

05

Радиационно-термические стимулированные эффекты в монокристаллах корунда

© И.Х. Абдукадырова

Институт ядерной физики АН РУ, Ташкент

E-mail: said@suninp.tashkent.su

Поступило в Редакцию 3 октября 2002 г.

Исследованы радиационно-термические эффекты в монокристаллах корунда, подвергнутых действию ионизирующего излучения. Определены закономерности терморadiационного изменения электрических свойств материала. В частности, выявлен экстремальный ход дозовой зависимости электропроводности образцов, обсуждаются возможные причины наблюдаемых явлений в рамках существующих моделей. Показано, что после облучения температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь изменяется сложным образом, при этом обнаружено появление на этой кривой максимума. Установлено, что имеются две резко выраженные области температур, в которых изменения потерь специфичны. Определены энергии активации, сделано предположение о природе наблюдаемого диэлектрического поглощения.

I. Введение. Ввиду высокой твердости, термической, химической и радиационной стойкости корунд является уникальным оптическим и изоляционным материалом. За последнее время он рассматривается как один из наиболее перспективных изоляторов для термоядерных реакторов. Кроме того, он входит в состав многих высокоглиноземистых материалов, широко используемых в качестве конструкционных материалов в атомной технике (ядерные реакторы, атомные электростанции). Поэтому исследование радиационных эффектов в кристаллах корунда и изоляционных материалов на его основе, выяснение их природы и механизма является весьма важной проблемой [1–4]. Актуальность данной проблемы подтверждается и появлением в настоящее время новых сообщений [5,6] с целью расширения области применения подобных диэлектриков.

Ряд работ посвящен изучению влияния радиации на электрические свойства корунда [2,7,8]. Так, в [2] показано влияние нейтронов на

возрастание удельной проводимости изделий из корунда. Изучена зависимость проводимости монокристаллической и спеченной окиси алюминия от мощности дозы гамма-лучей, показано влияние примесей [7]. Авторами исследована проводимость поликристаллического корунда в процессе облучения в реакторе, установлена ее зависимость от тепловой мощности реактора. Подводя итог, заметим, что в большинстве работ исследования проводились с поликристаллическими, спеченными образцами, при этом измерялся один параметр (например, проводимость) непосредственно в момент облучения тем или иным видом излучения. К тому же встречаются противоречивые мнения о природе протекающих в корунде процессов.

Представляло интерес провести систематические исследования влияния набора доз одного вида излучения в случае использования идентичных образцов — монокристаллов корунда на ряд электрических характеристик. При этом желательно все измерения параметров проводить не в процессе действия радиации на диэлектрик, а после его прекращения, поскольку вопрос об устойчивом радиационном эффекте и его механизме до последнего времени практически оставался невыясненным полностью.

II. Методы исследования и объекты. В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны номинально „чистые“ монокристаллы корунда (содержание неконтролируемых примесей составляло 0.001–0.0001 wt %), выращенные методом Вернейля и вырезанные параллельно и перпендикулярно оптической оси. Ввиду близости значений основных характеристик в обоих типах образцов в дальнейшем изложении будут приведены данные, полученные для второго типа ориентации кристаллов. Образцы были изготовлены в виде дисков диаметром 22 mm и толщиной 1.7 mm. В местах контакта электродов на образцы наносился никель методом испарения в вакууме.

Источником ионизирующего излучения служил Co-60. Интервал поглощенных доз варьировался в пределах 100 Gy–1 MGy, мощность дозы в канале источника, где облучались образцы, составляла 12.13 Gy/s.

Методами исследования были выбраны электрические, измерялись: электропроводность σ , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$, диэлектрическая проницаемость ϵ . Измерения необходимых параметров проводили на постоянном и переменном токе с помощью моста переменного тока и приборов „ИПД-1“ и „ЕКБ-11“ при изменении температуры от 25 до 400°C.

