

Особенности кинетики термостимулированной люминесценции кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с дефектами

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

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 5 марта 1997 г.)

Представлены результаты исследований особенностей кинетики термолюминесценции (ТЛ) дефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Приведены экспериментальные доказательства связи ТЛ-свойств с присутствием кислородных вакансий термохимического или радиационного происхождения. Установлено, что различия в кинетике ТЛ образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных в одинаковых условиях, могут быть связаны с разной шириной энергетического спектра уровней захвата. На примере примеси титана показано, что такое уширение энергетического спектра может быть обусловлено присутствием в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ следов неконтролируемых примесей.

В работе [1] сообщалось об установлении связи экспериментально наблюдаемой зависимости выхода термостимулированной люминесценции (ТЛ) от скорости нагрева образцов номинально чистых аниондефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с температурным тушением люминесценции F -центров. Наличие такой связи иллюстрировалось для пика при 438 К (скорость нагрева $2\text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$) путем сопоставительного анализа аномального падения в его пределах величины средней энергии активации $\langle E \rangle$, выявляемого методом фракционного термовысвечивания (ФТВ) [2], и температурной зависимости квантовой эффективности фото- и радиолюминесценции F -центров. Для выяснения вопроса, в какой степени обнаруженная связь является закономерностью, а зависимость выхода ТЛ от скорости нагрева — надежным признаком температурного тушения центров люминесценции, необходимы исследования пиков ТЛ в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обусловленных разными типами дефектов, в том числе не связанных с кислородными вакансиями. Таким образом, целью данной работы являются исследование и анализ кинетики ТЛ в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с дефектами различной физической природы.

1. Объекты и методика экспериментов

Базовыми объектами исследований являлись номинально чистые монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенные методом направленной кристаллизации в сильнейших восстановительных условиях в присутствии графита (термохимическое окрашивание). Концентрация кислородных вакансий, присутствующих в образцах в виде F -центров, по данным измерений спектров оптического поглощения составляла величину порядка 10^{17} см^{-3} . ТЛ возбуждалась с помощью источника β -излучения на основе изотопа $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ с мощностью экспозиционной дозы 82 мР/с . Измерения ТЛ в режиме ФТВ при линейном подъеме температуры с заданной скоростью после предварительной выдержки или облучения при фиксированных температурах проводились с помощью автоматизированной экспериментальной установки, обеспечивающей

погрешность измерения температуры $\pm 2\text{ К}$ и подробно описанной в [3].

2. Результаты и обсуждение

Для доказательства существования связи тушения ТЛ с кислородными вакансиями (F -центрами) в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцы аниондефектных кристаллов, исследованные в работе [1], отжигались на воздухе при температуре 1700 К в течение 70 ч . Контроль за изменением концентрации кислородных вакансий в процессе отжига осуществлялся по интенсивности соответствующей им полосы поглощения при 205 нм [4].

Спектры оптического поглощения исходных и термообработанных образцов, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Данные этого

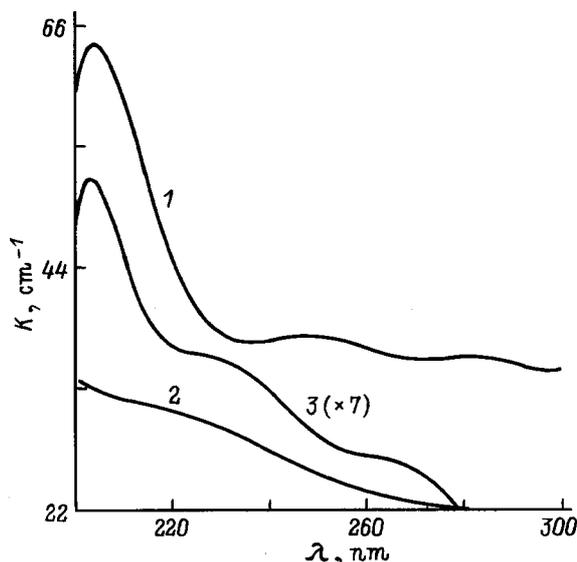


Рис. 1. Спектры оптического поглощения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ аниондефектных кристаллов до (1) и после термообработки (2), кристаллов с исходно-неразрушенной структурой после облучения быстрыми электронами и многократного термоциклирования в процессе измерений ТЛ (3).

