

УДК 535.534.2:539.2

©1995

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ V-ЦЕНТРОВ В α - Al_2O_3 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В.В.Арутюнян, А.К.Бабаян, В.А.Геворкян, У.М.Мартirosян

Ереванский физический институт
(Поступила в Редакцию 6 июня 1994 г.)

Экспериментально исследована кинетика образования V-центров в кристаллах корунда (α - Al_2O_3), облученных электронами с энергией 50 MeV. Наблюдалось линейное увеличение концентрации V-центров с ростом дозы облучения ($5 \cdot 10^{16} \div 10^{18}$ el/cm²). Обнаружено, что температурный отжиг и обеспечение светом с длинами волн в полосах оптического поглощения 205, 255 и 302 nm приводят к уменьшению интенсивности характерной полосы 410 nm V-центров. При воздействии синхротронного излучения с длиной волны $\lambda_{\text{max}} = 0.1 \text{ \AA}$ на облученный и отожженный при 425°С кристалл наблюдается увеличение концентрации V-центров. Приводится модель V-центров, на основе которой объясняется их оптическое поглощение.

Одним из наиболее интересных вопросов в образовании радиационных центров окраски (ЦО) в корунде является механизм образования ЦО типа V. После облучения ионизирующей радиацией в спектре наблюдается полоса 410 nm (V-центры, которые представляют собой ионы (один и более) кислорода O^- , захватившие дырки и расположенные по соседству с катионной вакансией). С ростом дозы облучения концентрация V-центров линейно увеличивается и достигает насыщения при дозе около $5 \cdot 10^4$ rad [1-5]. Известно, что нейтронное облучение не приводит к увеличению концентрации V-центров [6]. Однако авторы работы [7] показали, что в нейтронно-облученных кристаллах корунда, подвергнутых термообработке при высоких температурах с последующим облучением электронами ниже пороговой энергии, образуются V-центры с полосами оптического поглощения (ОП) 180, 225 и 450 nm.

Целью настоящей работы является исследование поведения V-центров в корунде, облученном высокоэнергетичными электронами, а также построение модели V-центров на основании экспериментальных результатов.

1. Методика эксперимента

Исследуемые образцы монокристаллов номинально чистого корунда, выращенного методом горизонтально направленной кристаллизации (ГНК), имели форму кубиков со стороной 0.8 см, причем оптическая ось C_3 была перпендикулярна одной из плоскостей куба.

Облучение образцов проводилось на воздухе электронами с энергией 50 MeV, реакторными нейтронами с энергией 2 MeV при 370 K и синхронным излучением (СИ), проходящим через бериллиевый фильтр, с характеристической длиной волны $\lambda_{\max} = 0.1 \text{ nm}$ при 300 K.

Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-8 при температуре 77 K. При фотостимулированных процессах использовались ксеноновая лампа ДК_сЭ_л-1000-5 и монохроматор на базе спектрометра СФ-26. Фотообесцвечивание проводилось при 300 K.

2. Результаты и их обсуждение

Исследование кинетики накопления дефектов показывает, что интенсивность полос ОП соответствующих V -центров в области 410 nm увеличивается при облучении электронами с энергией 50 MeV. Зная величину силы осциллятора V -центров, можно определить концентрацию этих центров по формуле Смакулы. Согласно [8], отношение сил осцилляторов F - и V -центров равно 19. В наших расчетах сила осциллятора F -центра принимается равной 1.95 [9]. В этом случае сила осциллятора V -центров f_V была равна примерно 0.1. Это значение находится в пределах величины f_V , указанной в [8].

На рис. 1 приведена зависимость концентрации V -центров от дозы электронного облучения при учете полуширины $\Delta U = 1.1 \text{ eV}$. Видно, что концентрация V -центров в интервале доз $5 \cdot 10^{16} \div 10^{18} \text{ el/cm}^2$ не насыщается.

Учитывая малую концентрацию ионов Cr^{3+} (10^{16} cm^{-3}), определенную методом спектрального анализа, и факт насыщения полос 380 и 470 nm в спектре наведенного поглощения (НП) электронно-облученного корунда, обусловленный перезарядкой ионов Cr^{3+} , при дозах $10^{12} \div 10^{13} \text{ el/cm}^2$ можно утверждать, что увеличение интенсивности полосы 410 nm не обусловлено ионами хрома. Увеличение не связано и с V_{OH} -центрами. Последний вывод подтверждается тем, что в аналогичных образцах (длиной до 12 cm) в ИК-области спектра поглощения характерная полоса 3323 cm^{-1} группы (ОН) [10] не обнаружена.

