

05;07;12

## Термолюминесценция анионодефектного корунда при ультрафиолетовом лазерном и рентгеновском облучении

© В.С. Кортон, А.И. Сюрдо, Ф.Ф. Шарафутдинов

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 февраля 1996 г.)

Исследована термолюминесценция монокристаллов анионодефектного корунда при рентгеновском и лазерном возбуждении. Изучены ее особенности в полосах свечения F-, F<sup>+</sup>- и Cr<sup>3+</sup>-центров. Проведены синхронные измерения термолюминесценции и термостимулированной экзоэмиссии методом фракционного нагрева при рентгеновском и лазерном возбуждении образцов. Из полученных результатов следует, что в температурном интервале основного дозиметрического пика (400–500 К) активно несколько ловушек. На кривой спектральной чувствительности имеются максимумы, соответствующие полосам поглощения F-, F<sup>+</sup>- и Al<sub>i</sub><sup>+</sup>-центров. Обсуждается возможный механизм рекомбинационного свечения F-центров. Установлено, что материал обладает высокой чувствительностью к малым дозам ультрафиолетового лазерного излучения.

### Введение

В последнее время значительно возросла роль оптического, в том числе и лазерного, излучения в технологических процессах, медицинской практике, научных исследованиях. Широкий спектральный диапазон, большой интервал временных и мощностных характеристик применяемых излучений затрудняет их измерения наиболее распространенными электронными методами и стимулирует разработку малогабаритных интегрирующих детекторов. Для регистрации оптических излучений с помощью таких детекторов могут быть использованы различные физические эффекты. Измерения мощных оптических потоков могут проводиться с помощью фотохромного эффекта, фоторефракции, электронного парамагнитного резонанса. Для регистрации малых доз (на практике наибольшую опасность представляет рассеянное излучение) необходима высокая чувствительность материала детектора. Поскольку одним из наиболее чувствительных и относительно простых методов считывания дозиметрической информации является термостимулированная люминесценция (ТЛ), то в качестве материала детекторов целесообразно выбрать один из кристаллофосфоров, применяемых в ТЛ дозиметрии.

В течение последних 20–25 лет в качестве регистрирующей среды ультрафиолетового (УФ) излучения неоднократно предлагался оксид алюминия [1,2]. В работе [3] отмечено, что детекторы на основе анионодефектного корунда могут быть использованы для дозиметрии УФ излучения. Ряд экспериментальных подтверждений этого получен в [4].

Целью данной работы является изучение особенностей ТЛ и термостимулированной экзоэмиссии (ТСЭ) анионодефектного корунда при оптическом (в том числе лазерном) и рентгеновском возбуждении, а также его дозиметрических свойств при УФ лазерном облучении.

### Образцы и методика измерений

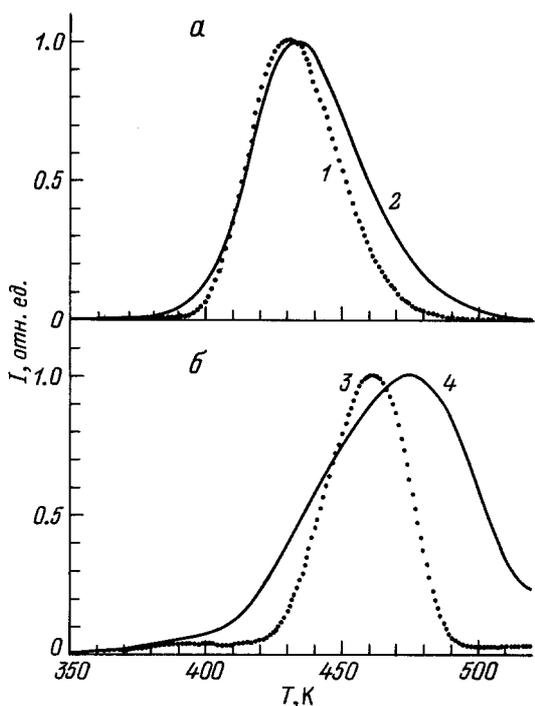
В работе исследовались монокристаллы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без специальных легирующих примесей. Кислородные вакансии создавались при выращивании кристаллов в сильно восстановительной среде. Их концентрация в исследуемых образцах составляла  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Рентгеновское облучение проводилось при комнатной температуре (Со анод, 50 кВ, 10 мА). Для оптического возбуждения использовались азотный лазер ЛГИ-21 ( $\lambda = 337$  нм) и дейтериевая лампа ДДС-30.