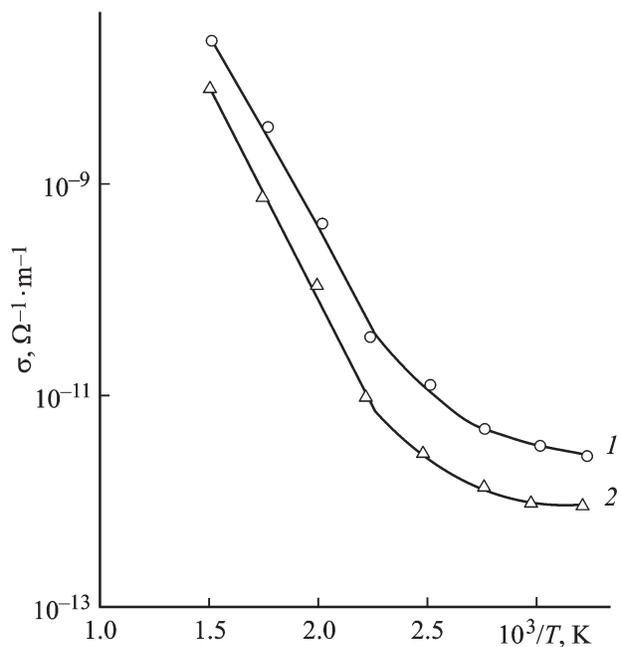


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости необлученного (1) и облученного (2) кристалла.

III. Результаты и их анализ. Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе монокристаллов корунда до и после облучения дозой $D = 10000 \text{ Gy}$ приведены на рис. 1. Видно, что ход обеих зависимостей качественно сходен, но само значение проводимости облученного кристалла меньше, чем необлученного во всем использованном интервале температур. Обнаруженное явление радиационного снижения электропроводности в монокристалле отличается от данных [2,8], где установлен ее рост в поликристаллических спеченных образцах и изделиях из корунда в процессе их облучения в реакторе. При этом значение параметра после облучения наших образцов изменилось с ростом температуры от $8 \cdot 10^{-13}$ до $7.7 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, а ускорение процесса отмечено около $T = 150^\circ\text{C}$, где кривая температурной зависимости имеет излом. Действие радиации

Таблица 1. Зависимость энергии активации (E) от T и D

Доза, Gy	$T_1, ^\circ\text{C}$	E_1, eV	Доза, Gy	$T_2, ^\circ\text{C}$	E_2, eV
0	< 150	0.29	0	> 150	0.68
10000	< 150	0.20	10000	> 150	0.78

не сказалось на местоположении данной точки. Все это свидетельствует о наличии в проводимости материала двух составляющих, о сохранении ее характера после облучения образцов.

Показана возможность описания полученной в облученном кристалле закономерности $\sigma(T, P)$ соотношением, примененным для керамики [8]:

$$\sigma(T, P) = A \exp(-B/T) + aPT^{3/2}, \quad (1)$$

где A, B, a — эмпирические коэффициенты, зависящие от материала, вида радиации, температуры опыта, P — мощность дозы гамма-излучения. Вычислены значения постоянных в формуле (1) для монокристаллов корунда. Оказалось, что они находятся в удовлетворительном согласии с коэффициентами в корундовой керамике УФ-46. Этот результат интересен тем, что подтверждает мнение о преимущественном вкладе в изменение электрического параметра керамики гамма-составляющей реакторного излучения, действующей на ее кристаллофазу [10].

В табл. 1 сведены рассчитанные из температурных зависимостей проводимости значения энергии ее активации для двух интервалов температур в необлученных и облученных образцах. Из таблицы видно, что радиация привела лишь к незначительной флуктуации значения E , что подтверждает мнение о сохранении характера проводимости кристалла после радиационной обработки. Некоторое изменение E в высокотемпературной области, по-видимому, определяется наложением на низкотемпературную проводимость дополнительной, связанной с движением слабо связанных ионов, например ионов кислорода, по вакансиям решетки (что согласуется с механизмом проводимости Динса в ионных кристаллах). Кроме того, эта энергия активации оказалась аналогичной величине, полученной для вышеупомянутых образцов УФ-46, что дополнительно подтверждает роль кристаллофазы в этих материалах.

