

УДК 535.377,315.00

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АНИОНОДЕФЕКТНОГО КОРУНДА*Н. Л. Алукер, Е. А. Винникова*

Анионодефектные монокристаллы оксида алюминия были впервые получены в середине 80-х годов на кафедре «Физические методы и приборы контроля качества» Уральского государственного технического университета. Основная идея выращивания кристаллов по этой методике заключалась в формировании дефектов в анионной подрешетке – кислородных вакансий.

Эти монокристаллы были предложены для термолюминесцентной дозиметрии. На их базе созданы и широко используются для персональной дозиметрии и радиационного мониторинга окружающей среды высокочувствительные детекторы ионизирующих излучений ТЛД-500К.

В настоящее время для считывания накопленной детектором информации используется метод термостимулированной люминесценции, дающий корректный результат о дозе поглощенного излучения. Существенным недостатком данного метода является то, что нельзя получить информацию о спектральном составе свечения, т. е. определить природу центра излучения.

Так как спектральный состав свечения в методе термолюминесценции и фотолюминесценции сравним, то для идентификации природы центра излучения можно использовать метод оптической спектроскопии, основанный на фотолюминесценции.

Достаточно широко проводились исследования рентгенолюминесценции. Но в данном методе используется облучение детекторов большими дозами излучения, что приводит к насыщению и заполнению глубоких ловушек. Т. к. актуальным является вопрос об изучении природы центра излучения при облучении малыми дозами, то в данной работе для изучения природы центров люминесценции будет использован метод фотолюминесценции.

В настоящее время твердо установлено, что созданные в номинально чистом α - Al_2O_3 дефекты анион-вакансионного типа определяют термолюминесцентную активность материала.

Оксид алюминия (глинозем) существует в нескольких кристаллических модификациях из которых наиболее устойчива α -форма [1]. В природе α - Al_2O_3 встречается в виде корунда, а также в виде драгоценных камней – рубина (α - Al_2O_3 : Cr) и сапфира (α - Al_2O_3 : Fe: Ti) [2]. Корунд α - Al_2O_3 кристаллизуется в гексагональной сингонии. Обычные примеси – Cr и Fe, а также Ti, Mn, Ni, V и др. Со-

держание Fe_2O_3 не превышает 2 %, а Cr_2O_3 – 4 %. Температура плавления оксида алюминия 2053°C. Твердость 9 (эталонный минерал шкалы Мооса, уступающий в твердости только алмазу), плотность около 4 г/см³ [1].

Монокристалл Al_2O_3 обладает высокой термической, химической, механической и радиационной стойкостью. Структура α - Al_2O_3 можно описать как ромбоэдрически деформированную структуру NaCl, в которой ион Na или Cl замещен группой Al_2O_3 [3].

Анионодефектные монокристаллы оксида алюминия были впервые получены на кафедре «Физические методы и приборы контроля качества» Уральского государственного технического университета. Основная идея выращивания кристаллов по этой методике заключалась в формировании дефектов в анионной подрешетке – кислородных вакансий. Кислородные вакансии создавались при выращивании кристаллов в сильно восстановительной среде, обусловленной присутствием графита (термохимическое окрашивание). Концентрация вакансий составляет $\sim 10^{17}$ см⁻³ [4]. Процесс выращивания описан в [5]. При этом, по данным измерений спектров оптического поглощения, обеспечивается концентрация $N_F = 3,6 \cdot 10^{16} - 1,05 \cdot 10^{17}$ см⁻³ [6].

В работе исследовались термолюминесцентные детекторы ТЛД-500К на основе анион-дефектного корунда (кристалл α - Al_2O_3). Образцы представляют собой полированные диски диаметром 5 и толщиной 0,8 мм. Образцы для измерений были выбраны случайно из разных партий детекторов с различной чувствительностью к ионизирующему излучению.

