

УДК 535.34+535.77 : 555.824

© 1991

ПОДПОРОГОВОЕ СОЗДАНИЕ КАТИОННЫХ ФРЕНКЕЛЕВСКИХ ДЕФЕКТОВ В α - Al_2O_3

Э. Д. Алужер, В. В. Гаврилов, А. М. Ситдиков, С. А. Чернов, Д. П. Эрмс

С помощью методики импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с временным разрешением обнаружено подпороговое создание короткоживущей френкелевской пары радиационных дефектов в катионной подрешетке α - Al_2O_3 . Идентифицированы полосы быстрорекласирующего поглощения α - Al_2O_3 .

α - Al_2O_3 известен как один из наиболее радиационно-стойких оптических материалов. Стабильные радиационные дефекты создаются в кристаллах α - Al_2O_3 нейтронным облучением, а также электронами с энергией порядка нескольких МэВ, т. е. только по ударному механизму [1, 2].

Высокая радиационная стойкость α - Al_2O_3 может быть обусловлена двумя причинами: 1) в этом материале не реализуются эффективные подпороговые механизмы создания радиационных дефектов, связанные с распадом электронных возбуждений; 2) распад электронных возбуждений на френкелевские пары дефектов в α - Al_2O_3 не приводит к образованию стабильных дефектов из-за малого времени жизни созданных пар дефектов.

Выбор между этими возможностями можно осуществить с помощью методики импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с временным разрешением на базе сильноточных ускорителей электронов [3]. Чувствительность методики не позволяет регистрировать дефекты, созданные по ударному механизму ($< 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Поэтому обнаружение оптического поглощения, идентичного наблюдаемому в результате нейтронного облучения кристаллов α - Al_2O_3 и обусловленного дефектами смещения [4, 5], несомненно будет свидетельствовать о реализации подпорогового создания дефектов в корунде. Настоящая работа ставит своей целью поиск таких дефектов.

1. Эксперимент

Исследовались монокристаллы α - Al_2O_3 различной степени расстехиометрии: образец с максимальной анионной расстехиометрией, т. е. избытком анионных вакансий (№ 1); образец с катионной расстехиометрией (№ 2); нормализованный кристалл с минимальной расстехиометрией (№ 3).

Использовалась методика импульсной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Источник возбуждения — сильноточный ускоритель электронов ГИН-600 (5 нс, 100 А/см², 300 кэВ). Исследовались быстрорелаксирующее оптическое поглощение и люминесценция α - Al_2O_3 в спектральном диапазоне 4.5—1.8 эВ. Температурный диапазон исследований 80—300 К. Подробно методика измерений изложена в [3].

Отметим, что по ударному механизму в нашем эксперименте может быть создано не более 10^{12} см^{-3} дефектов в катионной подрешетке (пороговая энергия смещения алюминия ≈ 18 эВ, кислорода ≈ 76 эВ [6]). Пре-

дальной концентрации центров, которую возможно регистрировать в данной методике по поглощению, $\geq 10^{10}$ см $^{-3}$

В процессе облучения образцов наносекундным пучком электронов $E = 300$ кэВ не наводится новых стабильных полос поглощения, не наблюдается и изменения существующих. Однако во всех образцах однократным импульсом электронов наводится заметное короткоживущее оптическое поглощение (рис. 1, *a—e*). Спектр сложный и имеет ряд селективных полос. Это поглощение наводится в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в той области, в которой заметное стабильное поглощение при облучении сопоставимыми или большими на 1—2 порядка дозами γ -лучей и высокоэнергетических электронов не наблюдается [4], а возникает только при облучении нейтронами.

