

А.С. Вохминцев, канд. физ.-мат. наук, доц.

И.А. Вайнштейн, д-р физ.-мат. наук, проф.

Д.О. Ильин, студент

В.С. Кортков, д-р техн. наук, проф.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

УДК 535.377

СВОЙСТВА ЗЕЛЕННОЙ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Выполнено исследование спектральных и кинетических особенностей термолюминесценции (ТЛ) анионодефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области 4,4–2,2 эВ и температурном диапазоне 300 – 600 К. Показано, что доминирующее влияние на формирование закономерностей свечения в полосе 2,4 эВ оказывают ТЛ-процессы первого порядка кинетики.

Ключевые слова: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, первый порядок кинетики, F_2 -центры, междуузельный алюминий.

A.S. Vokhmintsev, Cand. Sc. Physics and Mathematics, Assoc. Prof.

I.A. Weinstein, Dr. Physics and Mathematics, Prof.

D.O. Ilyin, student

V.S. Kortov, Dr. Sc. Engineering, Prof.

GREEN THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES OF OXYGENDEFICIENT ALUMINUM OXIDE SINGLE CRYSTALS

The spectral and kinetic characteristics of thermoluminescence (TL) for anion-defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystals in the 4.4 – 2.2 eV range at 300 – 600 K were studied. The dominant contribution of a thermally stimulated process with first-order kinetics in the regularities of the 2.4 eV luminescence was shown.

Key words: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, first-order kinetic, F_2 -centers, interstitial aluminum.

Введение

Анионодефектные монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ широко используются в твердотельной дозиметрии ионизирующих излучений в качестве основы термолюминесцентных (ТЛ) детекторов ТЛД-500 [1]. Поглощенную дозу при этом определяют по ТЛ-выходу в широком спектральном диапазоне [1, 2]. При исследовании дозовых зависимостей различных параметров ТЛ-кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в фундаментально-ориентированных и прикладных работах, как правило, не делается специальных акцентов на селективных полосах свечения. К сожалению, при таком способе анализа не может быть учтена полезная взаимодополняющая информация о люминесценции в различных областях спектра. Этот факт может привести к неверным заключениям о механизмах и кинетике наблюдаемых ТЛ-процессов. Измерения ТЛ со спектральным разрешением позволяют провести детальное исследование особенностей свечения и получить информацию, необходимую для более глубокого понимания основных механизмов и закономерностей ТЛ в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Известно, что люминесцентный отклик $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является неоднородным по своему спектральному составу. В спектре свечения присутствуют полосы люминесценции кислородных вакансий с двумя и одним захваченными электронами: 3.0 эВ (F-центры) и 3.8 эВ (F^+ -центры) соответственно, а также примесных дефектов Cr^{3+} 1.8 эВ и др. [3, 4]. При этом основной вклад в дозиметрический сигнал, по параметрам которого ведется оценка поглощенной дозы, вносит свечение F-центров. В то же время в ряде работ наблюдалось более слабое свечение в полосе 2.4 эВ, которое связывают как с дефектами анионной подсетки (F_2 -центры) [3 – 6], так и с атомами междуузельного алюминия (Al_i^+ -центры) [2, 7 – 9]. Предложены также различные механизмы люминесценции в зеленой области спек-

тра. Например, в [7] сделан вывод о поглощении свечения F^+ -центров в полосе 3.8 эВ и дальнейшем высвечивании в 2.4 эВ. В работе [10] в качестве основного канала эмиссии обсуждалась безызлучательная передача энергии от F-центров к Al_i^+ -центрам. В то же время роль свечения 2.4 эВ в ТЛ-отклике облученных кристаллов $\alpha-Al_2O_3$ и возможность его применения для дозиметрии ионизирующих излучений освещались, на наш взгляд, в литературе недостаточно. Анализ дозиметрических свойств ТЛД-500 в полосе 2.4 эВ проведен нами в [11].

В связи с этим цель работы заключалась в исследовании кинетических особенностей термолюминесценции в полосе 2.4 эВ анионодефектных монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$ при вариации дозы β -излучения.

