

УДК 535.534.2:539.2

©1995

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КОРУНДЕ ПО СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*В.В.Арутюнян, А.К.Бабаян, В.А.Геворкян*

Ереванский физический институт

Поступила в Редакцию 18 декабря 1993 г.

В окончательной редакции 7 июля 1994 г.

С помощью спектров отражения с применением синхротронного излучения (СИ) изучены процессы дефектообразования в приповерхностных слоях монокристаллов корунда. Установлено, что в результате радиационного воздействия (электроны, нейтроны) происходит изменение отражательной способности из-за образования центров окраски (ЦО) в виде точечных дефектов вакансионного типа ( $F^-$ ,  $F^+$ -центры), дислокационных скоплений из частиц алюминия, а также сложных центров окраски типа  $[Al; F]$  с разными зарядовыми состояниями. Обнаружено, что при облучении кристалла происходит смещение экситонного максимума из-за изменения кислородной симметрии в приповерхностном состоянии.

Широкое использование диэлектриков, а частности корунда ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ), вызвало повышенный интерес к изучению процессов, происходящих на поверхности и в объеме кристаллов при их облучении заряженными частицами.

Большое количество работ посвящено изучению взаимодействия высокоэнергетичных электронов с кристаллами корунда [1-4]. Обрыв атомных цепочек на поверхности кристалла приводит, как известно, к формированию электронных состояний, а также к изменению периодичности решетки и зарядовым эффектам.

Особый интерес представляет изучение оптических свойств корунда в ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра и влияния центров окраски (ЦО), возникающих при облучении, с целью исследования возможности создания лазеров, генерирующих в этих диапазонах спектра. Этим объясняется заметный рост числа экспериментальных [5,6] и теоретических [7,8] работ по детальному изучению его электронной структуры, причем экспериментальные результаты получены в основном с использованием различных методов спектроскопии. Корунд в  $\alpha$ -фазе в виде искусственно выращенных монокристаллов является прозрачным в ВУФ области спектра и сохраняет это свойство при облучении высокоэнергетичными частицами.

Целью настоящей работы является изучение природы образования ЦО по спектрам отражения монокристаллов корунда.

Исследования выполнены с использованием синхротронного излучения (СИ) ускорителя С-60, на установке спектрально-кинетических измерений с вакуумным монохроматором нормального падения ( $\gamma = 10^\circ$ ) и автоматизированной системой счета фотонов. Спектральное разрешение монохроматора составляло 0.5–1 nm [9].

Изучались образцы монокристаллов номинально «чистого» стехиометрического корунда, выращенные методом горизонтально направленной кристаллизации (ГНК), и кристаллы Вернейля, где концентрация неконтролируемых примесных ионов (Ti, Cr, Mn, Fe, Co) составляла от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  mass.% (для ГНК — на два порядка меньше). Оптическая ось  $C_3$  была параллельна большому ребру образцов.

Облучение монокристаллов корунда проводилось электронами с энергией 50 MeV и реакторными нейтронами — 2 MeV.

Проведена серия измерений оптических спектров отражения при температуре 300 K (рис. 1,2). Из рис. 1,а и 2,а видно, что в случае пер-