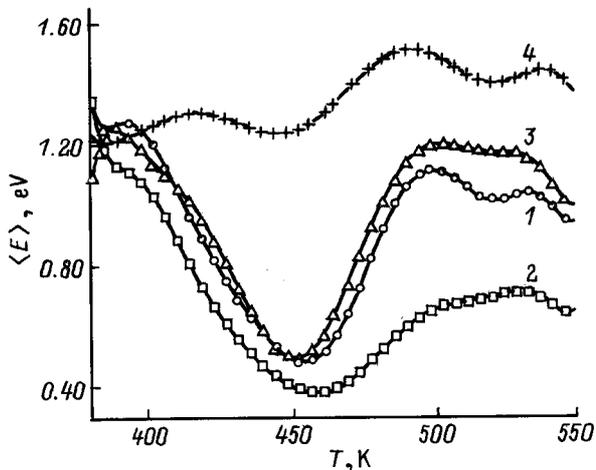


Рис. 2. Температурные зависимости средней энергии активации в ТЛ-пиках аниондефектных кристаллов до (1–3) и после (4) высокотемпературной обработки. λ (nm): 1 — 330, 2 — 410, 3 — 693, 4 — 330, 410 и 693.

рисунка свидетельствуют о полном исчезновении в термообработанных образцах полосы поглощения вблизи 200 nm, связанной с кислородными вакансиями. Для этих образцов наблюдались также существенные изменения в выходе и спектре свечения ТЛ. Мы полагаем, что при выбранных режимах термообработки происходит частичное или полное восстановление стехиометрии в анионной подрешетке корунда за счет диффузии кислорода. При этом существующая возможность создания вакансий в катионной подрешетке корунда в процессе отжига на воздухе [5] контролировалась по спектрам оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса и, судя по данным этих измерений, не реализовывалась в наших экспериментах.

На рис. 2 приведены температурные зависимости средней энергии активации, измеренные в трех основных характерных для этого материала полосах свечения ТЛ, до высокотемпературной обработки кристаллов (кривые 1–3) и после нее (кривая 4). Как видно из этого рисунка, температурная зависимость величины $\langle E \rangle$ для термообработанных образцов не испытывает аномального падения ни в одном из пиков ТЛ в отличие от ее поведения для основного пика исходных образцов. Как следствие отсутствия тушения можно рассматривать тот факт, что после термообработки не было обнаружено зависимости величины выхода ТЛ в каждом из пиков от скорости нагрева, изменяемой в пределах от 0.5 до $5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

До сих пор полученные результаты относились к образцам, дефекты в анионной подрешетке которых создавались термохимическим окрашиванием. Другим способом создания кислородных вакансий в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является радиационное окрашивание. Результаты исследования ТЛ кристаллов оксида алюминия, облученных при комнатной температуре электронами с

энергией 16 MeV, подробно описаны в [6,7]. По данным наших исследований, параметры основного ТЛ-пика (температурное положение T_m , энергия активации E , частотный фактор S , порядок кинетики b) образцов, окрашенных облучением электронами и выращиванием в восстановительных условиях, практически идентичны. Вместе с тем, поскольку термическая стабильность вакансий, созданных облучением, существенно ниже образованных термохимическим окрашиванием, интенсивность пика, связанного с ними, уменьшается от цикла к циклу при регистрации ТЛ. На рис. 1 (кривая 3) приведен спектр оптического поглощения образца, облученного быстрыми электронами, после термоциклирования в процессе многократного считывания ТЛ. Видно, что интенсивность полосы при 205 nm, первоначально соизмеримая по своей величине с интенсивностью полосы поглощения термохимически окрашенного образца, существенно уменьшилась. На рис. 3 приведена кривая термовысвечивания (КТВ) такого образца, измеренная в режиме ФТВ. Интенсивность пика около 420 K, обусловленного кислородными вакансиями, в результате термоциклирования стала меньше интенсивности пика при 407 K, связанного с примесью ионов титана [8], неразличимого из-за большой интенсивности свечения F -центров при начальных измерениях ТЛ. Из рис. 3 видно, что величина $\langle E \rangle$ не испытывает аномального поведения в пике при 407 K и существенно падает в пределах пика при 420 K. Приведенные данные могут служить экспериментальным подтверждением того, что ТЛ-свойства и их особенности, связанные с тушением люминесценции в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обусловлены присутствием в их решетке кислородных вакансий независи-

