

535.346

©1994

## МЕХАНИЗМ ПОВЕРХНОСТНОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

*Б.Г.Атабаев, В.Р.Вергун, М.С.Кареев*

Представлены результаты исследования при помощи методов оптической спектроскопии, оже-электронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов дефектообразования при электронном и ионном облучении в ионных кристаллах MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обсуждается возможность применения модели миграционной коалесценции островков к описанию процессов агрегации дефектов на поверхности при облучении в условиях стимулированной десорбции.

Явление металлизации поверхности ионных кристаллов (в основном щелочно-галлоидных кристаллов) при облучении достаточно хорошо известно, в то время как дефектообразование и образование агрегатов дефектов вплоть до появления на поверхности островков металла в кислородосодержащих соединениях типа MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под действием облучения изучены гораздо хуже.

Несмотря на многочисленные исследования по радиационным процессам в диэлектриках, о механизмах образования радиационных дефектов (от точечного дефекта до продуктов радиолиза) имеются лишь качественные представления. Это объясняется сложностью как первичных процессов создания элементарных радиационных дефектов, так и вторичных процессов их взаимодействия (образование макродефектов, радиолиз). Кроме того, важно знать радиационную устойчивость материалов, способных эффективно работать в энергетических установках в условиях облучения.

В данной работе делается попытка провести аналогию между процессами зародышеобразования, роста и коалесценции островков и процессами агломерации дефектов на поверхности указанных диэлектриков под действием облучения

Лифшиц и Слезов при описании процессов спекания на основании теории роста зерен новой фазы в пересыщенных твердых растворах (оствальдовское созревание) отмечали аналогию между адатомами и вакансиями (дефектами). Важным частным случаем, как отмечали авторы [1], является то, что роль атомов растворенного вещества играют вакансии, а роль зерен — поры (агломераты дефектов), получающиеся за счет коагуляции вакансий в кристалле, пересыщенном вакансиями.

Таким образом, процесс роста зародышей (фазы роста зерен) и образования островков оказывается аналогом процесса агрегации отдельных дефектов в агломераты типа островков коллоидного металла.

Накопление в приповерхностной области отрицательного заряда при низкоэнергетическом электронном облучении [2] свидетельствует об образовании электронных дефектов типа  $F$ -центров при электронно-стимулированной десорбции с поверхности и далее о преобразовании и агрегации этих дефектов в островки металла при достаточно больших ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) дозах. Таким образом, изучение кинетики электризации дает информацию о процессах дефектообразования при облучении.

Ранее в [3] была исследована зарядка пористых пленок  $\text{MgO}$  в условиях дефектообразования в процессе их нанесения при облучении ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . Было обнаружено, что при облучении пористых пленок  $\text{MgO}$  происходит сдвиг максимума энергетического распределения электронов в сторону больших энергий (отрицательная зарядка) независимо от рода и знака бомбардирующих частиц, что указывает на схожесть процессов дефектообразования. Таким образом, при ионном облучении  $\text{MgO}$  имеет место образование электронных дефектов типа  $F$ -центров.

## 1. Экспериментальная аппаратура

Данные, полученные при помощи оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) для  $\text{MgO}$ , были дополнены данными оптической спектроскопии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ . Исследование указанных диэлектриков проводилось в сверхвысоковакуумной установке ( $P \sim 10^{-7}$  Па), снабженной оже-спектрометром 09-ИОСЗ (анализатор АЦЗ, разрешение  $\sim 0.7$ ).

Исследования при помощи метода оптической спектроскопии проводились на установке для ускоренных испытаний в условиях радиационного воздействия [4]. Идентификация полос поглощения, возникающих при облучении, изучение их кинетики, сравнение этих данных с данными, полученными при использовании других методик, в комплексе дают более полную информацию о процессах дефектообразования и трансформации дефектов при облучении потоками электронов и ионов.

## 2. Результаты и их обсуждение

Небольшие агрегаты электронных дырочных дефектов ( $F$ -центров) являются основой для образования островков коллоидного металла. Металлизация поверхности  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдалась при помощи электронной оже-спектроскопии — увеличивалась интенсивность оже-пиков от металлического  $\text{Al}$  (67 эВ) и  $\text{Mg}$  (39 эВ) при уменьшении пика кислорода и пиков  $\text{Mg}$  (31 эВ) и  $\text{Al}$  (57 эВ) в соединениях  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно. Это подтверждено для  $\text{MgO}$  данными СХПЭЭ.

