

04,08,09

Термо-фотоиндуцированное преобразование центров люминесценции в анион-дефектных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

© С.В. Соловьев¹, И.И. Мильман¹, А.И. Сюрдо²

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: igor.milman@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2011 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2011 г.)

Проведено исследование термо-фотоиндуцированного преобразования центров люминесценции в анион-дефектных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обнаружено, что при облучении кристаллов ультрафиолетовым светом при температурах 50–900°С существенно изменяются спектры их термолюминесценции и радиолюминесценции. По данным оптического поглощения и фотолюминесценции проведена идентификация обнаруженных центров F -типа, установлены температурные диапазоны $F \rightarrow F^+ \rightarrow F_2$ -преобразований и их возможные механизмы. Обращается внимание на детальное сходство образования сложных центров F_2 -типа в исходно совершенных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных быстрыми нейтронами, и в исследованных анион-дефектных кристаллах.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-08-96045) и президиумом УрО РАН (грант № 11-2-39-УЭМЗ).

1. Введение

Люминесцентные свойства номинально чистых монокристаллов анион-дефектного корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенного в восстановительных условиях, являются объектом интенсивных исследований в связи с применением этих монокристаллов в качестве детекторов ионизирующих излучений. Помимо традиционно используемого для этого явления — термостимулированной люминесценции (ТЛ) — в последнее десятилетие получили развитие новые методы дозиметрии, основанные на радиолюминесценции (РЛ) и оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) этих кристаллов. Существенно расширились и области применения люминесцентных свойств материала в медицинской и космической дозиметрии [1–4]. Совершенствуется технология получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с улучшенными люминесцентными свойствами [5].

Выращивание монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в восстановительной атмосфере приводит к образованию высоких концентраций центров захвата свободных носителей заряда и кислородных вакансий в разных зарядовых состояниях, образующих F^- , F^{+-} , F_2^- и F_2^{2+} -центры рекомбинации [6].

Наиболее интенсивная люминесценция кристаллов анион-дефектного корунда наблюдается в полосе 420 nm, а ее происхождение по современным представлениям связывается с электронно-дырочной рекомбинацией на F^+ -центрах: $F^+ + e^- \rightarrow F^* \rightarrow F + h\nu$ (420 nm). Менее интенсивная полоса при 330 nm обусловлена рекомбинацией дырок на F -центрах: $F + h \rightarrow (F^+)^* \rightarrow F + h\nu$ (330 nm), где F^* и $(F^+)^*$ — возбужденные состояния F^- и F^+ -центров соответственно. Слабая полоса при

500 nm, наблюдаемая обычно после облучения совершенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ нейтронами или тяжелыми ионами, приписывается люминесценции F_2 -центров. В спектрах РЛ, ОСЛ и ТЛ доминирует полоса при 420 nm. Интенсивность свечения в полосе 330 nm относительно мала, а люминесценция при 500 nm отсутствует.

В исследованиях, направленных на увеличение интегрального выхода ТЛ в основном пике около 200°С, глубокие ловушки, ответственные за высокотемпературные пики ТЛ при 430 и 630°С в кристаллах анион-дефектного корунда, предварительно заполнялись ультрафиолетовым (УФ) излучением при температуре, превышающей температуру высвечивания основного пика. Свободные электроны, образованные в результате фотоионизации F -центров, заполняли глубокие ловушки, снижая тем самым вероятность конкурирующего захвата ими электронов, освобожденных при последующем считывании ТЛ в основном пике. В результате большая их часть имела возможность участвовать в рекомбинационном процессе, интегральный выход ТЛ возрастал в несколько раз по сравнению с теми же образцами, глубокие ловушки в которых предварительно не заполнялись [7–9].

Возможность перераспределения концентраций F^- и F^+ -центров в кристаллах анион-дефектного корунда за счет $F \rightarrow F^+$ -центральной конверсии при одновременном действии температуры и ионизирующего F -центры УФ излучения показана в [10–14]. В этих работах описывается $F \rightarrow F^+$ -конверсия в кристаллах анион-дефектного корунда при облучении их УФ-светом при температурах, не превышающих 400°С. Концентрации центров оценивались главным образом по интенсивностям характер-

ных полос в спектрах оптического поглощения (ОП). Результаты исследований показали, что в относительно узком температурном интервале 150–400°C снижение концентрации F -центров сопровождалось синхронным ростом концентрации F^+ -центров. Спектральный состав ТЛ и РЛ при этом детально не изучался. Рост выхода ТЛ и особенности температурного тушения РЛ связывались главным образом с заполнением глубоких ловушек электронами, образовавшимися в результате $F \rightarrow F^+$ -центральной конверсии.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей термо-фотоиндуцированных преобразований центров свечения в расширенном до 900°C температурном диапазоне с привлечением данных комплекса связанных с ними спектров ТЛ, РЛ, ОП и фотолюминесценции (ФЛ).

2. Образцы и методы

Объектами исследований являлись образцы номинально чистого монокристаллического анион-дефектного корунда цилиндрической формы высотой 1 mm и диаметром 5 mm (коммерческое обозначение ТЛД-500К или $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ в иностранной литературе). Дефекты в анионной подрешетке соединения создавались при выращивании или термообработке кристаллов в восстановительных условиях в присутствии углерода. По данным оптических измерений концентрация F -центров (вакансия кислорода с двумя захваченными электронами) составляла величину $0.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, а F^+ -центров (вакансия кислорода с одним захваченным электроном) — $1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Образованные таким способом F - и F^+ -центры являются термически стабильными, их концентрация не изменяется заметным образом при нагреве кристаллов до 1300°C. Спектральный состав затухания ТЛ измерялся после возбуждения образцов при комнатной температуре тестовой дозой УФ-излучения при постоянной температуре 150°C. Ввиду близости выбранной температуры наблюдения затухания ТЛ и температуры самого пика предполагалось, что данные измерений спектров затухания и спектров ТЛ в основном пике совпадают. Затухание ТЛ при постоянной температуре вблизи пика (далее спектр ТЛ) измерялось на лабораторной автоматизированной установке, позволяющей обеспечить режим линейного нагрева от 50 до 900°C или изотермической выдержки образца при любой температуре из указанного диапазона. Источником УФ-излучения являлась ртутная лампа ДРТ-250 с кварцевым объективом. РЛ исследуемых кристаллов возбуждалась излучением рентгеновского аппарата Eclipse IV Lab Rh (Oxford instruments, $U_a = 0\text{--}45 \text{ kV}$, $I = 0\text{--}45 \mu\text{A}$, Rh-анод). Спектры ТЛ и РЛ регистрировались монохроматором МСД-1, снабженным фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106. Для исключения влияния накопления заряда в глубоких ловушках на спектральные характеристики исследуемых образцов и

