

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІ Al_2O_3 , АКТИВОВАНОГО ЙОНАМИ ТИТАНУ ЗІ ЗАСТОСУВАННЯМ СИНХРОТРОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

В. Б. Михайлик^{1,2}, В. С. Цибульський³

¹ Оксфордський університет, фізичний факультет, Оксфорд, Великобританія,
e-mail: vmikhail@hotmail.com

² Джерело світла Діамант, Дідкот, Великобританія

³ Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики твердого тіла,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

(Отримано 29 листопада 2010 р.; в остаточному вигляді — 10 червня 2013 р.)

Із використанням синхротронного випромінювання досліджено вплив домішки Ті різної концентрації ($10^{-5} \div 10^{-3}$ моль), внесеної в кристали Al_2O_3 , на спектри люмінесценції та збудження люмінесценції. У спектрах люмінесценції кристалів із концентрацією титану $< 10^{-4}$ моль спостерігаються смуга люмінесценції екситонів, локалізованих на йонах Ті (290 нм), смуга люмінесценції F^+ -центрів (325 нм), смуга випромінювання F -центрів (420 нм) та смуга люмінесценції іонів Ti^{3+} (750 нм). У кристалах із великою концентрацією домішки Ті ($> 10^{-4}$ моль) спектри та збудження люмінесценції зазнають значних змін. Для їх пояснення запропоновано модель люмінесценції Ti^{4+} - F -центрів, яка включає фотоіонізацію йонів Ti^{3+} , захоплення електронів на F^+ -центрах, формування збуджених F -центрів та, як результат, випромінювання голубого свічення з максимумом 425 нм. Гасіння голубої люмінесценції зі зростанням концентрації домішки йонів Ті пояснено конкуренцією між вакансіями кисню та центрами Ti^{4+} в акті захоплення вільних електронів.

Ключові слова: синхротронне випромінювання, Al_2O_3 -Ті, люмінесценція.

PACS number(s): 29.40.Mc, 78.45.+h, 78.55.Hx

I. ВСТУП

Унікальні фізичні властивості кристалів сапфіру зумовили його широкий вжиток. Протягом багатьох років цей матеріал привертає увагу з огляду на практичне використання його люмінесцентних властивостей. Найвідомішим прикладом такого застосування є лазери на основі оксиду алюмінію, активованого йонами Сг та Ті — складниками сучасних лазерних технологій. Радіаційна дозиметрія і сцинтиляційні детектори є двома іншими сферами, де використано люмінесцентні властивості Al_2O_3 .

На сьогодні проведено велику кількість комплексних досліджень чистого та активованого сапфіру, що формують основу сучасних знань про люмінесцентні властивості сполуки [1–7]. Проте жодне з цих досліджень не є систематичним у виборі експериментальних зразків. У всіх випадках зразки для вивчення отримані від різних виробників, виготовлені різними методами або піддавалися різній термохімічній обробці. Імовірно, через це виникла неоднозначність інтерпретації голубої смуги люмінесценції сапфіру.

Виникнення цієї смуги випромінювання пояснюють двома основними гіпотезами. Оскільки широкозонні кристали, активовані йонами Ti^{4+} , випромінюють у голубій області спектра [8, 9], що приписують переходам із перенесенням заряду, відповідна інтерпретація смуги люмінесценції сапфіру 420 нм (3 eV) домінувала в літературі до кінця минулого століття [1, 3, 4, 10–15]. Інша гіпотеза пояснює цю смугу випромінюванням дефектних F^+ - або F -центрів (киснева

вакансія, яка захоплює відповідно один або два електрони), які завжди наявні в оксиді алюмінію [16–18]. Двозначність у поясненні цієї люмінесценції відзначили автори [2, 19]. Також було зазначено, що природу цієї смуги люмінесценції можна ідентифікувати за допомогою чітких характеристик — таких, як півширина смуги, спектри збудження, час післясвічення тощо. Проте, результати дослідження голубої смуги випромінювання сапфіру, які отримали різні автори, узгоджуються або з першою або ж із другою з названих гіпотез. Оскільки, люмінесценція Al_2O_3 може сильно змінюватися завдяки легуванню та термохімічній обробці, то було висунуто припущення, що голуба люмінесценція може виникати під впливом більше ніж одного фактора чи процесу. Це припущення допомагає пояснити природу виникнення голубої смуги люмінесценції.