На рис. 1 приведен спектр характеристических потерь монокристалла  $\text{MgO}$ . Идентификация пиков показала, что пик, соответствующий потере энергии 15–17 эВ, связан с рассеянием упругоотраженных электронов на первом поверхностном плазмоне  $\text{MgO}$ , пик 25–27 эВ — с первым объемным плазмонном и ионизацией уровней кислорода  $\text{O}^2-L_1$ ,

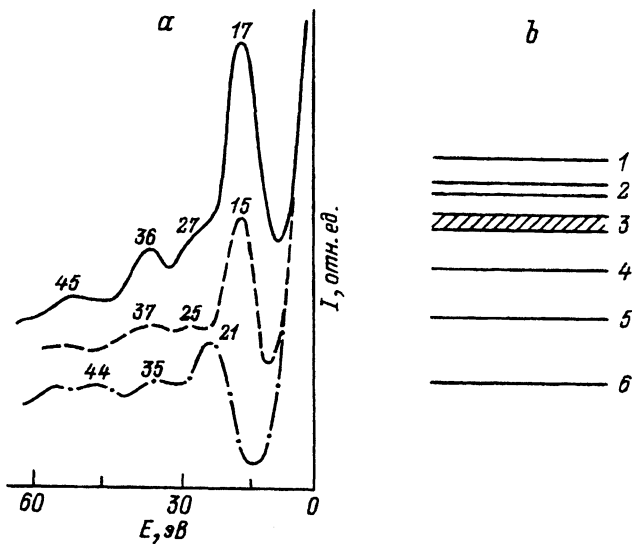


Рис. 1. Спектр ХПЭЭ монокристалла MgO (100) *a* и зонная структура MgO (*б*). 1 — вакуум; 2 — незаполненная зона проводимости; 3 — 10 эВ,  $O^{2-}L_{2,3}(V)$ ; 4 — 25 эВ,  $O^{2-}L_1$ ; 5 — 55 эВ,  $Mg^{2+}L_{2,3}$ ; 6 — 91 эВ,  $Mg^{2+}L_1$ .

пик 35–37 эВ — со вторым поверхностным плазмоном MgO. Пик для потери энергии 45 эВ соответствует четвертому объемному плазмону от металлического Mg, возникающего на поверхности при десорбции кислорода, и указывает, по нашему мнению, на образование металлических островков Mg на поверхности MgO.

Влияние электронного облучения на MgO и  $Al_2O_3$  показано на рис. 2. Облучение проводилось электронами с энергией  $E = 30$  кэВ и флюенсом  $\Phi = 2 \cdot 10^{15} \text{ e} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}$ . Облучение образцов MgO не вызвало практических изменений спектров отражения. Иная картина наблюдалась при воздействии электронов на  $Al_2O_3$ . Наблюдалось увеличение поглощения с максимумами в спектре отражения 360–380, 410–430, 510–530, 630–650 нм. Идентификацию полос поглощения иллюстрирует таблица. Полосы поглощения в области 380–550 нм у  $Al_2O_3$  могут быть интерпретированы как скопления агломератов  $F$ -центров с различной структурой.

Спектры отражения перечисленных выше образцов, облученных протонами с энергией  $E = 6$  кэВ и флюенсом  $\Phi = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ p} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}$ , приведены на рис. 2. Анализ спектров отражения показывает, что протоны

Центры окраски в MgO и  $Al_2O_3$

Тип дефекта	Материал	$\lambda_{\text{max}}$ , нм
$F$	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	360–380
$F_2$	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	410–430
$F_n$ (коллоид Al)	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	510–530
$F_A$ ( $Cr^{3+}$ )	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	630–650
$V^-$	MgO	530–550