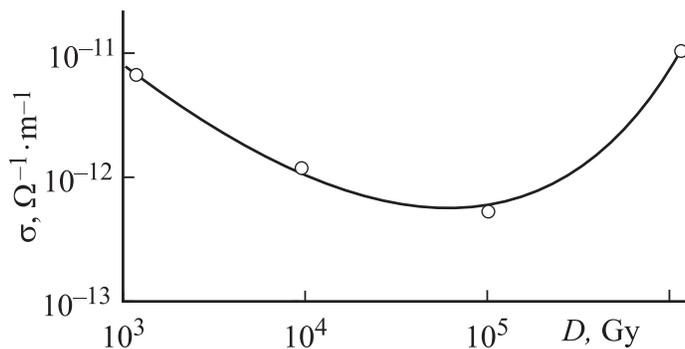


Рис. 2. Дозовая зависимость электропроводности корунда.

Для уточнения обнаруженного эффекта радиационного снижения электропроводности монокристаллов корунда были сняты дозовые зависимости параметра $\sigma(D)$ при последующем облучении пластин. Результаты приведены на рис. 2 для $T = 100^\circ\text{C}$. Оказалось, что уже отмеченный эффект продолжается вплоть до 0.1 MGy, а затем направление смещения параметра изменяется на обратное. Таким образом, впервые установлено, что дозовая зависимость электрического параметра имеет экстремальный ход и проходит через минимум около 0.1 MGy, а при больших дозах ($D > 1 \text{ MGy}$) практически восстанавливается первоначальное значение. Как видно, обнаружено явление радиационного отжига наведенного эффекта в монокристаллах корунда.

Предпринята попытка объяснить обнаруженную особенность радиационного изменения электропроводности кристаллического диэлектрика. В работах [1,3] в облученных гамма-квантами кристаллах корунда обнаружены V-центры. Согласно модели Зейца, эти центры способны образовать такие группы дефектов, которые приводят к уменьшению проводимости. Известно, что в диэлектрике гамма-облучение вызывает рост радиационной проводимости по формуле [8]:

$$\sigma = en\mu, \quad (2)$$

где e — элементарный заряд, n — концентрация носителей тока, μ — их подвижность. Если исходить из формулы (2) и указанной модели, то

Таблица 2. Температурная зависимость тангенса угла потерь и проницаемости

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{tg } \delta$, необлуч.	$\text{tg } \delta$, облуч.	ϵ , необлуч.	ϵ , облуч.
50	0.0027	0.0085	11.75	12.06
100	0.0020	0.0032	11.78	12.15
150	0.0015	0.0021	11.83	12.18
200	0.0010	0.0030	11.83	12.25
250	0.0100	0.0065	11.83	12.31
300	0.0250	0.0045	12.09	12.40
350	0.0380	0.0085	12.38	12.50
400	0.0730	0.0210	12.65	12.64

действительно в этом случае должно иметь место уменьшение „ n “, что и сказывается на величине проводимости облученных образцов.

