

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНИОНОДЕФЕКТНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Статья посвящается исследованию мелких ловушек, существующих в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые могут захватывать носители зарядов (электроны и дырки). Локализация носителей зарядов на мелких ловушках может приводить к возникновению дополнительных центров окраски, которые проявляются только в процессе облучения при низких температурах.

Введение

Монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (лейкосапфир) обладают высокой температурой плавления (2050°C), твердостью (уступает только алмазу), высоким электрическим сопротивлением (10^{11} Ом при 500°C), низкой диэлектрической постоянной ($\epsilon_r = 10$ при комнатной температуре), высокой термической проводимостью ($40 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), химической и радиационной стойкостью. Ширина запрещенной зоны $E_g = 8.6$ эВ [Ошибка! Залка не определена.-10]. Благодаря этим свойствам анионодефектный оксид алюминия является уникальным оптическим и изоляционным материалом и широко используется в разных отраслях промышленности (например, в радиоэлектронике, ядерной технике, твердотельной дозиметрии и других).

Несмотря на то, что ТЛ анионодефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ была объектом многих работ ее механизм нельзя считать достаточно ясным. Причиной тому часто является большое расхождение экспериментальных данных относительно положения и интенсивностей пиков ТЛ. Физической причиной подобной ситуации является высокая радиационная стойкость кристаллов оксида алюминия, которая, практически исключает образование радиационных дефектов структуры при облучении рентгеновскими или гамма лучами и приводит только к перераспределению электронов и дырок между различными собственными и примесными дефектами, созданными в кристалле в процессе роста и дальнейшей обработки. Как содержание примесей, так и условия роста и обработки не эквивалентны в различных экспериментах. Во многих случаях проявляются только основные пики ТЛ, соответствующие наиболее общим примесям и внедренным дефектам.

Настоящая работа посвящена изучению мелких ловушек, существующих в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эти ловушки при облучении кристаллов способны захватывать носители зарядов (электроны и дырки), которые при нагревании высвобождаются с уровней захвата и рекомбинируют с центрами свечения. Локализация носителей зарядов на мелких ловушках может приводить к возникновению дополнительных центров окраски, которые проявляются только в процессе облучения при низких температурах.

Результаты и обсуждение

После облучения кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ рентгеновским излучением дозой 19.8 Гр при 80 К в температурном интервале $80\text{-}500$ К в полосе 420 нм (F-центров) наблюдаются четыре пика ТЛ: 225 , 260 , 323 и 450 К (рисунок 1), что совпадает с известными литературными данными [1, Ошибка! Залка не определена., 3].

Следует отметить, что практически во всех соединениях анионодефектного оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mg}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ и т.д.) проявляется ТЛ пик при 225 К либо 260 К. Свечение при 225 К наблюдается в ультрафиолете (310 нм), в то время как пик при 260 К демонстрирует синее свечение (420 нм), что свидетельствует о различном механизме ТЛ в этих пиках.

Слабый пик при 225 К вызван освобождением дырок из $[\text{Mg}]^0$ или F_{Mg} центра. F_{Mg} - центры (дважды заряженная анионная вакансия, частично компенсированная соседним ионом магния) образуются при захвате дырок ионами Mg^{2+} после низкотемпературного облучения образцов, при этом дырки далее самозахватываются на один из кислородных ионов вблизи Mg^{2+} [2]. Свечение F_{Mg} - центров характеризуется полосой 310 нм. F_{Mg} - центры не освобождают электроны при температурах ниже 300 К, но уменьшают их концентрацию в районе 225 К вследствие рекомбинации с дырками.

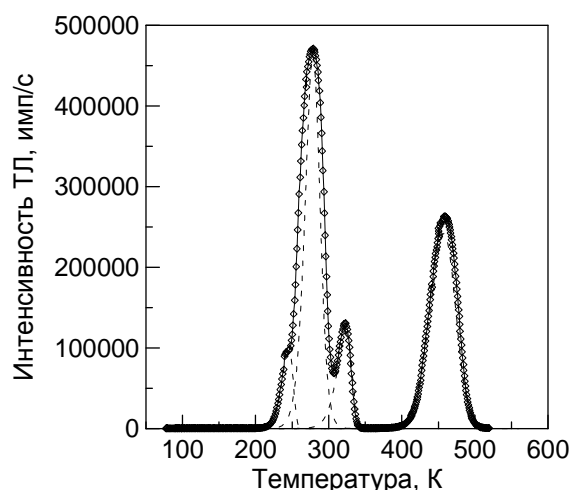
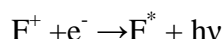


Рис. 1. Кривая термолюминесценции анионодефектного оксида алюминия в полосе 420 нм после облучения при 80 К рентгеновским излучением (19.8 Гр): (—) – эксперимент, (----) – выделение изолированных пиков.