Образцы и методика эксперимента

В работе исследовались монокристаллы $\alpha-Al_2O_3$, синтезированные методом Степанова в сильно восстановительной атмосфере. В окончательном виде образцы представляли собой диски диаметром 5 мм и толщиной 1 мм и имели высокую нестехиометрию по кислороду. Для исследований были выбраны 4 образца с близкой чувствительностью $\pm 10\%$ к β -излучению, которая оценивалась по ТЛ-выходу в полосе 3.0 эВ после воздействия тестовой дозой 64 мГр.

Спектрально-температурные зависимости анализировались для образца 1. Регистрация ТЛ в спектральной области 280 – 570 нм (4.43 – 2.18 эВ) осуществлялась с шагом 10 нм с использованием решетчатого монохроматора МУМ и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39А, работающего в счетном режиме. Кривые ТЛ измерялись в температурном диапазоне 300 – 600 К с постоянной скоростью нагрева 2 К/с при тестовой дозе $D = 96$ мГр. Первая серия измерения проводилась на образце 1 в исходном состоянии. Далее кристалл подвергался фототермической обработке нефилтрованным УФ светом ртутной лампы ДРТ-230 в течение 30 мин при температуре 623 К. Известно, что в результате такой обработки происходят процессы заполнения глубоких ловушек за счет активной фотоконверсии F- и F^+ -центров, а также значительно увеличивается ТЛ-выход детекторов ТЛД-500 в различных полосах свечения [9, 12]. Затем серия аналогичных измерений проводилась уже на УФ-обработанном образце 1. Спектрально-температурные зависимости нормировались на чувствительность фотокатода ФЭУ.

Исследования дозовых зависимостей проводились для остальных трех образцов только в исходных состояниях. Для накопления дозы в диапазонах $D_1 = 10^{-5} - 10^{-2}$ Гр и $D_2 = 5 \cdot 10^{-3} - 10^2$ Гр детекторы облучались β -излучением источников $^{90}Sr/^{90}Y$ мощностью 20 мкГр/мин или 32 мГр/мин, соответственно. Для регистрации ТЛ-выхода в исследуемой полосе 2.4 эВ использовался монохроматор МУМ или оптический фильтр ЖЗС-12 (ООО «Электростекло»). В остальном методика измерения кривых ТЛ аналогична приведенной выше.

Температурная зависимость спектра эмиссии кристаллов $\alpha-Al_2O_3$

На рисунке 1 представлены спектрально-температурные зависимости люминесценции в тройных координатах «температура – длина волны – интенсивность» для образца 1 до и после фототермической обработки. Видно, что ТЛ-сигнал образца до УФ-обработки (рис. 1а) характеризуется известной полосой люминесценции 415 нм (3,0 эВ) с максимальной интенсивностью при температуре $T_{max} = 456 \pm 3$ К, обусловленной F-центрами [2, 3]. Однако после УФ-обработки образца (рис. 1б), возрастает вклад в формирование ТЛ-сигнала полосы 335 нм (3,7 эВ) при $T_{max} = 470 \pm 3$ К, обусловленной F^+ -центрами [3]. В то же время в зеленой области спектра наблюдается полоса 515 нм (2,4 эВ) при $T_{max} = 470 \pm 3$ К относительно слабой интенсивности и связана предположительно с F_2^- [3 – 6] или Al_i^+ -центрами [2, 7 – 9].

Для количественного анализа спектрального состава свечения строились изотермические сечения. В качестве примера на рисунке 2 представлены спектральные зависимости интенсивности ТЛ при различных температурах. Видно, что экспериментальные дан-

ные удовлетворительно описываются суперпозицией трех полос гауссовой формы. Параметры разложения на независимые гауссианы – энергия максимума E_{\max} и спектральная полуширина ω_E – для образца 1 до и после проведения УФ-обработки приведены в таблице.