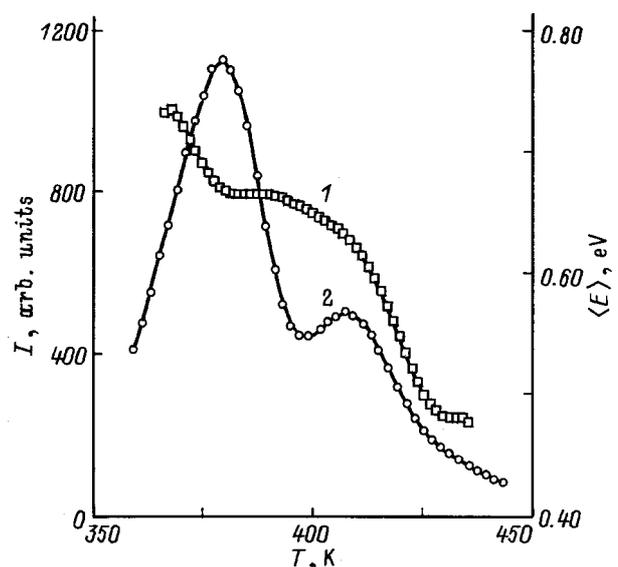


Рис. 3. Температурная зависимость средней энергии активации и КТВ кристаллов после облучения быстрыми электронами и многократного термоциклирования в процессе измерений ТЛ. 1 — энергия активации, 2 — КТВ.

мо от их природы, обусловленной термохимическим или радиационным происхождением.

При исследовании ТЛ аниондефектного корунда в режиме линейного нагрева обнаруживаются различия в формах КТВ образцов, выращенных в идентичных условиях и имеющих, по данным метода ФТВ, одинаковые кинетические параметры, спектральный состав и выход ТЛ. Эти отличия невелики. При скорости нагрева $2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ диапазон изменений температурного положения пика составил $T_m = 445\text{--}455 \text{ K}$, а его ширина, измеренная на половине высоты, изменялась в пределах $\delta = 38\text{--}54 \text{ K}$. Эти различия, связанные с кинетикой термолюминесцентного процесса, могут быть обусловлены индивидуальными особенностями в строении центров захвата носителей заряда. Для объяснения обнаруженных экспериментальных фактов мы выделили три группы образцов с равной чувствительностью к возбуждению и с КТВ, отличающимися друг от друга значениями величин T_m и δ : $T_{m1} = 445 \text{ K}$, $\delta_1 = 38 \text{ K}$, $T_{m2} = 449 \text{ K}$, $\delta_2 = 45 \text{ K}$, $T_{m3} = 455 \text{ K}$, $\delta_3 = 53 \text{ K}$. Анализ кривых изотермического затухания люминесценции при различных температурах в интервале $403\text{--}473 \text{ K}$ показал существенные различия в скорости затухания для образцов отобранных групп. Наблюдалось, в частности, снижение скорости изотермического затухания люминесценции по мере роста ширины пика КТВ.

Оценка значений кинетических параметров ТЛ производилась с помощью компьютерного моделирования типичных КТВ, проведенного в соответствии с общим уравнением термоактивационного процесса с учетом тушения для одиночного центра захвата [1]

$$I(T) = Sn_0 \exp(-E/kT) \times \left\{ 1 + (b-1) \frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right\}^{b/(b-1)} \times \frac{1}{1 + C \exp(-W/kT)}, \quad (1)$$