В качестве дополнительных объектов были взяты следующие образцы монокристаллического α - Al_2O_3 : рубин (кристалл α - Al_2O_3 легированный хромом). По данным источника поставки кристаллов, концентрация Cr $\sim 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Идентификация центров излучения

Для идентификации природы центров излучения, были исследованы спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции термолюминесцентного детектора ТЛД-500. Условия измерения (длительность импульса возбуждения, длительность стробирования, задержка строба) подбирались согласно кинетике процесса люминесценции.

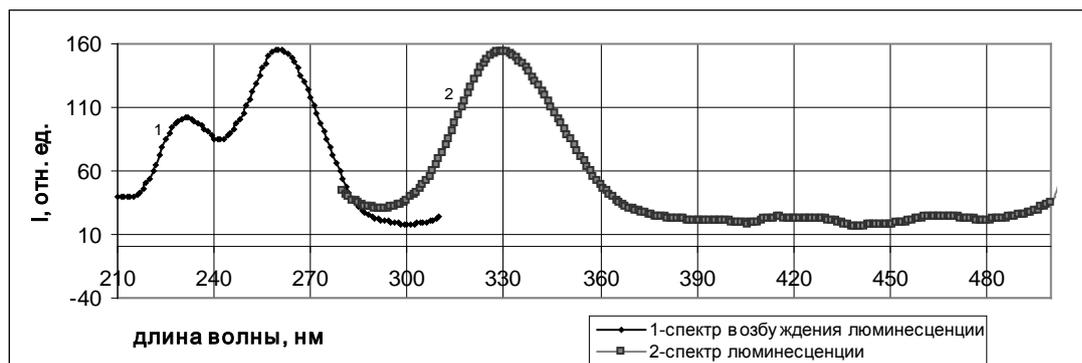


Рис. 1. Спектр возбуждения люминесценции, спектр люминесценции F^+ -центра

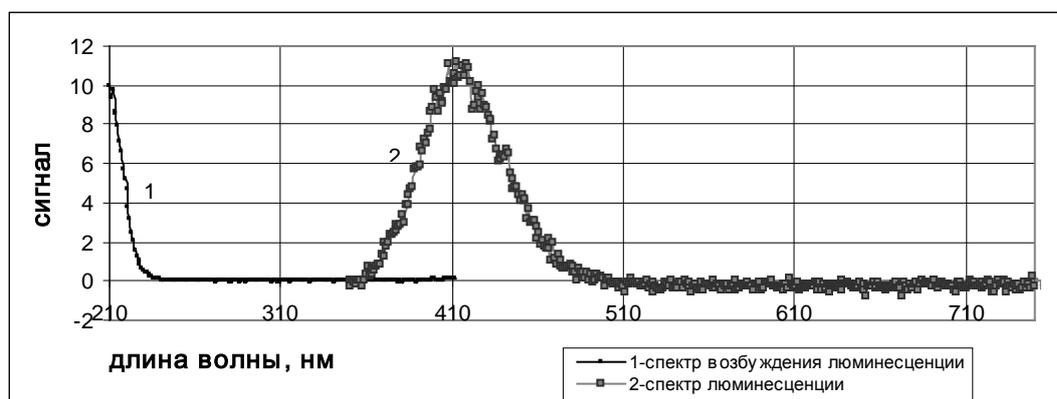


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции, спектр люминесценции F -центра

На рис. 1 представлены спектр возбуждения люминесценции и спектр люминесценции F^+ -центра. Основная полоса возбуждения люминесценции для F^+ -центра – 260 нм., полоса люминесценции – 330 нм.

На рис. 2 представлены спектр возбуждения люминесценции и спектр люминесценции F -центра. Основная полоса возбуждения люминесценции для F -центра – 210 нм., полоса люминесценции – 410 нм.

Четко установлено, что в анионодефектных кристаллах корунда доминирующим типом собственных дефектов анион-вакансионного типа явля-

ются F^+ и F -центры. Полученные данные хорошо согласуются с литературными. В табл. 1 приведены четко измеренные характеристики и условия наблюдения для F^+ - и F -центров.