С целью получения дополнительной информации проводился изохронный отжиг. В результате отжига в интервале температур

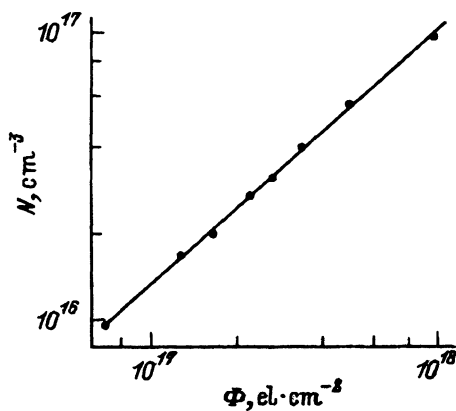
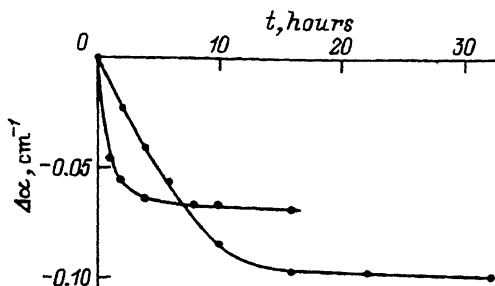


Рис. 1. Кинетика накопления V -центров в корунде, облученном электронами с энергией 50 MeV.

Рис. 2. Фотообесцвечивание полосы 410 nm в корунде, облученном электронами дозой 10^{18} ел/см² и отожженном при 425°С ($t = 15$ минут), после освещения светом 255 nm в течение 32 часов (1) и после облучения СИ с последующим освещением светом 302 nm (2).



300–450°С интенсивности полос в области спектра НП 300–500 nm электронно-облученного корунда уменьшаются, в то время как нейтронно-облученного — увеличиваются.

Фотостимулируемые процессы ПО кристаллов показали, что при освещении светом 205 nm интенсивность полосы 410 nm уменьшается, причем последняя уменьшается также при освещении светом 255 и 302 nm (рис. 2). Известно, что обесцвечивание корунда, облученного электронами, светом с длиной волны 205 и 255 nm приводит к ионизации и перезарядке F^- и F^{+} -центров. Освобожденные электроны или дырки могут перераспределяться либо между анионными вакансиями, либо на других ловушках. В качестве последних могут служить V -центры.

Приведенные результаты и сравнение с литературными данными исследований свидетельствуют о том, что в электронно-облученных кристаллах корунда возникают V -центры, которые включают в себя V^0 -, V^- -, V^{2-} - и V^{3-} -центры, имеющие очень близко расположенные полосы поглощения с центром тяжести около 410 nm. Фотостимулируемые процессы показывают, что разрушение V -центров происходит за счет переноса зарядов F^- и F^{+} -центров. Мы предполагаем, что этими зарядами являются электроны, которые могут разрушать V -центры по реакциям



При больших дозах электронного облучения наиболее вероятно эффективное образование V^0 - и V^- -центров. Учитывая, что захват двух дырок с катионной вакансией более вероятен, чем захват трех, можно утверждать, что основной вклад в интенсивность полосы 410 nm дает реакция (1b).

Уменьшение концентрации V -центров при возбуждении светом 302 nm обусловлено эффективным разрушением ПО с полосой 302 nm, при этом электроны, переходя через зону проводимости, частично локализуются на V^0 -, V^- - и V^{2-} -центрах. Одновременно дырки ПО 302 nm туннелируются на V^- - и V^{2-} -центрах. Эти два процесса в конечном акте приводят к малоэффективному разрушению V -центров, что и подтверждается экспериментально (рис. 3,а).

