

РЕНТГЕНО- ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МОНОКРИСТАЛІВ ЛЕЙКОСАПФІРУ

Б.М. Гунда¹, А.М. Соломон¹, П.П. Пуга¹, Д.І. Блецкан³, Й.Й. Бундаш²,
Г.Д. Пуга²

¹ Інститут електронної фізики НАН України, 88016, м. Ужгород, вул. Університетська, 21

² Ужгородський державний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54

³ Науково-виробнича фірма “Технокристал”, 88007, м. Ужгород, вул. Гранітна, 5а

Исследовано спектры рентгенолюминесценции при комнатной температуре и кривые интегральной термостимулированной люминесценции для номинально чистых и обогащенных примесями монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенных видоизмененным методом Киропулоса. Установлено, что номинально чистые монокристаллы тоже содержат небольшое количество примесей. Согласно результатам проведенных люминесцентных исследований, неконтролируемыми примесями в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются ионы Cr^{3+} и Ti^{3+} .

Вступ

Механізм взаємодії іонізуючого випромінювання з кристалічною ґраткою і утворення відповідних дефектів добре вивчено у випадку лужногалоїдних монокристалів, які складаються з одновалентних іонів. Якщо ґратка монокристалу складається з полівалентних іонів, то вивчення цього механізму значно ускладнюється. Останнім часом значна увага приділяється дослідженню власних та індукованих радіацією дефектів монокристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, які широко використовуються в оптоелектроніці [1], лазерній техніці [2] та дозиметрії [3,4]. Це зумовлено тим, що навіть у номінально чистому монокристалі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ концентрація структурних дефектів в значній мірі залежить від якості вихідної шихти [5], методу вирощування [6] і умов термообробки [7]. Незважаючи на велику кількість експериментальних даних, висновки про домінуючі дефекти росту та наявність неконтрольованих домішок, властивих різним методам вирощування лейкосапфіру, зробити дуже важко.

Для вивчення дефектів в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ використовувалися різні методи: пропускання [8], наведене іонізуючим випромінюванням поглинання [9-11], термостимульована люмінесценція (ТСЛ) [5-7, 10-13], рентгенолюмінесценція [14], термостимульована провідність [13], фотопровідність [15], електронний парамагнітний резонанс [16] та інші. Проте найбільш чутливою до власних і домішкових дефектів є термостимульована люмінесценція. Накопичувана в результаті ізодозного опромінення світлосума ТСЛ може служити критерієм дефектності кристалу [6].

В даній роботі проведені дослідження інтегральної термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) та спектрів рентгенолюмінесценції (РЛ) номінально чистих і збагачених неконтрольованими домішками монокристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, одержаних видозміненим методом Киропулоса.

Методика експерименту та об'єкти досліджень

Люмінесцентне свічення, яке виникає в результаті нагрівання раніше збудженого кристаллофосфора, називають термостимульованою люмінесценцією [17]. Збудження кристаллофосфора здійснюється, як правило, при температурах не більше 77 К, для матеріалів з малою шириною забороненої зони та при кімнатних температурах для діелектриків із шириною забороненої зони порядку

6-10 еВ. Якщо для збудження використовується рентгенівське випромінювання, то люмінесценцію, яка виникає при цьому, називають рентгенолюмінесценцією.

В процесі збудження зразка відбувається накопичення електронів і дірок на локальних центрах, рівні яких розміщені в межах забороненої зони. Так, наприклад, при наявності в кристалофосфорі центрів прилипання (Т) і центрів рекомбінації (R), рівні яких розміщені як показано на рис. 1, при збудженні (перехід 1) електрони заповнюють пастки (перехід 2), а дірки локалізуються на центрах свічення (перехід 3). Частина

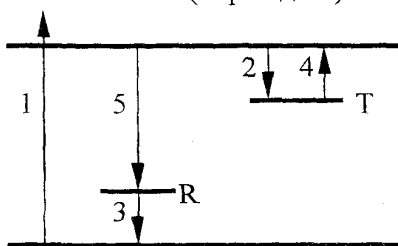


Рис. 1. Схема електронних переходів при збудженні (РЛ) та ТСЛ кристалофосфорів.

