

02;07

Особенности температурного тушения фотолюминесценции 3.0 eV в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

© И.А. Вайнштейн, А.С. Вохминцев, В.С. Кортон

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург
E-mail: wia@dpt.ustu.ru

Поступило в Редакцию 20 июля 2005 г.

Исследованы процессы температурного тушения фотолюминесценции 3.0 eV в кислород-дефицитном кристалле оксида алюминия, подвергнутом УФ-облучению. Показано, что в зависимости от времени облучения значения параметров кинетики тушения изменяются в широких пределах. Обнаружен компенсационный эффект, связанный с изменением энергетического состояния термодинамической системы „ F -центры—электронные ловушки“.

PACS: 78.55.-m

Свечение 3.0 eV в анионно-дефектном оксиде алюминия обусловлено электронно-оптическими переходами на F -центрах, которые представляют собой кислородную вакансию с двумя захваченными электронами [1,2]. Термолюминесценция (ТЛ) F -центра является основным информационным сигналом в детекторах ионизирующего излучения ТЛД-500 К, созданных на базе кристаллов кислород-дефицитного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3,4].

Кристаллы анионно-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ известны своей высокой чувствительностью к воздействию света УФ-диапазона. В частности, при УФ-облучении протекают интенсивные процессы $F \Rightarrow F^+$ -конверсии — фотостимулированных превращений двухэлектронных центров в одноэлектронные [4,5]. Одновременно с этим происходит заполнение электронных ловушек в кристалле, которые активно запасают энергию также и при облучении кристаллов рентгеновским или гамма-излучением. Последующий нагрев приводит к их опустошению и обратному $F^+ \Rightarrow F$ -преобразованию. В этой связи изучение фотостимулированных эффектов в процессах люминесценции анионных центров является актуальной задачей при использовании кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в дози-

метрии ионизирующих излучений. В частности, интерес представляет исследование температурного тушения кристаллов при их различном энергетическом состоянии, поскольку процессы тушения активно протекают в температурном диапазоне термолюминесцентного дозиметрического пика [6]. Цель настоящей работы состояла в изучении влияния ультрафиолетового облучения на параметры температурного тушения свечения F -центров в оксиде алюминия.

Образцами служили номинально чистые монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенные методом Степанова в сильновосстановительной атмосфере, обусловленной присутствием графита (термохимическое окрашивание). Подробное описание процесса и условий выращивания приведено в [7]. В окончательном виде образцы представляли собой цилиндрические таблетки диаметром 5 mm и толщиной 1 mm.

Методическая особенность описываемых экспериментов заключалась в том, что УФ-воздействие в полосе 5.9 eV использовалось как для заполнения ловушек в кристалле с целью изменения его энергетического состояния, так и для возбуждения свечения F -центров в исследуемом температурном интервале. В первом случае кристалл облучался максимальным потоком выделенной полосы 5.9 eV (режим облучения). В режиме возбуждения световой поток уменьшался на два порядка, чтобы ограничить заполнение ловушек.

Источником УФ служила дейтериевая лампа ЛД(Д) (400 W). Для выделения необходимой длины волны использовали монохроматор МУМ. Падающий свет при облучении фокусировали на образец при помощи кварцевой линзы. Люминесценцию F -центров в полосе 3.0 eV регистрировали при УФ-возбуждении (5.9 eV) с помощью второго решеточного монохроматора МУМ с узкой щелью и фотоумножителя ФЭУ-39А. Температурную зависимость свечения 3.0 eV измеряли в интервале 300 ÷ 620 K. Изменением температуры в зависимости от времени управляли по линейному закону.