После СИ освещения облученного электронами и отожженного при 425°С корунда наблюдается сильное увеличение интенсивности по всей

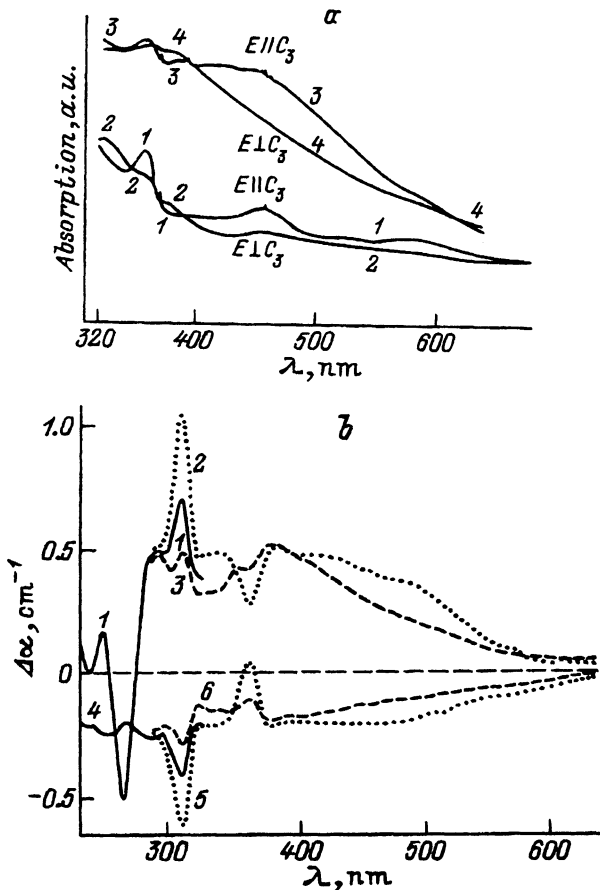
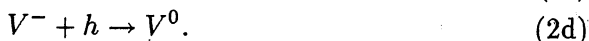


Рис. 3. а) Фрагменты спектров поглощения корунда, облученного электронами дозой 10^{18} el/cm² и отожженного при 425°С ($t = 15$ минут) (1, 2), и с последующим облучением СИ (3, 4). б) Спектры НП корунда, облученного электронами дозой 10^{18} el/cm², отожженного при 425°С ($t = 15$ минут), с последующим минутным облучением СИ до (1, 2, 3) и после освещения светом 302 нм (4, 5, 6) в течение часа.

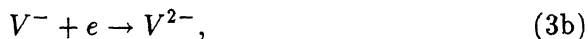
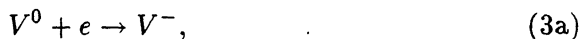
1, 4 — неполяризованным светом, 2, 5 — $E \parallel C_3$, 3, 6 — $E \perp C_3$.

спектральной области ОП 280–650 нм. В частности, сильное увеличение наблюдается в интенсивности полосы 410 нм V -центров (рис. 3, б, кривые 3 и 2), хотя она остается ниже интенсивности ОП до термоотжига и последующего СИ облучения. Увеличение концентрации после СИ облучения можно объяснить следующим образом. При температурном отжиге могут происходить следующие реакции:



Несмотря на достаточно большую подвижность междоузельных ионов Al_i (вероятность реакции (2а) велика), полной аннигиляции Al_i и V_{Al} вплоть до $1000^\circ C$ не происходит. Отсутствие полной аннигиляции ионов Al_i со своими вакансиями V_{Al} при высоких температурах становится понятным, если учесть тот факт, что число ионов Al_i и их вакансий V_{Al} не равно из-за удаления части ионов Al_i^* на поверхность кристалла при облучении высокоэнергетичными частицами [11]. Температурный отжиг приводит к освобождению зарядов из ловушек (например, Cr^{2+} и Cr^{4+}) и их захвату с V_{Al} (3b)–(3d), в конечном итоге в кристалле сохраняется некоторое количество V^0 -центров, которые в спектре ОП себя не проявляют.

Захват горячих электронов и дырок, генерируемых при облучении СИ электронно-облученного и отожженного корунда, осуществляется по реакциям



Вклад в увеличение интенсивности полосы ОП 410 nm после облучения СИ в основном дают V^- - и V^0 -центры вследствие взаимопревращения компонентов V -центров.

