

PACS numbers: 77.84.Bw, 78.60.Kn, 78.67.Bf, 81.05.Je, 81.16.Pr

## Особенности люминесценции наноструктурного оксида алюминия

В. С. Кортюв, С. В. Никифоров

*Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19,  
620002 Екатеринбург, Россия*

Исследованы основные особенности термостимулированной люминесценции (ТЛ) наноструктурной керамики на основе анион-дефектного оксида алюминия. Определены кинетические параметры ТЛ дозиметрического пика при 200°C. Обнаружено падение светосуммы этого пика с ростом скорости нагрева и уменьшение средней энергии активации ТЛ при фракционном термовысвечивании. Полученные результаты объясняются наличием интерактивного взаимодействия дозиметрических и глубоких ловушек.

Досліджено основні особливості термостимульованої люмінесценції (ТЛ) наноструктурної кераміки на основі аніон-дефектного оксиду алюмінію. Визначено кінетичні параметри ТЛ дозиметричного піка при 200°C. Виявлено спад світлосуми цього піка з ростом швидкості нагрівання й зменшення середньої енергії активації ТЛ за фракційного термовисвічування. Одержані результати пояснюються наявністю інтерактивної взаємодії дозиметричних та глибоких пасток.

Main features of the thermally stimulated luminescence (TL) of nanostructured ceramics based on anion-defective aluminium oxide are studied. The kinetic parameters of the dosimetric peak of the TL at 200°C are determined. As revealed, the TL light sum of this peak decreases as the heating-rate grows, and the average energy of the TL activation diminishes in the case of the fractional thermoluminescence. The results of the study are explained by interactive interaction between the dosimetric and deep traps.

**Ключевые слова:** термолюминесценция, нанолуминофоры, оксид алюминия, глубокие ловушки, интерактивная система ловушек.

*(Получено 19 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Метод термолюминесцентной (ТЛ) дозиметрии широко используется для индивидуального контроля персонала, мониторинга окружающей среды, в медицине и радиационных технологиях [1]. В литературе описан целый ряд материалов, применяемых в качестве ТЛ-дозиметров [2]. Однако при регистрации больших доз излучения (свыше 100 Гр) этим методом возникают значительные трудности. В этой связи перспективно применение нанолюминофоров благодаря их высокой радиационной стойкости. Одним из таких материалов является наноструктурная керамика на основе оксида алюминия. Монокристаллическая модификация  $Al_2O_3$  в настоящее время широко используется в качестве термолюминесцентного детектора (детекторы ТЛД-500К) [3].

Данная работа посвящена изучению основных особенностей ТЛ наноструктурного оксида алюминия и их сравнению с аналогичными ТЛ свойствами его монокристаллической модификации.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанопорошки оксида алюминия были изготовлены методом электрического взрыва проволоки в Институте электрофизики УрО РАН [4]. Последующая седиментация позволяла получить партии порошков с относительно однородными по размеру частицами в диапазоне 20–70 нм. Рентгенофазовый анализ показал наличие в порошках метастабильных фаз оксида алюминия:  $\gamma$  (65%) и  $\delta$  (35%). Порошки подвергались магнитоимпульсному прессованию [5] при температуре 450°C, что позволяло получать компакты диаметром 10–15 мм и толщиной до 1 мм. Для изготовления керамических образцов компакты спекались при температуре 1200–1550°C в вакуумной печи. Термообработка в вакууме была необходима для формирования в образцах стабильной  $\alpha$ -фазы оксида алюминия, а также для создания в них дефицита кислорода. Как показали наши предыдущие исследования, выполненные на анион-дефектных монокристаллах  $\alpha-Al_2O_3$ , кислородные вакансии необходимы для обеспечения высокого квантового выхода оксидных люминофоров [3, 6]. Вакансии кислорода захватывают один или два электрона, создавая  $F^+$ - и  $F^-$ -центры. Ранее было показано, что в наноструктурном  $\alpha-Al_2O_3$  спектры возбуждения фотолюминесценции и свечения близки по форме и положению аналогичным спектрам монокристалла, однако заметно уширены [6]. Это свидетельствует о существенном вкладе  $F^-$ - и  $F^+$ -центров, созданных кислородными вакансиями, в люминесцентные свойства наноразмерных образцов  $\alpha-Al_2O_3$ .

