

09,08

О роли дырочных центров захвата в интерактивном механизме взаимодействия ловушек в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия

© С.В. Никифоров, В.С. Кортон, А.А. Носаль, Е.В. Моисейкин

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: snik@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2011 г.)

Исследовано влияние дырочных глубоких ловушек на интенсивность и форму дозиметрического пика термолюминесценции (ТЛ) при 450 К в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия. Обнаружено, что заполнение глубоких дырочных центров приводит к уменьшению чувствительности к излучению кристаллов с малой полушириной пика ТЛ и не влияет на чувствительность кристаллов с уширенным пиком. Высказано предположение о дырочной природе ловушек, ответственных за уширение дозиметрического пика ТЛ, которое может быть обусловлено присутствием ионов Ti^{3+} в решетке корунда. Полученные результаты интерпретированы в рамках модифицированной модели интерактивной системы ловушек.

Работа поддержана федеральной целевой программой „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (ФЦП „Кадры“).

1. Введение

Интерес к изучению люминесцентных свойств анион-дефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенных в восстановительных условиях, обусловлен их использованием в люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений [1,2]. На основе этого материала были разработаны высокочувствительные термолюминесцентные (ТЛ) детекторы ТЛД-500К [1], нашедшие применение при дозиметрическом контроле персонала, радиационном мониторинге окружающей среды, в технологической и аварийной дозиметрии. Известно, что многие особенности ТЛ этих кристаллов связаны с присутствием глубоких центров захвата [3,4]. Ранее было установлено, что процессы переноса заряда с участием глубоких ловушек определяют такие люминесцентные свойства, как зависимость светосуммы дозиметрического пика при 450 К от скорости нагрева, температурное тушение люминесценции F -центров, сверхлинейность дозовой характеристики детекторов [3,5]. В цикле наших работ [3,5–7] для объяснения упомянутых выше особенностей ТЛ была предложена и апробирована кинетическая модель интерактивной системы ловушек. Сущность этой модели заключается в конкурирующем захвате носителей, освобожденных при регистрации ТЛ основного пика, глубокими ловушками. При этом вероятность захвата носителей на глубокие ловушки возрастает с ростом температуры.

В кинетических моделях ТЛ, предложенных в работах [3,5–7], учитывались процессы переноса заряда с участием только электронных центров захвата. Им соответствуют пики высокотемпературной ТЛ при 730 и 880 К [3]. Вместе с тем имеются литературные данные о том, что в исследуемых кристаллах присутствуют и

дырочные центры [4]. Кроме того, известно, что дозиметрический пик в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является неэлементарным и обусловлен суперпозицией близко расположенных электронных и дырочных ловушек [8,9]. Это проявляется, в частности, в том, что кривые ТЛ имеют разную полуширину пика. Однако это обстоятельство при рассмотрении интерактивного механизма ранее не принималось во внимание.

Целью настоящей работы являлось выявление роли дырочных центров захвата в интерактивном взаимодействии ловушек и их влиянии на форму кривой ТЛ анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия.

2. Образцы и экспериментальные методы

Исследовались образцы стандартных детекторов ТЛД-500К, изготовленных на основе анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия, выращенных методом Степанова в восстановительных условиях. Концентрация F -центров по данным оптического поглощения составила величину порядка 10^{17} cm^{-3} . Для возбуждения ТЛ дозиметрического пика образцы облучались тестовой дозой 8 мГу бета-излучения изотопа $\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$. ТЛ измерялась в полосе свечения F -центров (410 нм), которая выделялась с помощью интерференционного светофильтра. Для заполнения глубоких ловушек использовалось нефилтрованное УФ-излучение ртутной лампы ДРТ-240. Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) возбуждались при облучении образцов на воздухе при комнатной температуре электронным пучком ускорителя с длительностью импульса 2 нс со средней энергией электронов $130 \pm 1 \text{ keV}$ при плот-

ности тока 60 А/см². Облучение проводилось одиночным импульсом или последовательностью импульсов, следующих с частотой 1 Hz, при максимальном числе импульсов, равном 40.