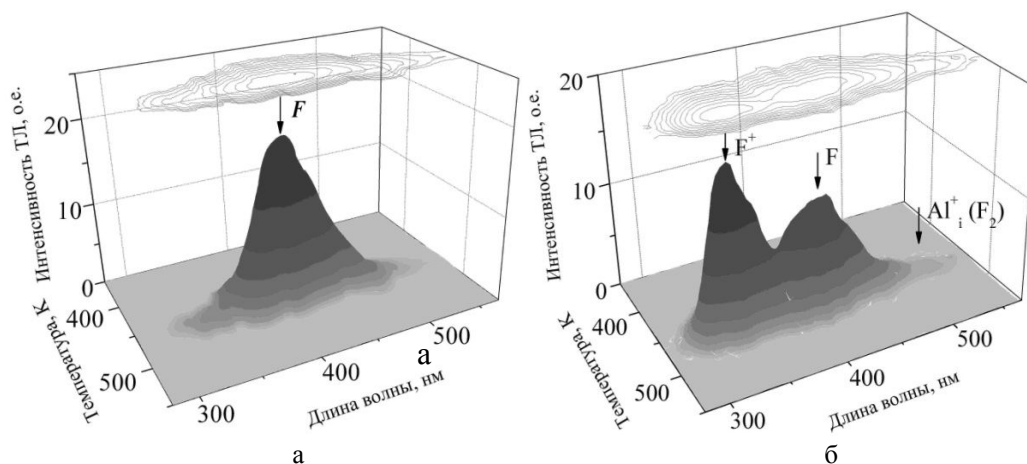


Рис. 1. Спектрально-температурные зависимости интенсивности люминесценции монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: а – до УФ-обработки; б – после УФ-обработки

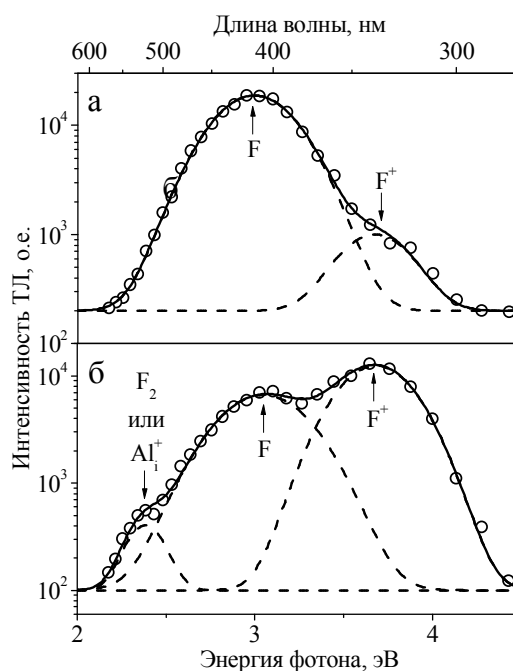


Рис. 2. Изотермические сечения спектрально-температурных зависимостей интенсивности ТЛ для образца: а – до УФ-обработки; б – после УФ-обработки. Температура сечений указана на рисунке. Символы – экспериментальные значения максимальной интенсивности ТЛ-кривых; сплошная линия – суммарная аппроксимация; пунктирная линия – гауссовы компоненты

Отметим, что после фототермической обработки интенсивность полосы 3,7 эВ возрастает в 13 раз и она становится доминирующей, что наблюдалось ранее в [2, 12] и обусловлено ростом концентрации F^+ -центров в результате УФ-наведенной $F \rightarrow F^+$ -конверсии. В то же время в зеленой области спектра наблюдается полоса с $E_{\max} = 2,38$ эВ и $\omega_E = 0,24$ эВ. Отметим, что для образца 1 в исходном состоянии свечение 2,4 эВ не удастся выделить в виде отдельной компоненты (см. рис. 2 а) в силу слабой интенсивности и недоста-

точной чувствительности измерительного тракта. После УФ-обработки ТЛ-свечение образца 1 в полосе 2,4 эВ возрастает в 1,5 раза на фоне резкого роста люминесценции 3,7 эВ (см. рис. 2 б). В связи с этим можно заключить, что механизм ТЛ-свечения в полосе 2,4 эВ не может быть обусловлен только излучательной/безызлучательной передачей возбуждения от F^+ -центров и вопрос его идентификации остается открытым.

Таблица
 Параметры спектральных полос ТЛ α - Al_2O_3

Состояние образца	$E_{max}, \pm 0,05$ эВ	$\omega_T, \pm 0,05$ эВ	Тип центра*
исходный	3,67	0,43	F^+
	3,05	0,53	F
УФ обработанный	3,68	0,49	F^+
	3,05	0,57	F
	2,38	0,24	F_2 или Al_i^+

* Ссылки на соответствующие работы по идентификации дефектов см. во введении

Дозовая зависимость в полосе 2,4 эВ кристаллов α - Al_2O_3

Как отмечалось ранее, образцы 2, 3 и 4 имели равную чувствительность в полосе 3,0 эВ. В то же время их чувствительность в исследуемой полосе 2,4 эВ совершенно другая. Так, чувствительность образца 2 выше аналогичной величины в образцах 3 и 4 более чем в 2 раза. При этом положения максимумов ТЛ-пиков при $D < 1$ Гр лежат в диапазоне 470 – 500 К, т.е. сдвинуты в высокотемпературную область относительно ТЛ-свечения 3,0 эВ, традиционно используемого в дозиметрии.