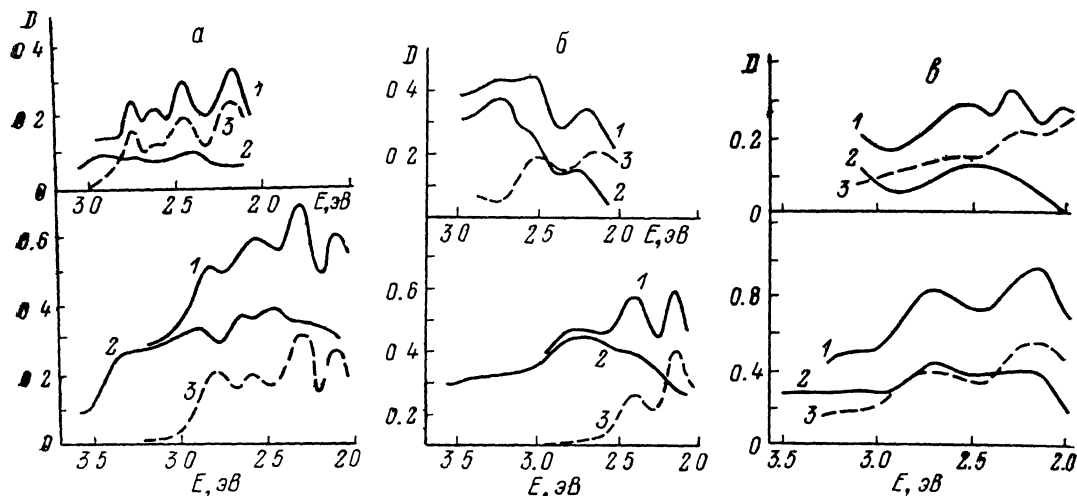


Рис. 1. Спектр оптического поглощения, наведенный 5 нс импульсом электронов в кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с анионной (*a*) и катионной (*b*) расстехиометрией и в нормализованном кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*c*).

1 — спектр, измеренный в момент окончания импульса облучения; 2 — через 200 нс, 3 — спектр прорекомбинировавших за 200 нс дефектов, полученный вычитанием $D(1) - D(2)$ $T = 300$ (вверху) и 80 К (внизу).

Полоса 2.15 эВ наблюдается во всех образцах. Однако концентрация центров, ответственных за это поглощение, зависит от типа образца. Отметим, что наиболее четко эта полоса проявляется в кристалле с избытком анионных вакансий (рис. 1, *a*). В $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ № 2 и 3 она хорошо проявляется при 80 К (наиболее быстрый компонент разрушения). При 300 К полоса поглощения в этой области спектра несомненно сложная (рис. 1, *b, c*), и точно выделить полосу с максимумом 2.15 эВ не представляется возможным. Тем не менее анализ спектров поглощения позволяет утверждать, что концентрация центров, ответственных за эту полосу в кристаллах № 3 (нормализованном) и № 2 (катионная расстехиометрия), значительно ниже, чем в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ № 1. В дальнейшем мы будем в основном приводить данные по поглощению 2.15 эВ, относящиеся к кристаллу с анионной расстехиометрией. Характерное время релаксации этой полосы составляет 30—50 нс и $\geq 10^{-8}$ с при 80 К и 100 нс при комнатной температуре. Полуширина полосы 2.15 эВ близка к наблюдаемой в спектре, наведенном нейтронным облучением [7].

Измерена температурная зависимость времени релаксации этой полосы поглощения (рис. 2). Энергия активации разрушения центров, ответственных за полосу 2.15 эВ в кристалле № 1 с избытком анионных вакансий, вычисленная по температурной зависимости (рис. 2), составляет 0.16 эВ. Наблюдается в спектрах поглощения и полоса 2.75 эВ, имеющая близкие к полосе 2.15 эВ времена релаксации. Наиболее четко эта полоса, как и полоса 2.15 эВ, выделяется в кристалле № 1 (рис. 1, *a*) как при 80 К, так и при 300 К. В нормализованном образце $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ № 3 вклад полосы 2.75 эВ в поглощение чрезвычайно мал. В основном поглоще-

ние в этой области спектра расслаивается с двумя временами: $\approx 10^{-8}$ и $> 10^{-6}$ с при $T=80$ К. Спектр быстрого компонента представляет собой широкую полосу (рис. 1, в, разностный спектр), не совпадающую с наблюдаемой в образце № 1.

В $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ № 2 при 300 К в области > 2.75 эВ наблюдается лишь медленно релаксирующее поглощение с $\tau > 10^{-6}$ с (такое поглощение не наблюдается в образце № 1). При 80 К время релаксации возрастает. Можно предположить, что это медленно релаксирующее поглощение в области энергий 2.7 эВ связано с захватом носителя катионной вакансией. Это согласуется с данными [8, 9], в которых поглощение в области около 3 эВ связывается с V^{2-} - и V^- -центрами. Косвенным доводом того, что наблюдаемое медленно релаксирующее поглощение в области > 2.7 эВ обусловлено дырочным центром, является факт подавления данной полосы эффективной дырочной ловушкой — хромом.

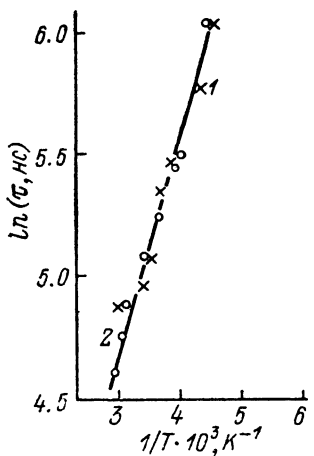


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации полосы поглощения 2.15 эВ (1) и времени затухания полосы люминесценции 3.8 эВ (2).