где $I(T)$ — интенсивность термолюминесценции, n_0 — количество носителей заряда, захваченных на ловушках при температуре возбуждения T_0 , T — максимальная температура нагрева, β — скорость нагрева, C — константа тушения, W — энергия активации тушения. Величины E , S и b являлись варьируемыми параметрами уравнения (1) при характерных для исследуемого материала параметрах тушения $W = 0.97 \text{ eV}$ и $C = 10^{11}$ [1]. Для нахождения значений E , S и b использовалась методика аппроксимации экспериментальных КТВ согласно уравнению (1) по методу наименьших квадратов путем минимизации функции [9]

$$\sigma = \sum_i \left(I(T_i) - J(T_i) \right)^2, \quad (2)$$

где $I(T_i)$ — измеренная экспериментально интенсивность ТЛ при температуре T_i , $J(T_i)$ — теоретически рассчитан-

Таблица 1. Кинетические параметры ТЛ трех групп образцов, определенные моделированием уравнения (1)

Тип КТВ	E , eV	S , s^{-1}	b
1	1.24	$8.6 \cdot 10^{12}$	1.3
2	1.26	$8.6 \cdot 10^{12}$	1.5
3	1.35	$3.8 \cdot 10^{13}$	4.1

ное значение интенсивности для этой же температуры. Величина σ характеризует погрешность аппроксимации. Погрешность в расчетах E составляла $\pm 0.01 \text{ eV}$, b — ± 0.1 , S — один порядок. При указанных величинах погрешностей ошибка в расчете величины температуры пика не превышала $\pm 2 \text{ K}$, что сравнимо с погрешностью эксперимента. Значения величин E , S и b для всех групп образцов, дающие минимальную погрешность аппроксимации экспериментальных КТВ, приведены в табл. 1.

Особенностью этих результатов является то, что значение величины σ для образцов третьей группы на порядок превосходит ее значение для образцов первой группы. Кроме того, для образцов третьей группы величина b приобретает физически нереализуемое значение 4.1. Но самое главное состоит в том, что кинетические параметры, приведенные в табл. 1, плохо описывают кривые изотермического затухания ТЛ. Попытки определить порядок кинетики на основе их анализа с помощью уравнения для $I(t)$, полученного из (1) путем замены dT' на $\beta dt'$ (где t — время затухания), не дали результатов, поскольку величина b оказалась зависимой от температуры. Таким образом, параметры E , S и b , определенные на основе анализа КТВ, не соответствовали кинетике изотермического затухания даже при учете температурного тушения.

Принципиальные отличия в свойствах изучаемых групп образцов выявляются также экспериментально при исследовании их методом $T_m\text{--}T_{\text{stop}}$. Суть метода [10.11] заключается в регистрации T_m после предварительного нагрева возбужденного образца до температуры T_{stop} . В каждом последующем цикле "возбуждение образца — измерение КТВ" величина T_{stop} последовательно увеличивается с шагом $3\text{--}5 \text{ K}$. Итогом применения метода является построение зависимости величины T_m от T_{stop} . Результаты исследования образцов первой, второй и третьей групп методом $T_m\text{--}T_{\text{stop}}$ приведены на рис. 4, а. Особенностью полученных зависимостей является то, что для группы образцов с самым узким ТЛ-пиком величина T_m практически не зависит от T_{stop} . В то же время для образцов других групп T_m сдвигается в область высоких температур в ростом T_{stop} .

Аналогичные закономерности в поведении T_m были обнаружены при исследовании этих же групп образцов методом, основанном на измерении T_m в зависимости от температуры, при которой производилось возбуждение (T_{exc}) [11]. Из представленной зависимости $T_m\text{--}T_{\text{exc}}$ (рис. 4, б) видно, что с ростом температуры возбуждения