наблюдения закономерностей, связанных только с трансформацией центров, после каждого измерения проводился отжиг образцов до 900°C в течение одной минуты. ОП регистрировалось с помощью двулучевого спектрофотометра Helios Alpha в спектральном диапазоне 200–800 nm. Спектры возбуждения фотолюминесценции и люминесценции измерялись на лабораторной установке.

3. Преобразование спектров ТЛ

Результаты измерений спектров ТЛ в основном пике при температурах предварительного облучения 300 и 550°C приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

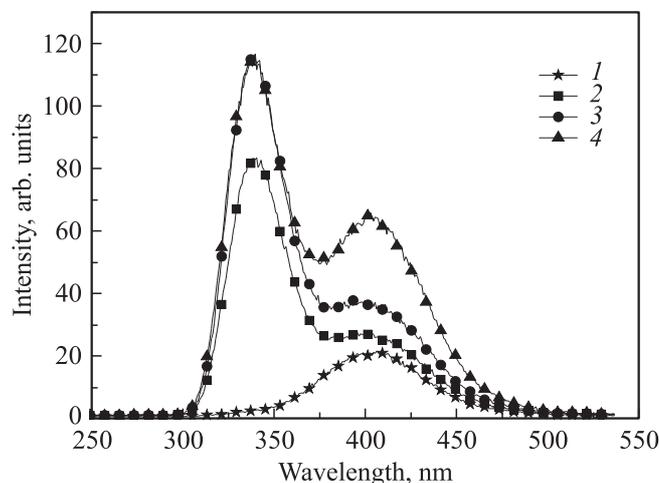


Рис. 1. Спектры ТЛ в основном пике образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Время облучения УФ-светом при температуре 300°C составляет 0 (исходный) (1), 1 (2), 5 (3) и 15 min (4).

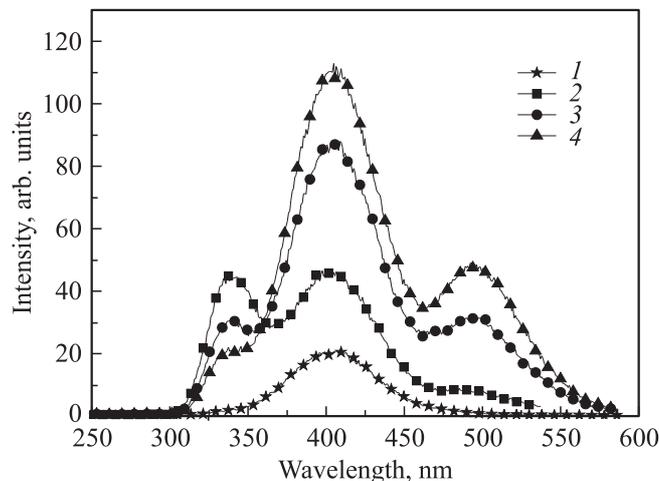


Рис. 2. Спектры ТЛ в основном пике образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Время облучения УФ-светом при температуре 550°C составляет 0 (исходный) (1), 1 (2), 5 (3) и 15 min (4).

Данные рисунков показывают, что спектральный состав ТЛ существенным образом изменяется в зависимости от температуры и времени облучения. После облучения при 300°C, в спектре ТЛ присутствуют две полосы: 330 и 420 nm, связанные с люминесценцией F^{+} - и F -центров соответственно. В спектре образцов, облученных при 300°C, полоса свечения F^{+} -центров возрастает и становится доминирующей, как показано на рис. 1.

Облучение образцов УФ-светом при 550°C приводит к появлению в спектре ТЛ новой полосы при 500 nm, а доминирующей в этом случае вновь становится полоса 420 nm, соответствующая свечению F -центров (рис. 2).

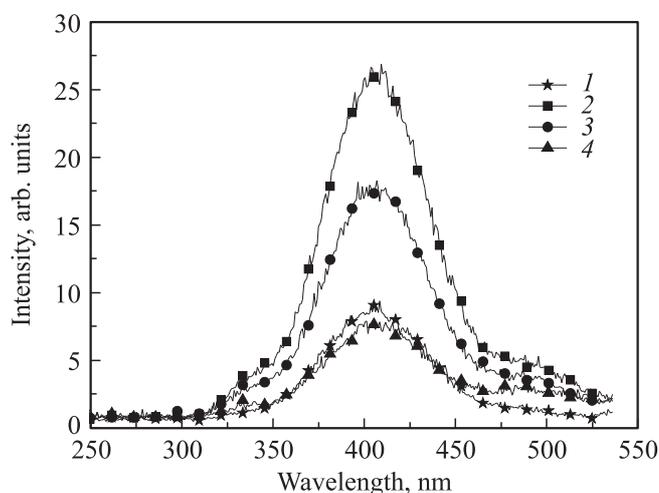


Рис. 3. Спектры ТЛ в основном пике образцов анион-дефектного α - Al_2O_3 . Время облучения УФ-светом при температуре 700°C составляет 0 (исходный) (1), 1 (2), 5 (3) и 15 min (4).

