

05;11;12

Конверсия $F \rightleftharpoons F^+$ -центров в кристаллах анион-дефектного корунда

© В.С. Кортон, И.И. Мильман, А.И. Слесарев

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 20 мая 1999 г.

Методом фотостимулированной электронной эмиссии исследованы процессы перераспределения зарядов, образующихся при фотоионизации F -центров в монокристаллах анион-дефектного корунда в присутствии внешнего электрического поля. Показано, что наблюдаемые особенности спектров возбуждения обусловлены конверсионными переходами между F - и F^+ -центрами, вероятность которых в поверхностном слое кристалла существенно выше, чем в объеме вследствие высокой плотности возбуждения и наличия электрического поля. Полученные результаты могут представлять интерес для изучения радиационно-стимулированных явлений в диэлектрических материалах.

В работе исследовано влияние электрического тока, протекающего под действием внешнего электрического поля при ионизации F -центров, на соотношение концентраций F - и F^+ -центров, предварительно созданных в кристаллах α - Al_2O_3 с помощью термохимической обработки [1]. С этой целью в электрическом поле измерялись спектры возбуждения фотостимулированной электронной эмиссии (ФСЭЭ) [2]. Ток ФСЭЭ, являясь частью тока делокализованных электронов в объеме кристалла, несет информацию о процессах, происходящих в приповерхностных слоях диэлектрика толщиной до $\sim 10^2$ нм [3], и, следовательно, может быть использован для исследования объемных центров захвата.

Измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па при комнатной температуре. Ток электронной эмиссии измерялся вторичным электронным умножителем (ВЭУ). Напряженность электрического поля между образцом и входным окном ВЭУ составляла величину ~ 700 В/см. Источником света служила дейтериевая лампа ЛД-1. Для измерения спектров ФСЭЭ в диапазоне энергий квантов (6.2–4.1) эВ использовался монохроматор МСД-2.

В ходе экспериментов обнаружено, что в процессе регистрации ФСЭЭ (т.е. в условиях отбора тока электронов) происходит положительное заряджение поверхности образцов, приводящее сначала к

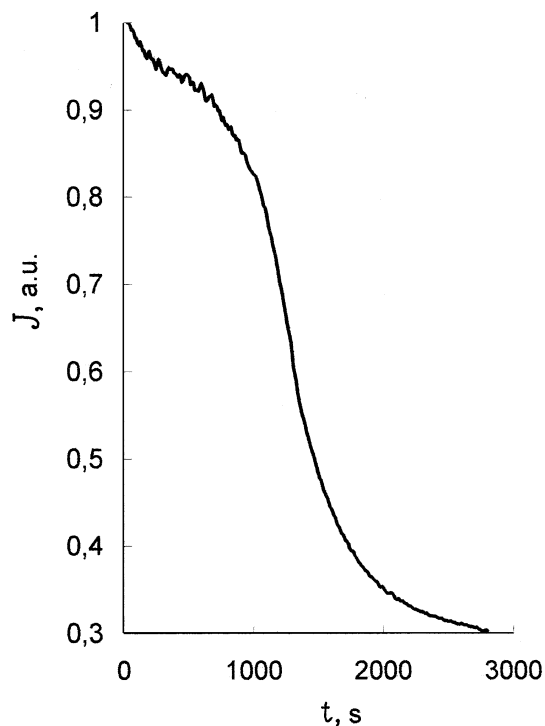


Рис. 1. Затухание ФСЭЭ монокристалла оксида алюминия.

медленному, а затем резкому снижению тока эмиссии (рис. 1). Из этих измерений было определено критическое время возбуждения образцов в поле (~ 10 min), в течение которого зарядовые эффекты могли не учитываться.

Спектры возбуждения ФСЭЭ кристаллов анион-дефектного корунда приведены на рис. 2. Спектр возбуждения эмиссии исходного образца имеет максимум в области оптического поглощения F -центров при 205 nm (кривая 1). Этот факт свидетельствует о том, что регистрируемые электроны образуются в результате фотоионизации F -центров [2,4]. Возбуждение образцов излучением с длиной волны 205 nm, соответствующей максимуму спектра возбуждения электронной эмиссии, осуществляемое с отбором тока в течение 5 min, приводит