Спектральное распределение ТЛ и ее спектров возбуждения измерялось ранее описанными методами [5] с использованием установки СДИ-2 и монохроматора МСД-1. Коррекция спектров возбуждения ТЛ осуществлялась с помощью флуоресцентного источника квантов. Исправление спектров люминесценции производилось методом эталонной лампы. Термолюминесцентные измерения с постоянной скоростью нагрева выполнены на специализированной установке "ENDOVA-50". В сравнительных экспериментах скорость нагрева составляла 2 К/с. Приемником излучения служил ФЭУ-106 (или ФЭУ-39А), работающий в режиме счета фотонов. Для выделения полос свечения 1.8, 3.0 и 3.8 эВ в спектре ТЛ использовались соответствующие интерференционные светофильтры с максимальным пропусканием 30–35% и полушириной полосы пропускания 10–15 нм, а также монохроматор МСД-1. Синхронные измерения ТЛ и ТСЭ методом фракционного нагрева (ФН) проведены на ранее описанной экспериментальной установке [6].

### Результаты

В кристаллах анионодефектного корунда, облученных лазерным излучением с длиной волны 337 нм, наблюдается ТЛ с доминирующим пиком при 460 К. Его интенсивность и светосумма коррелируют с дозой лазерного излучения. В спектральном распределении



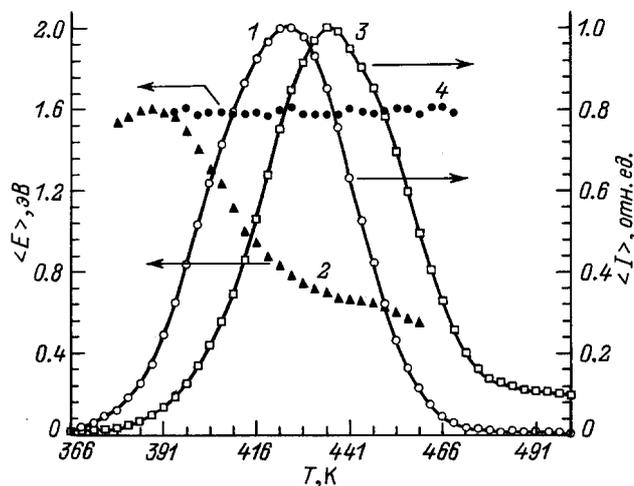
**Рис. 1.** Кривые термолюминесценции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в температурном интервале основного дозиметрического пика при постоянной скорости нагрева 2 К/с. 1, 2, 4 — рентгеновское возбуждение, 3 — лазерное облучение; полоса, эВ: 1, 3 — 3.0, 2 — 3.8, 4 — 1.8.

пика ТЛ при 460 К преобладает фиолетовое (3.0 эВ) и красное (1.8 эВ) свечение. Люминесценция при 3.0 эВ обусловлена F-центрами, а при 1.8 эВ — примесью хрома [1,7].