3. Результаты и их обсуждение

Для исследований была отобрана партия образцов детекторов ТЛД-500К с разбросом чувствительности к излучению не более 5%. Чувствительность оценивалась по интенсивности ТЛ в дозиметрическом пике при 450 К. Было установлено, что полуширина дозиметрического пика ТЛ менялась в пределах 35–55 К (скорость нагрева 2 К/с). В дальнейшем под образцами с узкими ТЛ-пиками подразумеваются детекторы с полушириной пика менее 40 К, с широкими пиками — с полушириной более 50 К. Для образцов со средними пиками полуширина лежит в пределах 40–50 К.

Было изучено влияние заполнения глубоких центров захвата на чувствительность образцов к излучению. Ловушки заполнялись последовательно, начиная с самых глубоких, при уменьшении температуры возбуждения в диапазоне 850–500°С с шагом 50°С. Такая методика проведения эксперимента позволила оценить вклад глубоких ловушек различной термической глубины в изменение чувствительности. Полученные результаты для образцов с различной полушириной пика представлены на рис. 1.

Видно, что для образцов с узким ТЛ-пиком при уменьшении температуры возбуждения от 850 до 700°С наблюдается заметное падение интенсивности ТЛ дози-

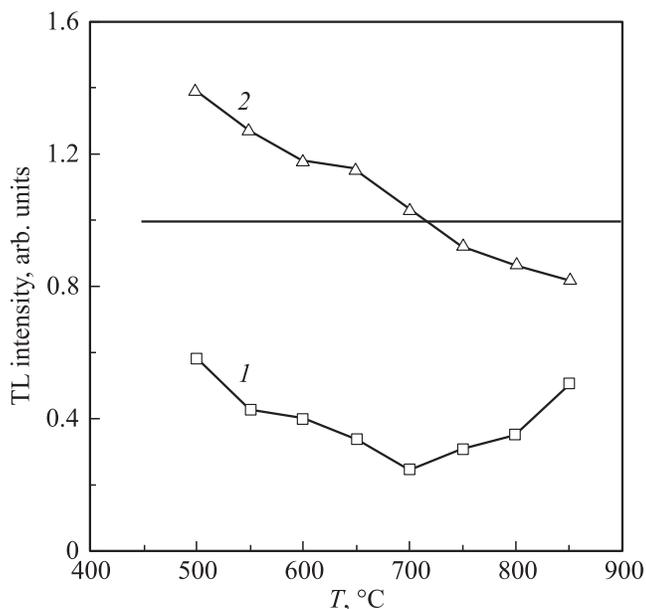


Рис. 1. Зависимость интенсивности ТЛ от температуры облучения для образцов с узким (1) и широким (2) дозиметрическим пиком. Горизонтальная линия соответствует исходному значению чувствительности.

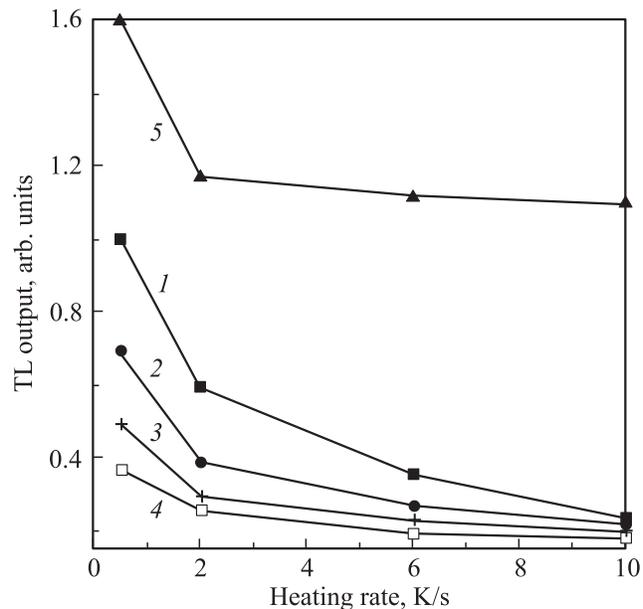


Рис. 2. Зависимость светосуммы от скорости нагрева до (1) и после заполнения глубоких ловушек при температурах 900 (2), 750 (3), 700 (4), 550°С (5).

метрического пика. У образцов с широким пиком чувствительность в этом температурном диапазоне незначительно возрастает. При дальнейшем заполнении глубоких центров при температурах ниже 700°С наблюдается рост чувствительности кристаллов к излучению при уменьшении температуры возбуждения.