Экспериментальные результаты измерения другого электрического параметра — тангенса угла диэлектрических потерь корунда до и после действия ионизирующего излучения дозой 10000 Gy в функции температуры при частоте 300 Hz сведены в табл. 2. Согласно табл. 2, функция $\text{tg } \delta(T)$ в необлученных и облученных кристаллах изменяется нелинейно с аномалией в низкотемпературной части. В первом случае до 200°C потери снижаются, при этой T кривая имеет излом. Затем — скачком возрастает, что продолжается вплоть до предельной температуры. Облучение корунда до поглощенной дозы 10000 Gy привело к усложнению отмеченной кинетики на первой стадии термообработки образцов, ибо между двумя стадиями при T более 150°C появляется промежуточная стадия, когда на кривой $\text{tg } \delta(T)$ прослеживается около 250°C максимум. Кроме того, сравнительный анализ обеих кривых $\text{tg } \delta(T)$ показал, что в области низких T температурная зависимость в облученном кристалле расположена выше, чем в исходном, а в области высоких T наблюдается обратная картина. Таким образом, можно заключить, что температурная зависимость угла потерь корунда меняется сложным образом и имеет две области: область низких температур и область высоких температур, в пределах которых изменение параметра весьма специфично. Следовательно, и механизм диэлектрических потерь исследуемого диэлектрика в этих областях будет различен.

Диэлектрическая проницаемость кристаллов вычислялась по формуле [11]:

$$\varepsilon = d/(\varepsilon_0 S) \cdot C_\delta, \quad (3)$$

где C_δ — емкость, S — площадь электрода, d — толщина диэлектрика, ε_0 — электрическая постоянная. Все результаты вычислений по формуле (3) приведены в табл. 2 для облученных и необлученных образцов на частоте 300 Нз. Видно, что температурная зависимость в исходном материале увеличивается с ростом T , при этом наиболее интенсивное нарастание электрической характеристики кристалла замечено при $T > 150^\circ\text{C}$. Заметим, что проницаемость после облучения увеличивается в рассматриваемом температурном диапазоне. По-видимому, это может быть следствием увеличения дефектности структуры диэлектрика и вклада в проницаемость температурных поляризационных процессов.

Проведен детальный анализ и сопоставление зависимостей $\text{tg } \delta(T)$ и $\varepsilon(T)$, полученных в работе для гамма-облученных кристаллов. Установлен различный ход кривых во всем использованном интервале T и в особенности в районе $150\text{--}300^\circ\text{C}$, где и появляется дополнительное диэлектрическое поглощение. Представляло интерес выяснить причины выявленной аномалии кинетики.

В литературе [1,3,9] имеются сведения о влиянии ионизирующего излучения на оптические и электронные парамагнитные резонансные (ЭПР) спектры корунда, о генерации и отжиге F -центров и V -центров. Это, а также полученные нами результаты по термообесцвечиванию радиационно-наведенных центров окраски 205, 230, 257 nm и 400 nm, корреляция области температур, где установлена наибольшая скорость их обесцвечивания ($150\text{--}250^\circ\text{C}$) на основной стадии изохронного отжига облученных образцов корунда и обнаружено появление максимума на температурной зависимости угла диэлектрических потерь, отсутствие смещения пика с ростом частоты служат основанием для предположения, что одной из причин данного диэлектрического поглощения является появление вблизи отмеченных T дополнительной электронной составляющей тока, а другой — поляризационные явления. Для выяснения причин было предпринято следующее.

Полагаем, что обнаруженный радиационный эффект появления диэлектрического поглощения в области повышенных температур обусловлен, скорее всего, диэлектрической поляризацией. Таковой может быть, например, релаксационная поляризация.

Время релаксации τ тепловой ионной поляризации зависит от природы вещества и температуры. Если предположить, что в монокристаллическом диэлектрике, у которого атомы, участвующие в тепловой ионной поляризации, обладают одинаковой энергией активации и соответственно одним временем релаксации τ_0 [11], то экспоненциальная зависимость τ от температуры для ионной поляризации запишется в виде:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_p/kT), \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, E_p — энергия активации поляризации. Тогда, исходя из формулы (4), для E можно написать следующее выражение:

$$E_p = \ln(\tau/\tau_0)kT. \quad (5)$$

Подставляя в формулу (5) известные значения постоянных и параметры выявленного диэлектрического поглощения в наших образцах, с учетом условия наличия максимума потерь при $\omega \tau_0 = 1$, находим величину энергии активации поляризуемости: $E_p = 0.76$ eV. Увеличение частоты электрического поля на два порядка практически не сказалось на значении данной энергии активации, она лишь слегка снизилась. Как видно, такое резкое изменение параметра действующего на частицы диэлектрика переменного поля не привело к аналогичному изменению их силы связи.