З огляду на можливість використання Al_2O_3 , активованого йонами Ті, у ролі сцинтиляційного детектора для пошуку темної матерії нещодавно проведено нові дослідження цього матеріалу [20]. Оптимізація сцинтиляційних матеріалів для такого застосування вимагає докладного розуміння процесів випромінювання при високоенергетичному збудженні в широкому температурному діапазоні. Для цього проведено систематичні дослідження люмінесцентних властивостей сапфіру залежно від температури, умов збудження та концентрації легуючої домішки Ті [19, 21–23]. Було показано, що вивчення концентраційної залежності може допомогти пояснити природу виникнення смуг люмінесценції Al_2O_3 . Цим моти-

воване наше дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції кристалів оксиду алюмінію з різною концентрацією Ті з використанням синхротронного випромінювання.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки кристалів Al_2O_3 , активованих Ті, виростили в Інституті монокристалів (Харків, Україна) методом Чохральського. Кристали були відпалені у відновній атмосфері (окислювально-відновний потенціал — 230 кДж/мол.), що сприяє переходу йонів Ті у $3+$ валентний стан [6]. Слід зазначити, що зразки приготували в однакових умовах, що є необхідною вимогою для порівняння та інтерпретації експериментальних результатів. Концентрація легуючої домішки йонів Ті визначена за спектрами поглинання і флуоресценції та становить 10^{-5} , 5×10^{-5} , 10^{-4} , 5×10^{-4} та 10^{-3} моль. Кристали Al_2O_3 з аніонними вакансіями виготовлено методом відпалу у відновній атмосфері, що є необхідною умовою для формування F^+ - або F -дефектних центрів. Одержаний кристал містить домішки Cr^{3+} та Ti^{3+} , виявлені в наших дослідженнях (див нижче).

Вивчення люмінесцентних властивостей проведено в лабораторії HASYLAB на експериментальній станції SUPERLUMI, призначеній для комплексного дослідження люмінесцентних матеріалів у вакуумній ультрафіолетовій області [24]. Зразки розмірами $5 \times 5 \times 1$ мм³ були відполіровані до оптичної якості та прикріплені до кристалотримача протічного гелієвого кріостата. Змінювали досліджувані зразки переміщенням кристалотримача у напрямку, перпендикулярному до збуджуючого випромінювання. Фіксована геометрія експерименту, однакові розміри та однаковий стан поверхні зразків дає змогу порівнювати інтенсивність випромінювання люмінесценції різних зразків.

При вимірюванні спектрів збудження використовували монохроматор SpectraPro308 (Action Research) для виділення смуги випромінювання та фотопомножувач Hamamatsu, R6358P для її реєстрації. Спектри збудження були пронормовані до однакової інтенсивності синхротронного випромінювання з використанням натрій саліцилатового люмінофора, який має однаковий квантовий вихід у діапазоні досліджуваних енергій.

Спектри люмінесценції реєстрували при фіксованій довжині хвилі збудження фотопомножувачем або ПЗЗ камерою (Princeton Instruments) з азотним охолодженням. Для усунення ефекту другої гармоніки ґраткового монохроматора у спектральній області 450–900 нм використовували фільтр GG420, який розмістили перед вхідною цільною монохроматора. Вимірювали спектри оптичного поглинання, використовуючи абсорбційний спектрометр Perkin-Elmer Lambda 9.

III. РЕЗУЛЬТАТИ

Раніше, використовуючи високоенергетичне рентгенівське або вакуумне ультрафіолетове збудження, у спектрах люмінесценції Al_2O_3 , активованого йонами Ті, виявили три смуги випромінювання з максимумами в околі 290, 425 та 750 нм [19, 21, 22]. Спектри люмінесценції кристалів, досліджених у цій роботі при температурах $T = 300$ та 8 К, зображені на рис. 1. Спектри люмінесценції кристалів з малою ($< 10^{-4}$ моль) та великою ($\geq 10^{-4}$ моль) концентраціями домішки Ті суттєво відрізняються. При використанні високоенергетичного збудження (7.1 еВ) у спектрах люмінесценції Al_2O_3 -Ті з великою концентрацією домішки наявні смуги з максимумами 300 та 750 нм. Природа смуги люмінесценції 750 нм є давно визначеною, вона віднесена до ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ випромінювальних переходів йонів Ti^{3+} . У спектрах люмінесценції зразків із малою концентрацією йонів Ті спостерігається максимум в ультрафіолетовій області, який чітко розділяється на дві смуги 290 та 325 нм. Відповідно до результатів попередніх досліджень смуга 290 нм була віднесена до випромінювального розпаду екситону, локалізованого на йонах активатора [19, 21]. Особливістю спектрів люмінесценції слабоактивованих кристалів Al_2O_3 -Ті при збудженні фотонами з енергією 7.1 еВ є смуга люмінесценції при 420 нм, яка відсутня у зразках з концентрацією Ті $> 10^{-4}$ моль.