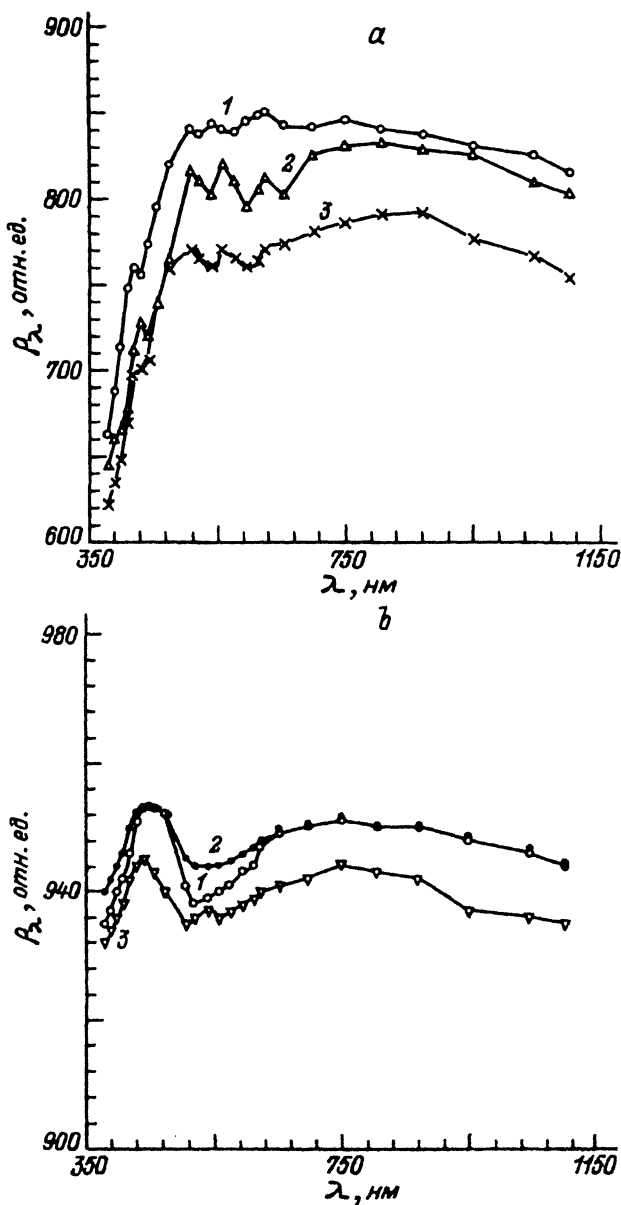


Рис. 2. Спектры отражения поликристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{MgO}$  (прессованный порошок) (б).

1 -- исходный кристалл, 2 — после облучения электронами, 3 — после облучения протонами.

не оказывают существенного влияния на  $\text{MgO}$  (образец из прессованного порошка).

Таким образом, образование коллоидных центров окраски в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при подпороговом облучении подтверждается спектрами оптического поглощения (рис. 2) и является следствием агрегации  $F$ -центров, образующихся при стимулированной десорбции или преобразующихся из

биографических дефектов при облучении (при малых плотностях и дозах). Электронно-стимулированная десорбция приводит к возникновению коллоидного центра с полуметаллической связью. У этого центра (скопление катионов в окружении  $F$ -центров) может присутствовать заряд. После захвата электронов такой центр стабилизируется и превращается в отрицательно заряженный агрегат, который имеет структуру, не свойственную массивному металлу. Таким образом, в результате коагуляции  $F$ -центров могут образовываться коллоидные центры различной структуры, которые появляются в центрах поглощения, причем максимум полос поглощения смещается в сторону длинных волн по мере увеличения размера таких частиц.

Сравнение влияния электронного и ионного облучения на кислородосодержащие соединения  $MgO$  и  $Al_2O_3$  показало, что ионное облучение отличается от электронного распылением поверхности и общим снижением оптических коэффициентов отражения.

Таким образом, влияние облучения корпускулярными потоками сводится к тому, что в области поглощения 380–550 нм значительное изменение коэффициента поглощения связано в основном со следующими процессами: образованием дефектов ( $F$ -центров и их агрегатов) при электронно-стимулированной десорбции кислорода с поверхности; преобразованием и перезарядкой дефектов, связанных с предысторией образца.

Следует иметь в виду, что образование дефектов ( $F$ -центров) и их агрегация вплоть до образования островков коллоидного металла зависят от плотности тока первичного пучка бомбардирующих поверхность электронов (островки образовались при плотностях тока  $j \sim -4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Механизм образования дефектов и их агрегатов при электронном облучении следующий: под действием электронов происходит электронно-стимулированная десорбция кислорода, а затем — агрегация дефектов.

При протонном облучении кинетика процесса образования дефектов смазывается процессом распыления, в том числе и селективным распылением поверхности, что приводит к общей оптической деградации поверхности из-за ее травления. Но и в этом случае, по-видимому, имеет место агрегация дефектов. На это указывает наличие отрицательной зарядки пленок  $MgO$  при ионном облучении независимо от знака и рода бомбардирующих частиц [3].

Как уже упоминалось выше, процесс роста зародышей (фазы роста зерен новой фазы из пересыщенного раствора) и образования островков во многом оказывается схожим с процессом агрегации отдельных дефектов в островки коллоидного металла и агрегатов-галлоидов в щелочно-галлоидных кристаллах или пузырьков кислорода (в кислородосодержащих соединениях типа  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и т.д.). Более того, аналогия на этом не заканчивается. Некоторые последние теоретические модели [5] указывают на кластерную (молекулярную) природу конденсации  $F$ -центров на коллоидных центрах (другими словами, слияние мелких и крупных островков металла-агрегатов дефектов, если продолжать аналогию). Поэтому возникает вопрос о применимости модельных представлений о миграции островков как целого под действием облучения с последующей их коалесценцией, предложенной в [6], ко-

торая также указывает на кластерную природу коалесценции островков при облучении, к описанию агрегации дефектов на поверхности.