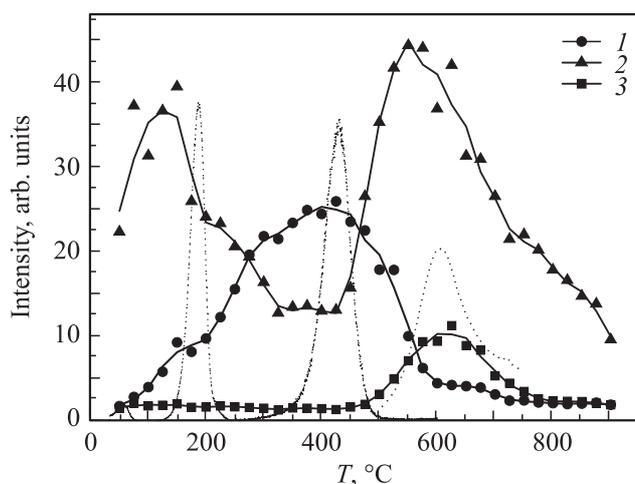


Рис. 4. Спектры ТЛ в основном пике образцов анион-дефектного α - Al_2O_3 в зависимости от температуры предварительного облучения УФ-светом. 1 — интенсивность свечения в полосе 330 nm; 2 — 420 nm, 3 — 500 nm. Пунктирные линии — ТЛ при 200, 430 и 620°C

Облучение образцов при 700°C также изменяет спектр ТЛ в основном пике (рис. 3). Видно, что в этом случае доминирующей в спектре остается полоса свечения 420 nm, а полосы при 330 и 500 nm становятся значительно менее выраженными, чем после облучения при 550°C.

Результаты, представленные на рис. 1–3, получены при облучении исследуемых образцов только при трех фиксированных температурах: 300, 550 и 700°C. Поэтому для более детального изучения динамики преобразования центров регистрация спектров ТЛ в основном пике проводилась после облучения образцов УФ-светом в температурном диапазоне 50–900°C с шагом около 50°C. На рис. 4 приведены интенсивности полос 330, 420 и 500 nm в спектрах ТЛ основного пика. На этом же рисунке пунктирными линиями показана ТЛ основного пика около 200°C и ТЛ, обусловленная глубокими ловушками около 430 и 620°C. Возбуждение ТЛ производилось в этом случае УФ-излучением при комнатной температуре для регистрации основного пика и при 300 и 550°C для наблюдения пиков при 430 и 620°C соответственно.

Результаты, представленные на рис. 4, показывают рост интенсивности полосы 330 nm и синхронное с ним снижение интенсивности полосы 420 nm в интервале температур облучения 50–400°C. Дальнейшее повышение температуры облучения до 625°C приводило к падению интенсивности ТЛ в полосе 330 nm, увеличению интенсивностей в полосе 420 nm и появлению полосы 500 nm. В диапазоне температур 625–900°C интенсивность всех трех полос падает до исходного уровня при 50°C.

4. Преобразование спектров РЛ

Суммируя результаты, представленные на рис. 1–4, можно сделать вывод, что судя по изменениям спектров ТЛ в основном пике облучение образцов анион-дефектного корунда УФ-светом в температурном диапазоне 50–900°C приводит к перераспределениям в соотношениях концентраций F^{+} - и F -центров и появлению новых центров с люминесценцией при 500 nm. Если это утверждение справедливо, то следовало ожидать соответствующих изменений и в спектрах других оптических свойств исследуемых кристаллов, в частности в РЛ и ОП.

На рис. 5 приведены спектры РЛ, измеренные до и после УФ-облучения образцов при 300°C. Из этого рисунка видно, что после нагрева без УФ-облучения в спектре РЛ доминирует полоса свечения F -центров (420 nm) (рис. 5, кривая 1). Интенсивность свечения F^{+} -центров (330 nm) при этом мала. После облучения образцов при 300°C интенсивность свечения в полосе 330 nm существенно возрастает и становится почти соизмеримой с интенсивностью свечения в полосе 420 nm (рис. 5, кривая 3). Причем с ростом времени облучения

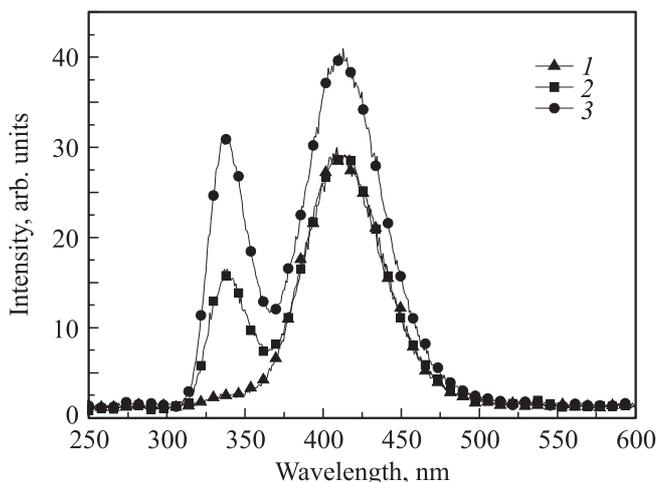


Рис. 5. Спектр РЛ образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Время облучения УФ-светом при температуре 300°C составляет 0 (исходный) (1), 2 (2) и 15 min (3).

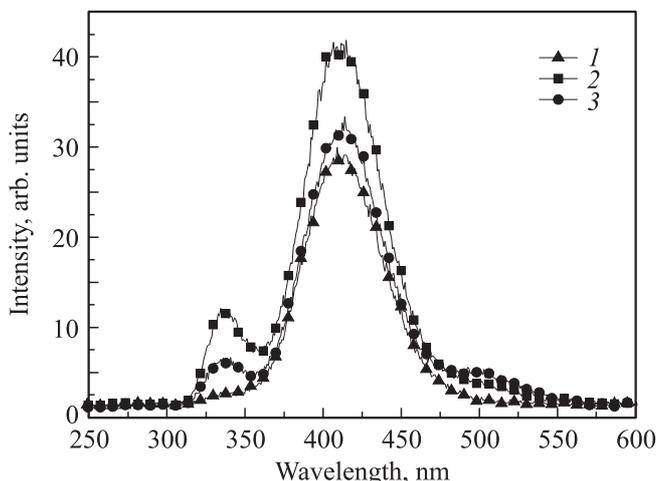


Рис. 6. Спектр РЛ образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Время облучения УФ-светом при температуре 550°C составляет 0 (исходный) (1), 2 (2) и 15 min (3).

