

УДК 535.534

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КОРУНДА

В.А. ГЕВОРКЯН, В.В. АРУТЮНЯН, Э.А. АХВЕРДЯН

Ереванский физический институт им А.И.Алиханяна

(Поступила в редакцию 16 марта 2005 г.)

На основе новых экспериментальных результатов и литературных данных показано, что высокоэнергетичные частицы создают в решетке монокристалла корунда устойчивые структурные дефекты, возникающие вследствие выбивания атомов из нормальных узлов в анионной подрешетке. Им соответствуют F и F^+ -центры, а также другие сложные центры окраски типа $[Al_i^+ F]$. Рассмотрен механизм проявления "радиационной памяти" в монокристаллах корунда, сущность которого заключается в том, что после облучения и отжига при высоких температурах и повторного облучения рентгеновскими квантами происходит восстановление некоторых полос оптического поглощения в области 200–650 нм.

1. Введение

Кристаллы окиси алюминия – лейкосапфир (сапфир) или, как принято считать, корунд $\alpha-Al_2O_3$ благодаря своим исключительным свойствам – высокой твердости, тугоплавкости, химической и радиационной стойкости, низкой электропроводности и высокой оптической прозрачности в большом спектральном диапазоне имеют большое как научное, так и практическое значение. Благодаря высокой радиационной стойкости и отработанной технологии выращивания крупногабаритных монокристаллов корунд широко применяется в оптоэлектронике, в термоядерных реакторах, в сцинтилляционных детекторах и т.д. [1-8].

Проблема повышения радиационной стойкости монокристаллов корунда всегда вызывала большой интерес к изучению природы и механизмов образования радиационных дефектов как точечных, так и сложных, часть которых превращается в центры окраски (ЦО), т.е. в дефекты, которые способны поглощать или излучать кванты в ультрафиолетовой (УФ), вакуумно-ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра [9-14].

В наших работах [9,11,12] были исследованы механизмы оптических эффектов "малых доз" и "размножения электронных возбуждений", а также другие явления в корунде, облученном высокоэнергетичными частицами (электронами, нейтронами, ионами).

Принято считать, что радиация "отрицательно" влияет на параметры

кристаллов. Однако при определенных условиях радиация имеет "положительное" воздействие, что позволяет использовать ионизирующее излучение для управления свойствами кристаллов. Исследование процессов радиационного воздействия на корунд способствовало выяснению радиационного эффекта в твердых телах – "эффекта памяти" в облученных монокристаллах корунда.

Целью данной работы является исследование влияния радиационного дефектообразования на центры окраски, ответственные за проявление "эффекта памяти", а также расширение существующих представлений для объяснения новых и ранее полученных экспериментальных результатов.

Аналогичный "эффект памяти" был обнаружен в щелочно-галоидных и сегнетоэлектрических кристаллах [15,16].

2. Экспериментальная методика

Объектами исследований являлись образцы номинально чистых (не легированных) монокристаллов корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), выращенных методами горизонтально-направленной кристаллизации (ГНК) и Вернейля. Концентрации неконтролируемых примесей в шихте составляли в массовых процентах: $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 3 \cdot 10^{-3}$; $\text{Ti}_2\text{O}_3 - 10^{-4}$; $\text{Ca, Fe, Ni} - 10^{-3}$.

Образцы корунда, предназначенные для измерений оптического поглощения, были изготовлены из специально выбранных совершенных слитков в виде плоскопараллельных пластинок и кубов с оптическими осями C_3 , параллельными длине большой грани с точностью $\pm 3^\circ$. Поверхности граней всех образцов были тщательно отполированы алмазной пастой АМ-1 и имели довольно хорошую зеркальную поверхность.

Монокристаллы корунда облучались на линейном ускорителе электронного кольцевого ускорителя "АРУС" с энергией 50 МэВ, реакторными нейтронами с энергией 2 МэВ, рентгеновскими лучами и "белым" пучком синхротронного излучения ($h\nu \sim 12$ кэВ). Образцы отжигались при различных температурах на воздухе. Спектры оптического поглощения исследовались при помощи двойного решетчатого монохроматора в области 190–640 нм.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В исследуемой области оптического поглощения (рис.1а,б,с) монокристаллы корунда обладают достаточно высокой прозрачностью, которая убывает в сторону больших энергий. Из рис.1 видно, что спектры оптического поглощения необлученных и облученных образцов корунда отличаются. Облучение образцов высокоэнергетичными электронами с энергией 50 МэВ, дозой 10^{17} эл/см² приводит к увеличению коэффициента поглощения во всем спектре. Спектры наведенного поглощения (НП) представляют собой сложную кривую, т.е. являются разностью коэффициента поглощения до и после облучения.