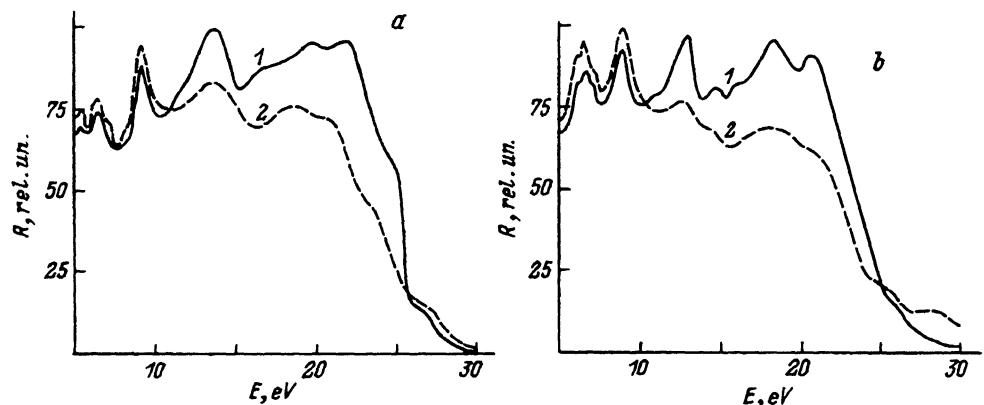


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов корунда, выращенных методом ГНК:  $E \perp C_3$  (а) и  $E \parallel C_3$  (б).

1 — необлученный кристалл, 2 — облученный нейтронами дозой  $1 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$ .

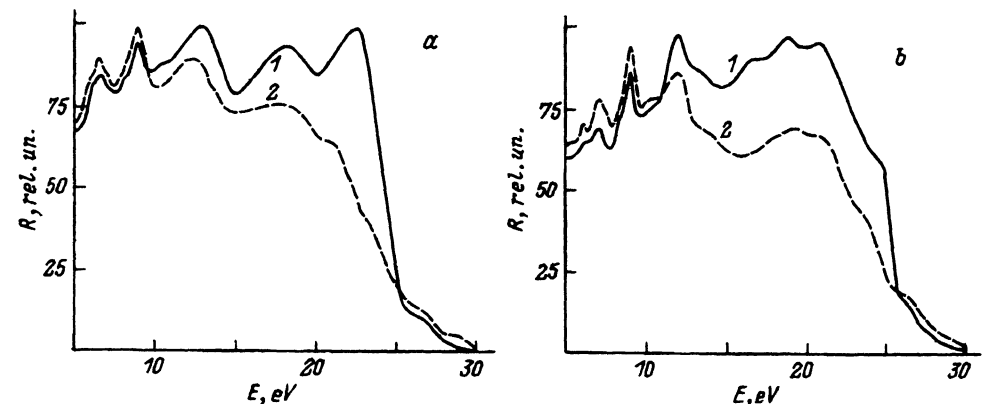


Рис. 2. Спектры отражения кристаллов корунда-Вернейля:  $E \perp C_3$  (а) и  $E \parallel C_3$  (б).

1 — необлученный кристалл, 2 — облученный электронами дозой  $3 \cdot 10^{17} \text{ electrons/cm}^2$ .

пендикулярной ориентации электрического вектора  $E$  синхротронного излучения к оптической оси ( $E \perp C_3$ ) в спектрах отражения (поглощения) проявляются полосы 5.4, 6–6.4, 7–7.3 и 8–8.3 eV до края фундаментального поглощения. В случае  $E \parallel C_3$  (рис. 1, *b* и 2, *b*) обнаруживаются полосы — 6.1–6.5, 7 и 8.2 eV. Интерпретация наблюдаемых полос оптического поглощения (ОП) дана нами в работе [10]: полосы приписываются соответственно  $F^-$ ,  $F^+$ - и  $F^{2+}$ -центрам для необлученных кристаллов. Появление в спектрах областей 6–6.5 и 7–8 eV связано с наличием близкорасположенных полос поглощения, обусловленных присутствием ионов группы железа [6,7] и собственными структурными дефектами.

В результате облучения корунда высокоэнергетичными частицами (электроны, нейтроны) происходит образование анионных и катионных вакансий, и междоузельных ионов. Анионные вакансии представляют  $F^-$ - и  $F^+$ -центры, а катионные —  $V$ -центры и сложные ЦО. Кроме того, при облучении происходят неупругие взаимодействия, которые изменяют зарядовое состояние дорадиационных структурных дефектов ( $F^{2+}$ ), в результате чего увеличивается концентрация  $F^-$ - и  $F^+$ -центров, и, возможно, других сложных ЦО.