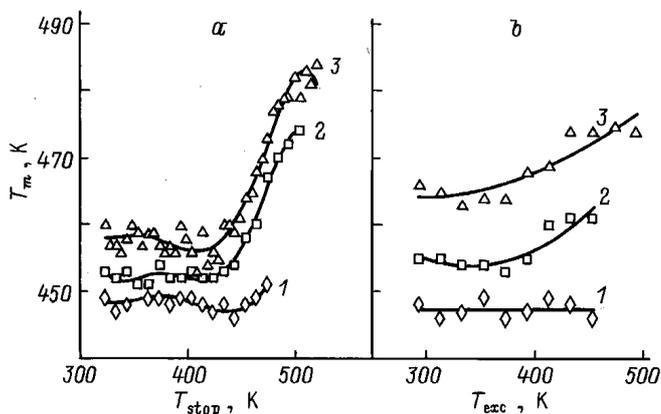


Рис. 4. Зависимости положений пика ТЛ кристаллов первой (1), второй (2) и третьей (3) групп от температуры нагрева ($T_m - T_{\text{stop}}$) (a) и от температуры при возбуждении ($T_m - T_{\text{exc}}$) (b).

у образцов с узким пиком величина T_m не изменяется, а для образцов второй и третьей групп T_m сдвигается в более высокотемпературную область.

Наиболее убедительным объяснением экспериментально наблюдаемых зависимостей $T_m - T_{\text{stop}}$ и $T_m - T_{\text{exc}}$ в соответствии с критериями, выработанными для их интерпретации [11,12], является предположение о существовании квазинепрерывного энергетического спектра ловушек, ответственного за форму КТВ. В этом случае КТВ образцов первой группы должна быть обусловлена одиночной ловушкой носителей заряда или спектром ловушек со значительно более узким энергетическим распределением, чем у образцов последних двух групп. Реальность сделанного предположения проверялась сравнением КВТ и изотермического затухания, полученных экспериментально, с рассчитанными в соответствии с принятым предположением. Для моделирования КТВ использовалось уравнение, описывающее процесс ТЛ кинетикой первого порядка, обусловленной непрерывным распределением ловушек в конечном интервале энергий $\Delta E = E_2 - E_1$ [13]. Уравнение было модифицировано нами введением множителя для учета температурного тушения

$$I(T) = \frac{n_0 S}{\Delta E} \times \int_{E_1}^{E_2} \exp(-E/kT) \exp\left[-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right] dE \times \frac{1}{1 + C \exp(-W/kT)}. \quad (3)$$

Для моделирования кривых изотермического затухания $I(t)$ использовалось уравнение, соответствующее обу-

ждаемой модели,

$$I(T) = \frac{n_0 k T}{t \Delta E} \left[\exp(-St \exp(-E_2/kT)) - \exp(-St \exp(-E_1/kT)) \right]. \quad (4)$$

Смысл величин, входящих в уравнения (3) и (4), такой же, как в уравнении (1). Подбором варьируемых параметров E_1 , E_2 и S достигалось наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей $I(T)$ и $I(t)$. Найденные в процессе моделирования значения величин кинетических параметров приведены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что образцы первой, второй и третьей групп отличаются шириной энергетического спектра ловушек, изменяющейся, как это следует из данных табл. 2, в пределах 0.01–0.14 eV. При этом спектр энергетических уровней для образцов первой группы может быть интерпретирован как одиночная ловушка носителей заряда.

Одна из возможных причин вариации ширины энергетического спектра ловушек могла заключаться в появлении дефектов деформационного происхождения в решетке оксида алюминия при его выращивании, при механической обработке в процессе изготовления образцов и воздействии температурных градиентов при исследованиях. Для выяснения возможности реализации этой ситуации исследуемые образцы нагревались до температуры 1200 К на воздухе, выдерживались при этой температуре в течение 15 min, после чего часть из них медленно остывала вместе с печью, часть помещалась на холодную керамическую подложку, а часть быстро охлаждалась опусканием в воду. Ни один из способов охлаждения, включая последний, приводящий к растрескиванию поверхности образца, не привел к изменению первоначальной формы КТВ. Этот результат позволяет сделать вывод о том, что вариация ширины энергетического спектра ловушек не связана с дополнительными дефектами деформационного происхождения.

