокая ловушка (состояние 2); заполнялись обе глубокие ловушки (состояние 3); обе глубокие ловушки после заполнения опустошались термообработкой при 1220 К в течение 15 min (состояние 4).

На рис. 3 приведены результаты исследования зависимости выхода ТЛ в пике *A* от скорости нагрева возбужденных кристаллов для состояний глубоких ловушек, аналогичных описанным при обсуждении рис. 2, с сохранением тех же обозначений. В табл. 1 представлена динамика изменения формы КТВ, оцениваемая по ее полуширине в пике *A*, при изменении скорости нагрева и тех же вариациях состояний глубоких ловушек. Из данных табл. 1 видно, что опустошение глубоких ловушек приводит к более существенной зависимости полуширины КТВ от скорости нагрева.

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 2, 3 и в табл. 1, убедительно доказывает существование зависимости параметров ТЛ пика A от степени заполнения носителей глубоких ловушек. Но самое главное заключается в том, что описанные особенности ТЛ в основном пике также находятся в прямой связи с состоянием глубоких ловушек. Регулируя степень их заселенности, можно управлять поведением температур-

Состояние	Полуширина, К				
глубоких ловушек	$eta=0.5\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$	$eta=2{ m K}\cdot{ m s}^{-1}$	$eta = 5 \mathrm{K} \cdot \mathrm{s}^{-1}$	$eta = 12\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$	
1	33	42	47	56	
2	32	38	39	41	
3	29	32	34	37	
4	33	40	45	54	

Таблица 1. Зависимость полуширины КТВ анион-дефектных кристаллов α -Al₂O₃ от скорости нагрева и состояния глубоких ловушек

ной зависимости средней энергии активации (рис. 2) и величиной падения выхода ТЛ с ростом скорости нагрева кристаллов (рис. 3). Термообработка кристаллов при 1220 К в течение 15 min, как это видно из приведенных выше рисунков и таблицы, приводила к опустошению глубоких ловушек и восстановлению исходных аномальных проявлений ТЛ в пике *A*.

В исследованиях, связанных с заполнением глубоких ловушек, обнаружилось, что вероятность их заселения увеличивается с ростом температуры. Отмеченная закономерность начинает проявляться заметным образом в области температур, характерной для ТЛ пика A. Этот экспериментально наблюдаемый факт явился основанием для принятия в качестве рабочей гипотезы предложения о возможности участия интерактивного процесса в механизме ТЛ аниод-дефектных кристаллов α -Al₂O₃. Суть процесса заключается в конкурирующем захвате глубокими ловушками носителей заряда, освобожденных при регистрации ТЛ основного пика [12–14].

Простейшая энергетическая зонная схема взаимодействия мелких ТЛ-активных ловушек с глубокими ловушками (интерактивная система ловушек) представлена на рис. 4. На этом рисунке *H*, *N*, *M*(cm⁻³) —



Рис. 3. Зависимость светосуммы, высвеченной в основном пике ТЛ, от скорости нагрева анион-дефектных кристаллов α -Al₂O₃ для тех же состояний глубоких ловушек, что и на рис. 2, с сохранением обозначений.

общая концентрация центров люминесценции, мелких и глубоких ловушек соответственно, h, n, $m(\text{cm}^{-3})$ — концентрации заполненных уровней H, N и M, α , δ и $\gamma(\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ — коэффициенты захвата носителей заряда, p — вероятность термической ионизации мелких ТЛ-активных ловушек, $n_c(\text{cm}^{-3})$ — концентрация свободных носителей заряда в зоне проводимости C. Индекс нуль соответствует начальному заполнению уровней после возбуждения.

В процессе возбуждения при комантной температуре уровни N, M и H заполняются носителями заряда. Предполагается, что при этом и в течение некоторого времени после начала нагрева выполняется принцип электронейтральности: $h = n + m + n_c$, где $n_c = 0$ перед началом нагрева. При термической активации электроны из заполненных активных ловушек N инжектируются в зону проводимости C. Имеются три возможных варианта последующей релаксации их возбужденных состояний: 1) излучательная рекомбинация на центре люминесценции H; 2) захват на глубокие ловушки M; 3) повторный захват на ловушки N. При этом полагается, что уровни H и M термически стабильны в обычном температурном интервале регистрации ТЛ.