Из рис. 1, 2 из зависимостей  $R(E)$  видно, что интенсивность полос после облучения не только увеличивается, но и становится достаточно четкой (кривые 2). Это полосы поглощения 5.4, 6.3, 7 и 8 eV, обусловленные  $F^+$ -центром, и полоса 6.1 eV, обусловленная  $F^-$ -центром [6,10].

В спектрах  $R(E)$   $\alpha$ - $Al_2O_3$  выделяется интенсивный длинноволновый пик при 8.9–9.1 eV. Из рис. 1, 2 видно, что экситонный пик зависит от поляризации СИ и ориентации кристалла. В результате радиационного воздействия наблюдается смещение максимума экситонных полос на  $\pm 0.2$  eV. Экситонная природа этого максимума следует также из измерений фотопроводимости [11]. Поскольку верхняя валентная зона  $Al_2O_3$  образована из  $2p$ -состояний анионов кислорода, то, как утверждается в работе [12], создаются анионные  $\Gamma$ -экситоны. Резкость экситонных полос, как известно, является следствием правила отбора, согласно которому при поглощении квазиимпульс фотона сохраняется и передается экситону. Поэтому ширина экситонных спектров поглощения не зависит от межзонной плотности состояний кристаллов корунда. Затянутость в длинноволновую сторону в спектрах отражения, в особенности облученных кристаллов, подтверждает правильность выбора параметра крутизны ( $\sigma_0 < 1$ ) в правиле Урбаха [12] для  $Al_2O_3$ . В случае  $\sigma_0 < 1$  в кристалле имеет место сильное экситон-фононное взаимодействие и автолокализация экситонов.

Резкие провалы при  $h\nu > 9.5$  eV после края фундаментального поглощения связаны с вступлением в действие механизма генерации носителей заряда за счет межзонного поглощения квантами СИ. Действительно, энергии экситона (9 eV) с большим дефицитом не хватает для образования анионных и катионных френкелевских пар. Это напоминает сходство со свойствами стекол, т.е. несохранение квазиимпульса света при поглощении и очень быстрое затухание экситонных волн [13].

В спектрах отражения необлученных кристаллов (кривые 1 на рис. 1, 2) проявляется неэлементарный широкий максимум в области

12–25 eV. Группа полос в спектрах отражения кристаллов ГНК проявляется более четко, чем в образцах Вернейля. Это связано с «нечистым» поверхностным состоянием кристаллов Вернейля, т.е. с наличием неконтролируемых примесных ионов группы железа, что приводит к нарушению стехиометрии в подрешетках анионов и катионов.

Экспериментально обнаруженные максимумы в отражении вызваны разрешенными переходами в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна, обусловленными  $2p$ -орбиталями анионов кислорода  $O^{2-}$  и  $3s$ -состояниями алюминия [10]. Как видно из зависимостей  $R(E)$  (кривые 2 на рис. 1, 2), в облученных кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит спад значений коэффициентов отражения, что является подтверждением влияния радиации на поверхность кристалла, и поэтому в спектрах не все полосы проявляются достаточно четко. Кроме приповерхностных дефектов увеличивается эффект рассеяния носителей заряда, который также дает вклад в коэффициенты отражения кристалла. Из полученных экспериментальных результатов видно, что уровень радиационных нарушений, действительно, зависит от вида излучения и это, как отмечено выше, сказывается на положении максимумов в спектрах отражения.

В работе [14] нами было установлено, что во время облучения электронами кристалла корунда происходит разрушение образца с образованием вакансий и междоузельных ионов алюминия, которые отлагаются внутри вакансионных пор и частично на поверхности кристалла, заполняя междоузельные петли, тем самым создавая «зеркальную» поверхность. Иначе говоря, имеет место процесс радиационно-стимулированной десорбции, в результате которого образуется восстановленная фаза Al.