збуджених електронів відразу ж випромінювально рекомбінує (перехід 5). Через деякий час, коли заповненість локальних рівнів стане істотною, збудження кристалофосфору припиняється і проводиться нагрівання. Характер зміни температури з часом у загальному випадку може бути довільним, але для спрощення задачі швидкість нагрівання вибирають постійною [17]. При температурах, достатніх для термічного звільнення електронів із центрів прилипання (перехід 4), збільшується концентрація вільних носіїв у зоні провідності, що призводить до появи струму термостимульованої провідності. При цьому вільні електрони будуть рекомбінувати на центрах свічення з випромінюванням (перехід 5), зумовлюючи ТСЛ, або будуть повторно захоплюватися на пастки (перехід 2), забезпечуючи, тим самим, досить тривале післясвічення, яке

значно перевищує час життя вільних носіїв струму.

Крива, що виражає залежність інтенсивності люмінесцентного випромінювання від температури зразка при неперервному нагріванні, називається кривою температурного висвічування (КТВ) або кривою ТСЛ [17]. Фактори, які впливають на форму кривих ТСЛ, детально розглянуті в [17, 18]. Не зупиняючись на виводі КТВ, приведемо її вираз у випадку лінійної кінетики [18]:

$$I(T) = n_0 W_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \times \exp\left[\left(-\frac{W_0}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT\right] \quad (1)$$

Рівняння (1) являє собою залежність $I(T)$ для заданих параметрів локального рівня прилипання (E_t – глибина залягання, W_0 – частотний фактор) та умов експерименту (n_0 – концентрація захоплених носіїв, β – швидкість лінійного нагрівання). Форма кривих ТСЛ істотним чином залежить від величини E_t , що дозволяє розв'язувати обернену задачу – визначення глибини залягання рівнів прилипання за даними ТСЛ [17, 18].

Експериментальні вимірювання кривих ТСЛ для монокристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ одержані на розробленій і виготовленій нами автоматизованій на базі ІВМ установці, апаратне і програмне забезпечення якої детально описане в [19]. Опромінювання зразків здійснювалось рентгенівською трубкою з мідним антикатодом, через яку протікав струм 20 мА при прикладеній напрузі 20 кВ на протязі фіксованого проміжку часу. Вимірювання ТСЛ проводилось відразу ж після опромінення. Температура зразка змінювалась в межах від 35 до 350 °С з вибраними швидкостями лінійного нагрівання. Інтегральна інтенсивність люмінесценції реєструвалась методом лічби фотонів з використанням ФЕУ-106. Одержані результати записувались у файли. Подальша математична обробка полягала у згладжуванні кривих за стандартною

методикою і усередненню по п'яти незалежних вимірах.

Спектри рентгенолюмінесценції досліджувались на цій же установці при кімнатній температурі з допомогою монохроматора МДР-23. Безпосередньо перед вимірами визначалась спектральна чутливість реєструючої системи, яка далі використовувалась для корекції одержаних спектрів РЛ.

Дослідження ТСЛ та РЛ проведені для двох технологічних партій монокристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, одержаних видозміненим методом Кіропулоса [20]. З кожної партії вирізалися по 15 зразків розміром $6 \times 6 \times 1,4$ мм. Першу партію (А) становили номінально чисті монокристали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Друга партія зразків (Б) була виготовлена із монокристалів, збагачених неконтрольованими домішками.

Результати досліджень та їх обговорення

Відомо [18], що інтенсивність ТСЛ залежить від швидкості нагрівання, тому спочатку досліджено вплив цього параметру на форму кривої ТСЛ. Як впливає з рис. 2, збільшення швидкості нагрівання призводить до істотно зростання інтенсивності максимуму КТВ, що сприятливо впливає на точність вимірів (малі значення інтенсивності реєструються із більшою похибкою). Одночасно із ростом швидкості нагрівання максимуми інтенсивності ТСЛ зміщуються в більш високотемпературну область. Так, при швидкості нагрівання $0,71$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ максимум знаходиться при температурі 122 $^{\circ}\text{C}$, а при швидкості $2,85$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ – при 144 $^{\circ}\text{C}$. Цю особливість слід враховувати при порівнянні одержаних результатів з відомими літературними даними [5-7, 10-16].