Наряду с люминесценцией собственных дефектов наблюдается слабая люминесценция, связанная с примесью хрома. Были исследованы спектр возбуждения и спектр люминесценции примеси хрома (рис. 3).

В табл. 2 представлены основные характеристики полос примеси хрома и условия наблюдения.

Таблица 1

Оптические характеристики для F^+ -, F -центров

	F-центр	F ⁺ -центр		
		210	230	260
Возбуждение люм. (нм)	~210	210	230	260
Полуширина полосы возб. (эВ)	~0,22	0,29	0,34	0,38
Относительная интенсивность	7	31	75	100
Люминесценция, нм	415	330		
Полуширина полосы люм. (эВ)	0,4	0,44		
Условия наблюдения:				
длительность импульса возб. (мкс),	1	1		
длительность стробирования (мкс),	1000	4,95		
задержка строба (мкс)	6000	0,95		

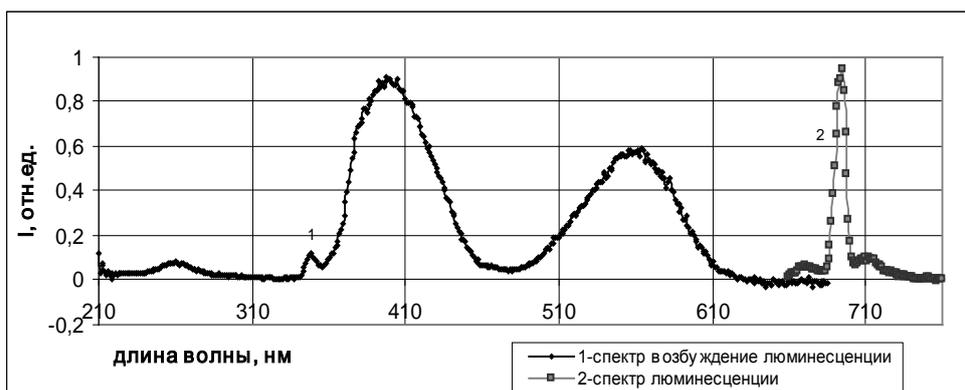


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции, спектр люминесценции примеси хрома

Таблица 2

Оптические характеристики для примеси хрома

	Примесь Cr	
	Возбуждение люм. (нм)	410
Полуширина полосы возб. (эВ)	0,45	0,39
Относительная интенсивность	0,11	0,07
Люминесценция, нм	695	
Полуширина полосы люм. (эВ)	0,03	
Условия наблюдения:		
длительность импульса возб. (мкс),	1	
длительность стробирования (мкс),	1000	
задержка строба мкс)	50	

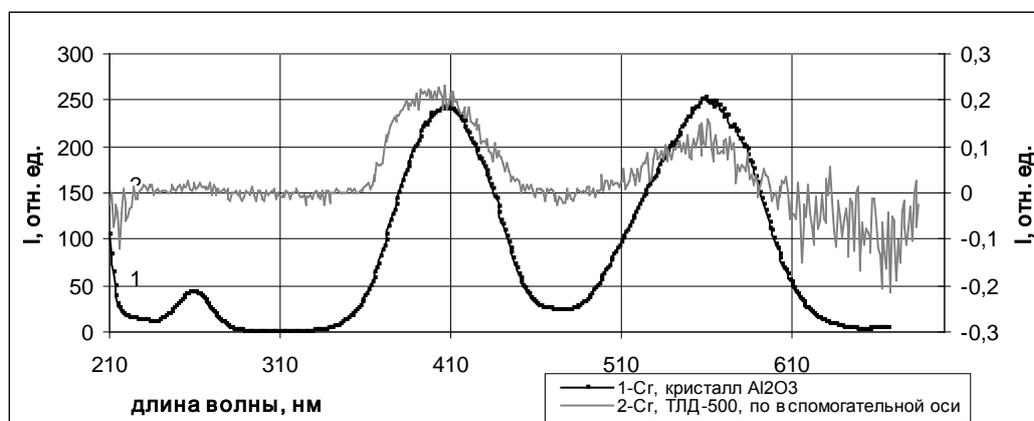


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции хрома (длина волны регистрации 695 нм, длительность строба 1000 мкс, задержка строба 50 мкс): 1-кристалл Al_2O_3-Cr , 2-ТЛД-500К

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что основными вносящими вклад в механизмы термолюминесценции и фотолюминесценции корунда являются 3 вида центров. Ведущую роль в механизме термолюминесценции играет F^+ -центр, т. к. концентрация F^+ -центра на порядок выше, чем F -центра и Cr^{3+} -центра.