при 300°C интенсивность полосы 330 nm растет значительно быстрее, чем в случае полосы 420 nm .

Данные рис. 5 хорошо согласуются с результатами, представленными на рис. 1: как в спектре основного пика ТЛ, так и в спектре РЛ заметно, что облучение образцов анион-дефектного корунда УФ-светом при 300°C приводит к снижению числа F -центров и росту количества F^+ -центров.

При температуре облучения 550°C спектр РЛ существенно изменяется, как показано на рис. 6. Доминирующей вновь становится полоса свечения 420 nm и появляется полоса 500 nm , как в спектре ТЛ основного пика после облучения образцов при 550°C (рис. 2).

Облучение при 700°C не приводило к принципиальному изменению спектров РЛ по сравнению с приведенными на рис. 6. Наблюдалось только непропорциональное

снижение интенсивности РЛ с коэффициентами 5, 1.3 и 2 в полосах 330 , 420 и 500 nm соответственно.

5. Преобразование спектров ОП и ФЛ

Ранее изученные спектры ОП образцов анион-дефектного корунда, предварительно облученных УФ-светом при $50\text{--}300^\circ\text{C}$, показывали рост интенсивности полос поглощения F^+ -центров при 230 и 260 nm и одновременное снижение интенсивности полосы поглощения при 205 nm , связанной с F -центрами [10–14]. Этот результат соответствует наблюдаемому перераспределению интенсивностей полос 330 и 420 nm в спектре ТЛ основного пика после облучения при 300°C , приведенному на рис. 4. Вместе с тем новые процессы, связанные с преобразованием центров в температурном диапазоне облучения $500\text{--}900^\circ\text{C}$, в котором по данным рис. 4 в спектре ТЛ основного пика наблюдаются падение интенсивности полосы 330 nm и синхронный с ним рост интенсивности полос 420 и 500 nm , представляют интерес для дальнейшего изучения.

На рис. 7 и 8 приведены спектры ОП в коротковолновой и длинноволновой областях после облучения образцов при 625°C . Температура облучения выбрана в соответствии с данными рис. 4, из которых следует, что в этом случае в спектре ТЛ основного пика происходит восстановление интенсивности полосы 420 nm почти до исходного уровня и наблюдается максимальная интенсивность полосы 500 nm .

Как видно из рис. 7 и 8, в спектрах ОП присутствуют полосы при 205 , 230 , 260 nm (рис. 7) и 300 и 355 nm (рис. 8). Полосы ОП в кристаллах анион-дефектного корунда при 205 и 230 , 260 nm хорошо известны из литературы и принадлежат F - и F^+ -центрам соответственно. Полоса поглощения при 300 nm приписывается

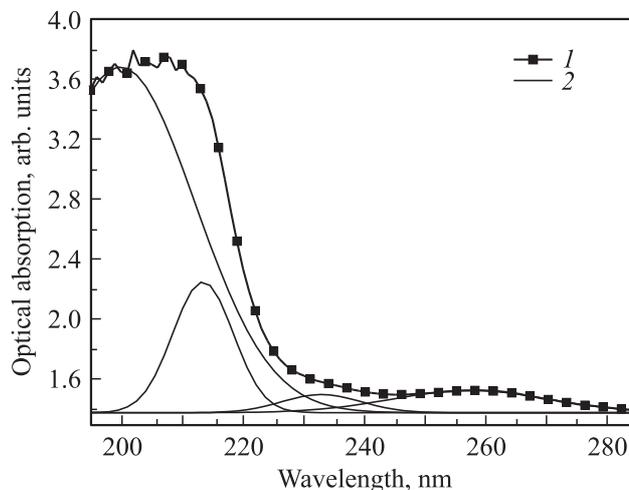


Рис. 7. Коротковолновый участок спектра оптического поглощения образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных УФ-светом при 625°C . 1 — экспериментальные данные, 2 — результат аппроксимации.

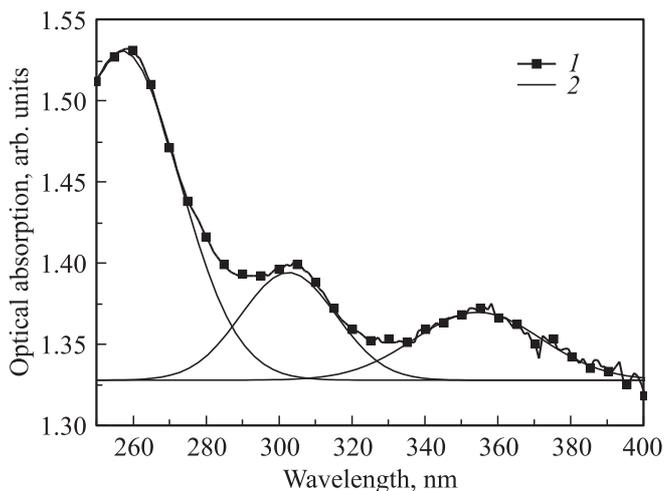


Рис. 8. Длинноволновый участок спектра оптического поглощения образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных УФ-светом при 625°C . 1 — экспериментальные данные, 2 — результат аппроксимации.