Для моделирования катионной вакансии подбирался кластер в виде $Al^{3+}:[O^{2-}]_6$. Такая модель удобна для объяснения механизмов накопления и анизотропии V -центров в электронно-облученном корунде. В кластере $Al^{3+}:[O^{2-}]_6$ ионы Al окружены шестью ионами кислорода, где три из шести лигандов находятся от иона Al^{3+} на расстоянии $r_1 = 1.86 \text{ \AA}$, а остальные три лиганда — 1.97 \AA (рис. 4). После электронного облучения в зависимости от числа захваченных лигандами дырок образуются V^0 -, V^- -, V^{2-} - и V^{3-} -центры. На рис. 4, б-е представлены модели типа V -центров и вторые координационные сферы. При строгом подходе к объяснению ОП и анизотропии V -центров необходимо учесть следующее. Если дырка (дырки) локализована на лиганде

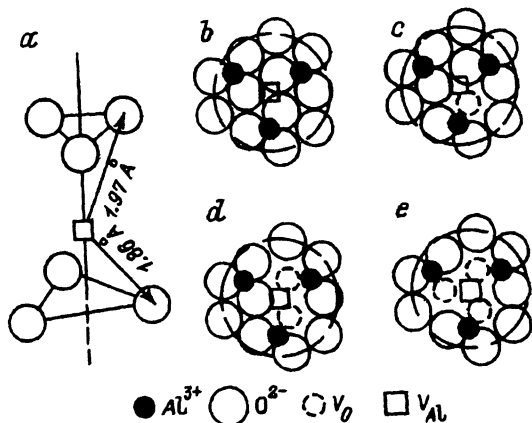


Рис. 4. Возможные модели образования V -центров в корунде при электронном облучении.

(лигандах) либо на верхней, либо на нижней плоскости, то оптические переходы компонентов V -центров должны несколько отличаться по энергии ввиду неадекватности расстояний и углов треугольников лигандов с вакансией. При миграции дырки (дырок) либо в верхнем, либо в нижнем треугольнике, либо во всех лигандах кластера опять должно наблюдаться смещение максимума полосы ОП V -центров. Вследствие приведенных эффектов и разновидности V -центров должно наблюдаться «неоднородное» уширение полосы ОП 410 nm. Более того, анализ всех эффектов позволяет утверждать, что V -центры должны быть анизотропными, причем энергетические диполи частично могут иметь как Al-O, так и O-O направление [12], при которых $A > 1$. Миграция дырок во всех лигандах внутри кластера и коллективное возбуждение приводит к некоторой деполяризации полос ОП V -центров.

Известно, что прохождение высокоэнергетических частиц через вещество сопровождается обменом энергией и импульсом с его атомами и электронами. В результате происходит смещение атомов из своих равновесных положений и возникновение генетических пар: междоузельных атомов и вакансий. В частности, в нашем случае происходит смещение атомов выбранного кластера и перераспределение электронов между энергетическими уровнями вещества. При взаимодействии нейтронов максимальная энергия, которая передается ближним атомам кластера, определяется следующим образом:

$$T_{\max} = \frac{4Mm_n}{(M + m_n)^2} E, \quad (4)$$

а для высокоэнергетичной электронной бомбардировки, где существенную роль играют релятивистские эффекты, имеем

$$T_{\max} = \frac{2E(E + 2m_e c^2)}{M c^2}, \quad (5)$$

где M — масса атомов кластера, m_e — масса покоя электрона, m_n — масса нейтрона, E — энергия падающей на кристалл частицы. Средняя энергия, переданная атомам кластера, изменяется от 0 до $\sim 1/2 T_{\max}$. Если же бомбардирующие частицы имеют заряд, то значительную часть энергии они теряют при неупругом рассеянии вследствие кулоновского взаимодействия.

Для нерелятивистского случая имеем

$$\bar{T}_{\max} = E_d \ln(T_{\max}/E_d), \quad (6)$$

где E_d — пороговая энергия смещения атомов. В монокристалле корунда $E_d = 50$ и 90 eV для Al и O соответственно [13]. Из уравнения (4) следует, что при нейтронной бомбардировке первичные атомы кластера получают энергию $\bar{T}_{\max} = 10^5$ и $1.7 \cdot 10^5$ eV для Al и O соответственно. В случае облучения электронами с энергией 50 MeV из (5) и (6) получаем $\bar{T}_{\max} = 430$ и 740 eV для Al и O соответственно. Интересно, что последняя величина очень хорошо совпадает с энергией, переданной при протонном облучении с энергией 2 MeV [13].