При збудженні фотонами з енергією 5.9 еВ, смуги люмінесценції 325 та 420 нм у слабоактивованих кристалах Al_2O_3 -Ті стають чіткішими, також спостерігається зменшення інтенсивності цих смуг із пониженням температури. У спектрах люмінесценції кристалів Al_2O_3 -Ті, слабоактивованих йонами Ті, та кристалів з аніонними дефектами смуги 325 та 420 нм відрізняються тільки за інтенсивністю. Відомо, що при збудженні фотонами з енергією 5.9 еВ кристалів Al_2O_3 смуги в околі 325 та 420 нм відповідають люмінесценції F^+ - та F -центрів відповідно [2, 25, 26]. Подібність спектрів цих двох смуг із люмінесценцією, що спостерігається в зразках з малою концентрацією Ті, указує на те, що вони мають однакове походження як в активованому, так і в неактивованому Al_2O_3 . Інше підтвердження цього висновку одержано з аналізу спектрів збудження люмінесценції та кінетичних характеристик смуг випромінювання.

Зі зростанням концентрації Ті у зразках до 10^{-4} моль смуга люмінесценції 325 нм зникає. Водночас максимум голубої смуги люмінесценції зсувається до 425 нм та суттєво збільшується її півширина. Також інтенсивність цієї смуги стає слабо чутливою до зміни температури. Це вказує на зміну механізму випромінювання, що підтверджується при подальшому аналізі спектрів збудження люмінесценції. При концентрації йонів Ті 10^{-4} моль інтенсивність смуги 425 нм є співрозмірна з інтенсивністю смуги 740 нм при збудженні фотонами з енергією 5.9 еВ ($T = 300$ К). У кристалах із більшою концентрацією Ті (5×10^{-4} моль) інтенсивність голубої смуги випромінювання Al_2O_3 зменшується, і з'являється нова смуга люмі-

несценції при 600 нм. Інтенсивність цієї смуги зростає зі збільшенням концентрації йонів Ті, і в кристалах із концентрацією 10^{-3} моль ця смуга стає домінуючою при енергії фотонів збудження 5.9 еВ та температурі 300 К.

У спектрах люмінесценції кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями при збудженні фотонами з енергією 7.1 еВ спостерігається лінія 693 нм, яка притаманна випромінюванню Cr^{3+} (перехід ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$). При збудженні фотонами з енергією 5.9 еВ в цій області є лише широка смуга з максимумом при 750 нм.

Це свідчить про те, що зразки містять домішки йонів хрому та титану. Найявність цих домішок характерна для кристалів Al_2O_3 [2, 27–29]. Смуга люмінесценції 510 нм у кристалах Al_2O_3 з аніонними вакансіями була віднесена до донорних центрів, таких, як йони алюмінію в міжвузлі [30], і це трактування довго домінувало [5, 28]. Воднораз автори посилання [30] також допускали, що в цій області можлива поява свічення F_2 -центрів, і останні дослідження підтверджують саме цю модель центрів свічення [26, 31].