Описанная модель процессов с участием интерактивной системы ловушек может быть представлена системой дифференциальных уравнений [12,13]

$$\frac{dn}{dt} = -pn + \alpha (N - n)n_c, \tag{1}$$

$$\frac{dm}{dt} = \delta(M - m)n_c, \qquad (2)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = pn - \alpha(N-n)n_c - \delta(M-m)n_c - \gamma(n+m+n_c)n_c, \quad (3)$$

$$I(t) = -\frac{dh}{dt} = \gamma (n+m+n_c)n_c, \qquad (4)$$

где I(t) — интенсивность ТЛ в момент времени t. Вероятность выхода электронов в зону проводимости при термической ионизации ловушек описывается выражением $p = S \exp(-E/kT)$, где E — энергия активации, S — частотный фактор этого процесса, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Смысл остальных параметров определен ранее.

Система уравнений (1)–(4) решалась численным методом Рунге–Кутта четвертого порядка. Моделировалась ситуация интерактивного процесса взаимодействия



Рис. 4. Энергетическая зонная схема интерактивной системы ловушек. N — ТЛ-активная ловушка, M — глубокая ловушка, H — центр люминесценции. Переходы: γ — излучательная рекомбинация на центре люминесценции H, δ — захват на глубокие ловушки M, α — захват на ловушки N, p — термическое опустошение мелких ТЛ-активных ловушек.

мелких и глубоких ловушек при линейном нагреве. Результат решения представлялся в виде кривой термовысвечивания, варьируемыми параметрами были степень заполнения ловушек N, M и скорость нагрева.

В предположении существования интерактивного процесса зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева изучалась теоретически для двух ситуаций. В первой из них в соответствии с [12,13] температурная зависимость $\delta(T)$ вероятности захвата носителей на глубокие ловушки отсутствовала, во второй такая зависимость вводилась специально, поскольку она наблюдалась нами экспериментально. Установление вида аналитической зависимости $\delta(T)$ основывалось на знании параметров тушения люминесценции, с помощью которых ранее удалось получать хорошее совпадение кривых $\langle E \rangle(T)$ и падения выхода ТЛ с ростом скорости нагрева в модельных и реальных экспериментах [2]. В данной работе мы ограничились рассмотрением только двух процессов, протекающих при регистрации ТЛ в основном пике: излучательной рекомбинацией η и захватом освободившихся носителей глубокими ловушками с вероятностью 1 – η . Аналитический вид зависимости $\delta(T)$ в этом случае может быть представлен выражением

$$\delta(T) = \delta_0(1-\eta) = \delta_0 \left(1 - \frac{1}{1+C\exp(-W/kT)}\right)$$
$$= \delta_0 \frac{C\exp(-W/kT)}{1+C\exp(-W/kT)},$$
(5)

где δ_0 — температурно-независимый множитель.

Оценка величин энергии активации тушения W и константы C, входящих в уравнение (5), производилась по данным, полученным в работе [2] при моделировании особенностей ТЛ с учетом только закономерностей температурного тушения люминесценции. В этой же работе с учетом критерия наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических результатов были найдены значения величин E и S. Таким образом, имелись основания при нахождении численного решения системы уравнений (1)-(4) в качестве исходных использовать уже апробированные параметры [2]: E = 1.31 eV, $S = 10^{13} \,\mathrm{s}^{-1}, W = 0.97 \,\mathrm{eV}, C = 10^{11}$. Действительная пригодность значений W и C для описания зависимости $\delta(T)$ проверялась сравнением ее экспериментальных значений с рассчитанными в соответствии с аналитическим представлением (5). Глубокая ловушка, ответственная за ТЛ-пик при 740 К, является наиболее доступной для экспериментального управления состоянием ее заселенности. Поэтому на данном этапе экспериментальные значения $\delta(T)$ определялись по данным измерений выхода ТЛ в пике при 740 К в зависимости от температуры возбуждения кристаллов. При этом самая глубокая ловушка предварительно была полностью заполнена.

