

УДК 548.571; 548.4

© 1991

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ α - Al_2O_3

С. А. Зилов, В. А. Григоров, Е. Ф. Мартынович, В. В. Чумак

Исследованы процессы образования и разрушения центров окраски (ЦО), ответственных за полосы поглощения с максимумами на длинах волн 850 и 1060 нм, при изохронном и изотермическом отжиге в облученных нейтронами кристаллах α - Al_2O_3 . Энергии активации разрушения этих центров составили 1.17 и 1.12 эВ. Предложен механизм образования исследуемых центров. Показано, что эти центры образуются в результате термического преобразования коллоидных частиц в дислокации.

В ряде работ [1, 2] проводится аналогия между процессами отжига в щелочно-галоидных кристаллах и α - Al_2O_3 . При этом температурные преобразования центров окраски (ЦО) в α - Al_2O_3 связывают с диффузией анионных вакансий F^+ - и F -центров. Как теоретические, так и экспериментальные оценки подвижности анионных и катионных вакансий, а также межузельного алюминия и кислорода в решетке α - Al_2O_3 показывают, что в необлученном кристалле наиболее подвижны анионные вакансии в плоскости (0001), их эффективная диффузия происходит при температурах свыше 1400 °С (энергия активации диффузии 2.3—2.5 эВ [3]), а F^+ - и F -центры в термохимически окрашенных кристаллах α - Al_2O_3 стабильны до 1800 °С [4]. Однако термические преобразования ЦО в нейтронно-облученном α - Al_2O_3 происходят при гораздо меньших температурах 250—500 °С [1]. Т. е. термические преобразования ЦО в нейтронно-облученном α - Al_2O_3 нельзя объяснить по аналогии со щелочно-галоидными кристаллами, диффузией анионных вакансий, F^+ - и F -центров. Также образование ЦО нельзя объяснить диффузией катионных вакансий, межузельного алюминия и кислорода. Таким образом, возникает противоречие: образование и преобразование ЦО в нейтронно-облученном α - Al_2O_3 происходит при температурах, когда «заморожены» анионные и катионные вакансии, межузельный алюминий и кислород.

Нами исследовались процессы образования и преобразования ЦО, поглощающих в ИК области спектра, при изохронном и изотермическом отжиге облученного нейтронами α - Al_2O_3 .

При изохронном отжиге максимумы концентраций ЦО (1) (центры, обуславливающие полосу поглощения при 850 нм) и ЦО (2) (центры, обуславливающие полосу поглощения при 1060 нм) достигаются при более высоких температурах, чем максимумы концентраций других ЦО, поглощающих в видимой и УФ областях спектра. Значительное падение широкой бесструктурной полосы поглощения («пьедестала») происходит в интервале температур 230—450 °С, когда активно идут процессы преобразования ЦО. Поскольку «пьедестал» обусловлен поглощением света металлическими частицами алюминия, образующимися при облучении [6], то можно заключить, что термические преобразования ЦО происходят при одновременном разрушении коллоидных частиц Al.

При изотермическом отжиге оказалось, что процесс термического разрушения ЦО (1) и ЦО (2) не описывается обычным уравнением первого порядка

$$-dN/dt = NA \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

где N — концентрация исследуемых ЦО; E_a — энергия активации разрушения ЦО; A — константа.

Для адекватного описания процесса изотермического отжига ЦО (1) и ЦО (2) необходимо было предположить, что, кроме элементарного про-

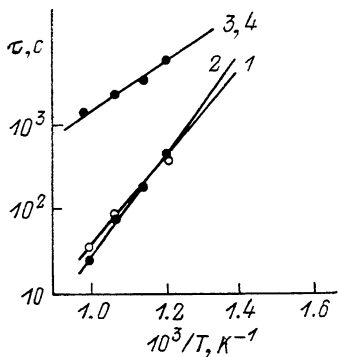


Рис. 1. Зависимость времен релаксации от температуры изотермического отжига.

