

полупроводников. – 2004. – Т. 38, № 7. – С. 802–807. 10. Брайловский Е.Ю., Гоер Д.Б., Гутич Ю.И., Мегела И.Г. Радиационное дефектообразование в кристаллах InAs при электронном облучении. – К., 1991. – 26 с. 11. Брудный В.Н., Гриняев С.Н., Колин Н.Г. Электрофизические и оптические свойства облучения электронами (2МэВ) InAs: энергетическая структура собственных точечных дефектов // Физика и техника полупроводников. – 2004 – Т. 38, вып. 4 – С. 409–418. 12. Вихлий Г.А., Карпенко А.Я., Литовченко П.Г., Мегела И.Г., Тараброва Л.И. Влияние условий облучения, типа и концентрации легирующих примесей на характеристики радиационных дефектов в антимониде индия при электронном облучении: Препр. КИЯИ-91-24 / АН Украины. Ин-т ядерных исследований. – К., 1991. – 39 с.

УДК 544.22.022.342; 535.34; 535.37

Я.А. Жидачевський

Національний університет “Львівська політехніка”,
лабораторія фізики оксидних кристалів,
Центр “Кристал”

ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВІДПАЛІВ В ОКИСНІЙ ТА ВІДНОВНІЙ АТМОСФЕРАХ НА ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $YAlO_3:Mn$

Ó Жидачевський Я.А., 2008

Ya.A. Zhydachevskii

INFLUENCE OF THE OXIDIZING/REDUCING HIGH-TEMPERATURE TREATMENTS ON THE THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES OF $YAlO_3:Mn$ CRYSTALS

Ó Zhydachevskii Ya.A., 2008

Досліджено вплив високотемпературних відпалів в окисній (повітря) та відновній (водень) атмосферах на термолюмінесцентні властивості іонів Mn^{2+} та Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$, легovanому оксидом MnO .

The work presents results on influence of the high-temperature annealing in the oxidizing (air) and reducing (hydrogen) atmospheres on the thermoluminescence properties of Mn^{2+} and Mn^{4+} ions in the MnO -doped $YAlO_3$ crystal.

Вступ

Монокристали ортоалюмінату ітрію ($YAlO_3$) є відомою матрицею сучасних твердотільних лазерів. Проте у 1998 р. американські вчені виявили низку нових цікавих властивостей, яких набувають кристали $YAlO_3$ внаслідок їх легування іонами марганцю. Зокрема було показано, що кристали $YAlO_3:Mn$ виявляють значний фотохромний та, можливо, фоторефрактивний ефекти і придатні для голографічного записування та збереження інформації [1–3]. Було показано, що голографічне записування інформації на кристалі $YAlO_3:Mn$ супроводжується фотохромним ефектом, в основі якого лежить фотоіонізація іонів Mn^{4+} ($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{5+} + e^-$), що займають в кристалі октаедричні позиції іонів алюмінію [1, 2, 4].

Фотохромний ефект, наявний в кристалі $YAlO_3:Mn$, визначає ще одне можливе практичне застосування цього кристала – як оптичного обмежувача. Так, в США була запатентована ідея використання цих кристалів для виготовлення пристроїв для захисту рецепторів (людське око, оптичні детектори) чутливих до світла видимого та ближнього інфрачервоного діапазонів, які б дозволяли пропускати випромінювання невисокої інтенсивності, таке як сонячне світло, але бути непрозорими для випромінювання високої інтенсивності, зокрема лазерного випромінювання [5].

Згадані вище можливості використання кристалів $YAlO_3:Mn$ стимулювали подальше вивчення властивостей цих кристалів, а також стали передумовою досліджень цих кристалів у Національному університеті “Львівська політехніка”.

У результаті цих досліджень виявлено, що кристалам $YAlO_3:Mn$, підданим впливу оптичного або іонізаційного випромінювання, притаманна ефективна термостимульована люмінесценція (ТЛ) в інтервалі температур 300–650 К [6]. Термолюмінесценція цих кристалів відбувається у двох спектральних ділянках – червоній та жовто-зеленій. За ТЛ в червоній ділянці спектра (в околі 710 нм) відповідають іони Mn^{4+} , що займають позиції іонів Al^{3+} у структурі кристала, тимчасом як за жовто-зелене термосвічення (в околі 530 нм) відповідають іони Mn^{2+} , що займають позиції іонів Y^{3+} . Показано, що γ -опромінення кристалів зумовлює як іонізацію іонів Mn^{4+} , що відбувається і під впливом лазерного засвічування, так й іонізацію іонів Mn^{2+} ($Mn_Y^{2+} \rightarrow Mn_Y^{3+} + e^-$) та додаткові процеси забарвлення (широка інтенсивна смуга поглинання з максимумом в околі 26000–25000 cm^{-1}), які пов’язані із перезарядженням власних точкових дефектів структури кристала. Під час відігрівання опромінених кристалів відбувається звільнення електронів із глибоких пасток та їх рекомбінація на іонах марганцю з утворенням збуджених іонів Mn^{4+} та Mn^{2+} , які релаксують шляхом висвічування відповідно у червоній та жовто-зеленій ділянках спектра [6].