Согласно Шварцу и Экманису [5], при высоких температурах и дозах, когда кристалл представляет собой неравновесную систему, вклад в рост коллоидных центров вносят в основном малые агрегаты  $F$ -центров, созданные облучением внутри нерелаксированной области.

Но в модели, предложенной в [5], не указывается на причину агрегации дефектов, и в этом плане существенным дополнением этой модели могут служить предположения, высказанные Атабаевым и др. [6], для описания кинетики миграционной коалесценции в ансамбле одноименно заряженных частиц под действием облучения. Авторы указывают на электростатическое взаимодействие в системе островковая пленка-дielekтрическая подложка как на основную причину миграции островков как единого целого с последующей их коалесценцией (откуда и получила свое название их феноменологическая модель). Образование металлических островков на поверхности при агрегации (коалесценции) электронных дефектов типа  $F$ -центров происходит, по-видимому, по тому же механизму. Заряженные дефекты (островки металла) за счет электростатического взаимодействия друг с другом (в том числе и за счет сил изображения в случае сильного различия их размеров) изменяют свое местоположение и коалесцируют.

Островки коллоидного металла при захвате электронов стабилизируются и превращаются в отрицательно заряженные агрегаты, которые имеют структуру, не свойственную массивному металлу (вплоть до  $R \geq 100 \text{ \AA}$ ).

Эти представления не могут быть, естественно, механически перенесены на случай образования агломератов в регулярном кристалле, где подвижность вакансий обусловлена прыжковой проводимостью, но и в этом случае эффекты, связанные с электростатическим взаимодействием дефектов, играют, несомненно, далеко не последнюю роль. Модель, предложенная в [6], может существенным образом дополнить представления о дефектообразовании на поверхности с учетом представлений о миграционной коалесценции заряженных островков металла.

Таким образом, полностью весь процесс от образования одиночного дефекта на поверхности до образования островка металла выглядит следующим образом.

В результате стимулированной десорбции могут возникать анионные вакансии ( $v_a^+$ ), способные при захвате электрона (электронов) преобразовываться в  $F$ -центр ( $v_a^+e^-$ ) или  $F^+$ -центр ( $v_a^+e^-e^-$ ) при захвате двух электронов.

$F$ -центры преобразуются в  $F_2$ -центры, причем приток электронов при облучении играет не последнюю роль в этом процессе, например при захвате электрона  $F$ -центром образуются отрицательно заряженные центры  $F'$  ( $F \times e^-$ -центр является отрицательно заряженным  $F$ -центром и обозначается так же, как  $F'$ - или  $F^-$ -центр), которые способствуют вытеснению соседнего аниона, в результате чего создаются  $F_2$ - и  $I$ -центры (междоузельные ионы галлоида  $i_a^-$ ).

Дальнейшая агрегация  $F$ -центров приводит к образованию его трех- и четырехкратных комплексов ( $R$ - и  $N$ -центры, микрострукту-

ра которых соответствует микроструктуре  $F_3$ - и  $F_4$ -центров). Эти центры по сравнению с  $F$ - и  $F_2$ -центрами изучены относительно слабо, и статистические механизмы их образования отсутствуют.  $F_2, F_3, F_4 \dots F_n$ -центры, взаимодействуя друг с другом (имеется в виду взаимодействие во всем ансамбле кластеров дефектов), ассоциируются (коалесцируют) и образуют островки металла.

### Список литературы

- [1] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 2(8). С. 479-492.
- [2] Atabaev V.G., Besedina E.A., Kareev M.S., Dzabbarganov R. // Surface and Interfaces Analysis. 1990. V. 16. P. 475-479.
- [3] Атабаев Б.Г., Беседина Е.А., Кареев М.С. // Тез. докл. VIII Всес. конф. «Взаимодействие атомных частиц с твердым телом». М., 1987. Т. 3. С. 69-71; Поверхность. 1989. № 9. С. 114-117.
- [3] Вергун В.Р., Ким М.Ю., Новиков Н.А., Атабаев Б.Г., Рахимов Р.Р. // ПТЭ. 1992. № 4. С. 201-204
- [5] Шварц К.К., Экманис Ю.А. Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость. Рига: Зинатне, 1989. С. 96.
- [6] Atabaev V.G., Dubinina E.M., Elovikov S.S. Saad Eldin M.M. //Thin Solid Films. 1986. V. 141. P. 137-156.

Институт электроники им. У.А. Арифова  
АН Республики Узбекистан  
Ташкент

Поступило в Редакцию  
28 сентября 1993 г.