На інтенсивність ТСЛ, згідно (1), повинна також впливати концентрація носіїв, захоплених на локальні рівні прилипання. На рис. 3 подана залежність інтенсивності ТСЛ від часу опромінення при фіксованій швидкості нагрівання і заданих параметрах рентгенівської

трубки. Із аналізу цієї залежності випливає, що інтенсивність максимуму при 144 $^{\circ}\text{C}$ майже лінійно зростає із збільшенням часу опромінення. Поряд з цим стає помітним максимум в інтервалі температур $220\text{-}300$ $^{\circ}\text{C}$, який при малих значеннях часу опромінення не проявлявся на КТВ.

Слід відмітити, що завдяки автоматизації вимірювального процесу вдається отримати досить високу відтворюваність режиму нагрівання і результатів вимірювань. При проведенні 10 послідовних вимірів на одному і тому ж зразку розходження значень не перевищує 5%. Існує також відповідність між результатами вимірів на різних зразках кожної з технологічних партій, які включаються в 10% коридорі похибок, що свідчить про правильний відбір проб та технологію виготовлення зразків.

Результати таких досліджень ТСЛ різних технологічних партій монокристалів лейкосапфіру подані на рис. 4. Номінально чисті монокристали партії А характеризуються КТВ (2), яка має два широкі максимуми (інтенсивний при температурі 144 $^{\circ}\text{C}$ та значно слабший при температурі 270 $^{\circ}\text{C}$). Аналізуючи їх можна відмітити, що вони зумовлені суперпозицією декількох максимумів. Про це свідчать особливості на кривих ТСЛ при температурах 115 , 163 , 225 та 300 $^{\circ}\text{C}$. У збагачених домішками монокристалах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ інтенсивність ТСЛ майже вдвічі більша, а форма кривої ТСЛ практично не змінюється. Слід відмітити що, із-за значного перекривання максимумів, з одержаних КТВ важко визначити енергетичне положення локальних рівнів прилипання, якими вони зумовлені. Для таких складних випадків використовуються методики фракційного нагрівання та частинного висвічування світлосуми, які описані в [3, 4].

Для ідентифікації випромінювальних центрів в досліджуваних монокристалах проведено дослідження спектрів рентгенолюмінесценції в широкому спектральному діапазоні ($200\text{-}830$ нм). При

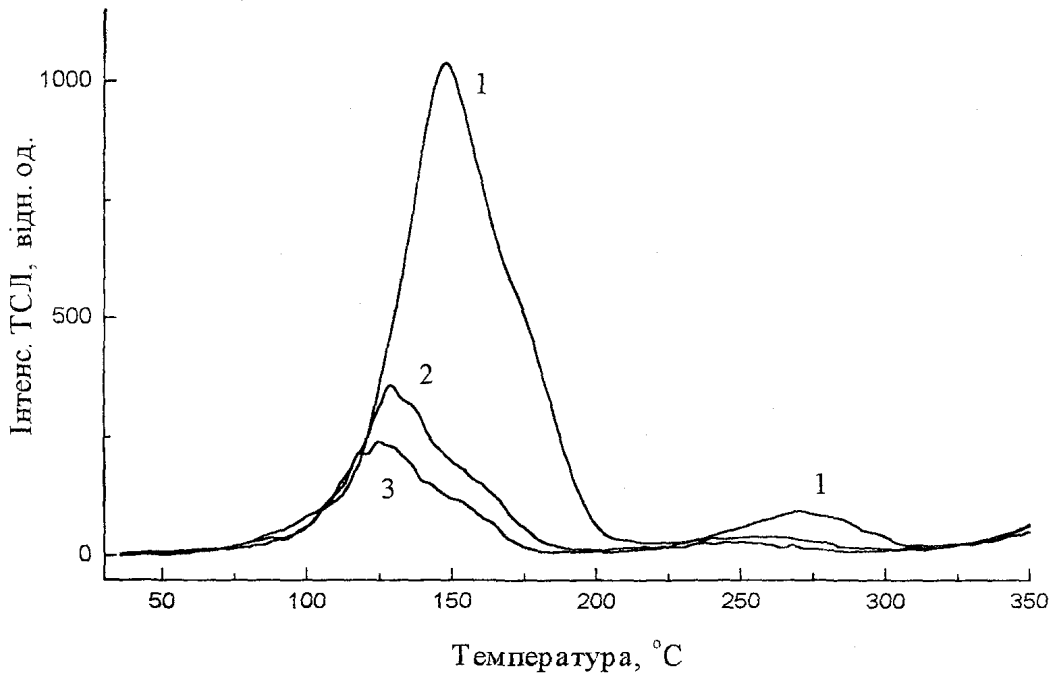


Рис. 2. Залежність форми кривої ТСЛ від швидкості нагрівання.