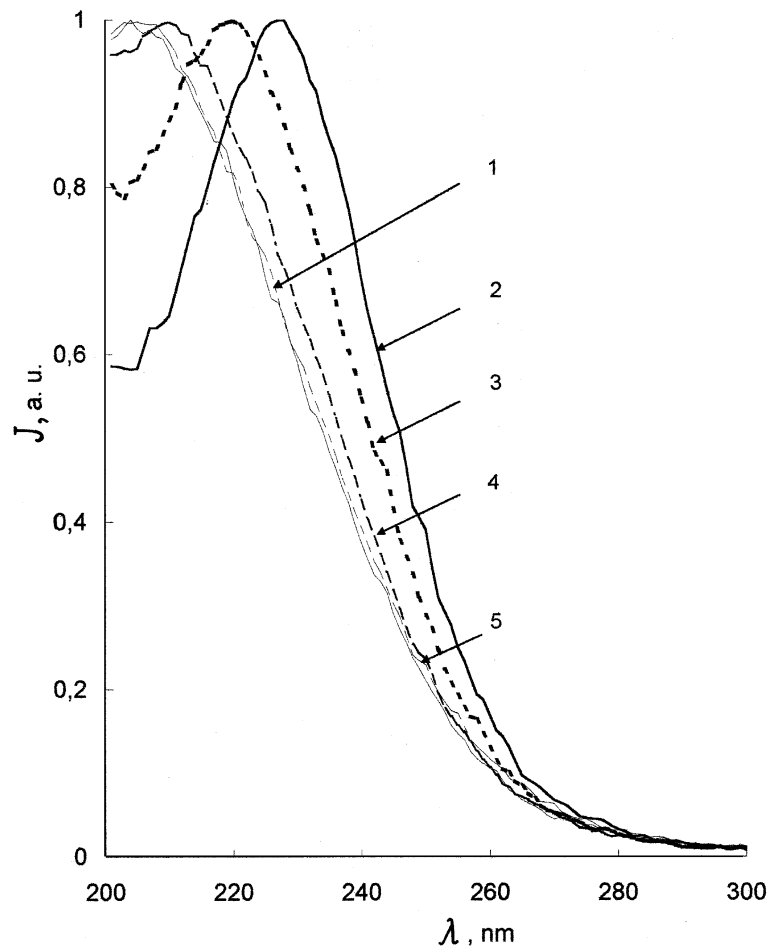


Рис. 2. Спектры возбуждения ФСЭЭ оксида алюминия: 1 — после облучения светом (200 nm, 300 s, в присутствии поля), 2–4 — через 600, 1200 и 1800 s после выдержки в темноте соответственно, 5 — исходный образец.

к смещению спектра возбуждения, максимум которого регистрируется при 230 nm, что соответствует положению пика поглощения F^+ -центров (кривая 2). Данные, представленные кривыми 1 и 2, иллюстрируют снижение концентрации F -центров и рост концентрации F^+ -центров. Однако со временем ~ 30 min спектр ФСЭЭ трансформируется к исходному (кривые 3–5). Возбуждение образцов излучением с длиной волны 205 nm без отбора тока, т.е. без приложения поля, не изменяет вид спектра возбуждения ФСЭЭ (кривая 1 на рис. 2).

Экспериментально наблюдаемые различия в спектрах возбуждения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить воздействием электрического поля на движение электронов в приповерхностных слоях кристалла. Под действием возбуждающего излучения происходит ионизация F -центров по схеме $F + h\nu \Rightarrow F^+ + e$. Свободные электроны в электрическом поле мигрируют к поверхности кристалла. Часть из них может быть захвачена мелкими ловушками, включая пустые анионные вакансии, остальные эмитируют с поверхности кристалла, образуя ток ФСЭЭ. В результате $F \Rightarrow F^+$ -конверсии концентрация F -центров снижается, а F^+ -центров увеличивается, и спектр возбуждения ФСЭЭ смещается в область ионизации F^+ -центров. Состояние с избыточным содержанием F^+ -центров оказывается неустойчивым по отношению к равновесному. После выключения поля с течением времени захваченные электроны освобождаются из ловушек и захватываются F^+ -центрами, конвертируя их в F -центры. Расчеты показывают, что площади под кривыми 1 и 2 приблизительно равны, т.е. концентрация F -центров восстанавливается до исходного уровня.

В отсутствие поля свободные электроны, появившиеся в результате ионизации F -центров под действием возбуждающего излучения, не могут удалиться от генетически связанных с ними ионизированных центров и снова захватываются ими. Поскольку концентрация F -центров в исходном состоянии много больше концентрации F^+ -центров, последующие измерения спектра ФСЭЭ показывают, что он не изменяется и соответствует спектру ионизации F -центров.

Следует отметить, что описанные процессы протекают в слое кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной порядка длины волны, используемого для возбуждения ФСЭЭ излучения. В тонких поверхностных эмиссионно-активных слоях реализуется высокая плотность возбуждения, что позволяет значительно повысить эффективность $F \Rightarrow F^+$ -конверсии в электрическом поле. Для ее наблюдения в объеме кристалла в работе [4]

авторы были вынуждены использовать импульсное возбуждение, а в работе [5] — облучать кристаллы корунда ультрафиолетовым излучением в течение 30 h (в этих работах воздействие электрического поля не рассматривалось).

Влияние электрического поля на создание F^+ -центров в кристаллах корунда было установлено ранее. По данным, приведенным в работе [6], в образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных электронами с энергией 2 MeV, с приложением поля эффективность образования F^+ -центров была в 6 раз выше, чем для F -центров.

Полученные результаты, подтверждающие высокую эффективность конверсии $F \Rightarrow F^+$ -центров в кристаллах корунда, представляют самостоятельный интерес, но могут быть также использованы при объяснении эффектов радиационно-индуцированной электрической деградации. Так, например, при исследовании радиационно-индуцированной проводимости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ установлено, что приложение электрического поля в момент облучения существенно влияет на процесс образования дефектов в решетке кристалла. Образцы, облученные с приложением поля, обладали более высокой проводимостью по сравнению с образцами, облученными без поля [6]. Можно предположить, что при облучении кристаллов корунда, когда одновременно протекают стадии образования кислородных вакансий и процессы возбуждения созданных ими центров, $F^+ \Rightarrow F$ -переходы могут протекать в течение некоторого времени, прошедшего после облучения в электрическом поле. В этом случае будет существовать повышенная концентрация заряженных дефектов, что приведет к деградации диэлектрических свойств кристалла.

Список литературы

- [1] Аксельрод М.С., Кортов В.С., Мильман И.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 6. С. 1363–1366.
- [2] Evans B.D., Stapelbroek M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 12. P. 7089–7098.
- [3] Александров А.Б., Алукер Э.Д., Васильев И.А., Нечаев С.А., Чернов С.А. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. 224 с.
- [4] Lee K.H., Crawford J.N.Jr. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 8. P. 3217–3221.
- [5] Atabekyan R.R., Ezoyn R.K., Gevorkyan V.A., Vinetskii V.L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 129. P. 321–329.
- [6] Hodgson E.R. // 12 International Conf. on Defects in Insulating Materials. Schloss Nordkirchen, 1992. V. 1. P. 332–341.