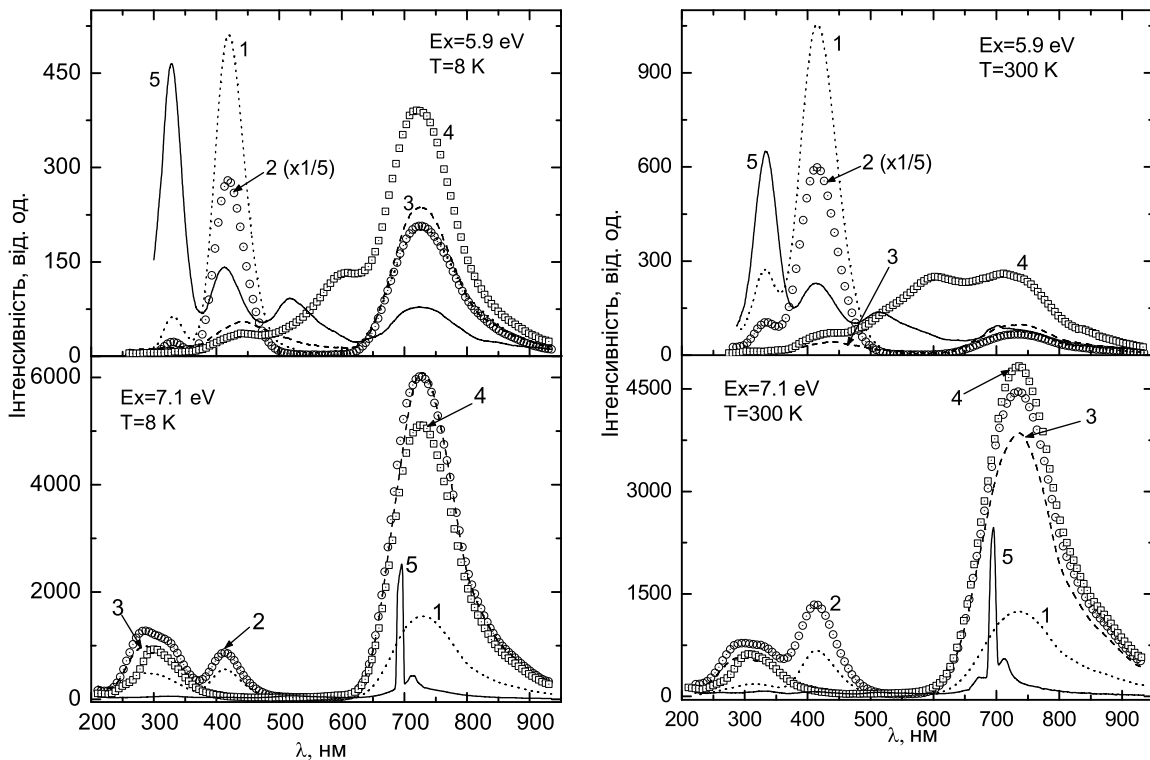


Рис. 1. Спектри люмінесценції кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль (4), а також кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями (5). Спектри у верхній та нижній частинах рисунка отримані при енергіях фотонів збудження 5.9 та 7.1 еВ; спектри зліва та справа отримані при температурах 8 та 300 К відповідно.

Далі досліджено залежність спектрів збудження люмінесценції від концентрації йонів Ті. Із рисунка 2 видно, що спектри збудження смуги люмінесценції 290 нм кристалів Al_2O_3 -Ті з різною концентрацією йонів Ті дуже подібні. У спектрі збудження є широка смуга асиметричної форми, яка різко збільшується при 6.2 еВ та зникає при 9 еВ. Ці результати збігаються зі спектром збудження ультрафіолетової смуги випромінювання Al_2O_3 -Ті, отриманим раніше [19, 21].

Спектри збудження смуги 325 нм кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ті, та кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями зображені на рисунку 3. У низькоенергетичній частині спектра чітко проявляються

три смуги з максимумами при 4.85, 5.37, та 5.92 еВ, що є беззаперечною ознакою F^+ -центрів [27, 32–34]. У спектрах збудження активованих кристалів наявний додатковий широкий максимум між 6.5 та 9 еВ, що дуже подібний до спектра збудження смуги випромінювання при 290 нм. Появу цієї смуги у спектрі збудження можна пояснити спектральним перекриттям смуг випромінювання 290 та 325 нм. Також встановлено, що ці смуги люмінесценції, у кристалах Al_2O_3 , активованих йонами Ті, мають різні кінетичні характеристики. Константи часу загасання для смуг випромінювання 290 та 325 нм при температурі 300 К становлять 140 та 2 нс відповідно. Перше значення в

межах похибки збігається зі значенням константи часу свічення, отриманим для смуги випромінювання 290 нм у кристалах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ [19], а друге значення — із константою свічення смуги випромінювання F^+ -центрів [5, 27, 32].

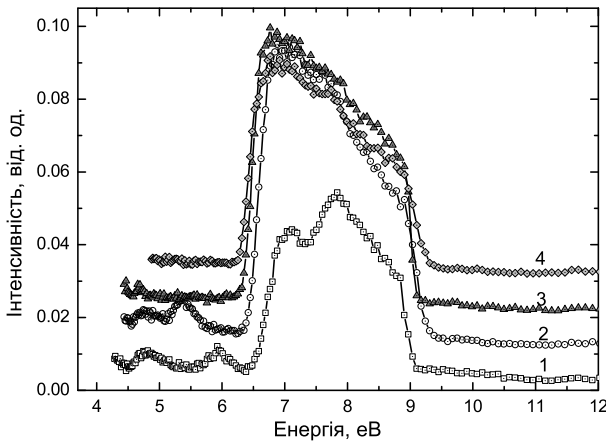


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції смуги 290 нм кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ti з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль (4) при температурі 8 К. Спектри зсунуті вертикально.

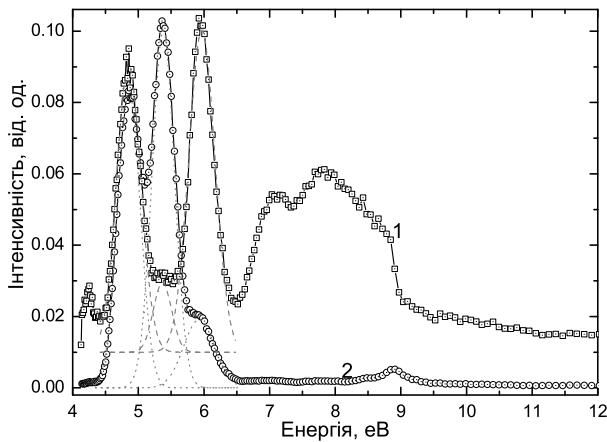


Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції смуги 325 нм кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ti з концентраціями 10^{-5} моль (1), та кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями (2) при температурі 8 К. Низькоенергетична частина спектра проапроксимована трьома функціями Гауса. Спектри зсунуті вертикально.