Другой возможной причиной уширения энергетического спектра центров захвата носителей может являться присутствие в решетке номинально чистого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ следов различных примесей, в том числе таких поливалентных металлов, как Fe, Ti, Mo и др. Выступая в роли ловушек носителей заряда, ионы этих элементов могут обеспечивать появление характерной для них термолюминесценции, искажая форму общей КТВ. Таким образом, экспериментальное обнаружение новых пиков

Таблица 2. Рассчитанные значения параметров распределения ловушек

Тип КТВ	E_1 , eV	E_2 , eV	S , s ⁻¹
1	1.24	1.25	$8.6 \cdot 10^{12}$
2	1.23	1.29	$8.6 \cdot 10^{12}$
3	1.23	1.37	$7.5 \cdot 10^{12}$

ТЛ с величиной энергии активации, близкой рассчитанному энергетическому диапазону спектра ловушек для образцов второй или третьей групп, явилось бы серьезным аргументом в пользу справедливости обсуждаемой модели.

Сложность обнаружения влияния примесей в номинально чистом аниондефектном корунде по ТЛ-данным заключается в чрезвычайно высокой интенсивности свечения F -центров в основном пике и пике, связанном с ионами Cr^{3+} , после сильного возбуждения, необходимого для выявления следовых концентраций примесных элементов. Нами использовалась методика, особенностью которой являлось возбуждение образцов при температуре около 475 К, соответствующей верхней границе основного ТЛ-пика и самому началу пика, связанному с ионами Cr^{3+} . Полученная с помощью данной методики КТВ приведена на рис. 5, *a*. Видно, что между основным пиком и пиком, обусловленным ионами Cr^{3+} , появляется новый пик с температурой около 500 К. Полагая, что экспериментальная КТВ (кривая 1) является суммой изолированных пиков, каждый из которых может быть

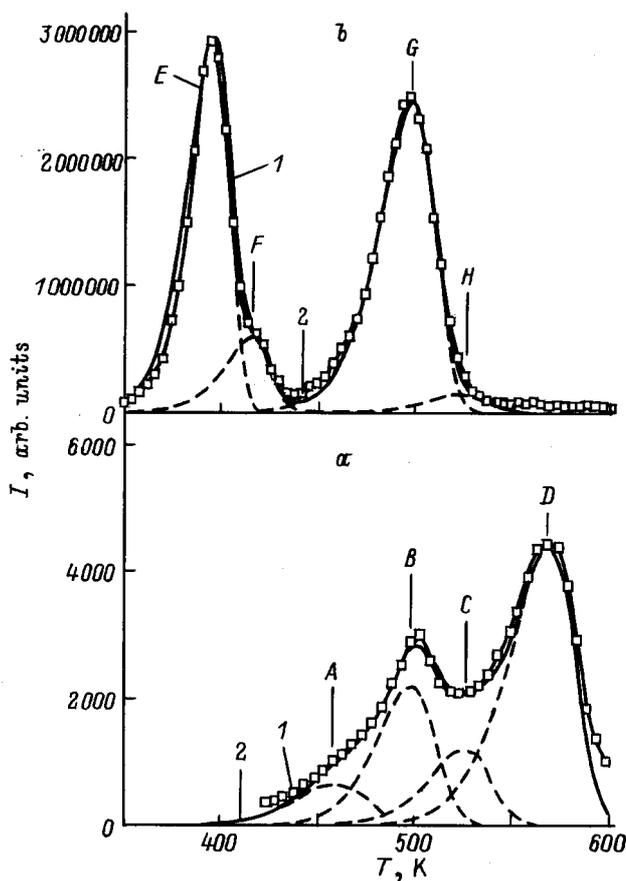


Рис. 5. КТВ аниондефектного корунда, возбужденного при 475 К (*a*), и корунда, легированного ионами титана и возбужденного при комнатной температуре (*b*). 1 — эксперимент, 2 — наилучшая аппроксимация экспериментальной КТВ теоретической. А–Н — теоретически рассчитанные ТЛ-пики с параметрами, приведенными в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Параметры разложения КТВ аниондефектного корунда, возбужденного при 475 К

Пик	T_m , К	E , eV	S , s^{-1}	b
A	459	1.29	$8.6 \cdot 10^{12}$	1.3
B	498	1.47	$9.7 \cdot 10^{13}$	1.1
C	525	1.55	$9.7 \cdot 10^{13}$	1.1
D (Cr^{3+})	568	1.61	$2.0 \cdot 10^{13}$	1.0