1 – $\beta = 2.85$, 2 – $\beta = 1.09$, 3 – $\beta = 0.71$ °C/c

($U = 20$ кВ, $I = 20$ мА, $t = 120$ с).

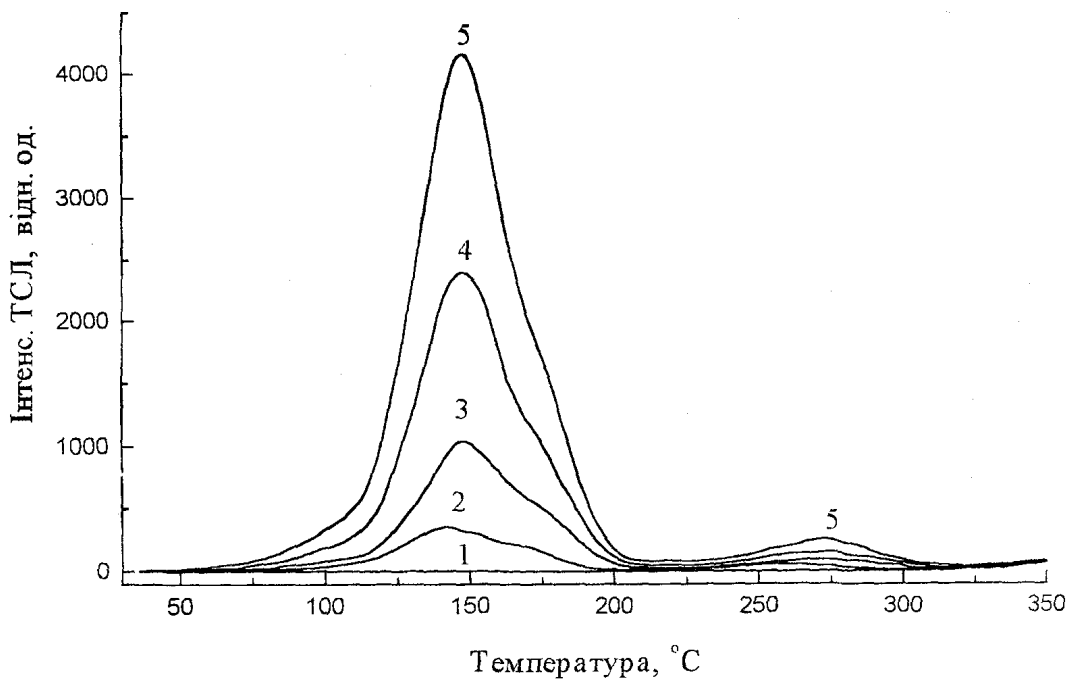


Рис. 3. Залежність форми кривої ТСЛ від часу опромінення.

1 – без опромінення, 2 – 60 с, 3 – 120 с, 4 – 240 с, 5 – 480 с.

($U = 20$ кВ, $I = 20$ мА, $\beta = 2.85$ °C/c)