Спектри збудження голубої смуги 420 нм випромінювання зазнають найбільших змін зі зміною концентрації домішки (рис 4). У кристалах із малою концентрацією йонів Ti ($< 10^{-4}$ моль) смуга збудження починається при 5.5 еВ, досягає максимуму при 6.1 еВ, за яким у діапазоні 7-9 еВ є плато. Це робить спектр збудження голубої смуги $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ подібним на спектр збудження F -центрів кристалів оксиду алюмінію з аніонними вакансіями (див. рис. 4, криві 1 та 4). Ці спостереження дозволяють висловити думку, що голуба смуга свічення пов'язана з випромінюванням F -центрів.

Із досягненням концентрації домішки 10^{-4} моль у спектрах збудження спостерігаються суттєві зміни: з'являється нова смуга в низькоенергетичній частині спектра, яка зсуває початковий поріг збудження до 4.7 еВ. Цей факт указує на те, що при концентрації домішки титану приблизно 10^{-4} моль механізм збудження стає складнішим і виникнення голубої люмінесценції не можна пояснити лише випромінювальними переходами F -центрів. Виникає ще інший процес збудження, який приводить до появи цієї люмінесценції.

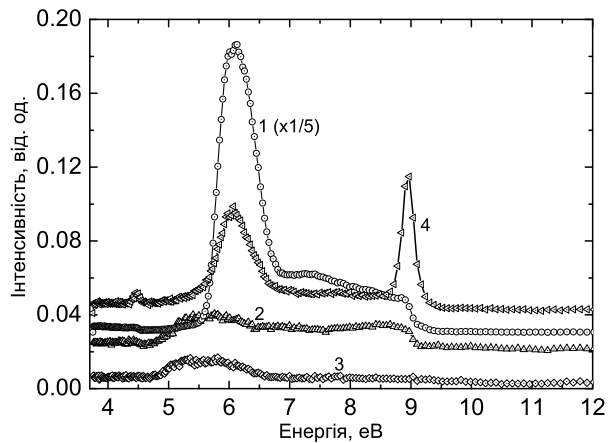


Рис. 4. Спектри збудження люмінесценції смуги 420 нм кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ti з концентраціями 5×10^{-5} (1), 10^{-4} (2) та 5×10^{-4} моль (3), а також кристалів Al_2O_3 з аніонними вакансіями (4) при температурі 8 К. Спектри зсунуті вертикально.

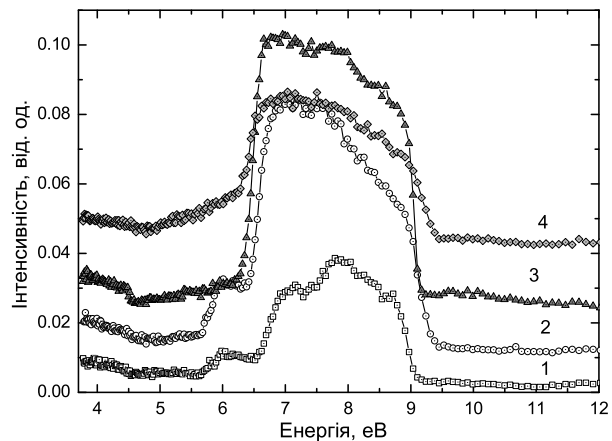


Рис. 5. Спектри збудження люмінесценції смуги 680 нм кристалів Al_2O_3 , активованих йонами Ti з концентраціями 10^{-5} (1), 5×10^{-5} (2), 10^{-4} (3) та 5×10^{-4} моль при температурі 8 К. Спектри зсунуті вертикально.

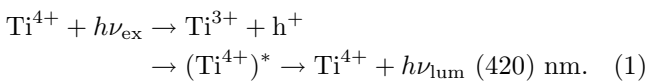
На рисунку 5 зображено спектри збудження смуги люмінесценції Ti^{3+} . В області 6.2–9.2 еВ ці спектри дуже подібні до спектрів збудження люмінесценції смуги 290 нм, що добре узгоджуються з раніше отриманими результатами [19, 21]. Проте в області 5.0–6.2 еВ