Было изучено также влияние заселенности глубоких ловушек на зависимость светосуммы основного пика от скорости нагрева. Эксперимент проводился для образцов с узким ТЛ-пиком, для которых наблюдалось наиболее существенное изменение чувствительности при заполнении глубоких ловушек. На рис. 2 представлена зависимость светосуммы от скорости нагрева до и после заполнения глубоких ловушек при температурах 900–500°С. Обнаружено, что при заселении глубоких центров в диапазоне температур 900–700°С зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева становится менее существенной. Кроме того, наблюдается падение светосуммы, особенно значительное при малых скоростях нагрева. Дальнейшее заполнение глубоких ловушек при температуре ниже 700°С вызывает рост выхода ТЛ (рис. 2, кривая 5).

Дополнительно были изучены зависимости формы дозиметрического пика, оцениваемой по его полуширине, от температуры заполнения глубоких ловушек. Для образцов с узким ТЛ-пиком полуширина практически не претерпевала изменений при заполнении глубоких ловушек. Для образцов с широким пиком в области температур 850–800°С наблюдался рост полуширины приблизительно на 10°С (погрешность измерения этого параметра не превышала 2°С). Дальнейшее заполнение глубоких ловушек при температурах ниже 800°С для об-

разцов со средними и широкими ТЛ-пиками приводило к уменьшению полуширины дозиметрического пика.

Полученные результаты показывают, что изменение чувствительности кристаллов к излучению и формы дозиметрического пика могут быть обусловлены конкурирующим влиянием глубоких ловушек, способных захватывать носители разного знака. При этом рост чувствительности может быть связан с присутствием глубоких электронных ловушек, которые опустошаются в диапазоне температур 500–700°C. Заполнение этих ловушек вызывает уменьшение вероятности конкурирующего захвата ими электронов и увеличение числа излучательных рекомбинаций с центрами свечения согласно реакции $F^+ + e = F^* = F + h\nu$ (410 nm). Это приводит к росту чувствительности ТЛ в основном пике.

Можно также предположить, что падение ТЛ чувствительности связано с заполнением глубоких ловушек противоположного знака (т.е. дырочных), освобождающихся при температурах выше 700–800°C. Во время измерения ТЛ основного пика дырочные ловушки могут захватывать делокализованные электроны с последующей безызлучательной рекомбинацией. Рост заселенности дырками этих ловушек при УФ-возбуждении увеличивает число безызлучательных рекомбинаций и уменьшает выход ТЛ кристаллов.

Отличия в ходе зависимости ТЛ чувствительности от температуры заполнения глубоких ловушек для образцов с различной полушириной дозиметрического пика можно интерпретировать следующим образом. Известно, что ТЛ дозиметрического пика обусловлена вкладом нескольких ловушек с близкой термической глубиной или наличием распределения ловушек по энергиям [8,9]. При этом, согласно данным работы [9] ловушки, ответственные за низкотемпературную часть пика ТЛ, имеют электронную природу.

Можно предположить, что узкий ТЛ-пик в исследуемых кристаллах обусловлен моноэнергетической электронной ловушкой. Данные экспериментов, проведенных в этой работе, показывают, что за уширение ТЛ-пика могут быть ответственны дырочные центры захвата. Вклад таких дырочных ловушек в ТЛ дозиметрического пика должен увеличиваться с ростом заполнения дырочных глубоких центров при температурах 850–700°C. Это компенсирует уменьшение выхода ТЛ, обусловленной электронными ловушками, ответственными за дозиметрический пик, при заполнении дырочных глубоких ловушек. В результате при заполнении глубоких ловушек при температурах 850–700°C чувствительность кристаллов к излучению практически не изменяется у образцов с широким ТЛ-пиками, что и наблюдалось экспериментально (рис. 1). Не противоречит этому факту и увеличение полуширины широких пиков ТЛ при заполнении дырочных глубоких ловушек. Кроме того, подтверждает данное предположение наблюдаемое экспериментально смещение температуры дозиметрического максимума в область повышенных температур при