Идентификация центра люминесценции связанной с примесью хрома

Для идентификации люминесценции, связанной с хромом проведено сравнение наблюдаемой люминесценции с люминесценцией образца легированно-

го Cr, для которого известно, что люминесцирующей примесью является Cr^{3+} -центр. Были исследованы спектры возбуждения люминесценции термолюминесцентного детектора ТЛД-500 и образца легированного хромом (рубин).

Из рис. 4 видно, что и в случае ТЛД-500 наблюдается люминесценция Cr^{3+} -центра, однако интенсивность ее на 2-3 порядка слабее, чем в легированном Cr образце.

Исследование спектра поглощения

Для определения, какие центры люминесценции и какой вклад вносят в спектр поглощения, бы-

ли исследованы спектры поглощения термолюминесцентного детектора ТЛД-500 (рис. 5).

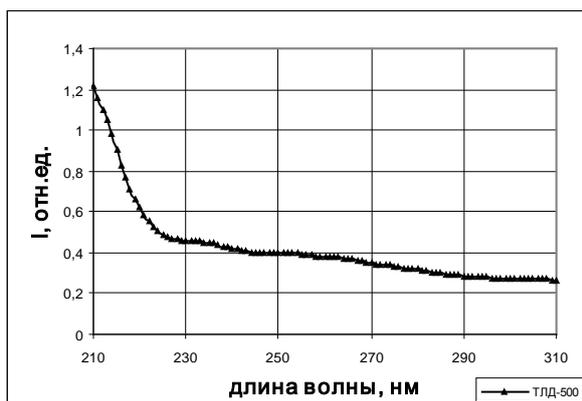


Рис. 5. Спектр поглощения термолюминесцентного детектора ТЛД-500К

Диапазон от 210 до 320 нм выбран в связи с тем, что наблюдается только одна полоса в районе 210 нм, остальные полосы не проявляются.

Показано, что, несмотря на то, что люминесцирующей примесью являются F-, F⁺-, Cr³⁺-центры, определяющую роль в формировании спектра поглощения играет F-центр.

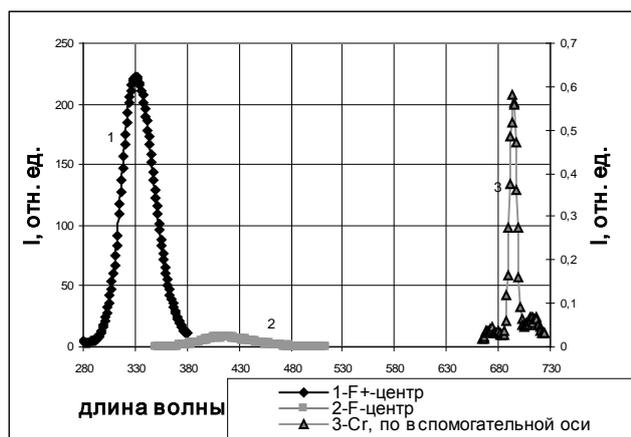


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции ТЛД-500К: 1) возбуждение 260 нм, длительность строба 4,95 мкс, задержка строба 0,95 мкс; 2) возбуждение 210 нм, длительность строба 1000 мкс, задержка строба 6000 мкс; 3) возбуждение 410 нм, длительность строба 1000 мкс, задержка строба 50 мкс.