На рис. 1, *a* приведены кривые температурного тушения люминесценции (ТТЛ) в полосе 3.0 eV, измеренные на стадиях нагрева и охлаждения образцов с различными скоростями $\beta = 1$ и 3 K/s. Видно, что в режиме нагрева на регистрируемую кривую ТТЛ накладывается интенсивный пик термолюминесценции с $T_{\text{max}} \approx 460 \div 490$ K. Это хорошо известный ТЛ-пик в кислород-дефицитном кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обусловленный дозиметрической ловушкой [3,6]. Его появление связано с запасанием электронов на указанной ловушке в результате фотоионизации F -центров при УФ-возбуждении.

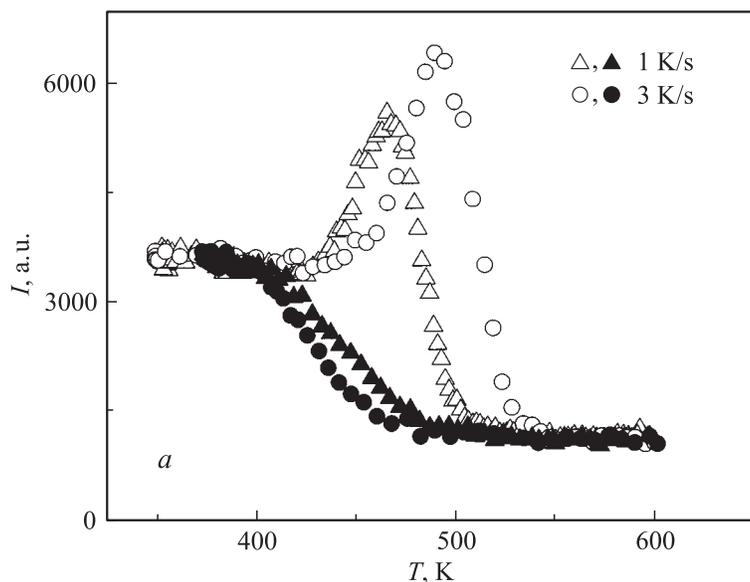


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности свечения в полосе 3.0 eV (F -центры) анион-дефектных кристаллов α - Al_2O_3 : a — при различных скоростях β изменения температуры в режимах нагрева (светлые символы) и охлаждения (черные символы); b — после предварительного УФ-облучения различной длительности при 650 К: символы — эксперимент, сплошные линии — расчет.

В то же время из рис. 1, a видно, что наведенная ТЛ фактически отсутствует на кривых тушения при регистрации в режиме охлаждения. Таким образом, для анализа температурного тушения свечения F -центров в α - Al_2O_3 предпочтительна методика изменения от температур высоких к низким. Этот вывод согласуется с результатами работы [8], где исследовались процессы ТТЛ F -центров при импульсном возбуждении в режимах охлаждения и нагрева со скоростями $\beta = 0.1 \div 2$ К/с.

Отметим также, что согласно рис. 1, a , кривые тушения, соответствующие различным скоростям β в режиме охлаждения, заметно отличаются в температурном диапазоне дозиметрического пика. При-

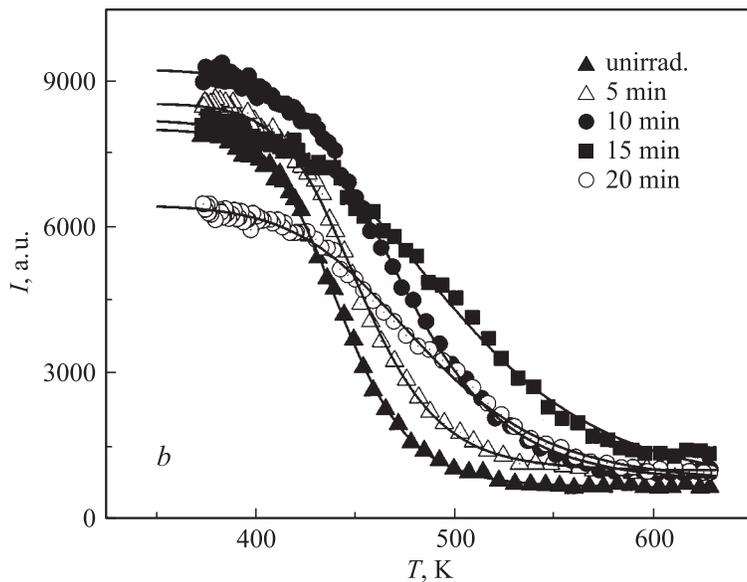


Рис. 1 (продолжение).