Виконані дослідження термолюмінесцентних властивостей кристалів $YAlO_3:Mn$ [7] порівняно зі стандартним термолюмінесцентним фосфором $LiF:Mg,Ti$ (TLD-100) показали придатність та перспективність кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання у широкому інтервалі поглинутих доз радіації (від 10^{-4} до близько 10^4 Гр). Крім цього, в роботі [8] показано можливість використання кристала $YAlO_3:Mn^{4+}$ як активного елемента флуоресцентного вимірювача температури, що ґрунтується на залежності часу життя люмінесценції від температури.

Отже, попередні результати, наведені в роботах [6, 7, 9], вказують на актуальність подальших досліджень кристалів $YAlO_3:Mn$, що мають за мету детальне вивчення термолюмінесцентних характеристик цього матеріалу, можливостей та принципів обмежень його практичного використання для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання, природи термолюмінесцентних властивостей та значення у ній власних дефектів кристала. Важливим є пошук технологічних шляхів керування властивостями матеріалу для покращання його експлуатаційних характеристик.

Одним із таких технологічних шляхів є високотемпературний відпал кристалів в окисній чи відновній газових атмосферах. Відомо, що такі відпали за рахунок зміни дефектної підсистеми кристала та перезарядження домішкових іонів істотно впливають на фізичні властивості кристала і можуть бути використані як технологічний прийом для керування цими властивостями.

Метою роботи було дослідження впливу високотемпературних окисно-відновних відпалів на термолюмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$.

Методика експериментів

Досліджувані монокристали $YAlO_3:Mn$ були вирощені за методом Чохральського в Інституті Фізики Польської АН за технологією, описаною в роботі [9], з нестехіометричного розплаву (на 4 мол. % більше оксиду ітрію ніж оксиду алюмінію). На відміну від кристалів, досліджуваних раніше [8, 9], де домішка марганцю вводилась у вигляді оксиду MnO_2 , досліджувані в цій роботі кристали були

одержані введенням домішки у вигляді оксиду MnO. Зокрема, досліджувались кристали з концентрацією марганцю, що відповідає 0.1 ат. % в розплаві щодо іонів ітрію.

Варто зазначити, що не виконували безпосередні вимірювання концентрації іонів марганцю в кристалі, проте з літератури відомо, що концентрація іонів марганцю в кристалі $YAlO_3$ може бути у 10–12 разів меншою, ніж у розплаві [1].

Поряд із зразками свіжовирощеного кристала досліджувались також зразки цього самого кристала, відпалені в потоці водню ($T=1300$ K) та на повітрі ($T=1500$ K) в обох випадках протягом 1 год.

Опромінення досліджуваних кристалів γ -квантами здійснювали за кімнатної температури від джерела ^{60}Co з потужністю дози опромінення ~ 1.3 кГр/год.

Вимірювання кривих термосвічення здійснювали за допомогою установки, що містила компактний нагрівач та монохроматор Triax 320 (Jobin Yvon-Spex), обладнаний CCD-камерою. Зразки нагрівали від кімнатної температури до 650 K із швидкістю 0.4 K/с. Застосування монохроматора із CCD-камерою дозволяло розділити червоне та жовто-зелене термосвічення кристала, а також реєструвати спектри ТЛ під час записування кривої термосвічення. Монохроматором з CCD-камерою керували за допомогою персонального комп'ютера через інтерфейс IEEE 488 (GPIB).

Експериментальні результати та їх обговорення

Криві термосвічення у жовто-зеленій та червоній ділянках спектра досліджуваного кристала $YAlO_3:Mn$ після γ -опромінення показані на рис. 1. Вони характеризуються трьома основними піками ТЛ з максимумами за температур 380, 400 та 450 K, що узгоджується з нашими попередніми результатами [6, 7, 9]. До того ж червоне термосвічення спостерігається в основному у піку за температури 400 K та меншою мірою за температури 450 K, тоді як жовто-зелене свічення спостерігається в основному у піку $T=450$ K та меншою мірою у піках $T=380$ K та $T=400$ K. Саме жовто-зелене термосвічення, зумовлене іонами Mn^{2+} , становить інтерес для термомюнесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання, що було показано в роботі [7].