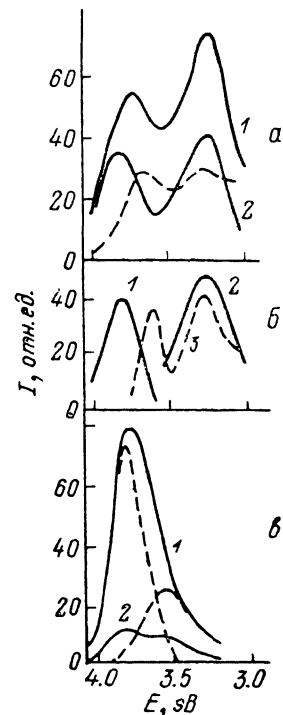


Рис. 3. Спектр быстрозатухающей люминесценции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с анион-ной расстехиометрией.

а: $T=80$ К. 1 — спектр, измеренный в момент окончания импульса возбуждения (5 нс); 2 — через 50 нс после окончания импульса возбуждения. Штрихи — разностный спектр (1—2); б: $T=80$ К. 1 и 2 — разложение спектра люминесценции на компоненты с временами затухания $\tau = 50$ и 30 нс; 3 — быстрый компонент с $\tau \leq 5$ нс; в: $T=300$ К. 1 — в момент окончания импульса возбуждения, 2 — через 200 нс. Штрихи — разложение спектра на составляющие.

Наблюдаются также короткоживущие полосы поглощения с максимумами 2.45 и 2.3 эВ. Их появление зависит от типа кристалла и температуры облучения. По-видимому, это поглощение связано с возбуждениями на дорадиационных дефектах.

Доминирующей в спектрах быстрозатухающего свечения исследованных $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является полоса 3.8 эВ (рис. 3). Спектрально-кинетические параметры этой полосы (полуширина, время релаксации, зависимость интенсивности свечения от типа кристалла) позволяют утверждать, что в кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ № 1 с избытком анионных вакансий данная полоса в интервале времен измерения 10—200 нс обусловлена люминесценцией межузельного алюминия [10]. Несколько меньший вклад свечения этого центра наблюдается в образцах № 2 и 3. Отсутствуют заметные компоненты свечения в указанном диапазоне времен, которые можно было бы

связать с люминесценцией автокатолизованного эраситона [11]. Свечение в указанном интервале времен не связано с люминесценцией F^+ -центров, наблюдавшейся в этой же области спектра [12]. Подробное изложение доказательства принадлежности наблюдаемой полосы свечения 3.8 эВ междузельному Al дано в работе, где на основании анализа быстрозатухающей люминесценции в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ различной расстехиометрии показано образование френкелевской пары дефектов в катионной подрешетке.

На рис. 4 приведена температурная зависимость интенсивности быстрого (1)- и медленнозатухающего (2) компонентов свечения 3.8 эВ. Видно, что выше 175 К наблюдаются спад интенсивности свечения быстрого и рост интенсивности медленнозатухающего компонента, описывающиеся одинаковой энергией активации (≈ 0.14 эВ).

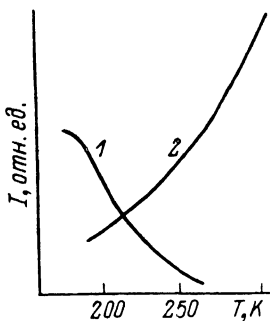


Рис. 4.

На рис. 2 приведена температурная зависимость времени затухания медленного компонента свечения 3.8 эВ, связанного с междузельным Al.

2. Обсуждение результатов

Полоса поглощения 2.7 эВ наблюдается в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при нейтронном облучении. Эта полоса в [4] связывается с дефектом смещения — междузельным алюминием с вакансией. Тот факт, что короткоживущее поглощение 2.75 эВ уверенно наблюдается лишь в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с анионной расстехиометрией, также свидетельствует в пользу принадлежности данной полосы междузельному

Al [13]. В [13] показано, что создание таких дефектов при облучении электронами 16 МэВ наиболее эффективно происходит в кристаллах с наличием анионных вакансий. Этот факт мотивируется необходимостью свободного пространства для разделения катионной вакансии и междузельного Al.

Учитывая, что полоса 2.15 эВ имеет близкие времена релаксации к полосе поглощения 2.75, а также то, что эта полоса преимущественно создается в кристалле с анионной расстехиометрией, можно предположить, что и полоса 2.15 эВ принадлежит междузельному алюминию. В пользу этого свидетельствует совпадение положения полосы, ее полуширины с наблюдаемыми в нейтронно-облученных кристаллах [7].

Напомним, что несомненно полосы 2.75 и 2.15 эВ связаны с собственными дефектами смещения. Пороговая энергия, необходимая для смещения иона Al из узла, составляет 18 эВ, иона кислорода — 76 эВ [6].