1 — τ_1 ЦО (1), 2 — τ_2 ЦО (2), 3 — τ_{D_1} , 4 — τ_{D_2} .

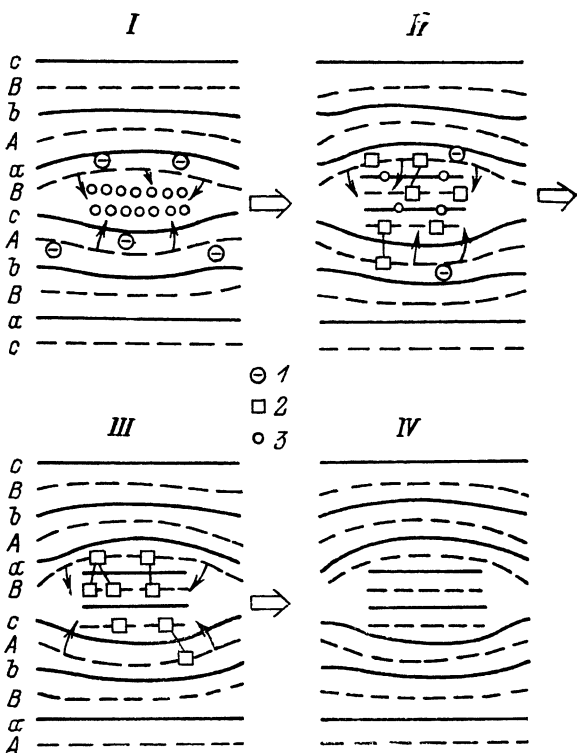


Рис. 2. Схема формирования дислокационной петли.

a, b, c — регулярные слои Al^{3+} в решетке $\alpha-Al_2O_3$; A, B — регулярные слои O^{2-} в решетке $\alpha-Al_2O_3$. 1 — межзольный кислород, 2 — анионная вакансия, 3 — межзольный алюминий.

цесса разрушения исследуемых центров, описываемого уравнением (1), идет и процесс их образования в результате распада некоторых дефектов D . Отметим, что при данных температурах и временах отжига концентрации других ЦО малы и они не могут служить источником образования ЦО (1) и ЦО (2).

Из системы кинетических уравнений для данного процесса получим выражение для концентрации исследуемых центров от времени отжига

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau) + \frac{n_0 b \tau_D^{-1}}{(\tau^{-1} - \tau_D^{-1})} [\exp(-t/\tau_D) - \exp(-t/\tau)], \quad (2)$$

где N_0 и n_0 — начальные концентрации исследуемых ЦО и дефектов D ; τ , τ_D — времена релаксации, $\tau^{-1} = A \exp(-E/kT)$, $\tau_D^{-1} = A_D \exp(-E_D/kT)$; A , A_D , b — константы; E и E_D — энергии активации разрушения ЦО и дефектов D . Экспериментальные кривые концентрации ЦО (1) и ЦО (2) от времени изотермического отжига адекватно описываются выражением (2).

Для того чтобы определить энергии активации разрушения ЦО (1) и ЦО (2), а также дефектов D , была построена зависимость экспериментально определенных времен релаксации τ , τ_D от $1/T$ в полулогарифмических координатах (рис. 1). Определенные по наклону прямых (рис. 1) энергии активации разрушения ЦО (1) и ЦО (2) составили $E^{(1)}=1.17$ и $E^{(2)}=1.24$ эВ соответственно и дефектов D : $E_D^{(1)}=E_D^{(2)}=0.56$ эВ. Т. е. ЦО (1) и ЦО (2) образуются при распаде одних и тех же дефектов D .

В работе [5] методом электронной микроскопии исследовался процесс термического преобразования коллоидных частиц Al в дислокационные петли в дефектном кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Измеренная энергия активации разрушения коллоидных частиц Al составила 0.55 эВ, что близко к полученному нами значению, поэтому можно заключить, что дефекты D и есть коллоидные частицы Al, а ЦО (1) и ЦО (2) образуются в результате термического разрушения коллоидных частиц Al.