Принагідно варто відзначити, що легування кристалів $YAlO_3$ марганцем введенням домішки у вигляді оксиду MnO дозволило істотно збільшити співвідношення інтенсивності жовто-зеленого свічення до червоного свічення порівняно із кристалами, легуваними оксидом MnO_2 , що досліджувались в роботах [8, 9]. Так для досліджуваних у цій роботі кристалів це співвідношення становить 1:3 (див. рис. 1), тоді як для кристалів, досліджуваних в роботах [8, 9], воно становило величину порядку 1:200.

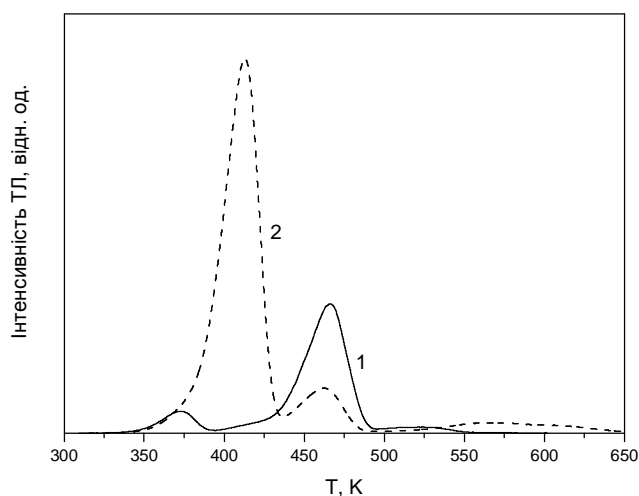


Рис. 1. Криві термосвічення свіжовирощеного кристала $YAlO_3:Mn$ (0.1 %), зареєстровані у жовто-зеленій (1) та червоній (2) ділянках спектра після γ -опромінення кристала до поглинутої дози 1 кГр

Високотемпературний відпал досліджуваних кристалів в окисній атмосфері, зокрема у повітрі, призводить до збільшення інтенсивностей як жовто-зеленого, так і червоного термосвічення в основних піках ТЛ, що очевидно з рис. 2. При тому спостерігається також збільшення інтенсивності піка ТЛ поблизу 570 К. Зауважимо, що збільшення інтенсивності червоного термосвічення після такого типу відпалу спостерігалось також у кристалах $YAlO_3:Mn$, легованих оксидом MnO_2 [9].

Відпал досліджуваних кристалів у відновній атмосфері, зокрема в атмосфері чистого водню, навпаки, призводить до зменшення інтенсивності як жовто-зеленого, так і червоного термосвічення у піках поблизу 400 та 450 К (див. рис. 2). До того ж у разі жовто-зеленого термосвічення спостерігається істотне збільшення інтенсивності піка поблизу 380 К.

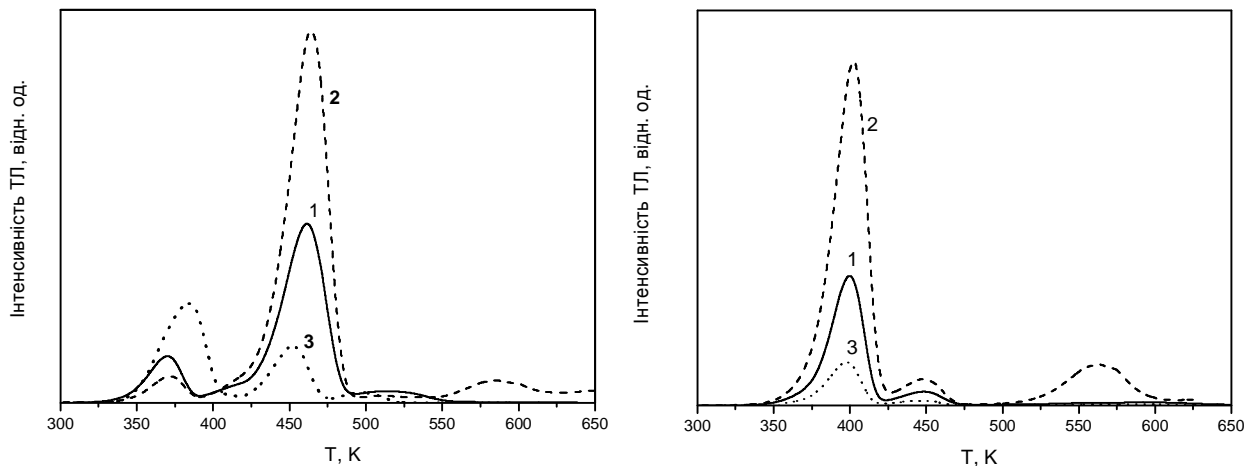


Рис. 2. Криві термосвічення, зареєстровані у жовто-зеленій (а) та червоній (б) ділянках спектра для кристала $YAlO_3:Mn(0.1\%)$ після g -опромінення ($D=1$ кГр):

1 – свіжовирощений кристал; 2 – кристал, відпалений на повітрі; 3 – кристал, відпалений у водні

Зважаючи на те, що пік ТЛ поблизу 380 К є занадто низькотемпературним, щоб бути використаним для термолюмінесцентної дозиметрії, відпал в окисній атмосфері, що призводить до збільшення інтенсивності піка жовто-зеленого свічення поблизу 450 К, безумовно є кориснішим з огляду на застосування досліджуваного кристала як дозиметра.