Доминирующий пик, расположенный вблизи 260 К, считается свойственным всем кристаллам анионодефектного оксида алюминия. Предполагается что, за данный пик ответственны собственные дефекты решетки, образованные при выращивании кристаллов, которые создают электронные ловушки. Пик при 260 К является следствием термического освобождения из ловушек электронов, которые захватываются F^+ центрами с образованием возбужденного F-центра. Релаксация этого возбуждения сопровождается свечением при 420 нм по схеме:



В спектре свечения пика при 260 К кроме основного излучения с длиной волны 420 нм содержится и небольшая полоса свечения, появляющийся вблизи 330 нм.

На кривой термовысвечивания (КТВ) анионодефектного оксида алюминия, как правило, наблюдается еще один узкий изолированный пик ТЛ, при 323 – 350 К. Установлено, что мелкие ловушки, связанные с максимумом ТЛ при 323 К опустошаются на 90 % при выдержке образца при комнатной температуре в течение 200 с. На рисунке 2 приведены зависимости интенсивности ТЛ пика при 350 К от времени выдержки при комнатной температуре после облучения для пяти образцов с различной концентрацией мелких ловушек. Видно, что ход полученных кривых приблизительно совпадает у всех исследуемых образцов, а кинетика опустошения мелких ловушек характеризуется одинаковыми параметрами.

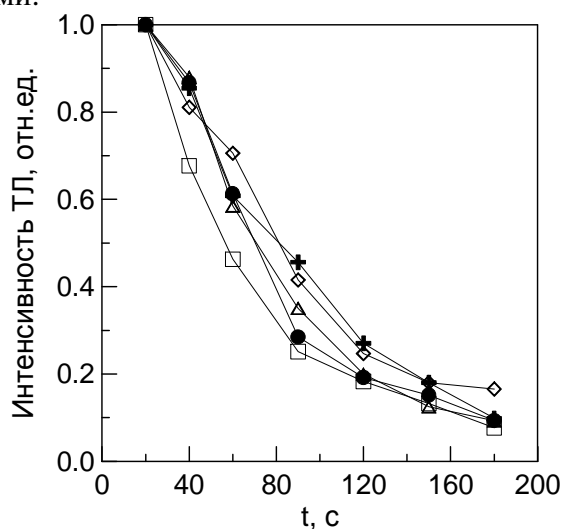


Рис. 2. Зависимости интенсивности пика ТЛ при 350 К от времени выдержки при комнатной температуре после облучения для пяти образцов анионодефектного оксида алюминия.

На рисунке 3 приведены кривые ТЛ трех типов образцов анионодефектного оксида алюминия после облучения тестовой дозой в течение 1 минуты при комнатной температуре (скорость нагрева 5 К/с). Видно, что наряду с дозиметрическим пиком при

450 К наблюдается пик при 350 К, связанный с мелкими уровнями захвата. При этом образцы, имеющие приблизительно одинаковую светосумму в дозиметрическом пике, могут характеризоваться существенно различной (более чем на порядок) интенсивностью ТЛ при 350 К, обусловленной отличиями в концентрации мелких ловушек. Вместе с тем, температурное положение и форма пика ТЛ при 350 К у разных образцов остаются неизменными, что указывает на идентичность кинетических параметров ТЛ различных образцов.

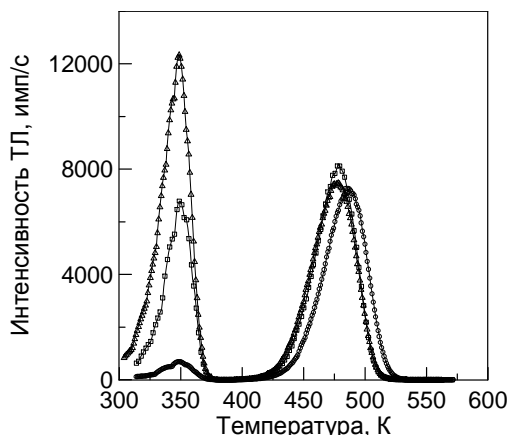


Рис. 3. Кривые термовысвечивания облученных одинаковой дозой трех образцов анионодефектных монокристаллов оксида алюминия.

Измерение фототрансферной термолюминесценции (ФТТЛ), обусловленной оптическим переселением носителей из глубоких ловушек, показало, что мелкие ловушки при 323 - 350 К имеют электронную природу. Дозиметрический пик (450 К) в отличие от пика при 350 К не является элементарным и связан, как известно, с опустошением не менее трех типов ловушек [3, 4]. Температурное положение и полуширина данного пика отличаются в разных образцах (рисунок 3). Одной из причин различий формы КТВ с пиком при 450 К может являться присутствие примесей в кристаллической решетке исследуемых кристаллов.

Наличие примесей в исследуемых кристаллах подтверждается измерениями спектров радиолюминесценции. На рисунке 4 приведены спектры рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов анионодефектного оксида алюминия, облученных при температуре 80 К. Как видно из рисунка, в спектрах РЛ кристаллов анионодефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 80 К кроме полос свечения F (420 нм) и F⁺ (330 нм) - центров присутствуют полосы свечения при 290, 310, 550, а также при 720 нм, которые обнаружены ранее в работах других авторов [6, 7].

