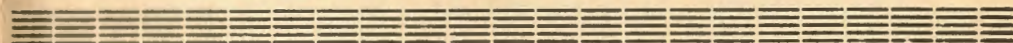


ИНДЕКС 3649

1  
302  
Препринт ЕФИ-1346(41)-91

ԵՐԵՎԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ  
ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
YEREVAN PHYSICS INSTITUTE



В.А.ГЕВОРКЯН, Р.К.ЕВОЯН, Г.Н.ЕРИЦЯН

ГЕНЕРАЦИЯ  $V$ -ЦЕНТРОВ В КОРУНДЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ



ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЦНИИатоминформ

ЕРЕВАН - 1991

V.A.GEVORKYAN, R.K.EZOYAN, G.N.ERITSYAN

V-CENTRE GENERATION IN CORUNDUM CRYSTALS  
BOMBARDED BY HIGH-ENERGY ELECTRONS

The kinetics of V-centre accumulation in corundum monocrystals ( $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is investigated. At bombardment with 25 and 50 MeV electrons within  $5 \times 10^{16} - 10^{18}$  el.cm<sup>-2</sup>, a linear increase of the V-centre concentration was observed. It is found that thermal annealing and discolouration with light of 205, 255 and 302 nm wavelengths lead to deterioration of the characteristic 410 nm band of V-centres. At bombardment of a preannealed crystal at 425°C with synchrotron radiation with characteristic wavelength of 0.1 Å, there is observed a sharp increase of the V-centre band intensity. The mechanism of both decreasing and increasing the intensity of the 410 nm band is explained by the V-centre-charge-carrier reaction. There is presented a V-centre model that explains satisfactorily the accumulation kinetics and anisotropy of V-centre bands under electron bombardment.

Yerevan Physics Institute

Yerevan 1991

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее интересных вопросов в образовании радиационных центров окраски (ЦО) в корунде является механизм образования ЦО типа V-центров. После облучения ионизирующей радиацией в спектре оптического поглощения (ОП) наблюдается полоса ~410 нм V-центров, которые представляют собой один и более ионов кислорода  $\text{O}^-$ , захвативших дырки и расположенных по соседству с катионной вакансией. С ростом дозы облучения концентрация V-центров пропорционально увеличивается и достигает насыщения при дозе около  $5 \cdot 10^4$  рад [1-5]. Известно, что нейтронное облучение не приводит к увеличению концентрации V-центров [6].

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

2. 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 перпендикулярна одной из плоскостей куба.

Облучение образцов проводилось электронами с энергиями 25 и 50 МэВ, реакторными нейтронами и синхротронным излучением с характеристической длиной волны около 0,1 нм при 300 К.

Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-8 при температурах 77 и 300 К. При фотостимулированных процессах ис-

пользовались ксеноновая лампа ДК<sub>СЭЛ</sub> 1000-5 и монохроматор на базе спектрометра СФ-26.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики накопления дефектов показывает, что интенсивность полос ОП соответствующих V-центров в области 410 нм увеличивается при облучении электронами с энергиями 25 и 50 МэВ. Зная величину силы осциллятора V-центров, можно определить концентрацию этих центров по формуле Смакулы. Согласно [7] отношение сил осцилляторов F- и V-центров равно 19. В наших расчетах сила осциллятора F-центра принимается равной 1,95 [8]. В этом случае сила осциллятора V-центров  $f_v$  была равна примерно 0,1. Это значение находится в пределах величины  $f_v$ , указанной в [7].

На рис.1 приведена зависимость концентрации V-центров от дозы электронного облучения при учете полуширины  $\Delta U = 1,1$  эВ. Видно, что концентрация V-центров в интервале доз  $5 \cdot 10^{16} - 10^{18}$  эл·см<sup>-2</sup> не насыщается.

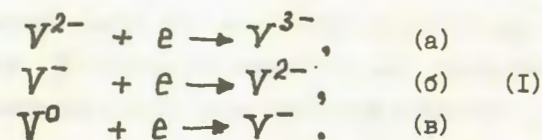
Учитывая малую концентрацию ионов  $Cr^{3+}$  ( $10^{16}$  см<sup>-3</sup>), определенную методом спектрального анализа, и факт насыщения полос 380 и 470 нм в спектре наведенного поглощения (НП) электронно облученного корунда, обусловленный перезарядкой ионов  $Cr^{3+}$ , при дозах  $10^{12} - 10^{13}$  эл·см<sup>-2</sup> можно утверждать, что увеличение интенсивности полосы 410 нм не обусловлено ионами хрома. Увеличение не связано и с  $V_{OH}$ -центрами. Последний вывод подтверждается тем, что в наших образцах (длиной до 12 см) в ИК области спектра поглощения характерная полоса  $3323$  см<sup>-1</sup> группы  $(OH)^-$  [9] не обнаружена.

С целью получения дополнительной информации проводился изо-

хронный отжиг. В результате отжига в интервале температур 300-450°C интенсивности полос в области спектра НП 300-500 нм электронно облученного корунда уменьшаются, в то время как нейтронно облученного - увеличиваются.