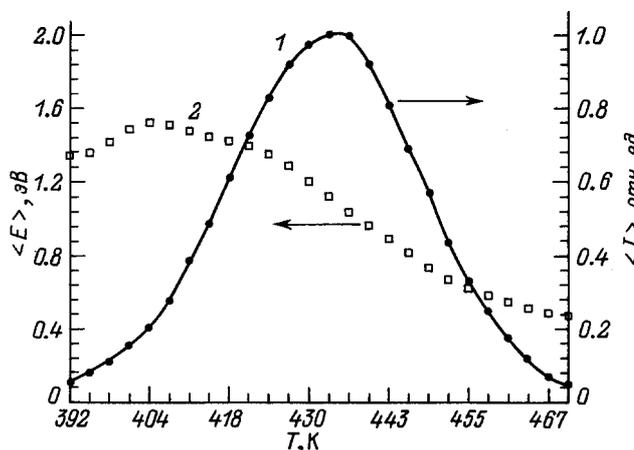
В спектральном составе основного дозиметрического пика при 430 К после рентгеновского возбуждения доминирует свечение F-центров. Наряду с ним наблюдается люминесценция  $F^+$ -центров (3.8 эВ) [7] и  $\text{Cr}^{3+}$ -центров. На рис. 1 приведены кривые ТЛ в каждой из указанных полос свечения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при рентгеновском возбуждении (кривые 1, 2, 4) и в полосе 3.0 эВ при возбуждении лазерным излучением (кривая 3). Пики ТЛ рентгеновозбужденного образца в полосах 3.0 эВ (РТЛ<sub>3,0</sub>) и 3.8 эВ (РТЛ<sub>3,8</sub>) имеют второй порядок кинетики (геометрический фактор  $\mu = 0.56$ ). Форма кривых ТЛ в полосе 1.8 эВ после рентгеновского облучения (РТЛ<sub>1,8</sub>) и в полосе 3.0 эВ после фотовозбуждения (ФТЛ<sub>3,0</sub>), в том числе и лазерного, соответствует первому порядку ( $\mu = 0.42\text{--}0.46$ ). Следует отметить, что при равных высвечиваемых светосуммах пики ФТЛ<sub>3,0</sub> имеют температуру максимума на 10–25 К выше, чем пики РТЛ<sub>3,0</sub>, а выход ФТЛ<sub>3,8</sub> значительно ниже, чем РТЛ<sub>3,8</sub>.

На рис. 2 представлены полученные с использованием метода фракционного нагрева температурные зависимости максимальной интенсивности ТЛ<sub>3,0</sub> (кривая 1) и ТСЭ (кривая 3) в циклах, а также температурные зависимости средней энергии активации ТСЭ  $\langle E_{\text{TSE}} \rangle$  (кривая 4)

и ТЛ  $\langle E_{\text{TL}} \rangle$  (кривая 2) при возбуждении образца рентгеновским излучением. Пик ТСЭ смещен в сторону высоких температур на 10 К относительно пика ТЛ,  $\langle E_{\text{TSE}} \rangle$  составляет 1.56 эВ и остается постоянной во всем температурном интервале пика, а  $\langle E_{\text{TL}} \rangle$  максимальна при  $T = 385\text{--}395$  К (1.56 эВ) и уменьшается до 0.57 эВ при  $T = 455$  К. В температурном диапазоне 440–450 К зависимость  $\langle E_{\text{TL}} \rangle(T)$  имеет участок с практически неизменной энергией активации ( $\langle E_{\text{TL}} \rangle \approx 0.7$  эВ). Следует отметить, что при сравнимых интенсивностях ТЛ образцов, облученных рентгеновским и лазерным излучением, последние обладают низкой экзоэмиссионной активностью, что затрудняет проведение измерений методом ФН для определения кинетических параметров. Зависимость  $\langle E_{\text{TL}} \rangle(T)$  после лазерного облучения подобна  $\langle E_{\text{TL}} \rangle(T)$  для рентгеновозбужденного образца,



**Рис. 2.** Температурные зависимости максимальной интенсивности и средней энергии активации в циклах фракционного нагрева при рентгеновском возбуждении образца.



**Рис. 3.** Температурные зависимости максимальной интенсивности  $\langle I \rangle$  (1) и средней энергии активации  $\langle E \rangle$  (2) ТЛ в полосе 3.0 эВ в циклах фракционного нагрева при лазерном возбуждении образца.