Результаты сравнений приведены на рис. 5. Кривые 2 и 3 этого рисунка рассчитаны по уравнению (5) при вариациях параметров W и C. С учетом достаточно хорошего качественного соответствия теоретических и экспериментальных значений зависимости $\delta(T)$ значения параметров W = 1.1 eV и $C = 10^{11}$ использовались в численном решении системы уравнений (1)–(4). Критерием выбора остальных параметров являлось условие получения решения, качественно близкое описывающего экспериментальные закономерности поведения ТЛ в основном пике при вариации скорости нагрева и степени заполнения глубоких ловушек, представленные на рис. 3 и в табл. 1.



Рис. 5. Экспериментальная (1) и расчетные (2, 3) зависимости выхода ТЛ в пике при 740 К от температуры возбуждения. W (eV) и C: 2 — 0.88 и 6 \cdot 10⁸, 3 — 1.1 и 10¹¹.

m_0/M	Полуширина, К				
	$eta=0.5\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$	$eta=2{ m K}\cdot{ m s}^{-1}$	$eta = 5 \mathrm{K} \cdot \mathrm{s}^{-1}$	$eta = 12\mathrm{K}\cdot\mathrm{s}^{-1}$	
1 0.01 0.001	34 34 34	36 38 42	38 42 49	38 45 53	
0.0001	38	42	53	58	

Таблица 2. Теоретические зависимости полуширины основного ТЛ-пика от скорости нагрева и степени заполнения глубоких ловушек

Результаты расчетов влияния величины заселенности глубоких ловушек одновременно на выход ТЛ в основном пике и его форму при изменении скорости нагрева приведены на рис. 6 и в табл. 2. Данные табл. 2 показывают, что с ростом степени заселенности глубоких ловушек уменьшается зависимость полуширины КТВ от скорости нагрева. Сравнение результатов, приведенных на рис. 3 и 6 и в табл. 1 и 2, показывает их достаточно хорошее качественное соответствие.

Результаты моделирования ТЛ процесса с помощью системы уравнений (1)–(4), приведенные на рис. 6 и в табл. 2, получены при $\alpha_0 = 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $\delta_0 = 10^{-12} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma_0 = 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, W = 1.1 eV, $C = 10^{11}$, E = 1.31 eV, $S = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $N = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $M = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $n_0 = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $n_c = 10^6 \text{ cm}^{-3}$. При этом варьируемыми параметрами являлись степень заполнения глубоких ловушек m_0/M и скорость нагрева кристаллов β .

При экспериментальном исследовании влияния заполнения глубоких ловушек на ТЛ-свойства анион-дефектного корунда обнаружилась еще одна особенность. Оказалось, что чувствительность ТЛ в основном пике также связана с состоянием глубоких ловушек: она возрастала до насыщения по мере их заполнения и могла быть возвращена к исходному уровню термообработкой при 1220 К в течение 15 min. Этот результат представлен на рис. 7 кривой 1. Данные для построения этой зависимости получены путем регистрации выхода ТЛ в основном пике при постепенном заполнении ловушки, ответственной за ТЛ-пик С при 740 К (рис. 1). Доза возбуждения, при которой наблюдались насыщение роста чувствительности ТЛ в основном пике и насыщение выхода ТЛ в пике С, принимались соответствующей $m_0/M = 1$. Кривая 2 на рис. 7 представляет собой результат расчета изменения чувствительности ТЛ в основном пике в зависимости от степени заполнения глубоких ловушек. Решения системы уравнений (1)-(4) находились при тех же параметрах, что и при получении данных, представленных на рис. 6 и в табл. 2. Как видно из рис. 7, кривые 1 и 2 качественно сходны между собой. Этот факт в совокупности с другими результатами свидетельствует в пользу реальности представленной в работе модели интерактивного взаимодействия ловушек, определяющего особенности и главные свойства ТЛ анион-дефектных кристаллов корунда.



Рис. 6. Теоретические зависимости выхода ТЛ в основном пике от скорости нагрева и степени заполнения глубоких ловушек M. m_0/M : 1 - 1, 2 - 0.1, 3 - 0.01, 4 - 0.001, 5 - 0.0001.