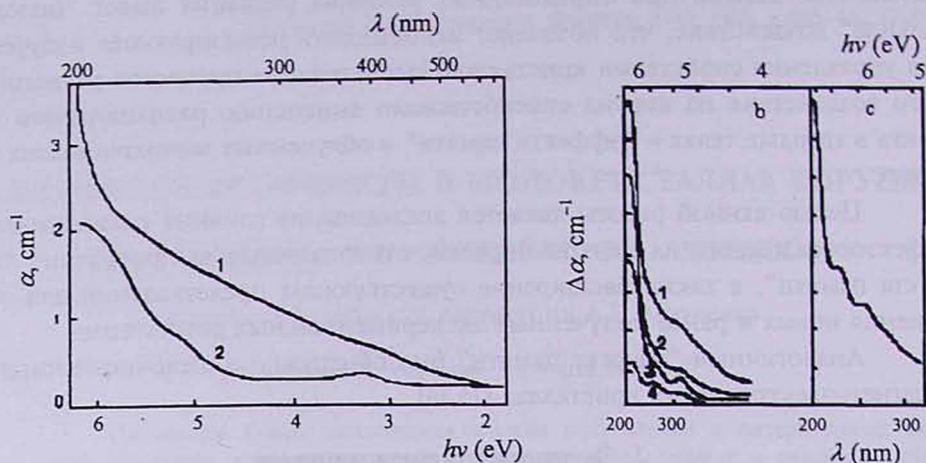


Рис.1. Спектры оптического поглощения корунда: а) необлученные образцы, выращенные методами: 1 – вернейлевским, 2 – ГНК; б) вернейлевские кристаллы, облученные дозой $3 \cdot 10^{17}$ эл/см²: 1 – неотожженный образец, 2 – отоженный при 225°C, 3 – отоженный при 425°C, 4 – отоженный при 600°C. в) облученный вернейлевский кристалл (неотожженный, измеренные при 77 К).

В спектре явно выделяется полоса в области 6,05 эВ (205 нм), которая является наиболее интенсивной. Следует отметить, что данная полоса НП была обнаружена и для образцов, выращенных другими методами. При нагревании, например, вернейлевских кристаллов в спектре НП хорошо проявляются полосы 5,4 эВ (230 нм) и 4,86 эВ (255 нм). В неотожженных образцах данные полосы отчетливо проявляются при измерении спектров поглощения при температуре 77К (рис.1с). Это, видимо, связано с неодинаковой термической стабильностью различных полос, составляющих спектр НП.

Из литературных данных [1-4,9-20] известно, что обнаруженные полосы соответствуют анионным центрам: F-центр (6,05 эВ – анионная вакансия с двумя локализованными электронами) и F⁺-центр – анионная вакансия, локализованная одним электроном (5,4 эВ, 4,86 эВ). Из полученных результатов, а также литературных данных следует, что эти полосы по своему местоположению, полуширине и термостабильности хорошо совпадают.

Для выяснения природы обнаруженных ЦО, наводимых электронами, были исследованы образцы, облученные реакторными нейтронами с энергией 2 МэВ, дозой 10^{17} н/см² и отоженные при 700°C.

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис.1,2, убедительно доказывает существование полос поглощения, принадлежащих к F- и F⁺-центрам, а также центрам окраски другого типа. Но самое главное заключается в том, что обнаруженные полосы поглощения находятся в прямой связи с состоянием других ЦО. Известно, что в реальных кристаллах существуют также неконтролируемые примеси ряда металлов, которые стимулируют образование ростовых дефектов для сохранения компенсации зарядов, кото-