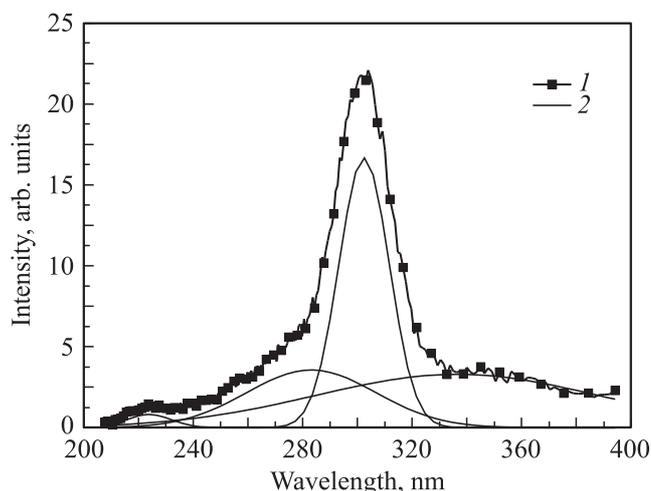


Рис. 9. Спектр возбуждения фотолюминесценции в полосе 500 nm образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных УФ-светом при 625°C . 1 — экспериментальные данные, 2 — результат аппроксимации.

F_2 -центрам — кислородным дивакансиям с четырьмя электронами, а полоса при 355 nm связывается с F_2^+ -центрами — кислородными дивакансиями с тремя электронами. Имеющиеся в литературе примеры идентификации F_2^- - и F_2^+ -центров по спектрам их ОП и возбуждения люминесценции приведены для образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, анионная дефектность в которых создавалась облучением корпускулярными излучениями, нейтронами, протонами, электронами, ускоренными ионами различных химических элементов [15–18]. В отличие от радиационно-созданных дефекты в кислородной подрешетке образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, исследуемых в настоящей работе, создавались при выращивании кристаллов в восстановительных условиях. Для идентификации F_2^- - и F_2^+ -центров в образцах,

облученных УФ-светом при 625°C , измерялись спектры возбуждения ФЛ в полосе 500 nm , соответствующие их ОП при 300 и 360 nm .

На рис. 9 приведен спектр возбуждения ФЛ в полосе 500 nm образцов анион-дефектного корунда, облученных УФ-светом при 625°C .

Разложение спектра возбуждения ФЛ в полосе 500 nm на компоненты указывает на присутствие помимо основных особенностей 300 и 360 nm еще двух существенно менее интенсивных полос при 220 и 280 nm . Таким образом, данные спектров ОП и возбуждения люминесценции позволяют утверждать присутствие в кристаллах, облученных УФ-светом при 625°C , центров F_2^+ -типа. Полоса поглощения 360 nm , приписываемая F_2^+ -

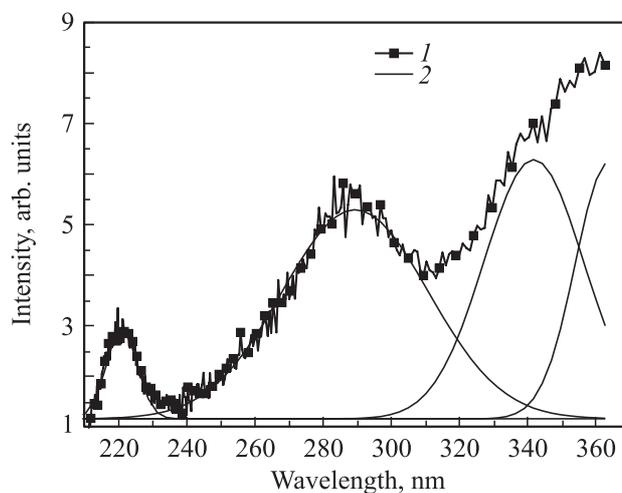


Рис. 10. Спектр возбуждения фотолюминесценции в полосе 440 nm образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных УФ-светом при 625°C . 1 — экспериментальные данные, 2 — результат аппроксимации.

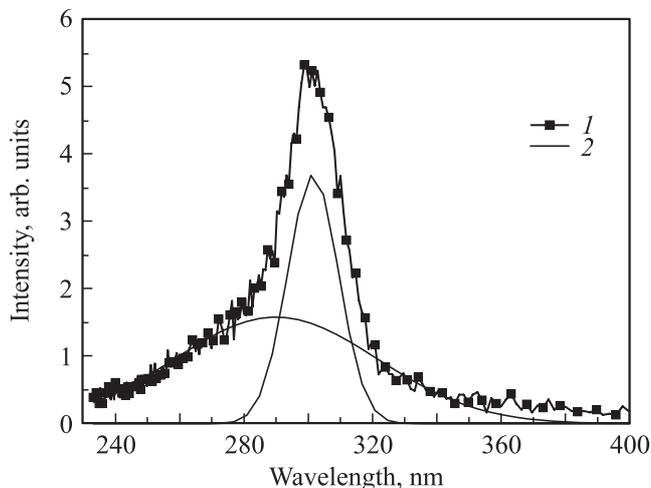


Рис. 11. Спектр возбуждения фотолюминесценции в полосе 550 nm образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных УФ-светом при 625°C . 1 — экспериментальные данные, 2 — результат аппроксимации.

Оптическое поглощение и фотолюминесценция дефектов F -типа в образцах анион-дефектного корунда, облученных УФ-светом при 625°C

Пик поглощения, nm (eV)	Пик люминесценции, nm (eV)					Символ центра
	330 (3.8)	420 (3.0)	440 (2.8)	500 (2.4)	550 (2.2)	
205 (6.0)		+				F
230, 260 (5.4,4.8)	+					F^+
300 (4.1)				+		F_2
355 (3.5)			+			F_2^+
285 (4.3)			+		+	F_2^{2+}

центрам, согласно литературным данным [17], связана с люминесценцией в полосе 380 nm. Разрешающей способности имеющихся в нашем распоряжении спектрометров не хватало для регистрации спектров возбуждения ФЛ F_2^+ -центров, вследствие чего их присутствие определяется только по наличию характерной полосы поглощения 360 nm.