спектри збудження зазнають змін. У спектрах збудження слабоактивованих кристалів є сходинка при 6.1 eV, а у кристалах з концентрацією йонів $\text{Ti} \geq 10^{-4}$ моль спостерігається поступове наростання інтенсивності в області від 5.0 до 6.2 eV. Цю відмінність можна пояснити, взявши до уваги зміни у спектрах збудження голубої люмінесценції. Справді, спектральне перекриття між голубою люмінесценцією та d-d смугою поглинанням Ti^{3+} в $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ приводить до передачі енергії між центрами випромінювання, пов'язаними з цими смугами. Тому особливість у спектрі збудження Ti^+ в області 5.0–6.2 eV варто зіставити зі спектром збудження голубої люмінесценції. Порівнюючи спектри на рисунку 4 та 5, бачимо, що це є саме цей випадок: кореляція між формою спектрів збудження люмінесценції смуги Ti^{3+} та смуги люмінесценції при 420 нм очевидна.

IV. ОБГОВОРЕННЯ

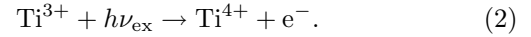
Аналізуючи отримані результати, можна припустити, що голуба смуга люмінесценції Al_2O_3 , активованого йонами Ti^+ , найімовірніше пов'язана з двома різними, взаємодоповнювальними процесами випромінювання. Виходячи з особливостей спектрів збудження смуги люмінесценції 420 нм, виявленої в неактивованих та слабоактивованих кристалах, можна стверджувати, що ця люмінесценція пов'язана з випромінювальною рекомбінацією F -центрів. З іншого боку, обидва спектри збудження та люмінесценції зазнають змін, коли концентрація йонів Ti перевищує 10^{-4} моль. Очевидно, що при такій концентрації йони Ti починають робити вагомий внесок у збудження та випромінювання в цьому спектральному діапазоні.

Найбільш популярне пояснення, яке обговорювали протягом десятиріч, приписувало цю люмінесценцію переходам з переносом заряду в йонах Ti^{4+} [1, 3, 4, 10–15]. Люмінесценція збуджується коли електрон з валентної зони переходить до Ti^{4+} , утворюючи Ti^{3+} та дірку у валентній зоні. Перехід із збудженого стану в стаціонарний супроводжується виникненням люмінесценції за такою схемою:

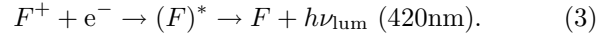


Перевіримо узгодженість експериментальних результатів із цією моделлю. Оскільки зразки були виготовлені в однакових умовах, то можна очікувати, що інтенсивність смуги люмінесценції Ti^{4+} повинна зростати зі збільшенням вмісту титану. Роблячи таке припущення, ми виключаємо можливість концентраційного гасіння, бо для Ti^{4+} та Ti^{3+} такий ефект спостерігається при концентраціях, що перевищують 10^{-3} моль [9, 35]. Проте експериментальні дані свідчать, що інтенсивність голубої люмінесценції зменшується і свічення повністю зникає при концентрації йонів титану, що дорівнює 10^{-4} моль, а це не узгоджується з такою моделлю.

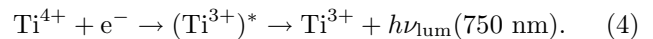
Інша, нещодавно висунута модель, розглядає виникнення цієї люмінесценції шляхом фотойонізації Ti^{3+} , унаслідок якої відбувається перехід електрона в зону провідності [19, 21]:



Тоді електрон може спричинити рекомбінаційну люмінесценцію F -центрів за схемою:



Модель передбачає, що рекомбінація відбувається на дефектах, тоді як йони Ti^{3+} є лише донорами електронів. Тому інтенсивність випромінювання визначається кількістю F^+ -центрів та ймовірністю захоплення електронів. Збільшення загальної кількості домішкових йонів титану у кристалі спричиняє зростання концентрації чотиривалентних йонів Ti^{4+} , які створюють надлишок позитивного заряду. За даними авторів [2], приблизно 2% йонів титану перебувають у чотиривалентному стані, і отже можна оцінити, що зразки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ (5×10^{-5} моль) містять $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ йонів Ti^{4+} . Водночас типова концентрація кисневих вакансій в Al_2O_3 становить $10^{16}\text{-}10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [2, 26]. Тому при таких концентраціях йони Ti^{4+} починають конкурувати з кисневими вакансіями під час захоплення вільних електронів згідно зі схемою:



Отже, зменшується кількість вільних носіїв (електронів), які є необхідними для виникнення рекомбінаційної люмінесценції F^- -центрів, і свічення згасає.