чинами различия могут служить, во-первых, заполнение ловушек в момент возбуждения F -центров, которое невозможно исключить полностью, во-вторых, эффекты фундаментального характера, связанные с влиянием облучения на параметры безызлучательной релаксации возбужденных F -центров в исследуемых кристаллах.

Для уменьшения влияния указанных факторов дальнейшие измерения температурной зависимости интенсивности люминесценции проводили по следующей методике. Исследуемый образец в темноте нагревали до 620 К, что позволяло опустошить дозиметрические ловушки, мешающие наблюдению температурного тушения свечения F -центров. При этом глубокие ловушки ($T_{\max} > 700$ К), которые заполнялись на стадии УФ-облучения при 650 К, не подвергались термовысвечиванию. Изменяя время УФ-облучения, можно варьировать энергетическое состояние системы „ F -центры–глубокие ловушки“. В наших экспериментах время облучения t_{irr} изменялось от 1 до 30 min. Свечение в полосе 3.0 eV регистрировали при стационарном возбуждении 5.9 eV

в режиме охлаждения со скоростью $\beta = 3 \text{ K/s}$, так как при большей скорости уменьшается эффект запасаения светосуммы на ловушках в процессе измерения фотолюминесценции F -центров.

На рис. 1, b представлены кривые ТТЛ (различные символы), измеренные по данной методике. С ростом t_{irr} температурные зависимости сдвигаются в область более высоких температур. Можно предположить, что различия в зависимостях на рис. 1, a и b обусловлены, в частности, изменением энергетического состояния кристалла при УФ-облучении. Известно, что падение интенсивности люминесценции F -центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ростом температуры обусловлено внешними тушащими механизмами безызлучательного захвата электронов на ловушки [6].

Для анализа полученных результатов использовали известное соотношение для температурного тушения люминесценции при наличии излучательного и безызлучательного каналов релаксации [9]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + S \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right)},$$

где I_0 — интенсивность люминесценции в отсутствие тушения, S — безразмерный предэкспоненциальный множитель, k — постоянная Больцмана, E_q — энергия активации тушения.

Результаты аппроксимации с использованием данного выражения показаны на рис. 1, b сплошными линиями. Расчетные кривые с высокой точностью (коэффициент корреляции $R^2 = 0.999$) описывают экспериментальные результаты. При этом величины $S = 1.7 \cdot 10^{12}$ и $E_q = 1.07 \text{ eV}$ для исходного состояния образца находятся в хорошем согласии с данными других авторов [6,8,10]. Однако с увеличением времени t_{irr} параметры температурного тушения одновременно уменьшаются — S от 10^{12} до 10^5 и E_q от 1.1 до 0.5 eV.

На рис. 2 приведена зависимость, характеризующая линейную связь $\lg(S) = \lg(S_0) + BE_q$. В химической кинетике указанная взаимосвязь называется компенсационным эффектом [11]. В процессах температурного тушения люминесценции F -центров оксида алюминия настоящий эффект наблюдается впервые.