Спектры оптического возбуждения различных полос люминесценции оказываются много чувствительнее к оптическим переходам отдельных центров, чем спектры поглощения. С учетом этих обстоятельств были изучены спектры возбуждения ФЛ в полосах 440 и 550 nm, связанных с люминесценцией F_2^{2+} -центров (кислородная дивакансия с двумя электронами или дважды ионизованный F_2 -центр). На рис. 10 и 11 представлены спектры возбуждения люминесценции в полосах 440 и 550 nm, связанные по литературным данным с поглощением в полосах 285 и 355 nm.

Исходя из рис. 10 можно сделать вывод о присутствии в образцах после облучения УФ-светом при 625°C F_2^{2+} -центров. Результаты идентификации центров по данным ОП и ФЛ образцов анион-дефектного корунда, облученных УФ излучением при 625°C суммированы в таблице.

Сравнение результатов, приведенных в таблице, и литературных данных показывает сходство основных типов дефектов, присутствующих в образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с исходно совершенной структурой после облучения нейтронами [17,18] и в исследуемых в настоящей работе образцах анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных УФ-светом при 625°C .

6. Обсуждение результатов

Как было показано, в спектрах ТЛ и РЛ полоса 500 nm появляется только после облучения исследуемых образцов УФ-светом в температурном интервале $550\text{--}750^\circ\text{C}$ и является единственной новой полосой, дополняющей свечение F - и F^+ -центров. Как видно из рис. 4, наибольшая концентрация F_2 -центров наблюдается именно в этом температурном интервале, а из

других сложных центров только данный тип дефектов оказывается активным в ТЛ и РЛ кристаллов анион-дефектного корунда. Это объясняется особенностью электронного строения F_2 -центров. В отличие от F^+ -, F_2^+ - и F_2^{2+} -центров возбужденное состояние F_2 -центра, как и у F -центра, находится вблизи дна зоны проводимости. Поэтому F_2 -центр может как поставлять электроны в зону проводимости при ионизации, так и захватывать из нее электроны, освободившиеся при ТЛ или возбуждении РЛ. Релаксация возбужденного F_2 -центра при захвате электрона сопровождается люминесценцией в полосе 500 nm, наблюдаемой в ТЛ и РЛ.

Для образования сложных центров F -типа в различных зарядовых состояниях необходимо выполнение по крайней мере двух условий. Концентрация простых центров должна быть достаточно высокой, а температурные режимы — способствовать их диффузионной подвижности. Исходные концентрации изолированных F - и F^+ -центров в исследованных образцах анион-дефектного корунда были соизмеримы с образованными при облучении совершенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ различными видами высокоэнергетичных корпускулярных излучений. В этом случае число простых центров оказывалось пропорциональным флюенсу бомбардирующих частиц; когда оно превышало некоторые пороговые значения, в спектрах ОП и ФЛ наблюдались сложные центры F -типа. Так, по данным работы [18] в исходно совершенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных реакторными нейтронами ($E_n > 1.2\text{ MeV}$) флюенсом более $1.4 \cdot 10^{18}\text{ n/cm}^2$, в интервале температур отжига $350\text{--}500^\circ\text{C}$ изолированные F^+ и F -центры образуют кластеры F_2 -, F_2^+ - и F_2^{2+} -типа. По данным наших измерений, представленных на рис. 4, в этом же температурном интервале ($350\text{--}500^\circ\text{C}$) также наблюдается рост концентраций изолированных F^+ - и F -центров, участвующих в образовании дефектных кластеров, аналогичных наблюдаемых при отжиге нейтронно-облученных кристаллов в работе [18]. Некоторые детали изменений концентрации F^+ -центров в зависимости от температуры отжига, установленные в [17] по спектрам ОП, также хорошо согласуются с результатами, приведенными на рис. 4 (кривая 1), полученными по данным анализа спектров ТЛ в основном пике. В интервале температур отжига $400\text{--}800^\circ\text{C}$ в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных нейтронами, наблюдается резкое снижение ОП и ФЛ изолированных F^+ -центров, как и в спектрах ТЛ и РЛ образцов анион-дефектного корунда. Кроме того, при отжиге кристаллов, облученных нейтронами, при температуре около 600°C в спектре поглощения F_2 -центров (300 nm) имеется локальный максимум. По данным спектрального состава ТЛ (рис. 4, кривая 3) при этой же температуре наблюдается максимальная интенсивность свечения в полосе 500 nm, соответствующей люминесценции F_2 -центров. В этом же интервале температур наблюдается образование изолированных F -центров в количестве, приближающемся к исходному уровню (рис. 4, кривая 2), достаточному для образования F_2 -центров.

Дополнительным основанием для такого заключения является еще и то, что, как видно из рис. 4 (кривые 2 и 3), рост концентрации F_2 -центров сопровождается снижением количества F -центров. В кристаллах, облученных нейтронами, полоса поглощения 300 nm связывается как с F_2 -центрами, так и с междоузельными ионами Al_i^+ . Присутствие междоузельных ионов алюминия в образцах, изученных в этой работе, мало вероятно, поэтому есть основание считать, что как поглощение в полосе 300 nm, так и люминесценция при 500 nm принадлежат F_2 -центрам. В работе [19] для таких же образцов, как в настоящей работе, показано, что анионные вакансии становятся подвижными при температурах ниже 600°C. Именно эта мобильность при относительно низких температурах и обеспечивает ассоциацию простых центров в сложные комплексы F_2 -типа. Для их образования требовалась высокая концентрация F -центров и медленное охлаждение от высоких температур, способствующее агрегации дефектов, а сам F_2 -центр принимает участие в фотопереносе электронов и действует как центр рекомбинации при ТЛ и РЛ.