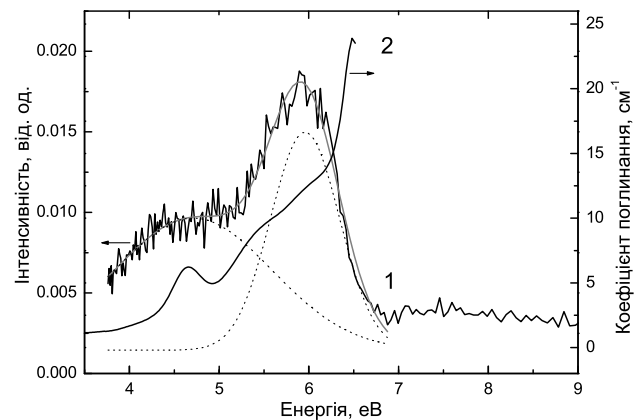


Рис. 6. Спектри збудження люмінесценції смуги 600 нм (1) та спектри поглинання (2) кристала Al_2O_3 активованого йонами Ti з концентрацією 10^{-3} моль при температурі 300 К.

Ця модель також може якісно пояснити зміни форми смуги випромінювання (збільшення півширини та низькоенергетичний зсув) як таке, що викликано деформацією ґратки в околі кисневих вакансій, що своєю чергою спричинене втратою електрона йонами Ti^{3+} [36]. Цей факт, так само, як і близькість величини енергії збудження та фотойонізаційного порогу

збудження [19], переконливо свідчить про те, що голуба люмінесценція оксиду алюмінію, активованого йонами титану, виникає завдяки випромінювальному розпаду F -центрів, яке своєю чергою спричинене захопленням електрона, втраченого йонами Ti^{3+} . Участь йонів Ti в цьому процесі випромінювання дає підставу назвати такий процес випромінюванням Ti^{4+} - F -центрів.

На завершення слід зазначити, що смуга люмінесценції при 600 нм має саме ту концентраційну залежність, яка очікується для випромінювання йонів Ti^{4+} . Інтенсивність цієї смуги зростає зі збільшенням концентрації домішки, тоді як центр спектра збудження розміщений у зоні енергій переходів із перенесенням заряду $O-Ti^{4+}$. Ці переходи мають поріг в околі 4.17 eV та розміщені в області 5.4-6.8 eV [3], що добре узгоджується зі спектром збудження люмінесценції (див. рис. 6). Така інтерпретація може узгодити отримані експериментальні дані та доповнити модель випромінювального розпаду високоенергетичного випромінювання в Al_2O_3 , активованому Ti .

V. ВИСНОВКИ

У цій роботі досліджено вплив домішки йонів Ti різної концентрації на спектри люмінесценції та збудження люмінесценції кристалів Al_2O_3 . У спектрах люмінесценції слабоактивованих кристалів Al_2O_3-Ti

($< 10^{-4}$ моль) зафіксовано та ідентифіковано смугу люмінесценції, пов'язану з екситонами, локалізованими на йонах домішки Ti (290 нм), смугу 325 нм, пов'язану з F^+ -центрами, смугу 420 нм, пов'язану з F -центрами, та смугу 750 нм, зумовлену випромінюванням Ti^{3+} . Дослідження зразків із більшими концентраціями йонів Ti дало змогу виявити зміни у спектрах люмінесценції смуги 420 нм, які супроводжуються відповідними змінами у спектрах збудження люмінесценції цієї смуги. Поява низькоенергетичної смуги у спектрах збудження люмінесценції кристалів Al_2O_3-Ti з більшою концентрацією домішки ($\geq 10^{-4}$ моль) пояснюється участю йонів Ti^{3+} у збудженні F^+ -центрів. Відбувається фотойонізація йонів Ti^{3+} , за яким відбувається захоплення електрона F^+ -центром, формування збудженого F -центра та подальше випромінювання фотона 420 нм. Таке випромінювання інтерпретується як люмінесценція Ti^{4+} - F -центра. Зменшення інтенсивності люмінесценції з концентрацією пояснюється конкуренцією між кисневими вакансіями та Ti^{4+} -центрами при захоплення електрона.

На завершення висунуто гіпотезу, що смуга люмінесценції 600 нм, яка з'являється в кристалах Al_2O_3 з великою концентрацією титану, може бути пов'язана з випромінювальними переходами йонів Ti^{4+} .

Робота виконана при фінансовій підтримці Європейського співтовариства, у рамках програми (FP7/2007-2013), грант № 226716.