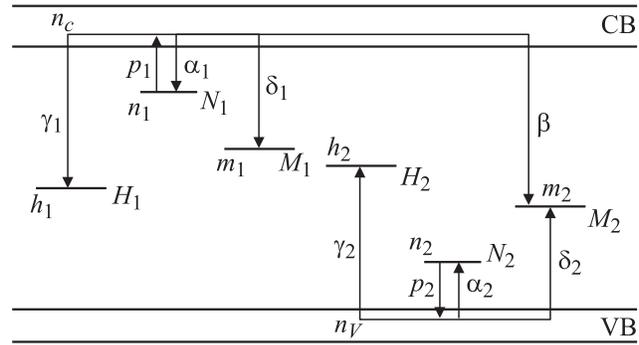


Рис. 3. Энергетическая зонная схема интерактивной системы ловушек. N_1 — дозиметрическая электронная ловушка, M_1 — глубокая электронная ловушка, H_1 — электронный центр люминесценции, N_2 — дозиметрическая дырочная ловушка, M_2 — глубокая дырочная ловушка, H_2 — дырочный центр люминесценции.

заполнении глубоких дырочных ловушек в образцах с широким пиком ТЛ.

Для описания механизма ТЛ с учетом полученных новых экспериментальных результатов была модифицирована предложенная ранее кинетическая модель интерактивной системы ловушек (рис. 3). В модели предполагается, что дозиметрический пик обусловлен суперпозицией электронной и дырочной ловушек с близкими значениями энергий активации.

На зонной схеме модифицированной модели H_1 , H_2 , N_1 , N_2 , M_1 , M_2 (cm^{-3}) — максимально возможные концентрации зарядов в центрах люминесценции (H), ТЛ-активных ловушек (N), глубоких ловушек (M); h_1 , h_2 , n_1 , n_2 , m_1 , m_2 (cm^{-3}) — текущее заполнение уровней H_1 , H_2 , N_1 , N_2 , M_1 и M_2 соответственно; α_1 , δ_1 , γ_1 , α_2 , δ_2 , γ_2 , β ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) — коэффициенты захвата носителей заряда; p_1 , p_2 — вероятности термической ионизации ТЛ-активных ловушек; n_c (cm^{-3}) — концентрация свободных электронов в зоне проводимости СВ; n_v (cm^{-3}) — концентрация свободных дырок в валентной зоне VB. В процессе облучения уровни N_1 , N_2 , M_1 , M_2 , H_1 и H_2 заполняются носителями заряда разных знаков: электронами (N_1 , M_1 и H_2) и дырками (N_2 , M_2 и H_1).

При термической активации электроны и дырки, захваченные активными ловушками N_1 и N_2 , инжектируются в зону проводимости СВ и валентную зону VB соответственно. Релаксация возбужденных состояний как электронов, так и дырок может проходить по нескольким каналам: излучательная рекомбинация на центре люминесценции H , захват на глубокую ловушку M , повторный захват на ТЛ-активную ловушку N , безызлучательная рекомбинация электронов с дырками на ловушке M_2 . Предполагается, что уровни H_1 , H_2 , M_1 и M_2 термически стабильны в температурном интервале регистрации ТЛ. Следует учитывать температурную зависимость вероятности захвата носителей на глубокую электронную ловушку M_1 [3]. Модель указанных выше

процессов описывается системой уравнений

$$\frac{dn_1}{dt} = -p_1n_1 + \alpha_1(N_1 - n_1)n_c, \quad (1)$$

$$\frac{dm_1}{dt} = \delta_1(M_1 - m_1)n_c, \quad (2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -p_2n_2 + \alpha_2(N_2 - n_2)n_v, \quad (3)$$

$$\frac{dh_1}{dt} = -\gamma_1h_1n_c, \quad (4)$$

$$\frac{dh_2}{dt} = -\gamma_2h_2n_v, \quad (5)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = -\beta m_2n_c + \delta_2(M_2 - m_2)n_v, \quad (6)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dh_1}{dt} + \frac{dm_2}{dt} - \frac{dn_1}{dt} - \frac{dm_1}{dt}, \quad (7)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{dh_2}{dt} - \frac{dn_2}{dt} - \frac{dm_2}{dt}, \quad (8)$$

$$\delta = \delta(T) = \delta_0 \frac{C \exp(-W/kT)}{1 + C \exp(-W/kT)}. \quad (9)$$