Таблица 4. Параметры разложения КТВ корунда, легированного титаном

Пик	T_m , К	E , eV	S , s^{-1}	b
E	395	1.21	$5.0 \cdot 10^{14}$	1.0
F	415	1.23	$1.4 \cdot 10^{14}$	1.0
G	498	1.47	$9.7 \cdot 10^{13}$	1.0
H	525	1.55	$9.7 \cdot 10^{13}$	1.0

описан с помощью уравнения (1), мы разложили суммарную КТВ на составляющие ее элементарные пики первого порядка (А–D) и определили их кинетические параметры, значения которых приведены в табл. 3.

Для идентификации природы ловушки, ответственной за новый пик на КТВ аниондефектного корунда, на рис. 5, *b* приведена КТВ образца оксида алюминия, легированного примесью Ti, возбужденного рентгеновским излучением при комнатной температуре и нагретого с той же скоростью, что и образец, содержащий неизвестный ТЛ-пик. Параметры, разложения КТВ образца, легированного титаном, выполненного по той же методике, приведены в табл. 4.

Сравнение данных табл. 3 и 4, а также рис. 5 показывает идентичность пика B на рис. 5, *a* и пика G на рис. 5, *b*. На этом основании можно сделать вывод о том, что пик B с большой вероятностью может быть обусловлен следами ионов титана, присутствующими в номинально чистом аниондефектном корунде. Из рис. 5, *a*, в частности, хорошо видно, что пики A и B перекрываются. Это перекрытие тем сильнее, чем выше концентрация титана, и, следовательно, тем значительнее искажения (уширение) суммарной КТВ. Таким образом, на примере примеси титана можно заключить, что причиной вариации ширины КТВ аниондефектного корунда является присутствие в его решетке следов неконтролируемых примесей.

Таким образом, в настоящей работе расширены представления об особенностях кинетики ТЛ дефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Приведены экспериментальные подтверждения того, что ТЛ-свойства и их особенности, связанные с тушением люминесценции в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обусловлены присутствием в их решетке кислородных вакансий независимо от их происхождения. Обнаруженные различия в формах КТВ и закономерностях изотермического затухания ТЛ идентичных образ-

цов α - Al_2O_3 связаны с существованием энергетического спектра уровней захвата разной ширины. Показано, что одной из возможных причин уширения энергетического спектра является присутствие в решетке аниондефектного корунда следов примеси титана.

Список литературы

- [1] И.И. Мильман, В.С. Кортов, В.И. Кирпа. ФТТ **37**, 4, 1149 (1995).
- [2] И.А. Тале. Изв. АН СССР. Сер. физ. **45**, 2, 245 (1981).
- [3] С.В. Никифоров, А.К. Кильметов, И.И. Мильман, В.С. Кортов. Деп. в ВИНТИ, рег. № 2054-B96 (1996).
- [4] К.Н. Lee, J.H. Crawford. Appl. Phys. Lett. **33**, 4, 273 (1978).
- [5] К.Н. Lee, G.E. Holmberg, J.H. Crawford. Phys. Stat. Sol. (a) **39**, 669 (1977).
- [6] В.С. Кортов, А.И. Сюрдо, И.И. Мильман. Опт. и спектр. **64**, 6, 1363 (1988).
- [7] V.S. Kortov, I.I. Milman. Rad. Protec. Dosimetry **65**, 1-4, 179 (1996).
- [8] Т.С. Бессонова, М.П. Станиславский, В.Я. Хаимов-Мальков. ЖПС **30**, 5, 829 (1979).
- [9] J.E. Hoogenboom, W. de Vries, J.B. Dielhof, A.J.J. Bos. J. Appl. Phys. **64**, 6, 3193 (1988).
- [10] S.W.S. McKeever. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press (1985). P. 376.
- [11] S.W.S. McKeever. Phys. Stat. Sol. (a) **62**. 331 (1980).
- [12] A. Bosacchi, B. Bossacchi, S. Franchi, L. Hernandez. Solid State Commun. **13**, 1805 (1973).
- [13] W.F. Hornyak, R. Chen. J. Lumin. **44**. 73 (1989).