Предполагается, что полосы свечения при 290 и 720 нм, связаны с примесными ионами титана, в различном валентном состоянии [8]. Слабая полоса при 310 нм, наблюдаемая в спектрах РЛ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является результатом свечения F_{Mg} - центров. В диапазоне длин волн от 500 до 800 нм могут быть расположены полосы свечения, принадлежащие различным дефектам. Например, зеленое свечение около 550 нм может быть связано с междоузельными ионами алюминия, расположенными в октаэдрических пустотах решетки [9]. Такие центры разрушаются при более низкой температуре, чем анионные вакансии. Также известно, что в этом диапазоне длин волн происходит свечение, обусловленное ионами хрома [8, 10].

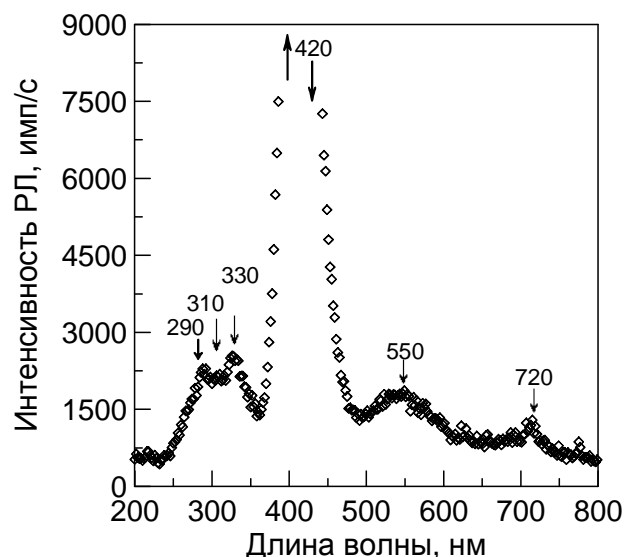


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов анионодефектного оксида алюминия при 80 К.

Таким образом, слабый пик при 225 К (см рисунок 1.), наблюдаемый в монокристалле анионодефектного оксида алюминия, вызван освобождением дырок из $[Mg]^0$ или F_{Mg} - центра, свечение которого характеризуется полосой 310 нм. Доминирующий пик при 260 К связан с опустошением электронной ловушки, и сопровождается свечением при 420 нм.

Литература:

1. Колесникова Т.А. Механизм возбуждения и преобразования собственных дефектов монокристаллов в мощных радиационных и оптических полях: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 01.04.05 – Иркутск, - 1989.
2. Kulis P.A. Recombination Luminescence in single crystal Al_2O_3 / P.A. Kulis M.J. Springis I.A. Tale and J.A. Valbis // *Phys. State. Sol. (A)*. - 1979. - Vol.53. - P.113-119.
3. D. Wayne Cooke. Low-temperature studies of Al_2O_3 / D. Wayne Cooke, Irvin W. Payne, and Ronald S. Santi // *J. Appl. phys.* - 1981. - Vol.52, №5. - P.3606-3610.
4. Фототрансферная термолюминесценция анион-дефектных кристаллов $\alpha-Al_2O_3$ / В.С.Кортов, И.И.Мильман, С.В.Никифоров и др. // *ФТТ*. - 2004. - Т. 46, № 12. - С. 2143.
5. Кортов В.С. Термолюминесценция анион-дефектного корунда при ультрафиолетовом лазерном и рентгеновском облучении / В.С. Кортов, А.И. Сюрдо, Ф.Ф.Шарафутдинов // *Журнал технической физики*. - 1997. - Т. 67, № 7. - С. 72-76.
6. Бессонова Т.С. Влияние термических обработок и облучения на спектры поглощения Ti и Si –корунда / Т.С. Бессонова, М.П. Станиславский, В.Я. Хаимов-Мальков // *Оптика и спектроскопия*. - 1976. - Т. 41. - С. 152-154.
7. Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals / G. Molnar, M. Benabdesselam, J. Borossay, D. [et all] // *Radiat. Meas.* - 2001. - Vol. 33, Nos. 5. - P. 663-667.
8. Thermal Effects on the optical spectra of $Al_2O_3 :Ti^{3+}$ / Richard C. Powell, George E. Venikouas, Lin Xi, and Jacek K. Tyminski // *J. Chem. Phys.* - 1986. - Vol.84, Nos.2. - P.663-665.
9. Evans B.D. Optical vibronic absorption spectra in 14,8 MeV neutron damaged sapphire / B.D. Evans, M. Stapelbrock // *Solid State Comm.* - 1980. - Vol. 33. - P. 765-770.
10. Бессонова Т.С. Радиационно-оптические процессы в кристаллах $Al_2O_3 : Ti$; Cr и $Al_2O_3 : V:Cr$ / Т.С. Бессонова, Е.М. Акуленок // *ЖПС*. - 1984. - Т. 43, № 3. - С. 472-474.