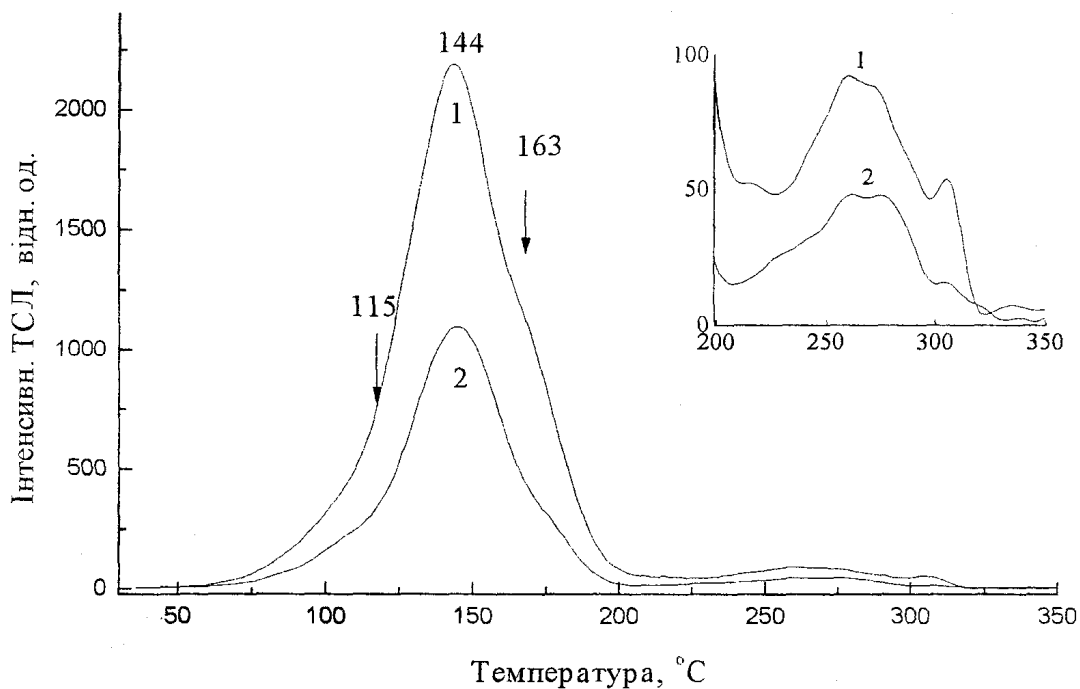


Рис. 4. Криві ТСЛ монокристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ різних технологічних партій
 1 – збагачені неконтрольованими домішками, 2 – номінально чисті,
 ($U = 20$ кВ, $I = 20$ мА, $t = 120$ сек, $\beta = 2.85$ °С/с).

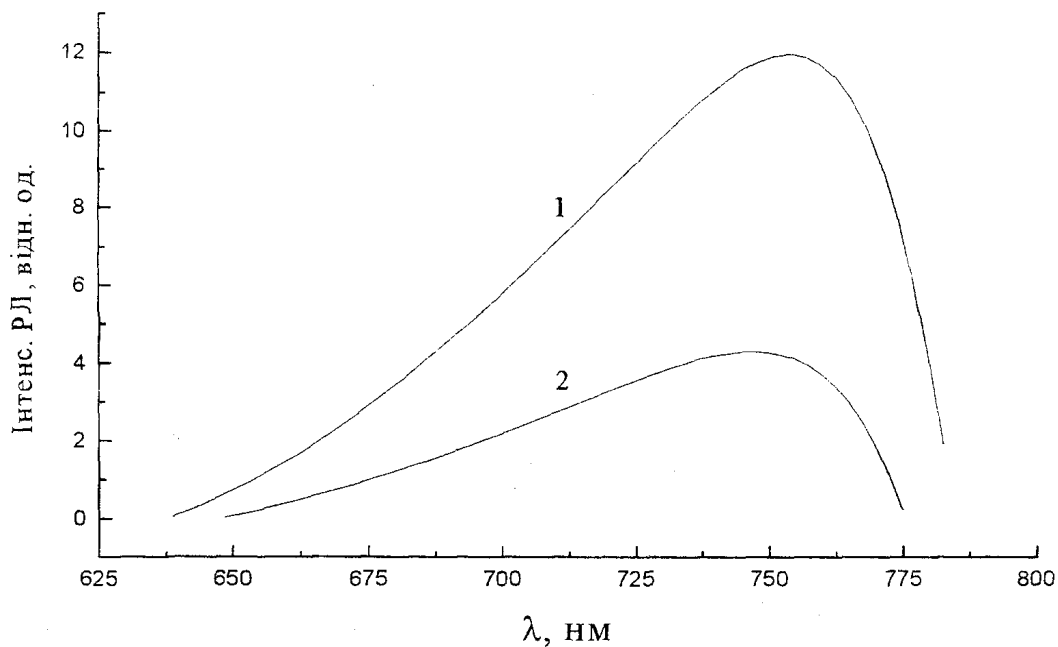


Рис. 5. Спектри рентгенолюмінесценції монокристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
 різних технологічних партій.
 1 – збагачені неконтрольованими домішками, 2 – номінально чисті,
 ($U=20$ кВ, $I=30$ мА)

кімнатній температурі РЛ свічення спостерігається тільки в області від 600 до 800 нм (рис. 5). Інтенсивність свічення монокристалів партії Б майже в два рази вища за інтенсивність партії А. Максимуми РЛ для обох технологічних партій знаходяться в області 750 нм.