Из сравнения полученных нами значений энергии активации видно, что энергия активации тепловой поляризации E_p близка к энергии активации носителей тока, определенной в данной работе из температурных зависимостей электропроводности (E_2) в высокотемпературной области.

Допускается, что при тепловой поляризации перемещаются преимущественно слабо связанные ионы по объему диэлектрика. Поэтому заключается, что наиболее вероятным потенциальным барьером для слабо связанных ионов является средняя величина, близкая к потенциальному барьеру для ионов, участвующих в переносе заряда.

Ввиду отсутствия аналогичных экспериментальных результатов для подобных оксидных монокристаллов, подвергнутых действию ионизирующего излучения, была рассмотрена работа [10]. В [10] приведена оценочная величина энергии тепловой активации иона в неупорядоченном диэлектрике (около 0.77 eV). Видно, что она совпадает с E_2 и близка

к E_p в наших экспериментах. Таким образом, в первом приближении существует качественное согласие теоретической оценки искомого параметра [10] с экспериментом. Данное обстоятельство свидетельствует в пользу предположения, что основная причина выявленного эффекта связана с поляризационными явлениями.

Подводя итог, можно сделать вывод, что функция $\operatorname{tg} \delta(T)$ в облученном корунде изменяется сложным образом и имеет две резко выраженные области: область релаксационных потерь и область проводимости.

IV. Выводы.

1. Установлены закономерности терморadiационного изменения электрических свойств монокристаллов корунда, подвергнутых действию ионизирующего излучения.

2. Определены энергии активации проводимости, показано их практическое сохранение после действия радиации, предполагается отсутствие существенного изменения механизма проводимости кристалла.

3. Обнаружено уменьшение электропроводности облученных образцов, проведено обсуждение возможных причин в рамках модели Зейца. Выявлены экстремальный ход дозовой зависимости проводимости корунда с минимумом при 0.1 MGy, наличие явления радиационного отжига наведенного эффекта при $D \cong 1$ MGy.

4. Установлено, что температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь облученного кристалла изменяется сложным образом, обнаружено появление на ней максимума. Предполагается, что искомая зависимость имеет две резко выраженные области: область проводимости и область релаксационных потерь, в которых механизм диэлектрических потерь различен.

Список литературы

- [1] Валбис Я.А., Спрингис М.С. // Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1980. С. 3–15.
- [2] Асеев Н.А. // Атомная энергия. 1972. Т. 32. С. 326–328.
- [3] Turner T.J., Crawford J.H. // Sol. Stat. Comm. 1975. V. 17. P. 167–169.
- [4] Hobbs L.W., Clinard F.W., Zinkle S.Y. et al. // J. Nucl. Mater. 1994. V. 216. P. 291–321.
- [5] Барабаненков Ю.Н., Иванов В.В., Иванов С.Н. и др. // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. С. 546–552.
- [6] Фесенко И.П. // Сверхтвер. матер. 2001. Т. 2. С. 15–20.

- [7] *Huntley D.* // *Canad. J. Phys.* 1968. V. 46. P. 312–351.
- [8] *Dau G.J., Davis V.V.* // *Nucl. Sci. Engng.* 1966. V. 25. P. 223–226.
- [9] *Lee K.H., Crawford J.H.* // *Appl. Phys. Lett.* 1978. V. 33. P. 273–275.
- [10] *Костюков Н.С., Мумином М.И.* и др. Радиационная электропроводность. М.: Наука, 2001. 223 с.
- [11] *Рез И.С., Поплавко Ю.И.* Диэлектрики. М., 1989. 288 с.