

07:09

ИК-люминесценция $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3-\delta$ при 4–300 К© М.Н. Сарычев¹, И.И. Мильман^{1,¶}, А.И. Сюрдо², Р.М. Абашев¹,
В.С. Воинов¹¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург,
Россия² Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: i.i.milman@urfu.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2018 г.

Установлено, что в анионодефицитных кристаллах корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3-\delta$) с помощью специальной термооптической обработки возможно преобразование простых центров окраски F^+ - и F -типа (анионные вакансии с одним или двумя электронами) в сложные центры, в том числе дивакансионные F_2 -типа. У таких кристаллов при гелиевых температурах в ближней ИК-области зарегистрирована тонкая структура полос фотолюминесценции сложных центров как известной, так и неизвестной природы. При их сравнении с подобными полосами фотолюминесценции в нейтронно-облученных образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исходно стехиометрического состава обнаружено полное сходство, что указывает на возможность нерадиационного создания сложных центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.22.46924.17332

Люминесценция кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и материалов на его основе, связанная с собственными и примесными дефектами решетки, образующими центры окраски (ЦО), используется для создания активных элементов квантовой электроники, элементов лазерных устройств и силовой оптики, детекторов ионизирующих излучений [1,2].

Исторически первым и до сих пор остающимся одним из эффективных способов создания ЦО в решетке совершенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является облучение нейтронами с флюенсами от 10^{13} до 10^{18} н/см², ускоренными электронами, протонами, ионами легких и тяжелых элементов [3–7]. Как правило, обнаружение и установление природы ЦО осуществляется по данным оптического поглощения (ОП), фотолюминесценции (ФЛ), электронного парамагнитного резонанса, позитрон-электронной аннигиляции. На основе результатов исследований свойств ЦО в радиационно-окрашенных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

созданы модельные представления о природе решеточных дефектов, основой которых являются кислородные вакансии, заполненные одним (F^+ -центры) или двумя (F -центры) электронами, а также их комплексы друг с другом и с интерстициалами алюминия (Al_i) в различных зарядовых состояниях: Al_i^{+-} , F_2^{+-} , F_2^{2+} -центры [3–7]. Созданные модели характеризуются относительной изученностью свойств простых и сложных ЦО радиационного происхождения в ближней ультрафиолетовой и видимой областях оптического спектра. В этих работах приведены современные представления о строении ЦО в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их основные спектральные характеристики: максимумы и полуширины полос ОП и ФЛ, поляризационные отношения, время жизни в возбужденном состоянии, измеренные при комнатной и низкой температурах. Часто для интерпретации результатов исследований используют зонную схему $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, располагая в запрещенной зоне энергетические уровни сложных ЦО в различных зарядовых состояниях с указанием энергий возбуждения, межуровневых переходов, сопровождаемых люминесценцией (см., например, [3]). Вместе с тем в имеющихся моделях [3] энергетических уровней сложных ЦО в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не отражена их способность излучать в ближней инфракрасной (ИК) области, наблюдавшаяся экспериментально в [8–12].

Особенностью ЦО, описанных в литературе, является то, что в результате облучения кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ различными видами корпускулярных излучений высоких энергий образуются преимущественно простые ЦО (F , F^+). Для преобразования их в сложные (Al_i^+ , F_2^+ , F_2^{2+}) требуется дополнительная термообработка облученных кристаллов при 600–770 К в течение определенного времени. Однако имеющиеся данные [13,14] предполагают возможность создания сложных ЦО с междоузельным алюминием (ЦО Al_i -типа) как при выращивании анионодефицитных кристаллов корунда, так и при их специальной термооптической обработке (ТОО).

Мотивацией настоящей работы послужило также то, что, согласно современным трендам, для создания элементов памяти и силовой оптики (активные и спектросмещающие элементы) интенсивно исследуются кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с собственными дефектами без специально введенных примесей, особенно дорогостоящих редкоземельных элементов [9,10,12,15]. Поэтому целью работы является изучение возможности нерadiационного создания сложных центров окраски в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, люминесцирующих в ближней ИК-области оптического спектра.