Рис. 7. Зависимость выхода ТЛ в основном пике от степени заполнения глубоких ловушек. *1* — эксперимент, *2* — расчет.

Таким образом, в представленной работе методом непосредственного наблюдения ТЛ доказано существование глубоких ловушек в анион-дефектном корунде. Определены спектральный состав свечения в пиках, обусловленных этими ловушками, и их кинетические параметры. Приведены убедительные экспериментальные полтверждения влияния степени заполнения глубоких ловушек на все особенности ТЛ основного пика. На основании экспериментально наблюдаемых закономерностей предложена модель интерактивного взаимодействия относительно мелких активных ловушек, связанных с пиком ТЛ при 450 К, с термически стабильными глубокими ловушками. Принципиальным отличием этой модели от описанных в литературе является введение в рассмотрение температурной зависимости вероятности захвата носителей заряда, освободившихся при регистрации ТЛ в интервале температур 300-600 К на глубокие ловушки. Расчеты, выполненные на основе предложенной модели, обосновывают появление одновременно зависимости от скорости нагрева и степени заполнения глубоких ловушек основных параметров ТЛ исследуемых кристаллов (выхода ТЛ в основном пике, формы КТВ и чувствительности к запасанию светосуммы), которые близки к наблюдаемым экспериментально. Модель интерактивного процесса в механизме ТЛ анион-дефектных кристаллов корунда позволяет с единых позиций объяснить всю совокупность экспериментально наблюдаемых результатов. В представленной модели температурное тушение люминесценции является прямым следствием интерактивного взаимодействия глубоких и мелких ловушек в исследуемых кристаллах. Этот факт объясняет успех предложенного нами ранее описания особенностей их ТЛ как с позиций температурного тушения, так и на основе учета температурной зависимости вероятности захвата носителей заряда на глубокие ловушки.

Список литературы

- V.S. Kortov, I.I. Milman, V.I. Kirpa, Ja. Lesz. Rad. Protect. Dosimetry 65, 1–4, 255 (1996).
- [2] И.И. Мильман, В.С. Кортов, В.И. Кирпа. ФТТ 37, 4, 1149 (1995).
- [3] V.S. Kortov, I.I. Milman, V.I. Kirpa, Ja. Lesz. Rad. Protect. Dosimetry 55, 4, 279 (1994).
- [4] В.С. Кортов, И.И. Мильман. Изв. вузов. Физика. 39, 11, 145 (1996).
- [5] T.I. Gimadova, T.S. Bessonova, I.A. Tale, L.A. Avvakumova, S.V. Bodyachevsky. Rad. Protect. Dosimetry 33, 1/4, 47 (1991).
- [6] Т.С. Бессонова, Т.И. Гимадова, И.А. Тале, Л.А. Аввакумова, Л.А. Литвинов. ЖПС 54, 3, 433 (1991).
- [7] Т.С. Бессонова, Л.А. Аввакумова, Т.И. Гимадова, И.А. Тале. ЖПС 54, 2, 258 (1991).
- [8] A.S. Pradhan. Rad. Protect. Dosimetry 65, 1-4, 73 (1996).
- [9] С.В. Никифоров, И.И. Мильман, В.С. Кортов. Тез. докл. 9-й Междунар. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Томск (1996). С. 296.

- И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров
- [10] M.S. Akselrod, E.A. Gorelova. Nucl. Track. Rad. Meas. 21, 1, 143 (1993).
- [11] С.В. Никифоров, А.К. Кильметов, И.И. Мильман, В.С. Кортов. Деп. в ВИНИТИ, рег. № 2054-В96 (1996).
- [12] C.M. Sunta, R.N. Kulkarni, E.M. Yoshimura, A.W. Mol, T.M. Piters, E. Okuno. Phys. Stat. Sol. (b) 186, 199 (1994).
- [13] C.M. Sunta. E. Okuno, J.F. Lima, E.M. Yoshimura. J. Phys. D: Appl. Phys. 27, 852, 2536 (1994).
- [14] R. Chen. G. Fogel, C.K. Lee. Red. Protect. Dosimetry 65, 1–4, 63 (1996).