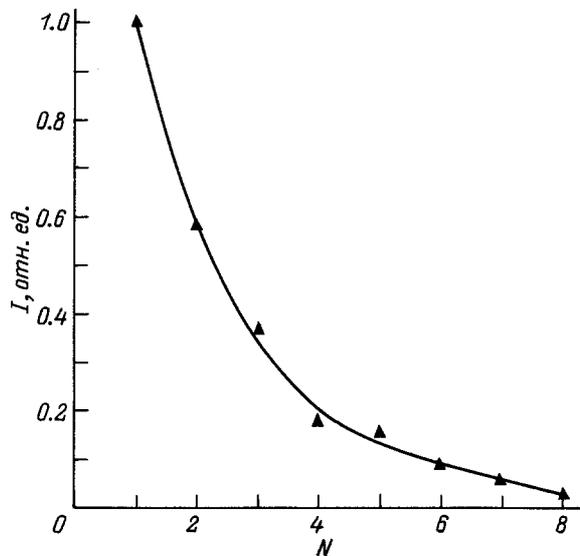


Рис. 4. Зависимость интенсивности ТЛ ( $I$ ) при лазерном возбуждении от числа циклов измерений ( $N$ ).

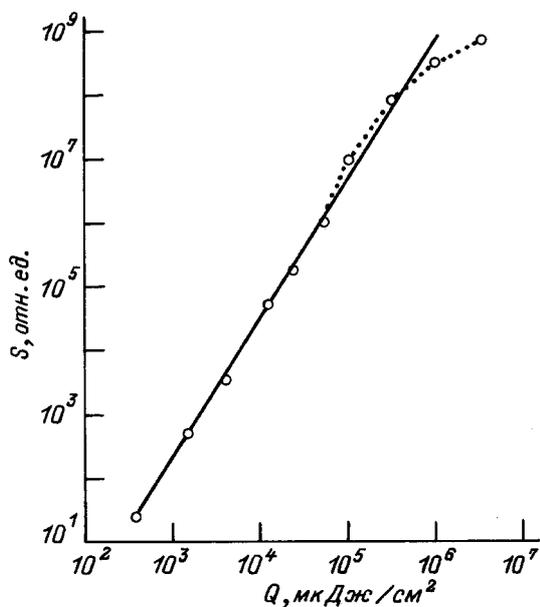


Рис. 5. Зависимость высвечиваемой светосуммы ( $S$ ) от дозы лазерного излучения ( $Q$ ).

но на высокотемпературной стороне пика в области 440–450 К средняя энергия активации (рис. 3, кривая 2) плавно уменьшается.

При изучении воспроизводимости результатов измерений ТЛ с постоянной скоростью нагрева зарегистрировано уменьшение интенсивности пика (460 К) образцов, подвергнутых лазерному облучению. На рис. 4 показано уменьшение выхода ФТЛ<sub>3.0</sub> при последовательных циклах измерений (доза лазерного излучения составляла 250 мДж/см<sup>2</sup>). После 8 циклов интенсивность пика ФТЛ уменьшилась более чем в 20 раз. Частичное вос-

становление чувствительности происходит после отжига образцов при температуре 900–1000 К. Однако полное восстановление чувствительности возможно, если перед каждым фотовозбуждением образцы подвергаются рентгеновскому облучению, приводящему к заполнению всех центров захвата. При нагреве до 800 К опустошаются мелкие ловушки. Во время последующего фотовозбуждения носители заряда переселяются с центров захвата, имеющих большую энергию термоактивации, на уровни, ответственные за основной дозиметрический пик анионодефектного корунда.

Для определения дозы рентгеновского облучения, необходимой для полного заполнения глубоких ловушек, исследована зависимость выхода ТЛ облученных лазерным излучением (250 мДж/см<sup>2</sup>) образцов от дозы предварительного рентгеновского возбуждения. Установлено, что наибольшей чувствительностью обладают образцы, предварительно облученные дозой более 10<sup>5</sup> Р.