$$I(t) = -\left(\frac{dh_1}{dt} + \frac{dh_2}{dt}\right), \quad (10)$$

где $I(t)$ — интенсивность ТЛ в текущий момент времени, $p_1 = S_1 \exp(-E_1/kT)$ — вероятность выхода электрона в зону проводимости при термической ионизации электронных ТЛ-активных ловушек, E_1 — энергия активации процесса, S_1 — частотный фактор, $p_2 = S_2 \exp(-E_2/kT)$ — вероятность выхода дырок в валентную зону при термической ионизации дырочных ТЛ-активных ловушек, E_2 — энергия активации процесса, S_2 — частотный фактор, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, δ_0 — множитель, не зависящий от температуры, W — энергия активации температурного тушения люминесценции, C — константа.

При нахождении численных решений системы уравнений (1)–(10) в качестве исходных использовались уже апробированные параметры [3]: $\alpha_1 = 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma_1 = 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\delta_1 = 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C = 10^{11}$, $M_1 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $N_1 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $S_1 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $W = 1.1 \text{ eV}$, $E_1 = 1.30 \text{ eV}$. Критерием выбора остальных параметров $\alpha_2 = 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\gamma_2 = 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\beta = 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $M_2 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $N_2 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $S_2 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_2 = 1.35 \text{ eV}$, характеризующих процессы с участием дырочных ловушек, являлось наилучшее качественное совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей.

В рамках предложенной модели были рассчитаны кривые ТЛ для случая, когда дозиметрический пик представляет собой моноэнергетическую электронную ловушку (узкий пик) и суперпозицию электронной и дырочной ловушек (широкий пик). Полученные кривые близки по температурному положению и форме к наблюдаемым экспериментально (рис. 4), что доказывает адекватность модельного представления дозиметрических ловушек и

корректность значений используемых расчетных параметров.

Были рассчитаны также зависимости чувствительности кристаллов к излучению от степени заполнения дырочных глубоких ловушек M_2 (рис. 5) и электронных глубоких ловушек M_1 (рис. 6). Расчет проводился для случаев узкого и широкого ТЛ-пика. Данные рис. 5 показывают, что при заполнении дырочных глубоких ло-

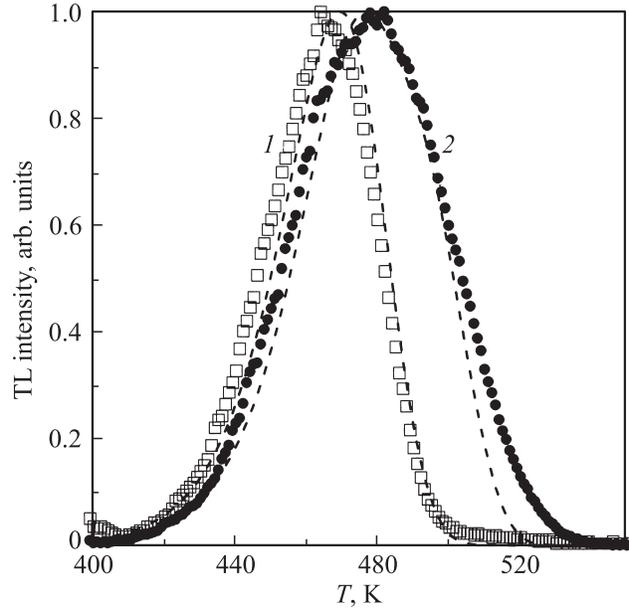


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и расчетные (штриховая линия) кривые ТЛ для образцов с узким (1) и широким (2) пиками.