Объектами исследования служили номинально чистые анионодефицитные монокристаллы корунда или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, дефицит кислорода в которых создавался при их выращивании в восстановительных условиях: вакуум, присутствие углерода. Концентрация F -центров в исследуемых кристаллах составляла $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, а F^+ -центров — 10^{16} cm^{-3} [14]. Неожиданным результатом исследований оказалось то, что при определенных режимах ТОО кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ происходит преобразование простых ЦО F -типа в широкий спектр сложных ЦО, и не только в ЦО Al_i -типа. Такая ТОО заключалась в облучении кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, нагретых до 1020–1070 К, излучением ртутной лампы ДРШ-250 в течение 10–20 min. Качественные и количественные изменения ЦО в процессе ТОО наблюдались по спектрам ОП и ФЛ. Для сравнения, сопоставления и идентификации сложных ЦО при тех же условиях измерялись спектры ОП и ФЛ для номинально чистых стехиометрических образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных реакторными нейтронами флюенсом 10^{17} n/cm^2 и термообработанных при 700 К в течение 10 min. Спектры ОП измерялись при $T = 295 \text{ K}$ на спектрофотометре Cary 60. ФЛ и ее спектры исследовались при $T = 4\text{--}300 \text{ K}$ с использованием оптического гелиевого криостата Janis, работающего по циклу Гиффорда–МакМагона. В качестве источников возбуждения фотолюминесценции использовались ксеноновая лампа ДКсШ-150 с монохроматором MSD-1 и полупроводниковые лазеры непрерывного действия с длинами волн 450 и 660 nm. Люминесценция в областях 200–900 и 600–1700 nm регистрировалась соответственно ФЭУ Hamamatsu R6356 и InGaAs-фотодиодом Hamamatsu G10899-02K, которые размещались на выходной щели монохроматора MDR-23, имеющей спектральную ширину 0.5 nm.

Измерения спектров ОП показали, что ТОО приводит как к перераспределению концентраций простых F - и F^+ -центров, так и к появлению сложных Al_i^+ , F_2 -типа. При этом оказалось, что эффективность преобразования ЦО зависела от режимов ТОО: температуры, времени и интенсивности оптического излучения. На рис. 1 приведены спектры ОП образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ до (кривая 1) и после (кривая 2) проведения ТОО при $T = 1070 \text{ K}$ и $t = 10 \text{ min}$. Здесь же показан спектр ОП кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученного нейтронами (кривая 3). Следует отметить, что нагрев образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ в тех же температурных и временных условиях, что и при проведении ТОО, но без оптического облучения не приводит к изменению спектра ОП исходных образцов

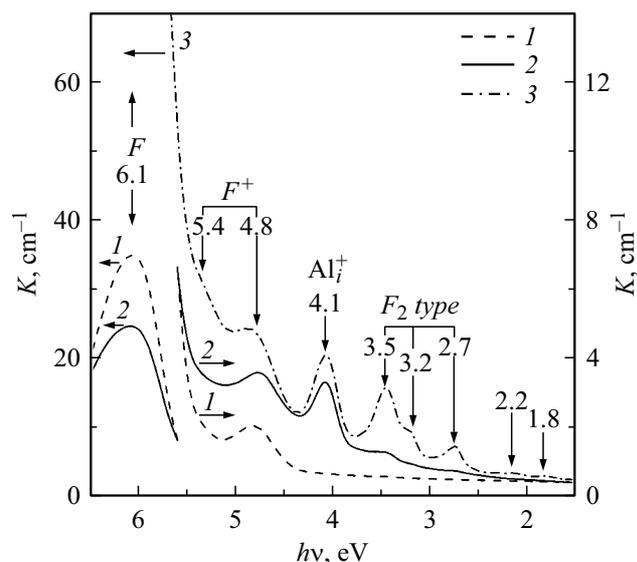


Рис. 1. Спектры оптического поглощения анионодефицитного образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ до (1) и после (2) ТОО, а также стехиометрического образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученного нейтронами флюенсом 10^{17} н/см² и отожженного при 700 К в течение 10 min (3).