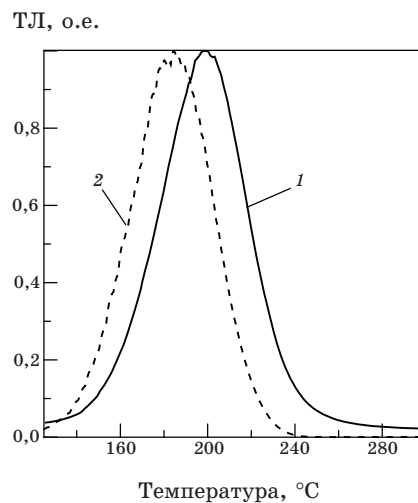
Как известно, при высокотемпературной обработке нанопорошков происходит укрупнение зёрен. Для уменьшения влияния этого

процесса в синтезируемые образцы вводили небольшое количество магния, который является стабилизатором и позволяет ограничить рост зерна. В результате размер кристаллов в синтезированной анион-дефектной керамике по данным рентгеновского анализа и сканирующей электронной микроскопии не превышал 80 нм. Кроме того, известно, что ионы магния способствуют формированию в оксиде алюминия дополнительных центров, в том числе кислородных вакансий.

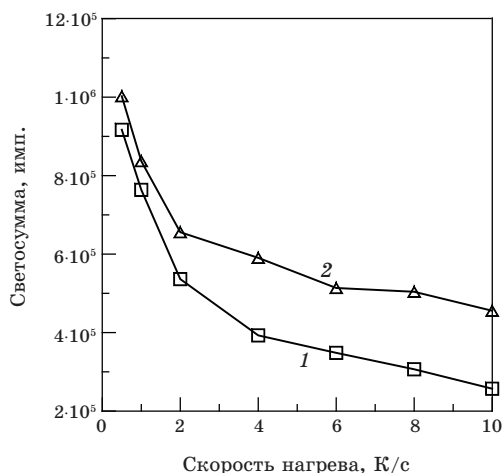
Термолюминесценция полученных нанокерамических образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  регистрировалась в полосе свечения F-центров (420 нм) с помощью ФЭУ-130. Выделение спектральной полосы производилось с помощью интерференционного светофильтра. ТЛ дозиметрического пика возбуждалась источником бета-излучения на основе изотопа  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Для заполнения глубоких ловушек использовалось УФ-излучение спектральной лампы ЛВ2 с длиной волны 217 нм, эффективно ионизирующее F-центры в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [7].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривая ТЛ нанокерамических образцов оксида алюминия содержит доминирующий дозиметрический пик при  $200^\circ\text{C}$ , сдвинутый по сравнению с ТЛ монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на  $25^\circ\text{C}$  в область высоких температур (рис. 1). При этом выход ТЛ при малых дозах для наноструктурных образцов существенно ниже, чем в монокристаллах. Кроме того, если регистрация ТЛ выполняется сразу после об-



**Рис. 1.** Кривые ТЛ нанокерамического (1) и монокристаллического (2) оксида алюминия. Скорость нагрева 2 К/с.



**Рис. 2.** Зависимости светосуммы дозиметрического пика ТЛ от скорости нагрева до (1) и после (2) заполнения глубоких ловушек.

лучения при комнатной температуре, наблюдается низкотемпературный ТЛ пик при 60°C, связанный с мелкими ловушками. Подобный пик характерен также и для монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , его интенсивность начинает уменьшаться при комнатной температуре сразу после облучения.