Із залежностей КТВ номінально чистих монокристалів партій А і Б та збагачених домішками монокристалів випливає, що в них все ж таки присутня деяка кількість неконтрольованих домішок.

Подібні до представлених на рис. 4 криві ТСЛ спостерігалися в роботах [6,12,16]. Більшість авторів пов'язують максимуми при температурах 144 та 225 °С з наявністю домішки Ті. Відпал зразків у атмосфері кисню, згідно [12], може призводити до перерозподілу інтенсивностей між максимумами (зменшення максимумів при 144 та 225 °С і зростання максимумів при 163 та 270 °С). Спектр термостимульованої люмінесценції, який спостерігався авторами [12], лежить в голубій та УФ областях, що відповідає смугам випромінювання іонів Ti^{4+} та Fe центрів. У роботі [21] показано, що при вирощуванні монокристалів методом Чохральського, титан входить в ґратку $\alpha-Al_2O_3$ також у чотиривалентному стані. Такі кристали мають максимум фотолюмінесценції при 425 нм. Відпал легованих титаном монокристалів $\alpha-Al_2O_3$ у вакуумі призводить до зникнення смуги при 425 нм і появи смуги у спектральній області 720-770 нм, яка характерна для іонів Ti^{3+} [9]. Іони Ti^{4+} можуть локалізувати електрони з послідуною їх рекомбінацією вільними дірками валентної зони (як в процесі опромінення, так і в релаксаційному процесі при тепловому звільненні дірок із V-центрів), а іони Ti^{3+} не локалізують зарядів і виконують роль центрів випромінювальної рекомбінації [12].

В роботі [16] подібна крива ТСЛ по формі і температурному положенню максимумів, подібна до нами отриманої (рис.4) пояснена наявністю домішки

хрому. Результати вивчення впливу окисно-відновного відпалу на інтенсивність максимумів при 144, 163 та 270 °С, одержані в [16], зовсім протилежні до роботи [12]. Максимум при 163 °С домінує у невідпалених кристалах, максимумами при температурах 144 та 270 °С проявляються після окиснюваної термообробки, а спектральний діапазон випромінювання знаходиться у червоній області, яка характерна для Cr^{3+} (695 нм). У більшості робіт, присвячених вивченню люмінесцентних властивостей легованих хромом монокристалів $\alpha-Al_2O_3$, встановлено, що, на кривій ТСЛ спостерігаються два максимуми при температурах 125-150 та 280-300 °С, причому інтенсивність другого максимуму є домінуючою [5, 6, 13, 14].

Отримані нами спектри рентгенолюмінесценції (область 750 нм) свідчать, що в нашому випадку випромінювання зумовлене в основному іонами Ti^{3+} . Проте аналіз форми спектрів РЛ показує, що крім характерного для Ti^{3+} випромінювання, присутня смуга з максимумом при 700 нм, яку можна пов'язати з рекомбінацією на іонах Cr^{3+} . Саме наявністю домішки хрому можна пояснити відсутність у досліджуваних зразках рентгенолюмінесцентного випромінювання в синій та УФ областях, оскільки, згідно [5], концентрація іонів Cr^{3+} порядку 10^{-5} ваг.% є критичною для утворення дефектів, що випромінюють в області 420 та 320 нм. Великі напівширини максимумів при температурах 220-300 °С на одержаних нами кривих ТСЛ також свідчить про наявність в монокристалах $\alpha-Al_2O_3$ невеликої концентрації домішки Cr^{3+} .

Висновки

Проведений люмінесцентний аналіз дозволив встановити наявність у досліджуваних зразках $\alpha-Al_2O_3$ неконтрольованих домішок титану та хрому в різних зарядових станах. Показано, що інтенсивності люмінесценції досліджува-

них монокристалів відносно невисокі, що свідчить про низьку концентрацію

дефектів, а значить, високу якість одержаних монокристалів.