На образцах, подготовленных в соответствии с указанными выше условиями, исследована дозовая зависимость. Для измерения доз меньше 25 мДж/см<sup>2</sup> использовалось рассеянное лазерное излучение. Установлено, что в диапазоне доз 0.4–1000 мДж/см<sup>2</sup> лазерного излучения с длиной волны 337 нм интенсивность и светосумма в максимуме ТЛ при 460 К линейно зависят от дозы в двойных логарифмических координатах (рис. 5). Данный результат свидетельствует о принципиальной возможности использования кристаллов анионодефектного корунда для детектирования лазерного излучения УФ диапазона.

Для выяснения функциональных возможностей предлагаемых детекторов УФ лазерного излучения изучена зависимость выхода ТЛ при 460 К от длины волны УФ света при постоянной дозе УФ облучения (рис. 6).

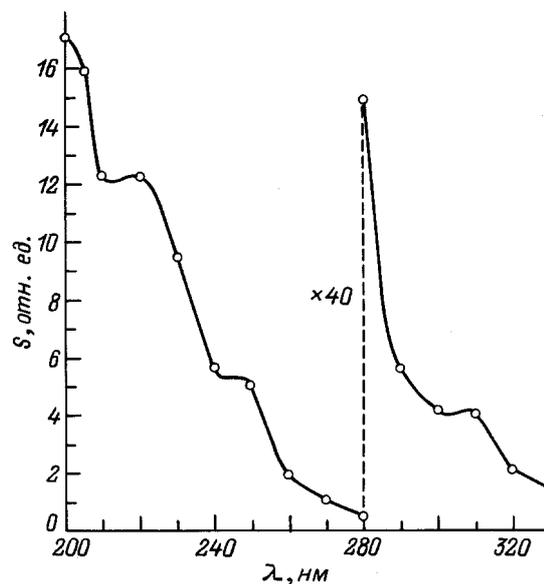


Рис. 6. Зависимость высвечиваемой светосуммы ( $S$ ) от длины волны возбуждающего света ( $\lambda$ ).

Значительное возрастание чувствительности детекторов наблюдается при длинах волн меньше 280 нм. Регистрируемые на кривой спектральной чувствительности ТЛ особенности при 205, 225, 255 и 305 нм совпадают с максимумами полос поглощения анионодефектного корунда и обусловлены  $F(205 \text{ нм})$ - $F^+(225, 255 \text{ нм})$ - и  $Al_i^+(305 \text{ нм})$ -центрами [1,8].

## Обсуждение

Зависимости  $PTL_{1,8}$  от дозы рентгеновского облучения, скорости нагрева, а также положение максимума и формы пика отличаются от аналогичных зависимостей  $PTL_{3,0}$  и  $PTL_{3,8}$ . Можно предположить, что за этот пик ответственна другая ловушка. Наряду с этим было обнаружено, что после нескольких сотен циклов рентгеновского облучения–термоочистка–лазерное возбуждение–ТЛ считывание наблюдаются значительное уменьшение концентрации F-центров (по оптическому поглощению) и соответственно снижение выхода ТЛ в полосе 3.0 эВ, возможно, связанное с разрушением F-центров электромагнитным полем лазерного излучения. При этом наблюдается смещение температуры максимума пика  $PTL_{1,8}$  до 495–500 К. Ловушкой, ответственной за  $PTL_{1,8}$ , видимо, является  $V^2$ -центр [9,10], термическая энергия активации которого снижается, если вблизи находится другой дефект (предположительно F-центр).

Природу ловушек, ответственных за основной дозиметрический пик при 430 К, до сих пор нельзя считать точно установленной. Дополнительные сложности вызваны аномальным поведением средней энергии активации и частотного фактора.

Предполагаемая в модели ”двухэтапного” оже-процесса [10] дырочная природа центров захвата не согласуется с экспериментальными результатами по фотопереселению носителей заряда [11].