Анализ способности изолированных F^+ - и F -центров в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$, облученных нейтронами, образовывать сложные центры в зависимости от температуры последующей термообработки использован для объяснения основного результата настоящей работы, представленного на рис. 4. При этом предполагалось, что интенсивности полос свечения в спектрах ТЛ и РЛ пропорциональны числу центров, ответственных за их возникновение. Как видно, в диапазоне температур облучения УФ-светом 50–450°C концентрация F -центров падает (рис. 4, кривая 2), синхронно с ней возрастает концентрация F^+ -центров (рис. 4, кривая 1). Процесс фотоионизации F -центров, усиленный повышенной температурой, может быть описан реакцией $F \rightarrow F^+$ -конверсии: $F + (h\nu)_T \rightarrow F^+ + e^-$. При дальнейшем росте температуры в диапазоне 450–650°C наблюдается обратная картина: рост концентрации F -центров и синхронное с ним падение концентрации F^+ -центров. В этом же интервале температур, судя по спектрам ОП и ФЛ, появляются сложные F_2^- , F_2^+ - и F_2^{2+} -центры (рис. 4, кривая 3).

Присутствие центров F_2^- - и F_2^+ -типа проявляется в спектрах ТЛ и РЛ. Ионизация F_2^- -центров конвертирует их в F_2^+ -центры. Электроны, освобожденные при ТЛ или образующиеся в процессе РЛ, рекомбинируют с F_2^+ -центрами, приводя к люминесценции F_2^- -центров в полосе 500 nm. Видно также (рис. 4), что при облучении образцов при температуре выше 700°C концентрация F_2^- - и F^+ -центров падает, вследствие начала процесса залечивания этих дефектов за счет диффузии кислорода в решетку кристалла. В то же время концентрация F -центров остается еще достаточно значительной, поэтому в спектрах ТЛ (рис. 3), и РЛ (рис. 6) полоса люминесценции F -центров (420 nm) вновь становится доминирующей.

Результаты, представленные на рис. 4, и литературные данные позволяют предполагать, что в диапазоне 450–750°C происходит образование F_2^- -центров по схеме $F^+ \rightarrow F \rightarrow F_2^-$. Промежуточный этап этого превращения ($F^+ \rightarrow F$ -конверсия) требует присутствия электронов для осуществления реакции $F^+ + e^- \rightarrow F$.

Несколько возможных механизмов $F^+ \rightarrow F$ -конверсии в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$ обсуждается в литературе [20]. В соответствии с одним из них $F^+ \rightarrow F$ -фотостимулированному превращению способствуют электроны, эмитированные из валентной зоны в основное состояние F^+ -центра, которое расположено менее чем на 5.5 eV выше потолка валентной зоны. В этой модели валентная зона выступает как донор электронов. В качестве возможных доноров рассматриваются также ионы примесей, всегда присутствующие в следовых концентрациях, и дефекты более высокого порядка, образованные в сильно поврежденных кристаллах облучением быстрыми нейтронами или ускоренными ионами.

Альтернативный механизм генерации свободных электронов основан на термической ионизации фотовозбужденных F^{*-} - и $(F^+)^*$ -центров: $F + h\nu \rightarrow F^* \rightarrow F^+ + e^-$ и $F^+ + h\nu \rightarrow (F^+)^* \rightarrow F^{2+} + e^-$. Ключевым моментом этой модели является туннелирование электронов из валентной зоны на свободный уровень возбужденного $(F^+)^*$ -центра с образованием F -центра в основном состоянии и свободной дырки: $F^+ + h\nu \rightarrow F + h$, где h — дырка в валентной зоне, которая в конце концов становится дырочным центром. Последнее становится возможным и теоретически обоснованным, поскольку считается, что в $\alpha-Al_2O_3$ основное состояние F^+ -центра расположено внутри валентной зоны [21,22]. В рассматриваемые модели $F^+ \rightarrow F$ -конверсии не включено влияние температуры, однако и в такой интерпретации они не противоречат экспериментально наблюдаемому факту — $F^+ \rightarrow F \rightarrow F_2^-$ -превращению, обнаруживаемому по появлению полосы люминесценции при 500 nm в спектрах ТЛ и РЛ образцов анион-дефектного корунда, облученного УФ-светом в температурном диапазоне 550–750°C.

Результаты проведенных исследований позволяют предполагать, что присутствие F_2^- -центров будет обнаруживаться не только в спектре ТЛ основного пика, но и в спектре ТЛ при 430°C. На рис. 12 приведены спектры ТЛ в пике 430°C после облучения УФ-светом при 300 и 550°C. Облучение при 300°C приводило к заполнению ловушек, ответственных за ТЛ в пике при 430°C, а при 550°C — к созданию F_2^- -центров.

Предварительный отжиг до 900°C в темноте приводил исследуемые образцы в состояние, в котором все глубокие ловушки опустошены, а F_2^- -центры в соответствии с рис. 4 отсутствовали. Облучение таких образцов при 300°C приводило к появлению ТЛ при 430°C в полосе свечения 330 nm (кривая 1 на рис. 12). Для получения образцов с заполненными ловушками, ответственными за ТЛ при 430°C, одновременно содержащих F_2^- -центры, они сначала облучались при 550°C, затем охлаждались в темноте

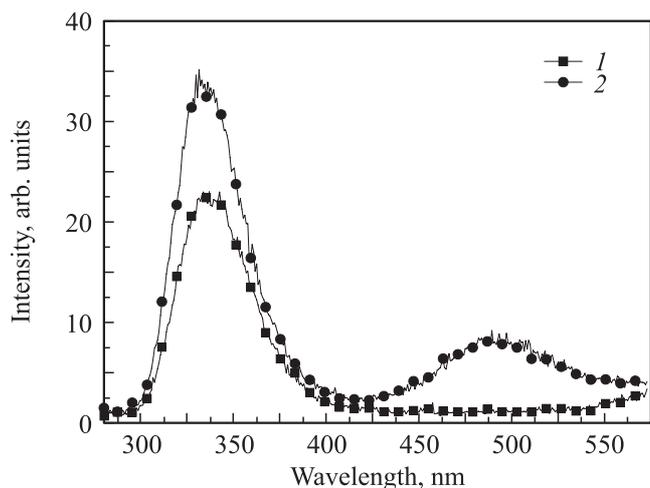


Рис. 12. Спектры ТЛ в пике 430°С образцов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных при 300°С УФ-светом. 1 — исходный, после нагрева до 900°С в темноте, 2 — после облучения УФ-светом последовательно при 550 и 300°С.