Обнаружено, что светосумма пика нанобразца при 200°C уменьшается в три раза при изменении скорости нагрева от 0,5 до 10 К/с (рис. 2, кривая 1). Методом вариации скорости были определены кинетические параметры ТЛ этого пика. Метод основан на измерении температуры максимума кривой ТЛ при различных скоростях нагрева. Для расчёта энергии активации  $E$  использовалось выражение [1]:

$$E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2, \quad (1)$$

где  $T_{m1}$  и  $T_{m2}$  — температуры пиков, соответствующие скоростям нагрева  $\beta_1$  и  $\beta_2$ ,  $k$  — постоянная Больцмана. Для реализации данного метода были экспериментально измерены кривые ТЛ образцов наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при нескольких скоростях нагрева в диапазоне 0,5–10 К/с. В качестве  $\beta_1$  была выбрана величина 0,5 К/с. Энергия активации рассчитывалась для различных пар значений скоростей нагрева. Её среднее значение использовалось в дальнейшем для определения частотного фактора по формуле:

$$S = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp \left( \frac{E}{kT_m} \right). \quad (2)$$

ТАБЛИЦА. Температурные положения пиков и энергия активации ТЛ.

Скорость нагрева, К/с	Температура пика, °С	Энергия активации, эВ
0,5	180	—
1	193	1,02
2	205	1,15
4	227	1,05
6	243	1,03
8	257	1,02
10	274	0,99

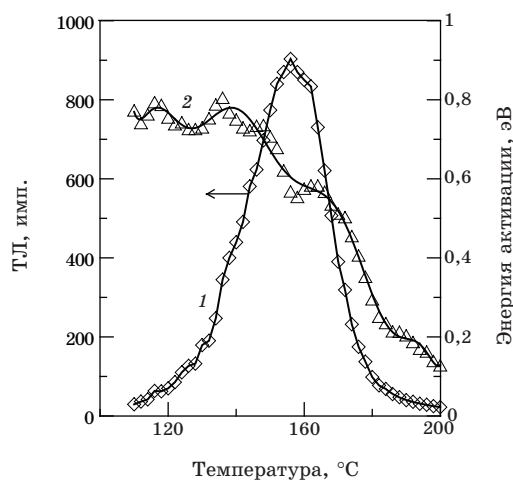
Погрешность в расчётах  $E$  не превышала  $\pm 0,15$  эВ, в расчётах  $S$  — один порядок. Величины температур пиков и энергий активации для различных скоростей нагрева представлены в табл.

Средние значения  $E$  и  $S$  составили:  $E = 1,05$  эВ,  $S = 1 \cdot 10^{11}$  с<sup>-1</sup>.

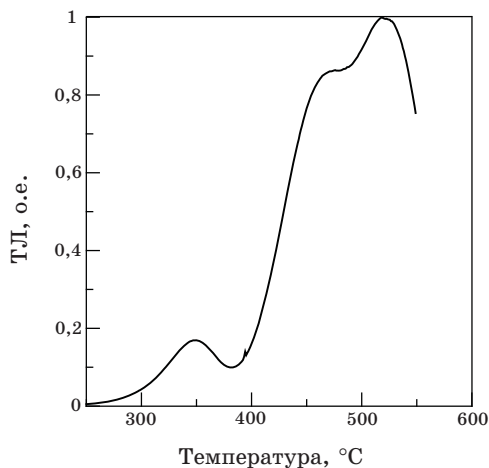
Была предпринята попытка определить энергию активации методом фракционного термовысвечивания. При фракционном нагреве медленный нагрев образца модулируется осцилляциями температуры. Кривая ТЛ и температурная зависимость средней энергии активации приведена на рис. 3. Видно, что энергия активации на начальном участке пика имеет значение порядка 0,8 эВ, что не согласуется со значением, полученным методом вариации скорости. Кроме того, наблюдается существенное падение величины  $E$  в пределах пика от 0,8 до 0,1 эВ.

Наличие падения светосуммы пика ТЛ с ростом скорости нагрева и уменьшения энергии активации в пределах пика, не согласующиеся с традиционными модельными представлениями, свидетельствует о существовании процесса температурного тушения люминесценции в наноразмерных образцах в диапазоне дозиметрического пика ТЛ. Следует отметить, что подобные эффекты наблюдаются и в монокристаллическом оксиде алюминия и связаны с конкурирующим захватом носителей на глубокие ловушки, обуславливающим температурное тушение ТЛ [8]. Можно предположить, что процессы подобного рода могут иметь место и в наноструктурных образцах.