Необходимо заметить, что приведенные выше результаты должны быть откорректированы из-за необходимости рассмотрения релятивистских соотношений, не учтенных в (6). Однако мы предполагаем, что рассчитанная величина \bar{T}_{\max} должна мало отличаться от истинной.

Отношение $\bar{T}_{\max}^n / \bar{T}_{\max}^{el} = 229.7$ и 232.6 для O^{2-} и Al^{3+} соответственно. Видно, что часть энергии, переданной бомбардирующими нейтронами атомам кластера, намного превышает энергию, переданную бомбардирующими электронами. Кроме того, энергия, переданная бомбардирующими частицами атомам кластера, намного превышает пороговую энергию E_d , равную 50 и 90 eV для ионов Al и O соответственно. Следовательно, выбитые атомы в свою очередь смогут выбивать новые атомы других узлов кристалла. При нейтронном облучении вследствие каскада упругих соударений концентрация выбитых атомов больше, чем при электронном облучении, и будет еще больше, если учесть потери основной части энергии электронов при неупругом взаимодействии; следовательно, концентрация соответственных ЦО не идентична.

Бомбардирующие электроны до упругого соударения с атомами кластера значительную часть энергии теряют на ионизацию, вследствие чего число образованных вакансий, междоузельных ионов кислорода O_i и алюминия Al_i при электронном облучении значительно меньше, чем при нейтронном облучении. Энергия первично выбитых атомов при электронном облучении настолько мала, что они либо вообще не могут рождать, либо могут рождать каскад, в котором число атомов и их вакансий будет незначительно. Поэтому при электронном облучении концентрация точечных дефектов больше, чем радиационных кластеров, комплексов или внедренных Al_i - и O_i -ионов чужих узлов. При нейтронном облучении вследствие упругого взаимодействия почти вся энергия нейтрона передается атомам кластера. Вторичные процессы рождают не только точечные, но и большое количество сложных дефектов (комплексы, дивакансии, радиационные кластеры и т.д.). Поэтому мы полагаем, что рожденные вакансии алюминия компенсируются внедрением ионов кислорода наиболее вероятно из второй координационной сферы. В результате концентрация V -центров практически не изменяется.

Авторы благодарны Г.Н. Ерицяну за полезное обсуждение результатов, а также Р.К. Езояну за участие в измерениях спектров.

Исследования, проведенные в данной работе, были осуществлены благодаря средствам, выделенным по гранту No RYK000 Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] Hunt R.A., Schuler R.H. Phys. Rev. **89**, 2, 664 (1953).
- [2] Levy P.W., Dienes G.J. Phys. Rev. **94**, 3, 1409 (1954).
- [3] Govinda S. Phys. Stat. Sol. (a) **32**, 1, K95 (1975).
- [4] Gamble F.T., Bartram R.H., Young S.G., Gilliam O.R., Levy P.W. Phys. Rev. **134**, 3A, A589 (1964).
- [5] Levy P.W. Phys. Rev. **123**, 1226, (1961).
- [6] Crawford J.H. Jr. J. Nucl. Mat. **108&109**, 644 (1982).
- [7] Барышников В.И., Колесников Т.А., Мартынович Б.Ф., Шепина Л.И. Опт. и спектр. **66**, 4, 930 (1988).
- [8] Turner T.J., Crawford J.H. Jr. Phys. Rev. **B13**, 4, 1735 (1976).
- [9] Atabekyan R.R., Ezoyan R.K., Gevorkyan V.A., Vinetskii V.L. Phys. Stat. Sol. (b) **129**, 1, 321 (1985).
- [10] Turner T.J., Crawford J.H. Jr. Solid State Commun. **17**, 2, 167 (1975).
- [11] Арутюнян В.В. Автореф. канд. дис. Ереван (1990), 18 с.
- [12] Mitchell E.W.J., Rigden J.D., Townsend P.D. Phil. Mag. **5**, 58, 1013 (1960).
- [13] Jeffries B., Summers G.P., Crawford J.H. Jr. J. Appl. Phys. **51**, 7, 3984 (1980).