Как указывалось выше, максимальная концентрация дефектов смещения, которые могут быть созданы за импульс по ударному механизму, в нашем эксперименте $\leq 10^{12}$ см⁻³. Это значительно ниже чувствительности методики. Таким образом, можно заключить, что наблюдается подпороговое создание дефектов смещения в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По-видимому, это смещение Al из узла катионной подрешетки в междузельное положение.

В [7] показана антикорреляция изменения оптической плотности полос 2.15 и 2.75 эВ при подсветке светом 347 или 694 нм. Возможная причина этого — различное зарядовое состояние междузельного алюминия.

Рассмотрим температурные зависимости интенсивности и времени затухания свечения 3.8 эВ, обусловленного излучательными переходами в междузельном Al (рис. 4). Наблюдаемая антикорреляция температурных зависимостей интенсивностей быстрого и медленного компонентов затухания, а также совпадение энергий активации свидетельствуют об их принадлежности одному и тому же процессу. Исходя из связи быстрозатухающей люминесценции 3.8 эВ с образованием френкелевской пары дефектов в катионной подрешетке [14], можно предположить, что если время затухания свечения определяется рекомбинацией компонентов пары, то наблюдаемая зависимость (рис. 4) обусловлена термически акти-

ированным уходом иона алюминия от «своей» катионной вакансии в более удаленную позицию. Этим обусловлено перераспределение интенсивностей быстрого и медленного компонентов свечения с ростом температуры в пользу последнего.

Сравнение температурных зависимостей времени затухания свечения полосы 3.8 эВ и времени релаксации полосы поглощения 2.15 эВ (рис. 2) приводит к выводу о несомненной связи этих полос.

Перечислим доводы в пользу такого вывода.

1. Присутствуют идентичные быстрый и медленный компоненты релаксации в люминесценции, так и в поглощении. Характерные времена релаксации в люминесценции и поглощении полностью совпадают в кристалле с анионной расстехиометрией № 1.

2. Энергии активации, рассчитанные по температурным зависимостям времен релаксации поглощения и люминесценции (рис. 2), совпадают и составляют для кристалла с анионной расстехиометрией 0.16 эВ.

3. Полоса поглощения 2.15 эВ в образцах № 2 и 3 входит в состав сложной полосы. Эффективность ее создания в этих образцах значительно ниже, чем в кристалле с анионной расстехиометрией. Времена релаксации также меньше, чем в образце № 1. Следовательно, концентрация центров, обуславливающих поглощение 2.15 эВ, выше в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с анионной расстехиометрией, равно как и интенсивность свечения 3.8 эВ, что согласуется с [14].

Таким образом, можно заключить, что полоса поглощения 2.15 эВ обусловлена, по-видимому, компонентом короткоживущей френкелевской пары дефектов — межузельным Al. Поглощение катионной вакансии — второго компонента пары — из общих соображений по аналогии с щелочно-галлоидными кристаллами следует ожидать в УФ области спектра.

Таким образом, основными результатами работы являются следующие.

1. На основании совпадения кинетических параметров люминесценции, обусловленной межузельным алюминием, и кинетики релаксации полос оптического поглощения 2.15 и 2.75 эВ, последние идентифицированы как принадлежащие дефекту смещения — межузельному Al.

2. Обнаружено подпороговое создание короткоживущей френкелевской пары радиационных дефектов в катионной подрешетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Crawford J. // J. Nucl. Mat. 1982. V. 108/109. P. 644—654.
- [2] Arnold G. W., Compton W. D. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. P. 66—69.
- [3] Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Дейч Р. Г., Чернов С. А. // Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах. Рига, 1987. 183 с.
- [4] Сюрдо А. И., Кортов В. С., Мильман И. И. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 4. С. 801—804.
- [5] Барышников В. И., Колесникова Т. А., Мартынович Е. Ф., Щепина Л. И. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 291—293.
- [6] Hughes A. E. // Radiat. Effects. 1986. V. 97. P. 161—173.
- [7] Войтович А. П., Базылев А. Г., Калинов В. С., Михнов С. А., Овсейчук С. И., Райченко Т. Ф. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 2. С. 222—227.
- [8] Turner T. J., Crawford J. H. // Sol. St. Comm. 1975. V. 17. N 2. P. 167—169.
- [9] Lee K. H., Crawford J. H. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 8. P. 4065—4070.
- [10] Springis M. J., Valbis J. A. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 123. P. 335—343.
- [11] Кулис П. А. // Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983. С. 97—108.
- [12] Evans B. D., Stapelbrock M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 18. N 12. P. 7089—7098.
- [13] Сюрдо А. И., Кортов В. С., Мильман И. И. // Укр. физ. журн. 1988. Т. 33. № 6. С. 872—875.
- [14] Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Коневский В. С., Литвинов Л. А., Ситдииков А. М., Чернов С. А., Эртс Д. П. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 1. С. 75—80.