Авторы работы [12] предложили модель, связанную с термофлуктуационными структурными перестройками, в которой центры рекомбинации и захвата являются единичными комплексами, а перенос заряда осуществляется без участия зон. В рамках данной модели имеются трудности в интерпретации различий температурных зависимостей  $\langle E_{TSE} \rangle$  и  $\langle E_{TL} \rangle$ , формы пиков  $FTL_{3,0}$  и  $PTL_{3,0}$  и температурном положении их максимумов.

Аномально высокие значения энергии активации ( $E$ ) и частотного фактора  $s$  наблюдаются не только для анионодефектного корунда. В [13,14], где исследовались образцы  $LiF:Mg,Ti$ , показано, что рекомбинация с последовательным захватом носителей заряда противоположного знака при одновременном опустошении электронных и дырочных ловушек в принципе может приводить к завышенным значениям  $E$  и  $s$ . Можно предположить, что в анионодефектном корунде в диапазоне температур основного дозиметрического пика создаются условия, при которых рекомбинационный процесс может быть описан на основе такой модели.

Взаимодействие F-центра с дыркой приводит к образованию  $F^+$ -центра в основном или в возбужденном состоянии ( $F^{+*}$ ).  $F^{+*}$ -центр имеет среднее время жизни несколько наносекунд и маловероятно, что он за это время успеет рекомбинировать с электроном. В противоположном случае, если F-центр захватывает электрон, образуется  $F^-$ -центр. Существование такого центра предполагалось в экспериментальных исследованиях [11], а в недавней теоретической работе [15] авторы пришли к выводу, что дополнительный электрон занимает локальный уровень, расположенный на глубине 1 эВ или менее от дна зоны проводимости. Вероятно, при температурах 400–500 К такой центр будет термически нестабильным. Оценка среднего времени жизни  $F^-$ -центра по формуле

$$\tau = s^{-1} \cdot \exp(E/kT) \quad (1)$$

при  $E = 0.5$  эВ,  $s = 10^{12} \text{ с}^{-1}$  и  $T = 450$  К дает величину  $\tau \approx 0.4$  мкс. Если в течение этого времени  $F^-$ -центр захватит дырку, то произойдет реакция  $F^- + e^+ \rightarrow F^* \rightarrow F + h\nu (3.0 \text{ эВ})$ . При этом предполагается рекомбинация одного из  $s$ -электронов  $F^-$ -центра с подошедшей дыркой. Не исключается возможность аналогичного взаимодействия  $F^*$ -центра с дыркой с образованием  $F^{+*}$ -центра. Другим рекомбинационным механизмом, приводящим к образованию  $F^*$ -центра, является захват электрона  $F^+$ -центром. Очевидно, что реакция  $F + e^- + e^+ \rightarrow F^- + e^+ \rightarrow F^*$  не изменяет концентрации F-центров, тогда как второй механизм  $F^+ + e^- \rightarrow F^*$  должен приводить к увеличению числа F-центров и уменьшению  $F^+$ -центров в процессе термовысвечивания. Однако измерения соответствующих полос оптического поглощения при изохронном отжиге [11] показывают, что в интервале 400–500 К этого не происходит. Поэтому можно предположить, что имеет место конкурирующая реакция  $F + e^+ \rightarrow F^{+*} \rightarrow F^+ + h\nu (3.8 \text{ эВ})$ .

Неэлементарная зависимость ТЛ выхода от длины волны возбуждающего света (рис. 6), а также сложный спектральный состав пика ФТЛ свидетельствуют о том, что при облучении светом предварительно возбужденного рентгеновским излучением образца освобождаются как электроны, так и дырки. Кроме высвобождения носителей заряда с глубоких ловушек происходит фотоионизация F-центров, что обуславливает подъем характеристики спектральной чувствительности ТЛ по мере приближения энергии квантов возбуждающего света к максимуму поглощения F-центров. Имеющиеся особенности вблизи максимумов поглощения  $F^+$ -центров можно объяснить конверсией  $F^+$ - в F-центры, которая сопровождается освобождением дырок [16], захватываемых затем на ловушки, ответственные за основную дозиметрический пик. Максимум около 305 нм объясняется оптическим разрушением соответствующих центров окраски [17].