-
- [1] M. Yamaga, T. Yosida, S. Hara, M. Kodama, B. Henderson., J. Appl. Phys. **75**, 1111 (1994).
- [2] B. D. Evans, J. Lumin. **60/61**, 620 (1994).
- [3] W.C. Wong, D. S. McClure, S. A. Basun, M. R. Kokta, Phys. Rev. B **51**, 5682 (1995).
- [4] W. C. Wong, D. S. McClure, S. A. Basun, M. R. Kokta, Phys. Rev. B **51**, 5693 (1995).
- [5] A. I. Surdo *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A **543**, 234 (2005).
- [6] E. Dobrovinskaya, L. Lytvynov, V. Pischik, *Sapphire and other Corundum Crystals* (Institute for Single Crystals, Kharkiv, 2002).
- [7] С. В. Горбунов, А. Ф. Зацепин, В. А. Пустоваров, С. О. Чолах, В. Ю. Яковлев, Физ. тверд. тела **47**, 708 (2005).
- [8] S. A. Basun *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 6141 (1996).
- [9] T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, E. Hanamura, J. Lumin. **114**, 155 (2005).
- [10] R. C. Powell, G. E. Venikouas, L. Xi, J. K. Tyminski, M. R. Kokta, J. Chem. Phys. **84**, 662 (1986).
- [11] L. E. Bausa, I. Vergara, F. Jaque, J. G. Sole, J. Phys. Condens. Matter **2**, 9919 (1990).
- [12] G. Blasse, J. W. M. Verweij, Mat. Chem. Phys. **26**, 131 (1990).
- [13] B. Macalik *et al.*, Appl. Phys. A **55**, 144 (1992).
- [14] G. Molnar *et al.*, Radiat. Measur. **33**, 663 (2001).
- [15] P. S. Page *et al.*, J. Lumin. **130**, 882 (2010).
- [16] P. Lacovara, L. Esterowitz, M. Kokta, IEEE J. Quant. Electron. **21**, 1614 (1985).
- [17] W. Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **67**, 317 (1995).
- [18] A. I. Surdo, V. S. Kortov, F. F. Sharafutdinov, Radiat. Prot. Dosim. **84**, 261 (1999).
- [19] V. B. Mikhailik *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **546**, 523 (2005).
- [20] V. B. Mikhailik, H. Kraus, Phys. Status Solidi B **247**, 1583 (2010).
- [21] V. B. Mikhailik, H. Kraus, M. S. Mykhaylyk, D. Wahl, Appl. Phys. Lett. **86**, 101909 (2005).
- [22] P. C. F. Di Stefano *et al.*, J. Low. Temp. Phys. **151**, 902 (2008).
- [23] M. Luca *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **606**, 545 (2009).
- [24] G. Zimmerer, Radiat. Meas. **42**, 859 (2007).
- [25] A. I. Sudro, V. S. Kortov, V. A. Pustovarov, Radiat. Measur. **33**, 587 (2001).
- [26] M. Itou, A. Fujivara, T. Uchino, J. Phys. Chem C **113**, 20942 (2009).
- [27] A. I. Sudro *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A **405**, 408 (1998).
- [28] N. Kristianpoller *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A **141**, 343 (1998).
- [29] J. Vallayer, C. Jardin, D. Treheux, Opt. Mater. **16**, 329 (2001).
- [30] M. G. Springils, J. A. Valbis, Phys. Stat. Solidi B **121**, 335 (1984).
- [31] R. Ramirez *et al.*, J. Appl. Phys. **101**, 123520 (2007).

- [32] B. D. Evans, M. Stapelbroek, *Phys. Rev. B* **18**, 7089 (1978).
 [33] V. V. Haratunyan, V. A. Gevorkyan, N. E. Grigoryan, *Nucl. Instr. Meth. A* **308**, 200 (1991).
 [34] V. N. Makhov *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. A* **266**, 2949 (2008).
 [35] J. Liu, P. Deng, F. Gan, *Opt. Mater.* **4**, 781 (1995).
 [36] Yu. V. Malyukin *et al.*, *Opt. Commun.* **186**, 121 (2000).

STUDIES OF CONCENTRATION DEPENDENCIES IN THE LUMINESCENCE OF TITANIUM DOPED Al_2O_3 USING SYNCHROTRON RADIATION

V. B. Mikhailik^{1,2}, V. S. Tsybulskyy³

¹*Department of Physics, University of Oxford, Keble Road, Oxford OX1 3RH, UK*

²*Diamond Light Source, Harwell Science Campus, Didcot, OX11 0QR, UK*

³*Department for Solid State Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

Luminescence and excitation spectra of Ti doped Al_2O_3 have been investigated at 8 and 300 K using synchrotron radiation. For these studies the samples of Al_2O_3 doped with Ti of 10, 50, 100, 500, 1000 ppm; also, anion-deficient Al_2O_3 have been prepared at the same conditions. It is found that simple F -centre model of blue luminescence at 420 nm in doped Al_2O_3 -Ti should be replaced by a new model of “ $\text{Ti}^{4+} - F$ ”-centre”. The model explains the concentration quenching of blue emission with an increase of titanium concentration. In doped Al_2O_3 -Ti with ≥ 500 ppm, new luminescence band at 600 nm with the excitation of 5.9 eV was detected and the origin of this band is discussed.