При измерении дозиметрических зависимостей ТЛ-сигнала в исследуемой полосе намеренно был выбран оптический фильтр с максимумом пропускания 2,3 эВ для уменьшения влияния свечения 3,0 эВ (см. рис. 2). На рисунке 3 показаны ТЛ-кривые в полосе 2,4 эВ при варьировании дозы облучения для образца 2. С увеличением D в исследуемом диапазоне интенсивность растет и достигает максимума при $D = 3,84$ Гр. Дальнейшее увеличение D ведет к спаду интенсивности свечения, обусловленному насыщением ловушек, ответственных за люминесценцию в данной полосе.

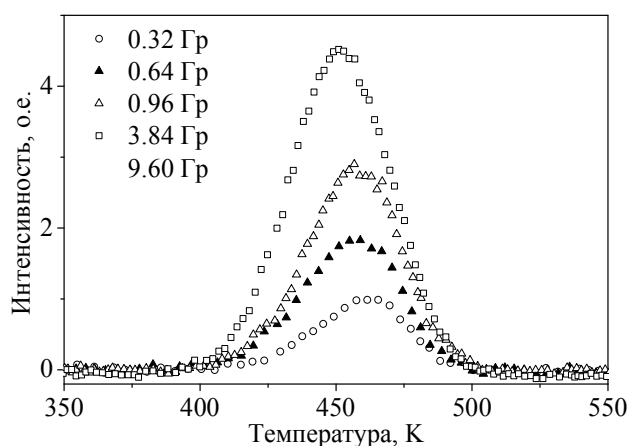


Рис. 3. Экспериментальные ТЛ-кривые в полосе 2,4 эВ при варьировании дозы β -излучения

Выполнена оценка параметров формы ТЛ кривых при изменении дозы облучения для всех исследованных образцов. На рисунке 4 в качестве примера приведены дозовые зависимости положения максимума (T_{max}), температурной полуширины (ω_T) и фактора-формы (μ_g) ТЛ пика в полосе 2,4 эВ для образца 2. Видно, что при $D \leq 1$ Гр значения параметров остаются практически постоянными и изменяются в небольших пределах: $T_{max} = 493 \pm 3$ К и $\omega_T = 51 \pm 4$ К. При повышении дозы до $D = 40$ Гр происходит смещение T_{max} в низкотемпературную область на 40 К и уширение ТЛ-пика на 15 К. Смещение и уширение

ТЛ-пика с ростом D являются закономерным процессом вследствие того, что дозиметрическая ловушка не является моноэнергетической, а имеет распределение по глубине.

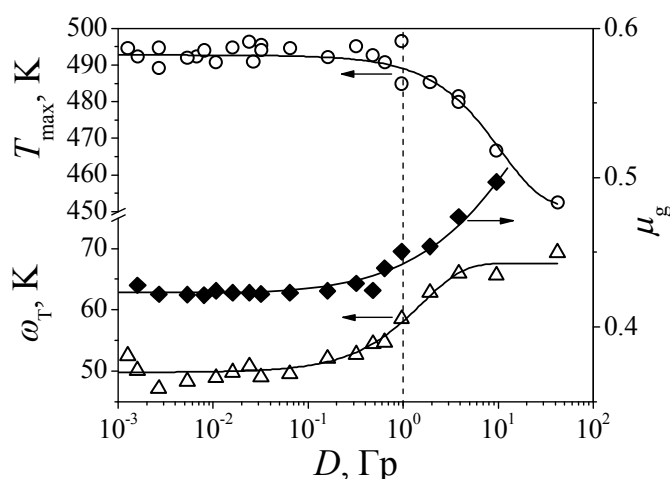


Рис. 4. Зависимость параметров формы ТЛ-пика в полосе 2.4 эВ от дозы β -излучения