Кроме того, возможен также другой механизм дефектообразования в приповерхностных слоях, основанный на модели формирования дислокаций, предложенной в [15]. Следуя этой работе, мы провели отжиг нейтронно-облученного корунда при температуре  $500^\circ\text{C}$ . В процессе отжига происходит десорбция кислорода из слоев решетки в локальные области с образованием дислокационных скоплений из частиц алюминия, которые, по-видимому, создают неоднородно распределенные ЦО, что следует из малых величин коэффициентов отражения (кривая 2). Аналогичный процесс происходит, хотя значительно слабее, при электронном облучении.

Помимо точечных дефектов вакансионного типа, может иметь место образование сложных ЦО типа  $[\text{Al}_i\text{F}]$ . Концентрация дефектов  $F$ -центров при нейтронном облучении на три порядка больше, чем при облучении электронами с энергией 50 MeV, при одинаковых дозах [4, 15]. Сопоставляя наши результаты с данными по изменению люминесценции  $F$ -центров в процессе отжига [15, 16], связанных с междоузельными ионами алюминия, которые могут препятствовать диффузии смещенных кислородных ионов к анионным вакансиям, можно предположить, что междоузельные ионы Al, достаточно подвижные при комнатной температуре, стабилизируются анионными вакансиями с образованием  $[\text{Al}_i\text{F}]$ -центров с разными зарядовыми состояниями. Ясно, что глубина, на которой возникают дефекты, составляет по меньшей мере несколько атомных плоскостей.

Изложенные выше результаты прямо свидетельствуют о том, что после радиационного воздействия (электроны, нейтроны) происходит нарушение стехиометрии в приповерхностных слоях в основном из-за упругого взаимодействия с кристаллической решеткой, т.е. поверхность необратимо деструктурируется и наблюдается изменение отражательной способности вследствие увеличения концентрации дефектов. Это обстоятельство может служить основой для понимания механизмов, происходящих в сильно анизотропных соединениях.

### Список литературы

- [1] Войтович А.П., Гринкевич В.Э., Кононов В.А. и др. // ЖПС. 1985. Т. 43. № 6. С. 932-937.
- [2] Михнов С.А., Усков В.И., Корда И.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 10. № 4. С. 219-221.
- [3] Сюрдо А.И., Кортов В.С., Мильман И.И. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 4. С. 801-804.
- [4] Atabekyan R.R., Ezoyan R.K., Gevorkyan V.A., Vinetski V.L. // Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat. 1987. V. 14. N 2. P. 155-163.
- [5] Абрамов В.Н., Карин М.Г., Кузнецов А.И., Сидорин К.К. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 1. С. 80-85.
- [6] Арутюнян В.В., Геворкян В.А., Григорян Н.Е., Ерицян Г.Н., Мартиросян У.М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2307-2309.
- [7] Choi S.V., Bastram R.H., Cox R.T. // J. Phys. Sol. 1973. V. 34. N 6. P. 1079-1086.
- [8] Evans B.D., Stapelbroek M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 12. P. 7089-7098.
- [9] Александров Ю.М., Колобанов В.Н., Махов В.Н. и др. // Препринт ФИАН-164. 1979. С. 12.
- [10] Harutunyan V.V., Belsky A.N., Gevorkyan V.A., Grigoryan N.E., Eritsyan H.N. // Nucl. instr. Meth. Phys. Res. A. 1991. V. 308. P. 197-199.
- [11] Ильмас Э.Р., Кузнецов А.И. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 5. С. 1464-1468.
- [12] Кузнецов А.И., Абрамов В.Н., Марк В.В., Намозов Б.Р. // Тр. ИФ АН Эстонии. 1989. Т. 63. С. 19-39.
- [13] Зивейл А.Х., Смит Д.Д., Леметр Ж.П. // Экситоны. М.: Наука, 1985. С. 465.
- [14] Арутюнян В.В., Геворкян В.А., Григорян Н.Е. // Поверхность. 1992. № 12. С. 108-110.
- [15] Jeffries B., Summers G.P., Crawford J.H. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 3984-3988.
- [16] Сюрдо А.И., Кортов В.С., Мильман И.И. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 6. С. 872-875.