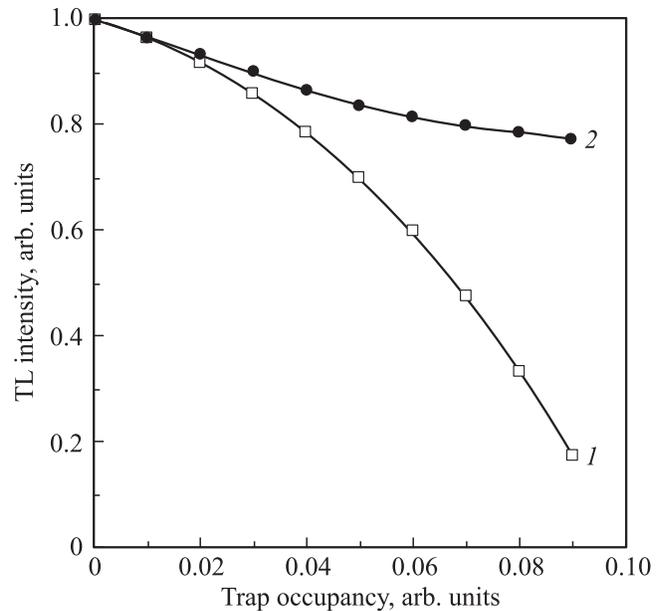


Рис. 5. Зависимости интенсивности ТЛ от степени заполнения дырочных глубоких ловушек для образцов с узким (1) и широким (2) пиками.

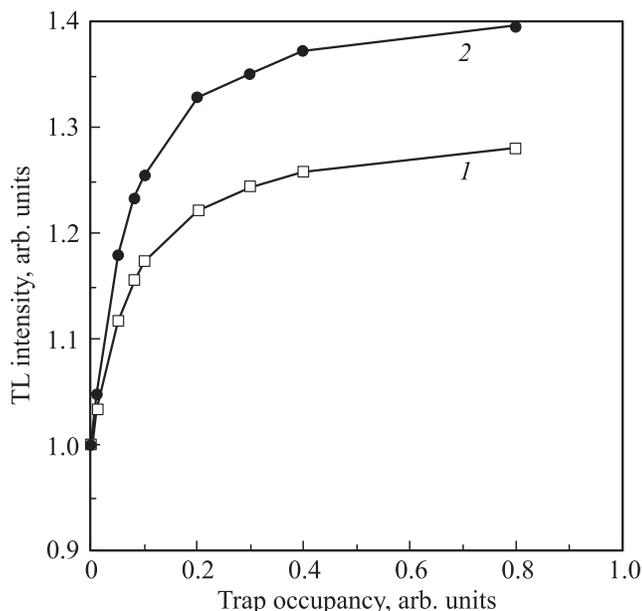


Рис. 6. Зависимости интенсивности ТЛ от степени заполнения электронных глубоких ловушек для образцов с узким (1) и широким (2) пиками.

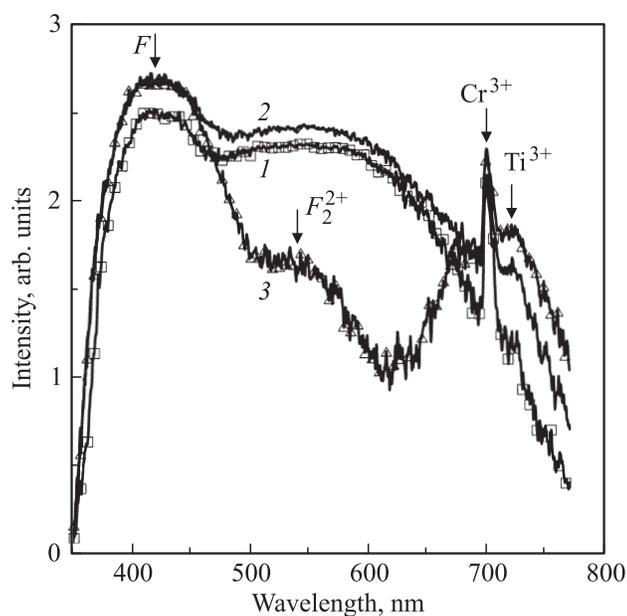


Рис. 7. Спектры ИКЛ для образцов с узким (1), средним (2) и широким (3) ТЛ-пиками.

чувствительность кристаллов уменьшается. При этом ярко выраженное уменьшение отмечается только для образцов с узким пиком, что и наблюдалось экспериментально. Заполнение электронных глубоких ловушек приводит к росту чувствительности для образцов как с узким, так и широким ТЛ-пиком (рис. 6), что согласуется с экспериментальными данными.