рые не уничтожаются даже при высокотемпературном отжиге. Такие дефекты являются потенциальными ловушками для радиационных точечных дефектов в виде междоузельных ионов и их вакансий. Часть этих дефектов может стать центрами окраски (F, F^+, F^{2+}) [21]. Глубина вышеуказанных потенциальных ям ловушек иногда может быть настолько велика, что междоузельные ионы даже при высоких температурах 1000°C не в состоянии освободиться из этих ловушек. Известно, что облучение высокоэнергетичными частицами способствует увеличению плотности таких нарушений в матрице кристалла, а, следовательно, и увеличению концентрации локализованных междоузельных ионов, что приводит к неравновесию концентраций вакансий и их междоузельных ионов. Кроме того, происходят неупругие взаимодействия, которые изменяют зарядовое состояние дорadiационных дефектов согласно реакциям $F^{2+} + e \rightarrow F^+$; $F^{2+} + 2e \rightarrow F$, что и приводит к образованию F^- и F^+ -центров, а также других типов ЦО. Благодаря радиационно-стимулированным процессам междоузельные ионы могут частично мигрировать к поверхности кристалла из-за своей высокой, по сравнению с вакансиями, подвижности [6].

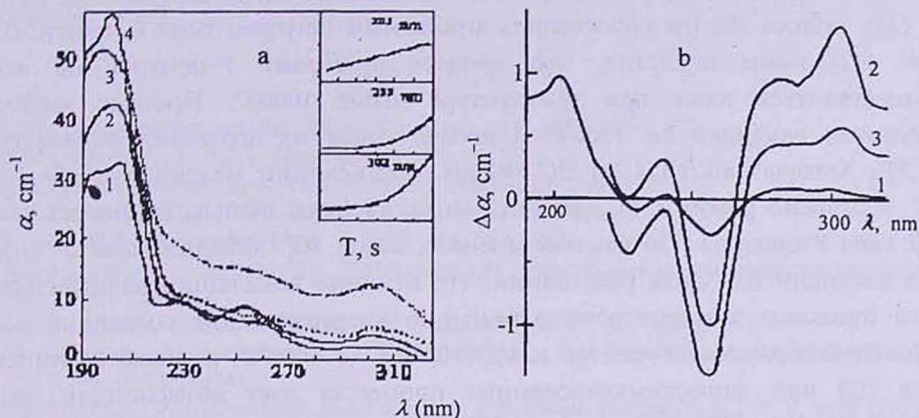


Рис.2. Спектры оптического поглощения облученного и отожженного корунда: а) зависимость наведенного поглощения от времени СИ-облучения корунда ГНК, облученного нейтронами дозой 10^{17} н/см², 1 – отожженный при 700°C , 2 – облученный фотонами – 90 сек; 3 – 300 сек; 4 – 600 сек; б) наведенное поглощение ГНК корунда после минутного облучения СИ-фотонами: 1 – доза электронного облучения $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ эл/см²; $T = 1000^\circ\text{C}$; $t = 60$ мин; 2 – $\Phi = 5 \cdot 10^{18}$ эл/см²; $T = 425^\circ\text{C}$; $t = 15$ мин; 3 – $\Phi = 5 \cdot 10^{18}$ эл/см²; $T = 425^\circ\text{C}$; $t = 15$ мин; освещен светом с длиной волны 302 нм ($t = 60$ мин).

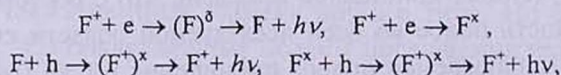
Исследования термостимулированных процессов как электронно-, так и нейтронно-облученных кристаллов показали, что с ростом температуры до 1000°C интенсивность полос во всей исследуемой области спектра уменьшается (рис.1 и 2). Наблюдаемая полоса поглощения 6,2 эВ (рис.2) обнаружена также авторами работы [22] и приписывается ионам F^{3+} , но в действительности она обусловлена вакансиями кислорода, как F^{2+} -центр. Появление пи-

ков в УФ области спектра на полосах 205 нм, 230 нм и 255 нм указывает на не полную аннигиляцию этих центров при таких высоких температурах и, следовательно, на существование "порога" окрашивания.

Как видно из рис.2а, после облучения рентгеновскими квантами – синхротронным излучением (СИ) с энергией $h\nu \sim 12$ кэВ с различной временной экспозицией имеет место изменение интенсивности спектров полос поглощения. Этот эксперимент показывает, что уменьшение интенсивности полос F^+ -центра (230 нм, 255 нм) по сравнению с F-центром происходит из-за того, что при облучении жесткими СИ-фотонами в корунде возникают свободные электроны и дырки. Часть электронов и дырок захватывается одиночными и агрегатными ЦО, полосы которых лежат в близкой УФ, видимой областях спектра, а остальная часть – F- и F^+ -центрами.