Аналогично ведет себя и форм-фактор, который в диапазоне $D \leq 1$ Гр принимает значение $\mu_g = 0,43 \pm 0,01$. Такое значение форм-фактора соответствует процессам первого порядка кинетики [13]. С последующим увеличением дозы ($D > 1$ Гр) происходит рост μ_g до 0,5 и, следовательно, возрастает порядок кинетики исследуемых процессов. Этот факт подтверждает анализ ТЛ-кривых в рамках формальной кинетики общего порядка [9, 14]. Рост порядка кинетики от 1,0 до 1,5 – 1,7 при увеличении дозы облучения выше предельной ($D > 1$ Гр) объясняется насыщением дозиметрических ловушек и повышением вклада конкурирующих процессов захвата на более глубокие ловушки в механизм термовысвечивания [15]. Дозовые зависимости кинетических параметров (энергии активации и эффективного частотного фактора) в полосе 2,4 эВ в сравнении с полосами 3.0 и 3.8 эВ исследовались нами ранее в [14].

Заключение

Исследовано влияние фототермической обработки на спектрально-температурные зависимости люминесценции анионодефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области 4,4–2,2 эВ и в температурном диапазоне 300–600 К. Показано, что после облучения образца нефилтрованным светом ртутной лампы при температуре 623 К в течение 30 мин интенсивность ТЛ F^+ -центров (3,7 эВ) возрастает в 13 раз и становится доминирующей в спектре основного дозиметрического пика (450–500 К). Наблюдаемый эффект связан с наведенной фотоконверсией $F^- \rightarrow F^+$ -центров и увеличением концентрации одноэлектронных центров, что удовлетворительно согласуется с литературными данными. Обнаружено, что после вышеуказанной обработки интенсивность ТЛ в полосе 2,4 эВ возрастает в 1,5 раза. Этот факт указывает на то, что механизм ТЛ в полосе 2,4 эВ обусловлен не только поглощением свечения F^+ -центров.

Выполнен анализ кинетических и дозиметрических параметров ТЛ-процессов в полосе 2,4 эВ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при варьировании дозы β -облучения в диапазоне $D = 10^{-5} - 10^2$ Гр. Установлено, что значения параметров формы (T_{max} , ω_T и μ_g) экспериментальных ТЛ-кривых при дозах $D \leq 1$ Гр остаются практически постоянными. По поведению вышеуказанных параметров сделан вывод, что в исследуемой полосе свечения преобладают процессы 1-го порядка кинетики. При дальнейшем росте дозы облучения ($D > 1$ Гр) ТЛ-пик смещается в область низких температур, уширяется и увеличивается значение μ_g . Этот факт обусловлен увеличением вклада конкурирующих процессов в регистрируемую ТЛ.

Библиография

1. *Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J., Gotlib V.I.* High sensitive thermoluminescent anion-defective $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ single crystal detectors // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1990. – Vol. 32, N 1. – P. 15–20.
2. *McKeever S. W. S., Akselrod M. S., Colyott L. E., Agersnap Larsen N., Polf J. C., Whitley V.* Characterisation of Al_2O_3 for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – Vol. 84. – P. 163–168.
3. *Evans B.D., Pogatshnik G.J., Chen Y.* Optical properties of lattice defects in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1994. – Vol. 91. – P. 258–262.
4. *Kotomin E.A., Popov A.I.* Radiation-induced point defects in simple oxides // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1998. – Vol. 141. – P. 1–15.
5. *Pelenyov V.E., Kortov V.S., Milman I.I.* The interaction of deep traps in anion-defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Radiation Measurements*. – 2001. – Vol. 33. – P. 629–631.
6. *Tale I., Piters T.M., Barboza-Flores M., Perez-Salas R., Aceves R., Springis M.* Optical properties of complex anion vacancy centers and photo-excited electronic processes in anion defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – Vol. 65. – P. 235–238.
7. *Evans B.D., Stapelbroek M.* Optical vibronic absorption spectra in 14.8 MeV neutron damaged sapphire // *Solid State Communications*. – 1980. – Vol. 33. – P. 765–770.
8. *Springis M.J., Valbis J.A.* Visible luminescence of color centres in sapphire. *Physica Status Solidi (b)*. – 1984. – Vol. 123. – P. 335–343.
9. *Вохминцев А.С.* Термолюминесценция в полосе 2,4 эВ облученных анионодефектных монокристаллов оксида алюминия. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2009. – С. 147.
10. *Arutyunyan V.V., Babayan A.K., Belskii A.N., Gevorkyan V.A., Makhov V.N., Martirosyan U.M.* Luminescence of color centers in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystals // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1995. – Vol. 62. – P. 585–588.
11. *Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Kortov V.S.* Dosimetric application of green luminescence in irradiated TLD-500 crystals. 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2012). September 10–14, 2012. Martin Luther University of Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany. P. P-Thu.
12. *Weinstein I.A., Pelenyov V.E., Kortov V.S.* The effect of thermally stimulated photoconversion of oxygen centers on the sensitivity of TLD-500 dosimetric crystals // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – Vol. 100. – P. 159–162.
13. *Chen R., McKeever S.W.S.* Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. World Scientific. – Singapore, 1997. – P. 560.
14. *Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Kortov V.S.* Compensation effect in thermoluminescence of TLD-500 // *Radiation Measurements*. – 2008. – Vol. 43. – P. 259–262.
15. *Nikiforov S.V., Kortov V.S., Nosal A.A., Moiseikin E.V.* On the role of hole trapping centers in the interactive mechanism of the trap interaction in anion-defect alumina single crystals // *Physics of the Solid State*. – 2011. – Vol. 53. – P. 2141–2146.