Соотношение интенсивностей люминесценции

Для сравнения того, какой вклад люминесцирующие примеси вносят в механизм фотолюминесценции термолюминесцентного детектора ТЛД-500, были сняты спектры фотолюминесценции ТЛД-500. На рис. 6 представлены спектры люминесценции собственных (F⁺-, F-центры) (по основной линии и примесных) и примесных (Cr³⁺-центры) (по вспомогательной линии) дефектов, в диапазоне от 300 до 700 нм.

Согласно полученным данным соотношение интенсивностей F⁺: F: Cr³⁺ – 100:4:0,26, за 100 принять выход люминесценции F⁺-центров.

Согласно литературным данным, концентрация F⁺-центров в термолюминесцентном детекторе составляет порядка 10¹⁸ см⁻³. Следовательно концентрация F⁺-центра составляет порядка 10¹⁸, F-центра 10¹⁶, Cr³⁺-центра 10¹⁵ (10¹⁸:4*10¹⁶:2,6*10¹⁵).

Зависимость выхода люминесценции от температуры отжига

Для изучения влияния температуры отжига на поведение центров люминесценции детекторы ТЛД-500 подвергались отжигу в диапазоне температур 400-800°С. После отжига проводилось снятие спектров люминесценции. Измерения проводились на необлученных кристаллах.

На рис. 7, рис. 8 представлена зависимость интенсивности люминесценции от температуры отжига.

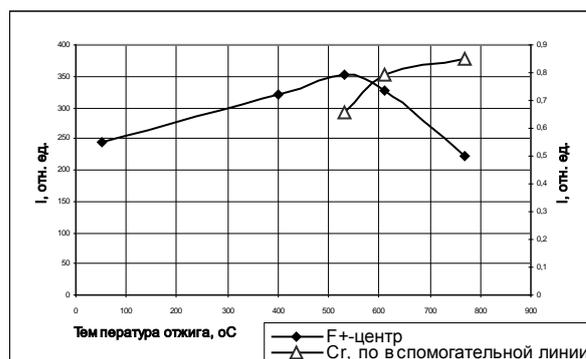


Рис. 7. Зависимость интенсивности фотолюминесценции ТЛД-500 от температуры отжига

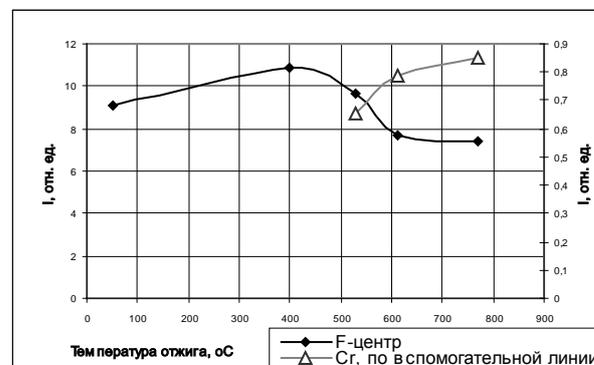


Рис. 8. Зависимость интенсивности фотолюминесценции ТЛД-500 от температуры отжига

Наблюдается антисимбатное изменение концентрации собственных (F⁺- и F-центры) и примесных (Cr³⁺-центры) дефектов.

Соотношение интенсивностей люминесценции

Для сравнения как отжиг (770°С) влияет на соотношение концентрации дефектов, были сняты спектры фотолюминесценции ТЛД-500. На рис. 9 представлены спектры люминесценции собственных (F⁺-, F-центры) (по основной линии и примесных) и примесных (Cr³⁺-центры) (по вспомогательной линии) дефектов в диапазоне от 300 до 700 нм.

Соотношение интенсивностей F^+ : F^- : Cr^{3+} – 100:4,4:0,5, за 100 принять выход люминесценции F^+ -центров.