Рассмотрим процесс формирования дислокационной петли с вектором Бюргерса $\mathbf{b}=1/3 [0001]$ при отжиге коллоидной частицы алюминия в облученном нейтронами кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Модель формирования таких дислокаций была предложена Пелсом [6]. Возможный механизм образования ЦО, предлагаемый в данной работе, основан на этой модели. Регулярная решетка лейкосапфира на рис. 2 показана в виде чередования слоев O^{2-} (A, B) и Al (a, b, c), оптическая ось кристалла перпендикулярна слоям. При отжиге коллоидной частицы происходит диффузия кислорода из соседних слоев A, B решетке и частичное восстановление решетки. Эта «короткая» [5] диффузия имеет место в локальной области на границе двух фаз, поэтому ее энергия активации меньше, чем энергия активации обычной диффузии в бездефектном кристалле, и составляет, по оценкам [5], 0.55 эВ, что соответствует температурам 300—500 °C, при которых идет преобразование коллоидных частиц в дислокации.

На II, III стадиях отжига (см. фрагменты II и III на рис. 2) происходит образование F -агрегатных центров и, возможно, центров, связанных с межузельным алюминием. Поскольку «атмосфера» межузельного кислорода не скомпенсирована с количеством алюминия в коллоидной частице (фрагмент I, рис. 2), то при отжиге неизбежно образуются F , F -агрегатные центры, так как кислорода из области «короткой» диффузии не хватает для построения бездефектных слоев. При дальнейшем отжиге завершается формирование дислокационной петли (фрагмент IV, рис. 2).

Из предложенного выше механизма образования ЦО следует, что ЦО образуются не однородно по объему кристалла, а локализовано в окрестностях дислокационных петель. Действительно, есть ряд косвенных данных о неоднородном распределении ЦО в объеме облученного нейтронами кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Например, известно, что при высокодозном облучении нейтронами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит подавление фото- и рентгенолюминесценции F -центров при 415 нм. Ряд авторов [6] считает, что этот эффект обусловлен концентрационным тушением люминесценции вследствие неоднородного распределения дефектов. В [7] было показано, что при оптическом возбуждении в полосу поглощения 305 нм эффективно происходит туннелирование электрона из метастабильного состояния ЦО (305 нм) в основное состояние F^+ -центра. Такое туннелирование, очевидно, возможно лишь при небольших расстояниях между ЦО (305 нм) и F^+ -центрами, т. е. при неоднородном распределении дефектов в объеме кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вследствие такого распределения ЦО по объему в окрестностях дислокационных петель в низкотемпературных спектрах поглощения и фотолюминесценции ЦО должно наблюдаться неоднородное уширение. Действительно, в работе [8] по исследованию облученного нейтронами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ было показано, что селективное лазерное облучение при гелиевых температурах в бесфононные линии спектров поглощения ряда ЦО приводит к образованию в контуре этих линий узких спектральных провалов, что прямо указывает на неоднородное уширение данных линий.

- [1] Atobe K., Nishimoto N., Nakagawa M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 89. N. P. 155—162.
- [2] Михнов С. А., Усков В. И. // ЖПС. 1985. Т. 42. № 6. С. 940—944.
- [3] Oishi Y., Kingery W. D. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 2. P. 480—486.
- [4] Барышников В. И., Колесникова Т. А., Мартынович Е. Ф., Щепина Л. И. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 291—293.
- [5] Pells G. P., Stathopoulos A. Y. // Radiation Effects. 1983. V. 74. P. 181—191.
- [6] Jefferies B., Summers G. P., Crawford I. H. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 7. P. 3984—3986.
- [7] Барышников В. И., Мартынович Е. Ф., Щепина Л. И., Колесникова Т. А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 2. С. 455—457.
- [8] Айзенгендлер М. П., Долиндо И. И., Сильдос И. Р. // Тез. докл. Всес. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. С. 359—360.

Иркутский государственный университет
НИИ прикладной физики
Иркутск

Поступило в Редакцию
27 марта 1991 г.