Bibliography

1. *Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J., Gotlib V.I.* High sensitive thermoluminescent anion-defective $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ single crystal detectors // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1990. – Vol. 32, N 1. – P. 15–20.
2. *McKeever S. W. S., Akselrod M. S., Colyott L. E., Agersnap Larsen N., Polf J. C., Whitley V.* Characterisation of Al_2O_3 for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – Vol. 84. – P. 163–168.
3. *Evans B.D., Pogatshnik G.J., Chen Y.* Optical properties of lattice defects in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1994. – Vol. 91. – P. 258–262.
4. *Kotomin E.A., Popov A.I.* Radiation-induced point defects in simple oxides // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1998. – Vol. 141. – P. 1–15.
5. *Pelenyov V.E., Kortov V.S., Milman I.I.* The interaction of deep traps in anion-defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Radiation Measurements*. – 2001. – Vol. 33. – P. 629–631.

6. *Tale I., Piters T.M., Barboza-Flores M., Perez-Salas R., Aceves R., Springis M.* Optical properties of complex anion vacancy centers and photo-excited electronic processes in anion defective α -Al₂O₃ // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – Vol. 65. – P. 235–238.
7. *Evans B.D., Stapelbroek M.* Optical vibronic absorption spectra in 14.8 MeV neutron damaged sapphire // *Solid State Communications*. – 1980. – Vol. 33. – P. 765–770.
8. *Springis M.J., Valbis J.A.* Visible luminescence of color centres in sapphire. *Physica Status Solidi (b)*. – 1984. – Vol. 123. – P. 335–343.
9. *Vokhmintsev A.S.* Thermoluminescence in the 2.4 eV band irradiated anion defective aluminum oxide single crystals. – Ekaterinburg: USTU-UPI, 2009. – P. 147.
10. *Arutyunyan V.V., Babayan A.K., Belskii A.N., Gevorkyan V.A., Makhov V.N., Martirosyan U.M.* Luminescence of color centers in α -Al₂O₃ single crystals // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1995. – Vol. 62. – P. 585–588.
11. *Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Kortov V.S.* Dosimetric application of green luminescence in irradiated TLD-500 crystals. 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2012). September 10–14, 2012. Martin Luther University of Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany. P. P-Thu.
12. *Weinstein I.A., Pelenyov V.E., Kortov V.S.* The effect of thermally stimulated photoconversion of oxygen centers on the sensitivity of TLD-500 dosimetric crystals. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – Vol. 100. – P. 159–162.
13. *Chen R., McKeever S.W.S.* Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. World Scientific. – Singapore, 1997. – P. 560.
14. *Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Kortov V.S.* Compensation effect in thermoluminescence of TLD-500 // *Radiation Measurements*. – 2008. – Vol. 43. – P. 259–262.
15. *Nikiforov S.V., Kortov V.S., Nosal A.A., Moiseikin E.V.* On the role of hole trapping centers in the interactive mechanism of the trap interaction in anion-defect alumina single crystals // *Physics of the Solid State*. – 2011. – Vol. 53. – P. 2141–2146.