Для доказательства существования глубоких ловушек в наноразмерном оксиде алюминия была измерена высокотемпературная люминесценция после возбуждения образца УФ-излучением при повышенной температуре. Известно, что такое возбуждение приводит к эффективному заселению глубоких центров в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [8]. Полученные результаты приведены на рис. 4. Видно, что на кривой ТЛ наблюдаются пики при 350, 470 и 530°С, связанные с глубокими центрами захвата.



**Рис. 3.** Кривая ТЛ (1) и температурная зависимость величины средней энергии активации (2) при фракционном нагреве.



**Рис. 4.** Кривая высокотемпературной ТЛ нанокерамического оксида алюминия при возбуждении УФ-излучением при температуре 300°C.

Для проверки влияния глубоких центров на тушение люминесценции была исследована зависимость светосуммы от скорости нагрева в образцах с заполненными глубокими ловушками (рис. 2, кривая 2). Видно, что при заполнении глубоких ловушек падение светосуммы пика при 200°C при больших скоростях нагрева становится менее существенным за счёт роста интенсивности ТЛ. Полученные результаты подтверждают наличие конкурирующего взаимодействия дозиметрических и глубоких ловушек.

Механизм тушения ТЛ в наноразмерном оксиде алюминия можно объяснить в рамках кинетической модели интерактивной системы ловушек, подобно тому, как это было сделано ранее для монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [8]. Сущность интерактивного механизма заключается в конкурирующем захвате носителей, освобождённых при регистрации ТЛ основного пика, глубокими ловушками. При этом вероятность захвата носителей на глубокие ловушки возрастает с ростом температуры. При увеличении скорости нагрева пик ТЛ сдвигается в сторону более высоких температур, возрастает влияние конкурирующего захвата на глубокие ловушки, светосумма пика уменьшается. При заполнении глубоких центров их конкурирующее влияние ослабевает, и зависимость светосуммы дозиметрического пика от скорости нагрева становится менее существенной. Полученные результаты подтверждают наличие интерактивной кинетики в механизме ТЛ наноразмерных образцов оксида алюминия.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Изучены основные ТЛ свойства наноструктурной керамики на основе оксида алюминия. Определены кинетические параметры ТЛ основного дозиметрического пика различными методами.
- 2) Обнаружены аномальные особенности ТЛ, не описываемые в рамках стандартной модели.
- 3) Полученные результаты интерпретированы в рамках модели интерактивной системы ловушек. Результаты данной работы показывают, что интерактивные процессы в механизме ТЛ являются общей закономерностью для кислородно-дефицитного оксида алюминия, в том числе для его наноструктурной модификации.

Наличие достаточно интенсивного изолированного пика ТЛ позволяет рекомендовать наноструктурную керамику на основе оксида алюминия для ТЛ дозиметрии больших доз, учитывая высокую радиационную стойкость наноразмерных образцов. Имеются экспериментальные данные, показывающие расширение линейного участка дозовой характеристики до 30 кГр [9].

Работа поддержана федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ФЦП «Кадры»).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids* (Cambridge: Cambridge University Press: 1985).
2. S. W. S. McKeever, M. Moscovitch, and P. D. Townsend, *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses* (Ashford, UK: Nuclear

- Technology Publishing: 1995).
3. M. S. Akselrod, V. S. Kortov, D. J. Kravetsky, and V. I. Gotlib, *Radiat. Prot. Dosim.*, **32**: 15 (1990).
  4. Yu. A. Kotov, *J. Nanoparticle Research*, **5**: 539 (2003).
  5. V. Ivanov, S. Paranin, and A. Nozdrin, *Key Eng. Mat.*, **132–136**: 400 (1997).
  6. V. S. Kortov, A. E. Ermakov, A. F. Zatsepin, and S. V. Nikiforov, *Radiat. Meas.*, **43**: 341 (2008).
  7. S. V. Nikiforov, I. I. Milman, and V. S. Kortov, *Radiat. Meas.*, **33**: 547 (2001).
  8. И. И. Мильман, В. С. Корттов, С. В. Никифоров, *Физика твердого тела*, **40**, № 2: 229 (1998).
  9. V. S. Kortov, *Radiat. Meas.*, **45**: 512 (2010).