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, т.е. сложные центры не образуются. Получено также, что по сравнению со сложными ЦО, образованными в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ нейтронным облучением, подобные ЦО, образованные в результате ТОО образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$, являются более термостабильными. Они отжигаются при $T \geq 950\text{--}1000$ К, что на 150–200 К больше, чем в случае нейтронно-облученных образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Как видно из рис. 1, результатом ТОО образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ явилось снижение интенсивностей поглощения F - и F^+ -центров, а также появление новых полос ОП с максимумами $h\nu_m$ при 4.1, 3.5, 3.2 и 2.7 eV, аналогичных измеренным в нейтронно-облученных образцах. В последних также можно дополнительно наблюдать полосы ОП с $h\nu_m$ при 2.2 и 1.8 eV. Результаты сравнения спектров ОП образцов, облученных нейтронами и прошедших ТОО, свидетельствуют о создании сложных ЦО в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ без применения радиационных технологий.

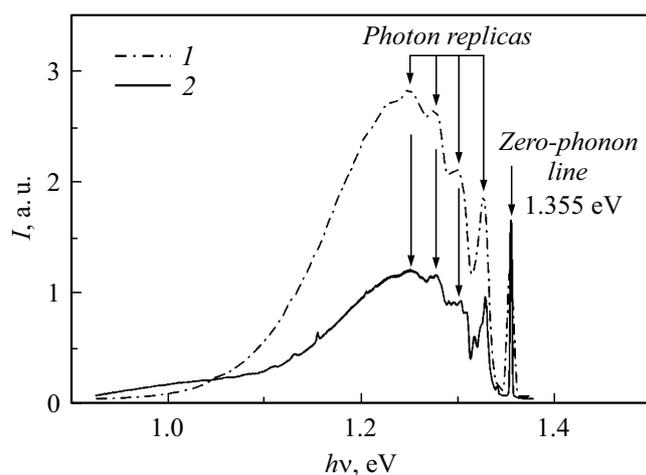


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции, измеренные при $h\nu_{ex} = 2.75$ eV и $T = 8$ K для нейтронно-облученного образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и для прошедшего ТОО образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ (2).

Установление детальных механизмов преобразования простых ЦО в сложные с помощью ТОО нуждается в самостоятельных исследованиях. По предварительным данным, описанным в работах [14,16], можно предположить, что их основу составляют фотоиндуцированная ионизация, усиленная термическим возбуждением простых центров, их диффузионная подвижность при повышенной температуре и агломерация в сложные дефектные комплексы.

Основным подтверждением идентичности природы сложных ЦО, созданных ТОО в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ и нейтронным облучением в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, служат результаты измерений ФЛ у некоторых из них в ближней ИК-области. Измерения ФЛ для обоих типов образцов проведены в одинаковых условиях при $T = 4\text{--}300$ K. Для возбуждения люминесценции одного из типов F_2 -центров, поглощающих вблизи 2.7 eV (рис. 1), использовалось лазерное излучение с длиной волны 450 nm ($h\nu_{ex} = 2.75$ eV). Видно (рис. 2), что полученные таким образом спектры ФЛ близки для образцов, подвергнутых нейтронному облучению и ТОО (кривые 1 и 2 соответственно). Более того, при низких температурах (как на рис. 2)

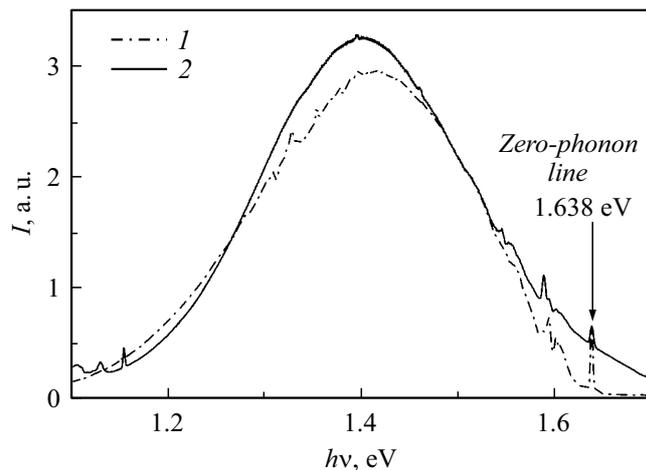


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции, измеренные при $h\nu_{ex} = 1.88$ eV и $T = 8$ К для нейтронно-облученного образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и для прошедшего ТОО образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3-\delta}$ (2).