Увеличение величины $\Delta\lambda$ в области спектра 290-320 нм частично можно объяснить появлением ЦО, ответственных за полосу поглощения 302 нм (4,1 эВ), и ионами неконтролируемых примесей (рис.2а,б). Выяснение природы этой полосы интересно тем, что ЦО, ответственные за нее, играют значительную роль в эффекте "радиационной памяти" корунда (рис.2б). Согласно [21], полоса 302 нм обусловлена агрегатным центром типа F_2 -центр. В работе [13] нами показано, что процесс агрегации F-центров не может осуществляться даже при температуре выше 1000°C. Процесс миграции анионных вакансий до 1800°C и последующая их агрегация исключаются [22,23]. Авторы работ [24,25] ЦО 302 нм приписывают междоузельным ионам Al_i^+ . Согласно работе [25], ионы Al_i^+ локализованы вблизи анионных вакансий типа F-центров. По нашему мнению, ионы Al_i^+ локализованы от анионных вакансий на таком расстоянии, что влияние локального электрического поля приводит к некоторому изменению энергетических состояний ионов Al_i^+ . Существование F-центра и ЦО 302 нм до 1000°C, а также взаимосвязь этих ЦО при фотостимулированных процессах дает возможность приписывать полосу 302 нм центру $[Al_i^+F]$. После облучения СИ концентрация F-центров сильно увеличивается, следовательно, должна увеличиваться и концентрация ЦО $[Al_i^+F]$, что подтверждается нашими экспериментальными результатами. Энергетические состояния ЦО, в основном, связаны с зарядовым состоянием ионов алюминия, которые могут входить в комплексы с анионными вакансиями в виде сложного центра $[Al_i^+F]$ [26].

Проведенные исследования по фотостимулированным процессам показали, что при захвате электрона F^+ -центром образуются возбужденные F-центры и они участвуют в рекомбинационном процессе по следующим реакциям, но с различной длительностью:



где e и h – свободные электрон-дырочные пары, образовавшиеся при облучении рентгеновскими квантами.

4. Заключение

Таким образом, в представленной работе доказано существование в кристаллах корунда радиационных дефектов, образованных в результате облучения высокоэнергетичными частицами. Определен спектральный состав спектров поглощения, обусловленных максимумами полос поглощения центров окраски – F , F^+ , $[Al_i^+F]$.

На основе полученных экспериментальных результатов можно сказать, что восстановление полос центров окраски в спектрах оптического поглощения после облучения, отжига и повторного облучения рентгеновскими квантами кристаллов корунда можно представить как проявление эффекта "радиационной памяти", что открывает новые возможности для изучения зонной структуры кристаллов.

Данная работа посвящена светлой памяти доктора физико-математических наук В.А.Геворкяна, которому принадлежит идея проведения исследования "эффекта памяти" в корунде.

Работа поддержана грантом Международного Научно-Технического Центра No. A-102.