до 300°С и вновь облучались при этой температуре. В этом случае в спектре ТЛ образцов с заполненными ловушками, ответственными за ТЛ при 430°С, одновременно содержащих F_2 -центры, появлялась новая полоса при 500 nm (рис. 12, кривая 2). Можно предположить, что при измерении спектра ТЛ в пике 430°С освобождающиеся в зону проводимости электроны захватываются не только центрами, ответственными за люминесценцию в полосе 330 nm, но и F_2^+ -центрами, конвертируя их в F_2 -центры с люминесценцией в полосе 500 nm.

Результаты, представленные на рис. 12, дополнительно доказывают возможное участие F_2 -центров в рекомбинационных процессах, приводящих к ТЛ около 200 и 430°С.

Показанная в работе возможность целенаправленного изменения спектрального состава и интенсивности люминесценции анион-дефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволит повысить эффективность их применения в качестве твердотельных детекторов ионизирующих излучений, основанных на самостоятельных явлениях ТЛ, РЛ и ОСЛ или их комбинациях.

7. Заключение

1. Обнаружено, что в спектрах ТЛ и РЛ образцов анион-дефектного корунда, облученных УФ-светом в диапазоне температур 550–700°С, появляется новая полоса при 500 nm.

2. Показано, что полоса 500 nm в спектрах ТЛ и РЛ принадлежит F_2 -центру.

3. Установлено, что образование F_2 -центров в разных зарядовых состояниях (F_2^+ и F_2^{2+}) связано с последовательным $F^+ \rightarrow F \rightarrow F_2$ -преобразованием в процессе нагрева кристаллов от 50 до 700°С.

4. При обсуждении моделей механизмов $F^+ \rightarrow F$ -конверсии предпочтение отдано туннелированию электронов из валентной зоны на свободный уровень возбужденного (F^+)*-центра с возникновением F -центра в основном состоянии, способного образовывать агрегатный F_2 -центр.

5. Выявлено детальное сходство образования сложных центров F_2 -типа в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с радиационными дефектами и в анион-дефектных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных УФ-светом в температурном диапазоне 50–900°С.

Список литературы

- [1] S.W.S. McKeever. *Rad. Measurements* **46**, 1336 (2011).
- [2] S.M.S. Damkjaer, C.E. Andersen. *Rad. Measurements* **45**, 671 (2010).
- [3] R.A.Z.M. Mohammad, T. Kobayashi, T. Awata, K. Atobe. *Rad. Effects Solids: Incorporat. Plasma Sci. Plasma Technol.* **165**, 4, 290 (2010).
- [4] G.O. Sawakuchi, Y.G. Yukihiro, S.W.S. McKeever, E.R. Benton. *J. Appl. Phys.* **104**, 124 903 (2008).
- [5] X. Yang, H. Li, Q. Bi, Y. Cheng, Q. Tang, X. Qian, J. Xu. *J. Lumin.* **129**, 566 (2010).
- [6] M. Itou, A. Fujiwara, T. Uchino. *J. Phys. Chem.* **113**, 20 949 (2009).
- [7] И.И. Мильман, Е.В. Моисейкин, С.В. Никифоров, С.В. Соловьев, И.Г. Ревков, Е.Н. Литовченко. *ФТТ* **50**, 1991 (2008).
- [8] С.В. Соловьев, Е.В. Моисейкин, Е.Н. Литовченко, И.Г. Ревков, И.И. Мильман. *Изв. вузов. Физика* **8/2**, 223 (2009).
- [9] V.S. Kortov, I.I. Milman, E.V. Moiseykin, S.V. Nikiforov, M.M. Ovchinnikov. *Rad. Prot. Dosim.* **119**, 41 (2006).
- [10] В.С. Кортов, И.И. Мильман, А.И. Слесарев. *Письма в ЖТФ* **25**, 19, 66 (1999).
- [11] V.E. Pelenyov, V.S. Kortov, I.I. Milman. *Rad. Measurements* **33**, 629 (2001).
- [12] I.A. Weinstein, V.E. Pelenyov, V.S. Kortov. *Rad. Prot. Dosim.* **100**, 159 (2002).
- [13] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.Е. Пеленев. *ФТТ* **45**, 1260 (2003).
- [14] I.A. Weinstein, V.E. Pelenyov. *Rad. Measurements* **38**, 421 (2004).
- [15] K. Moritani, I. Takagi, H. Moriyama. *J. Mater.* **326**, 106 (2004).
- [16] M.F. Zhang, H.L. Zhang, J.C. Han, H.X. Guo, C.H. Xu, G.B. Ying, H.T. Shen, N.N. Song. *Physica B* **406**, 494 (2011).
- [17] G.L. Pogatshnic, Y. Chen, B.D. Evans. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **34**, 1709 (1987).
- [18] M. Izerrouken, T. Benyahia. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268**, 2987 (2010).
- [19] I. Tale, T.M. Piters, M. Barboza-Flores, R. Perez-Salas, R. Aceves, M. Springis. *Rad. Prot. Dosim.* **65**, 1–4, 235 (1996).
- [20] B.D. Evans. *J. Nucl. Mater.* **219**, 202 (1995).
- [21] M.A. Monge, R. Gonzalez, J.E. Munos Santiuste, R. Pareja, Y. Chen, E.A. Kotomin, A.I. Popov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **166-167**, 220 (2000).
- [22] V. Ryabchuk. *Int. J. Photoenergy* **6**, 95 (2004).