Отже, попередній високотемпературний відпал кристалів $YAlO_3:Mn$ в окисній атмосфері можна розглядати як технологічний прийом, що дає змогу щонайменше вдвічі збільшити ефективність як жовто-зеленого, так і червоного термосвічення у піках поблизу 400 та 450 К.

Той факт, що окисно-відновні відпали досліджуваних кристалів призводять до якісно однакових змін інтенсивності піків ТЛ поблизу 400 та 450 К як для жовто-зеленого, так і для червоного термосвічення, дає змогу говорити про однакову природу центрів захоплення, що відповідальні за ці піки ТЛ і беруть участь в індукованих радіацією процесах перезарядження іонів Mn^{2+} та Mn^{4+} . Також очевидним є те, що окисний відпал кристалів призводить до збільшення концентрації цих дефектів кристала, тоді як відновний відпал навпаки спричиняє зменшення їхньої концентрації. Але це не стосується дефектів, що відповідальні за пік жовто-зеленого термосвічення поблизу 380 К, який істотно зростає внаслідок відновного відпалу кристалів.

Висновки

У результаті виконаних вимірювань термостимульованої люмінесценції кристалів $YAlO_3$, легованих оксидом MnO , показано, що попередній високотемпературний відпал в окисній атмосфері, зокрема на повітрі, дає змогу збільшити інтенсивність термосвічення іонів Mn^{2+} та Mn^{4+}

у піках поблизу 400 та 450 К при швидкості нагрівання 0.4 К/с. Відпал у відновній атмосфері, зокрема у водні, навпаки, призводить до зменшення інтенсивності термосвічення іонів Mn^{2+} та Mn^{4+} у цих піках ТЛ, а також до збільшення інтенсивності термосвічення іонів Mn^{2+} у піку ТЛ поблизу 380 К.

Робота виконана в межах проекту Міністерства освіти та науки України (№ д/р 0107U001108, шифр ДБ/Сегнет). Автор щиро вдячний проф. М. Берковському (M. Berkowski) та проф. А. Сухоцькому (A. Suchocki) за надані зразки кристалів $YAlO_3:Mn$ та можливість виконання вимірювань в Інституті фізики Польської АН, а також Д.Ю. Сугаку з НВП “Карат” за корисну дискусію з результатів роботи.

1. Loutts G.B., Warren M., Taylor L., Rakhimov R.R., Ries H.R., Miller G., Noginov M.A., Curley M., Noginova N., Kukhtarev N., Caulfield H.J., Venkateswarlu P. *Phys. Rev.* – 1998. – В 57. – 3706.
2. Noginov M.A., Noginova N., Curley M., Kukhtarev N., Caulfield H.J., Venkateswarlu P., Loutts G.B. // *J. Opt. Soc. Am.* – 1998. – В 15. – 1463.
3. Kukhtarev N., Kukhtareva T. *Opt. Memory and Neural Networks.* – 2003. – 12. – 75.
4. Noginov M.A., Loutts G.B., Ross K., Grandy T., Noginova N., Lucas B.D., Mapp T. *J. Opt. Soc. Am.* – 2001. – В 18. – 931.
5. Пат. US 6,243,219 B1 (США). *Laser light optical limiter* / R.L. Hutcheson, R.W. Equall; *Scientific Materials Corporation, Bozeman, MT (US)*. Заявл. 29.06.1999; Опубл. 05.06.2001.
6. Zhdachevskii Ya., Durygin A., Suchocki A., Matkovskii A., Sugak D., Loutts G.B., Noginov M.A. *J. Lumin.* – 2004. – 109. – 39.
7. Zhdachevskii Ya., Durygin A., Suchocki A., Matkovskii A., Sugak D., Bilski P., Warchol S. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* – 2004. – (B) 227. – 545.
8. Zhdachevskii Ya., Galanciak D., Kobayakov S., Berkowski M., Kaminska A., Suchocki A., Zakharko Ya., Durygin A. *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2006. – 18. – P. 11385–11396.
9. Zhdachevskii Ya., Suchocki A., Sugak D., Luhechko A., Berkowski M., Warchol S., Jakiela R. *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2006. – r 18. – P. 5389–5403.