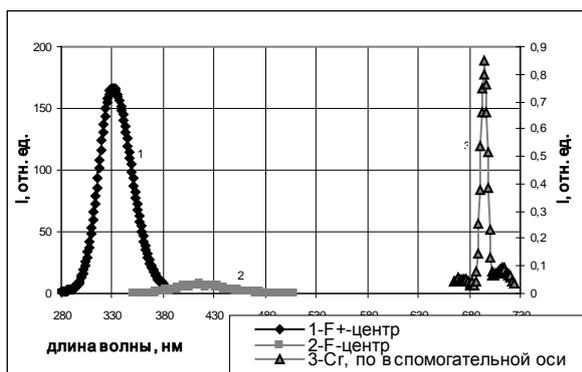


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции ТЛД-500К: 1) возбуждение 260 нм, длительность строба 4,95 мкс, задержка строба 0,95 мкс; 2) возбуждение 210 нм, длительность строба 1000 мкс, задержка строба 6000 мкс; 3) возбуждение 410 нм, длительность строба 1000 мкс, задержка строба 50 мкс.

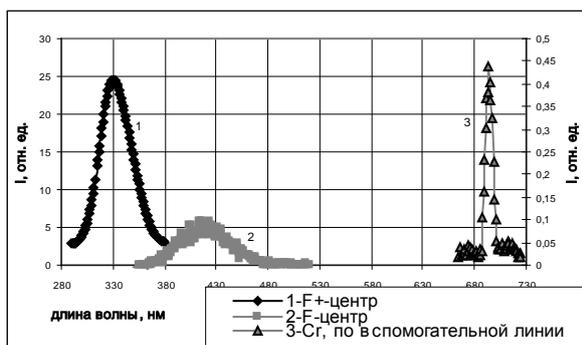


Рис. 10. Спектры фотолюминесценции ТЛД-500К: 1) возбуждение 260 нм, длительность строба 4,95 мкс, задержка строба 0,95 мкс; 2) возбуждение 210 нм, длительность строба 1000 мкс, задержка строба 6000 мкс; 3) возбуждение 410 нм, длительность строба 1000 мкс, задержка строба 50 мкс.

Согласно литературным данным, концентрация F^+ -центров в термолюминесцентном детекторе составляет порядка 10^{18} см^{-3} . Следовательно концентрация F^+ -центра составляет порядка 10^{18} , F^- -центра 10^{16} , Cr^{3+} -центра 10^{15} ($0,75 \cdot 10^{18}$: $3,3 \cdot 10^{16}$: $3,8 \cdot 10^{15}$).

Наблюдается незначительное изменение концентрации: уменьшение собственных дефектов (F^+ -, F^- -центры) в 1,25 раза, увеличение примесных (Cr^{3+} -центры) – в 1,5 раза.

Влияние облучения на выход люминесценции

Для изучения влияния облучения на люминесценцию собственных и примесных дефектов кристаллы ТЛД-500 подвергались облучению (доза облучения составила 5 кГр). На рис. 10 представлены спектры люминесценции собственных (F^+ -, F^- -центры) (по основной линии и примесных) и при-

месных (Cr^{3+} -центры) (по вспомогательной линии) дефектов в диапазоне от 300 до 700 нм.

Соотношение интенсивностей F^+ : F^- : Cr^{3+} – 100:25:2, за 100 принять выход люминесценции F^+ -центров.

Согласно литературным данным, концентрация F^+ -центров в термолюминесцентном детекторе составляет порядка 10^{18} см^{-3} . Следовательно концентрация F^+ -центра составляет порядка 10^{17} , F^- -центра 10^{16} , Cr^{3+} -центра 10^{15} ($1,08 \cdot 10^{17}$: $2,6 \cdot 10^{16}$: $2,03 \cdot 10^{15}$).

При облучении происходит изменение соотношения концентраций. Уменьшение концентрации F^+ -центра на 1-2 порядка, и концентрации F^- -, Cr^{3+} -центров в 1,5-2 раза.

Содержание хрома в образцах

По результатам проведенного ранее рентгенофлуоресцентного анализа содержания Cr в обоих образцах сопоставимы.

В связи с этим нами проведено исследование образцов при помощи электронной микроскопии, позволившее сравнить распределение примеси в образцах и оценить содержание в них Cr . Согласно данным электронной микроскопии, содержание хрома в корунде и в рубине сравнимо.