Рассчитанная из данных рис. 2 величина $S_0 = 0.022$ обусловлена соотношением между конфигурационным и колебательным вкладом в общее изменение энтропии образца в процессе ТТЛ [12]. При этом колебательный фактор предполагается постоянным, а конфигурационный вклад меняется вместе с изменением энергетического состояния термодинамической системы „ F -центры—глубокие ловушки“ в

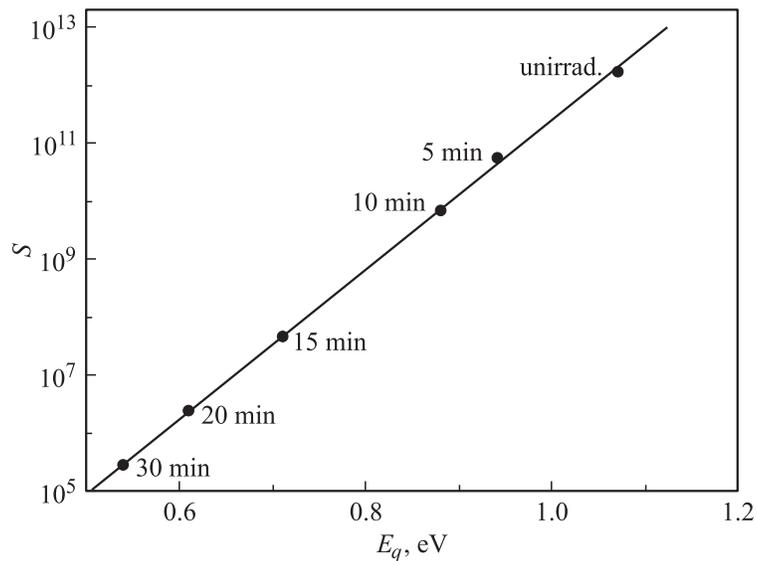


Рис. 2. Связь между параметрами температурного тушения в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от времени предварительного УФ-облучения.

результате УФ-облучения. Коэффициент $B = 13.14 \text{ eV}^{-1}$ характеризует изокинетическую температуру $T_i = (\ln 10 \cdot kB)^{-1} = 384 \text{ K}$, при которой скорость протекающих процессов постоянна. В нашем случае это означает, что при температуре T_i вероятность безызлучательной релаксации возбужденных F -центров не зависит от времени t_{irr} , т.е. заселенности ловушек в результате УФ-облучения. Целесообразно изучение особенностей кинетики люминесценции кислород-дефицитных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при указанной температуре, а также дальнейшее исследование обнаруженного компенсационного эффекта с целью установления взаимосвязи люминесцентных свойств с термодинамическим состоянием исследуемых кристаллов.

Авторы признательны А.Ф. Зацепину за полезное обсуждение изложенных в статье результатов.

Работа выполнена в рамках проекта Уральского НОЦ „Перспективные материалы“ (N REC-005, грант EK-005-X1).

Список литературы

- [1] *Lee K.H., Grawford J.H., Jr.* // Phys. Rev. 1979. V. B19. N 6. P. 3217–3221.
- [2] *Вайнштейн И.А., Кортов В.С.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 7. С. 1223–1229.
- [3] *Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J.* et al. // Rad. Protect. Dosimetry. 1990. V. 32. N 1. P. 15–20.
- [4] *McKeever S.W.S., Akselrod M.S., Colyott L.E.* et al. // Rad. Protect. Dosimetry. 1999. V. 84. N 1–4. P. 163–168.
- [5] *Weinstein I.A., Pelenyov V.E., Kortov V.S.* // Rad. Protect. Dosimetry. 2002. V. 100. N 1–4. P. 159–162.
- [6] *Мильман И.И., Кортов В.С., Курна В.И.* // ФТТ. 1995. Т. 37. № 4. С. 1149–1159.
- [7] *Аксельрод М.С., Кортов В.С., Мильман И.И.* и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1988. Т. 52. № 10. С. 1981–1984.
- [8] *Akselrod M.S., Agersnap Larsen N., Whitley V.* et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 6. P. 3364–3373.
- [9] *Гурвич А.М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. школа, 1982. 376 с.
- [10] *Кондратенко П.А.* // Укр. физ. журнал. 1970. Т. 15. № 10. С. 1730–1731.
- [11] *Казаков В.П.* // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. XVIII. № 1. С. 54–57.
- [12] *Крысов В.И.* // ФММ. 2002. Т. 93. № 3. С. 70–74.