у полос ФЛ появляется тонкая структура с хорошо совпадающими бесфонными линиями (zero-phonon line) при 1.355 eV и фонными повторениями при 1.328, 1.303 и 1.278 eV. Сходная картина наблюдается в спектрах ФЛ тех же образцов при лазерном возбуждении с длиной волны 660 nm ($h\nu_{ex} = 1.88$ eV), что близко к максимуму полосы ОП при 1.8 eV пока не идентифицированных ЦО (рис. 3). Полосы ФЛ с максимумом при 1.49 eV у облученного нейтронами и подвергнутого ТОО образцов (кривые 1 и 2 соответственно) также имеют похожую тонкую структуру с бесфонными линиями при 1.638 eV. Обращает на себя внимание также то, что точно такие же излучательные переходы были обнаружены в [11] у кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных нейтронами флюенсом 10^{18} n/cm².

Таким образом, полученные результаты показывают возможность нерадикационного создания в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ термически более устойчивых по сравнению с образованными нейтронным облучением и идентичных им по электронным свойствам сложных ЦО, активных в ближней ИК-области оптического спектра, что крайне важно при

разработке элементов силовой оптики. Результаты этой работы расширяют представления о природе и свойствах сложных дефектов, люминесцирующих в ближней ИК-области, а способ их создания, не связанный с дорогостоящими и небезопасными радиационными технологиями, может быть полезен при создании элементов памяти и различных оптических устройств на основе кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Список литературы

- [1] *Dobrovinskaya E.R., Lytvynov L.A., Pishchik V.* Sapphire: material, manufacturing, applications. N.Y.: Springer, 2009. 481 p.
- [2] *Аполлонов В.В.* // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 2. С. 102–121.
- [3] *Evans B.D.* // J. Nucl. Mater. 1995. V. 219. P. 202–223.
- [4] *Сюрдо А.И., Кортов В.С., Мильман И.И.* // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 15. С. 943–947.
- [5] *Atobe K., Nishimoto N., Nakagawa M.* // Phys. Status Solidi A. 1985. V. 89. P. 155–162.
- [6] *Zirour H., Izerrouken M., Sari A.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2016. V. 377. P. 105–111.
- [7] *Akiyoshi M., Takagi I., Yoshiie T., Qiu X., Sato K., Yano T.* // Energy Procedia. 2015. V. 71. P. 320–327.
- [8] *Rahman A.Z.M.S., Cao X., Wei L., Wang B., Ji H., Yang T., Xu Q., Atobe K.* // Phil. Mag. Lett. 2014. V. 94. P. 211–216.
- [9] *Martynovich E.F., Tokarev A.G., Grigorov V.A.* // Opt. Commun. 1985. V. 53. P. 254–256.
- [10] *Войтович А.П., Гринкевич В.Э., Калинов В.С., Кононов В.А., Михнов С.А.* // Квантовая электроника. 1988. Т. 15. № 2. С. 318–320.
- [11] *Springis M.J., Valbis J.A.* // Phys. Status Solidi B. 1985. V. 132. P. K61–K65.
- [12] *Лазарева Н.Л., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф.* // Фундаментальные исследования. Физ.-мат. науки (Иркут. ун-т). 2015. № 2. С. 2585–2589.
- [13] *Соловьев С.В., Мильман И.И., Сюрдо А.И.* // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 4. P. 683–690.
- [14] *Surdo A.I., Vlasov M.I., Milman I.I.* // Rad. Meas. 2016. V. 90. P. 90–103.
- [15] *Raj S.S., Gupta S.K., Pathak N., Grover V., Tyagi A.K.* // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. P. 1505–1510.
- [16] *Tale I., Piters T.M., Barboza-Flores R., Peres-Salas R., Aceves R., Springis M.* // Rad. Prot. Dosim. 1996. V. 65. P. 235–238.