ЛИТЕРАТУРА

1. G.W.Arnold, W.D.Compton. Phys. Rev. Lett., **31**, 130 (1961).
2. F.W.Clinard Jr. J. Nucl. Mat., **85-86**, 393 (1979).
3. E.R.Hodgson. Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater., **18**, 169 (1989).
4. G.P.Pells, G.J.Hill. J. Nucl. Mater., **141-143**, 375 (1986).
5. K.J.Caulfield, R.Cooper. Phys. Rev. B., **47**, 55 (1993).
6. В.В.Арутюнян. Поверхность. Рентгеновские, электронные, нейтронные исследования, **7**, 69 (2001).
7. А.Б.Кулинкин, С.П.Феофилов, Р.И.Захарченя. ФТТ, **42**, 836 (2000).
8. В.С.Кортов, И.И.Мильман, С.В.Никифоров, Е.В.Моисейкин, М.М.Овчинников. ФТТ, **46**, 2143 (2004).
9. Р.Р.Атабекян, В.Л.Винецкий, В.А.Геворкян, Р.К.Езоян. Письма в ЖТФ, **9**, 1446 (1983).
10. V.V.Narutunyan, G.N.Eritsyan, R.K.Ezoyan, V.A.Gevorkyan. Phys. Stat. Sol.(b), **149**, k77 (1988).
11. V.V.Narutunyan, V.A.Gevorkyan, V.N.Makhov. European Phys. Journal B, **12**, 31 (1999).
12. V.V.Narutunyan, M.Kirm, V.N.Makhov, G.Zimmerer. Preprint DESY, Hasylab, p.I, 601 (2002).
13. В.С.Кортов, И.И.Мильман, С.В.Никифоров, В.Е.Пеленев. ФТТ, **45**, 1202 (2003).
14. J.P.Batra. J.Phys. C, **15**, 5399 (1982).
15. А.Б.Гектин, Т.А.Гаркина, Н.В.Ширин. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по радиационной физ.-хим. кристаллов, Рига, 134-135 (1986).
16. Э.Н.Мясников, С.В.Толстоузов, К.Ю.Фроленков. ФТТ, **46**, 2193 (2004).
17. S.I.Choi, T.Takeyehi. Phys. Rev. Lett., **50**, 1474 (1983).
18. А.И.Сюрдо, В.С.Кортов, И.И.Мильман. Опт. и спектр., **62**, 801 (1987).
19. V.V.Narutunyan, T.S.Hakobyan, V.A.Gevorkyan. Phys. Stat. Sol. (a), **171**, 623 (1999).
20. A.Lushchik, E.Feldbach, M.Kirm, G.Zimmerer. J. of Electron spectroscopy and related phenomena, **101-103**, 587 (1999).
21. R.R.Atabekyan, R.K.Ezoyan, V.A.Gevorkyan, V.L.Vinetskii. Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat., **14**, 155 (1987).
22. Э.Р.Ильмас, А.И.Кузнецов, И.А.Мерило. ЖПС, **24**, 643, (1976).
23. А.И.Сюрдо, В.С.Кортов, И.И.Мильман. Опт. и спектр., **64**, 1304 (1987).

24. B.D.Evans, M.Stapelbrock. Solid State Commun., 23, 765 (1980).
25. А.И.Сюрдо, В.С.Кортов, И.И.Мильман. УФЖ, 33, 872 (1988).
26. В.В.Арутюнян, Э.А.Ахвердян, В.А.Геворкян, Ж.К.Крупа. Тезисы докладов Международной конференции по люминесценции, М., 2001, с.13.

ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՅԻՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԸ ԿՈՐՈՒՆԴԻ ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Վ.Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Վ.Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Է.Ա. ՀԱԽՎԵՐԴՅԱՆ

Նոր փորձարարական տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ բարձր էներգիայով օժտված մասնիկները կորունդի միաբյուրեղների տարածական ցանցում ծնում են կայուն կառուցվածքային արատներ: Այդ արատները գոյանում են տարածական ցանցի հանգույցներից ատոմների տեղաշարժման հետևանքով: Այդ արատները հանդես են գալիս F^- և F^+ -գունավորման պարզագույն կենտրոնների, ինչպես նաև ավելի բարդ տիպի $[Al_i^+F]$ կենտրոնի տեսքով: “Ճառագայթային հիշողության” երևույթը պայմանավորված է նրանով, որ կորունդի առաջնային ճառագայթահարումից ու հետագա բարձրջերմաստիճանային մշակումից հետո ռենտգենյան քվանթներով կրկնակի ճառագայթահարմամբ վերականգնվում են որոշ կլանման շերտեր սպեկտրի 200-650 նմ տիրույթում:

RADIATION EFFECTS IN CORUNDUM SINGLE CRYSTALS

V.A. GEVORKYAN, V.V. HARUTUNYAN, E.A. HAKHVERDYAN

On the basis of new experimental results and analysis of publications it is shown that in the lattice of corundum crystals the high-energy particles create stable structural defects due to knocking out of atoms from normal sites of the anionic sublattice; this leads to the formation of F^- and F^+ centers as well as to other complex $[Al_i^+F]$ type color centers. The essence of “radiation memory” effect in corundum single crystals is that the high-energy particles irradiation, annealing at high temperatures and additional irradiation by X-rays result in the restoration of some spectral bands of the optical absorption in the range 200–650 nm.