Уменьшение высвечиваемой светосуммы в пике  $FTL_{3,8}$  по сравнению с  $PTL_{3,8}$  при одинаковом выходе ФТЛ и РТЛ в полосе 3.0 эВ, может быть, связано с тем, что соотношение концентраций дырок и электронов,

захваченных на ловушки при фотовозбуждении  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , меньше, чем при рентгеновском облучении.

Сдвиг пиков ФТЛ<sub>3,0</sub> в более высокотемпературную область по сравнению с пиками РТЛ<sub>3,0</sub> (при равенстве высвечиваемых светосумм) связан в основном с конкурирующим влиянием более глубоких ловушек, которые опустошаются лазерным излучением. Дополнительным экспериментальным подтверждением является то, что пики РТЛ<sub>3,0</sub> могут иметь более высокие температуры максимумов, если перед рентгеновским облучением образец подвергался лазерному облучению.

## Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. На основе монокристаллов анионодефектного корунда могут быть разработаны детекторы для регистрации оптического, в том числе и лазерного УФ излучения (как прямого, так и рассеянного).

2. Основной дозиметрический пик ТЛ при 430 К является элементарным. Он связан с опустошением не менее трех ловушек.

3. При оптическом возбуждении образцов ответственными за пик ТЛ с максимумом 450 К являются те же ловушки, которые обуславливают термолюминесценцию после рентгеновского возбуждения, однако изменяются их относительные заселенности и возрастает конкурирующее влияние более глубоких центров захвата.

4. Ряд экспериментальных результатов можно объяснить, если допустить возможность последовательного захвата носителей заряда противоположного знака.

## Список литературы

- [1] Summers G.P. // Rad. Prot. Dos. 1984. Vol. 8. N 1/2. P. 69–80.
- [2] Buckman W.G. // Health Phys. 1972. Vol. 22. N 4. P. 402.
- [3] Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J. et al. // Rad. Prot. Dos. 1990. Vol. 32. N 1. P. 15–20.
- [4] Oster L., Weiss D., Kristianpoller N. // J. Phys. D. 1994. Vol. 27. N 1. P. 1–5.
- [5] Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М.: МГУ, 1989. 272 с.
- [6] Курпа В.И., Кузьминых А.С., Попов В.В. Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Межвуз. сб. Свердловск, 1983. Вып. 5. С. 33–38.
- [7] Crawford J.H., jr. // Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. 1984. Vol. B229. N 2–3. P. 159–165.
- [8] Springis M.J., Valbis J.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. Vol. 123. N 4. P. 335–345.
- [9] Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H., jr. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. Vol. 39. N 2. P. 669–674.
- [10] Аксельрод М.С., Кортвов В.С., Мильман И.И. // УФЖ. 1983. Т. 28. № 7. С. 1053–1056.
- [11] Портнягин А.С. Канд. дисс. Свердловск, 1989.
- [12] Gimadova T.I., Bessonova T.S., Tale I.A. et al. // Rad. Prot. Dos. 1990. Vol. 33. N 1–4. P. 47–50.
- [13] Fairchild F.G., Mattern P.L., Lengweiler K. et al. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. N 8. P. 4523–4533.
- [14] Kortov V.S., Bessonova T.S., Akselrod M.S. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. Vol. 87. N 2. P. 629–639.
- [15] Stashans A., Kotomin E., Calais J.-L. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 21. P. 14854–14858.
- [16] Kotomin E.A., Popov A.I., Stashans A. // J. Phys. Condens. Matter. 1994. Vol. 6. N 38. P. L569–L573.
- [17] Барышников В.И., Мартынович Е.Ф., Щепина Л.И. и др. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. Вып. 2. С. 455–457.