А по люминесценции Cr^{3+} в термолюминесцентном детекторе на 3 порядка меньше, чем в рубине.

Из анализа данных сделан вывод, что хром в ТЛД-500 является изоморфной примесью, непосредственно входящей в кристаллическую решетку, а также локализуется в дефектных местах или на поверхности, выпадая в виде фазовых включений, ассоциированных с примесью Fe , которая, вероятно, тушит люминесценцию хрома.

Оценка поверхности ТЛД-500

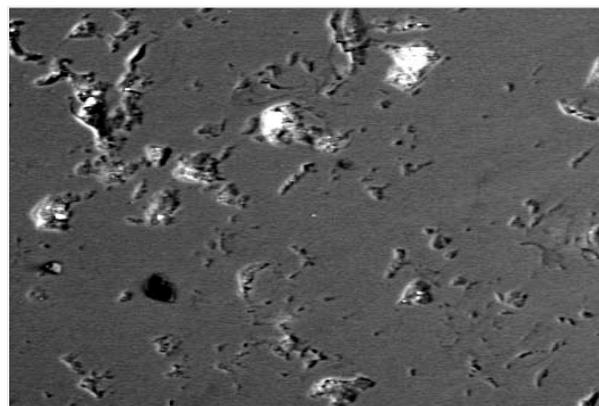


Рис. 11. Поверхность детектора ТЛД-500

Проведено сравнение поверхности рубина и кристалла термолюминесцентного детектора ТЛД-500К.

Согласно данным электронной микроскопии (рис. 11, рис. 12), поверхность рубина относительно чистая, с небольшим количеством металлических коагулянтов: с примесью натрия, калия, титана, а также кремния, фосфора, серы и хлора. На поверх-

ности детектора имеется множество образований с большей и меньшей плотностью. Коагулянты меньшей плотности содержат большое количество углерода. Коагулянты большей плотности, металлической природы. Содержат в основном натрий, железо, кремний, также примесь хрома.

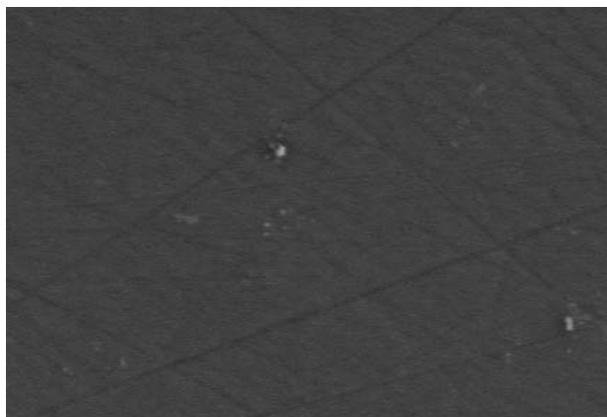


Рис. 12. Поверхность рубина

Литература

1. Козлова, И. Р. Структурные превращения в напыленной окиси алюминия / И. Р. Козлова // Изв. АН СССР. Сер. «Неорг. матер.». – 1971. – Т. 7. – № 8. – С. 1372 – 1376.
2. Грум-Гржимайло, С. В. Основные свойства кристаллов рубина и лейкосапфира по литературным данным / С. В. Грум-Гржимайло, М. В. Класен-Неклюдова // Рубин и сапфир. – М.: Наука, 1974. – С. 11 – 17.
3. Кортон, В. С. / А. С. Кортон, А. И. Сюрдо, Ф. Ф. Шарафутдинов // ЖТФ. – 1997. – Т. 67. – № 7.
4. Аксельрод, М. С., Кортон В. С., Мильман И. И. // Изв. АН СССР. Сер. «Физика». – 52, – № 10. – 1981 (1988).
5. Орозбек, У. А. Особенности кинетики люминесценции F^+ -центров в аниондефектных кристаллах оксида алюминия / У. А. Орозбек: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Екатеринбург, 2007.