Література

1. Юнович А.Е. Ключ к синему лучу или о светодиодах и лазерах, голубых и зеленых. // Химия и жизнь. 1999. № 5/6. С.46 – 48.
2. Севастьянов Б. К., Багдасаров Х. С., Федоров Е.А. и др. Перестраиваемый лазер на кристалле $Al_2O_3:Ti^{3+}$. // Кристаллография, 1984, Т. 29, № 5, с.963-964.
3. Mauricio L. P., Nunes R.A. and Mauricio M.H.P., in: Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Dosimetry, (Burgos, Spain), Nuclear Technology Publishing, Ashford, (1998), p.150.
4. McKeever S. W. S., Moscovitch M. and Townsend P. D., Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses, Nuclear Technology Publishing, Ashford, (1995), p.214.
5. Апанасенко А.Л., Казаков Н.А., Кулагин Н.А. и др. Радиационно-спектральные характеристики кристаллов сапфира, выращенных различными методами. // ЖПС, 1982, Т.37, №1, с. 98-103.
6. Флеров В.И, Флеров А.В., Коняев В.М., и др. Влияние условий выращивания на люминесценцию кристаллов корунда. // Кристаллография. 1993. Т. 38, № 1, с.222-228.
7. Кортон В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В. Особенности кинетики термостимулированной люминесценции монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$ с дефектами. // ФТТ, 1997, Т.39, №9, с.1538-1543.
8. Ильмас Э. Р., Кузнецов А.И., Мерилоо И.А. О поглощении лейкосапфира в УФ и вакуумной УФ областях спектра. // ЖПС, 1976,Т. 24, №4, 643-648.
9. Флеров А.В., Флеров В.И, Литвинов Л.А. Радиационное обесцвечивание корунда. // ЖПС, 1991, Т. 54, № 2, с.263-268.
10. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Туманов В.И. и др. Наведенное поглощение и термовысвечивание лейкосапфира и рубина после электронного облучения. // ОИС, 1974, Т. 37, №4, с. 701-705.
11. Бессонова Т.С., Аввакумова Л.А., Гимадова Т.И. и др. Топография свойств кристаллов корунда с дефектной структурой. // ЖПС, 1991, Т. 54, №2, с.258-262.
12. Бессонова Т.С., Забара А.С. Радиационно-стимулированные явления в корунде с примесью титана. // ЖПС, 1989, Т. 52, №1, с.128-132.
13. Апанасенко А.Л., Забара А.С., Залюбовский И.И., Кулагин Н.А. О влиянии примеси хрома на дефектность корунда. // УФЖ, 1981, Т. 26, №6, с.1577-1579.
14. Вишневський В.Н., Гнип Р.Г., Підзирайло М.С. Рентгено- та термолюмінесценція чистих та домішкових монокристалів корунду. // УФЖ, 1966, Т.11, №9, с.991-997.
15. Абрамов В.Н., Карин М.Г., Кузнецов А.И. Электронная энергетическая структура и оптические свойства Al_2O_3 . // ФТТ, 1979, Т. 21, №1, с. 80-85.
16. Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H. Optical and ESR studies of hole centers in γ -irradiated Al_2O_3 . // Phys. Stat. Sol. (a) 39, 669 (1977).
17. Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Энергоатомиздат, 1988, - 400 с.
18. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. Киев-Одесса, "Выща школа", 1988.- 200 с.
19. Гунда Б.М. Багатофункціональна установка для дослідження рентгенолюмінесценції та термостимульованої люмінесценції. // Вісник Ужгородсь-

- кого університету, Серія Фізика. 2000. №5. С.
20. Мусатов М.И., Белевцева Л.И. Крупные кристаллы корунда высокого оптического качества. // Неорганические материалы, 1976, Т. 12, №2, с.358-359.
21. Powell R. C., Venikouas G.E., Xi L. et al. // J. Chem. Phys. 1986, V. 84, p. 662-665.

X-RAY AND THERMOSTIMULATED LUMINESCENCE LEUCOSAPPHIRE SINGLE CRYSTALS

B.M. Hunda ¹, A.M. Solomon ¹, P.P. Puga ¹, D.I. Bletska ³, Y.Y. Bundash ², G.D. Puga ²

¹Institute of Electron Physics NAS Ukraine, 88016, Uzhgorod, str. Universitetska, 21

²Uzhgorod State University, 88000, Uzhgorod, str. Voloshina, 54

³ Scientific and production "Technocrystal", Ukraine, Uzhgorod, str. Granitna, 5a

ABSTRACT

We have investigated the XL spectra at the room temperature and integral TSL for the nominally pure and impurity-enriched α -Al₂O₃ single crystals produced by the GOI technique. It has been found that in the nominally pure single crystals the luminescent properties are revealed much weaker than in the enriched ones. The luminescent analysis shows that the uncontrolled Ti and Cr impurities in the +3 charged state are present in the α -Al₂O₃ samples under study.