Для физической интерпретации природы дырочных центров, вызывающих уширение дозиметрического пика

ТЛ в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия, были исследованы спектры ИКЛ образцов с различной полушириной основного пика (рис. 7). В приведенных спектрах можно выделить три хорошо выраженных полосы при $\lambda_1 = 420$ nm, $\lambda_2 = 540$ nm и узкую полосу $\lambda_3 = 693$ nm. В ряде образцов наблюдалась также широкая полоса при $\lambda_4 = 700-720$ nm. Полоса ИКЛ при 420 nm по общепринятым представлениям связана с люминесценцией F -центров [10]. Полоса 693 nm соответствует свечению R -линий ионов Cr^{3+} в решетке корунда [11]. Широкая полоса при 540 nm по литературным данным связывается с F_2^{2+} -центрами, представляющими собой дважды ионизованные F_2 -центры, их происхождение обусловлено условиями выращивания кристаллов [12]. За полосу при $\lambda_4 = 700-720$ nm могут быть ответственны примесные ионы Ti^{3+} [13].

В работе [8] сделано предположение об участии ловушек, связанных с примесью титана, в уширении дозиметрического пика ТЛ. Если это предположение справедливо, то следует ожидать корреляцию интенсивности полосы в спектре ИКЛ при 700–720 nm и полуширины ТЛ-пика. Из рис. 7 видно, что на фоне полосы при 693 nm, связанной с ионами хрома, в образцах с уширенным дозиметрическим пиком (кривые 2 и 3) наблюдается полоса, связанная с ионами титана. При этом интенсивность этой полосы максимальна для образца с широким пиком ТЛ. Полученный результат поддерживает предположение о вкладе примеси титана в уширение дозиметрического пика ТЛ.

4. Выводы

1) Изучены зависимости параметров дозиметрического пика ТЛ от температуры заполнения глубоких ловушек в кристаллах анион-дефектного оксида алюминия с разной полушириной пика. Обнаружено, что заполнение глубоких центров с температурой опустошения более 700°C уменьшает чувствительность к излучению кристаллов с узким пиком и практически не влияет на чувствительность кристаллов с широким пиком ТЛ. Заполнение глубоких ловушек, опустошающихся при температурах $500-700^\circ\text{C}$, вызывает рост чувствительности образцов к излучению.

2) Высказано предположение, что ловушки, ответственные за уширение дозиметрического пика, имеют дырочную природу.

3) Для объяснения механизма ТЛ рассмотрена кинетическая модель интерактивной системы ловушек, дополненная учетом дырочных центров захвата. Показана адекватность данной модели для описания экспериментальных результатов.

4) Обоснована роль примеси титана в интерактивном механизме взаимодействия ловушек в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия.

Список литературы

- [1] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, V.I. Gotlib. Rad. Prot. Dosim. **32**, 15 (1990).
- [2] M.S. Akselrod, A.C. Lucas, J.C. Polf, S.W.S. McKeever. Rad. Meas. **29**, 391 (1998).
- [3] И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров. ФТТ **40**, 2, 229 (1998).
- [4] E.G. Yukihara, V.H. Whitley, J.C. Polf, D.M. Klein, S.W.S. McKeever, A.E. Akselrod, M.S. Akselrod. Rad. MEas. **37**, 627 (2003).
- [5] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин. ФТТ **48**, 3, 421 (2006).
- [6] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.Е. Пеленев. ФТТ **45**, 7, 1202 (2003).
- [7] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, Е.В. Моисейкин, М.М. Овчинников. ФТТ **46**, 12, 2143 (2004).
- [8] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров. ФТТ **39**, 9, 1539 (1997).
- [9] A.E. Akselrod, M.S. Akselrod. Rad. Prot. Dosim. **100**, 1-4, 217 (2002).
- [10] K.H. Lee, J.H. Crawford. Phys. Rev. B **19**, 6, 3217 (1979).
- [11] В.И. Соломонов, С.Г. Михайлов, А.М. Дейкун. Опт. и спектр. **80**, 3, 447 (1996).
- [12] D. Bloom, D.R. Evans, S.A. Holmstorm, J.C. Polf, S.W.S. McKeever, V. Whitley. Rad. Meas. **37**, 141 (2003).
- [13] I.I. Milman, E.V. Moiseykin, S.V. Nikifirov, S.G. Mikhailov, V.I. Solomonov. Rad. Meas. **38**, 4-6, 443 (2004).