Фотостимулированные процессы ЦО кристаллов показали, что при освещении светом 205 нм интенсивность полосы 410 нм уменьшается, причем последняя уменьшается также при освещении светом 255 и 302 нм (рис.2, кривые 1 и 2). Известно, что обесцвечивание корунда, облученного электронами, светом с длиной волны 205 и 255 нм, приводит к ионизации и перезарядке F- и F<sup>+</sup>-центров. Освобожденные электроны или дырки могут перераспределяться либо между анионными вакансиями, либо на других ловушках. В качестве последних могут быть и V-центры.

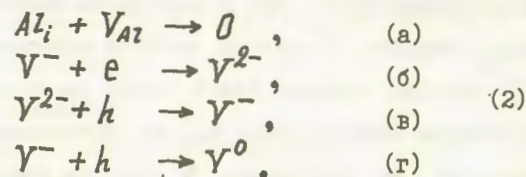
Приведенные результаты и сравнение с литературными данными исследований свидетельствуют, что в электронно облученных кристаллах корунда возникают V-центры, которые включают в себя V<sup>0</sup>, V<sup>-</sup>, V<sup>2-</sup> и V<sup>3-</sup>-центры, имеющие очень близко расположенные полосы поглощения с центром тяжести около 410 нм. Фотостимулированные процессы показывают, что разрушение V-центров происходит за счет переноса зарядов F- и F<sup>+</sup>-центров. Мы предполагаем, что эти заряды - электроны. Разрушение V-центров происходит по реакции:



При больших дозах электронного облучения наиболее вероятно эффективное образование V<sup>0</sup> и V<sup>-</sup>-центров. Учитывая, что захват двух дырок с катионной вакансией более вероятен, чем захват трех, следует, что основной вклад в интенсивность полосы 410 нм дает реакция (Iб).

Уменьшение концентрации  $V$ -центров при возбуждении светом 302 нм обусловлено эффективным разрушением ЦО с полосой 302 нм, при этом электроны, переходя через зону проводимости, частично локализируются на  $V^0$ ,  $V^-$  и  $V^{2-}$ -центрах. Одновременно дырки ЦО 302 нм 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).

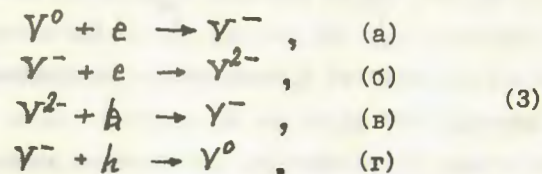
После освещения корунда синхротронным излучением (СИ) (облученного электронами и отожженного при 425°C) наблюдается сильное увеличение интенсивности по всей спектральной области ОП 280–650 нм. В частности, сильное увеличение наблюдается в интенсивности полосы 410 нм  $V$ -центров (рис.4, кривая I). Увеличение 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 (2a) велика), полной аннигиляции  $Al_i$  и  $V_{Al}$  вплоть до 1000°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 равны из-за удаления части ионов  $Al$  из кристалла при облучении высокоэнергетичными частицами [10]. Температурный отжиг приводит к освобождению зарядов из ловушек (например,  $Cr^{2+}$  и  $Cr^{4+}$ ) и их захвату с  $V_{Al}$  (реакции (б), (в) и (г));

в конечном итоге в кристалле сохраняется некоторое количество  $V^0$  центров, которые в спектре ОП себя не проявляют.

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



Вклад в увеличение интенсивности полосы ОП 410 нм после облучения СИ, в основном, дают  $V^-$  и  $V^{2-}$ -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 (лиганд), где три из шести лиганд находятся от иона на расстоянии  $r_1 = 1,86 \text{ \AA}$ , а остальные три лиганды -  $1,97 \text{ \AA}$  (рис.5). После электронного облучения, в зависимости от числа захваченных лигандами дырок, образуются  $V^0$ ,  $V^-$ ,  $V^{2-}$  и  $V^{3-}$ -центры. На рис.5б,в,г и д 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 (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 лиганд с "дисторсией". При миграции дырки (дырок) либо в верхнем, либо в нижнем треуголь-

нике, или 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 нм. Более того, анализ всех эффектов позволяет утверждать, что  $V$ -центры должны быть анизотропными, причем, энергетические диполи частично могут иметь как  $Al-O$ , так и  $O-O$  направления [11], при которых  $A^* > 1$ . Миграция дырок во всех лигандах внутри кластера и коллективное возбуждение приводит к некоторой деполяризации полос ОП  $V$ -центров.

При прохождении бомбардирующих частиц через вещество при упругом взаимодействии максимальная энергия, переданная атомам кластера, имеет вид

$$E_{max}^H = \frac{4k}{(1+k)^2} E_m^0; \quad E_{max}^{эл} = \frac{560,8 (E_m^0/mc^2) (2+E_m^0/mc^2)}{A},$$

где  $E_m^0 = \frac{mv^2}{2}$  - начальная кинетическая энергия частицы,  $k$  - отношение массы бомбардирующих частиц к массе атома кластера. При облучении электронами с энергией 50 МэВ, с учетом потерь энергии на неупругие взаимодействия

$$E_{max}^{эл} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ МэВ (для } O^{2-}),$$

$$E_{max}^{эл} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ МэВ (для } Al^{3+}).$$

При облучении нейтронами с энергией 2 МэВ

$$E_{max}^H = 4,4 \cdot 10^{-1} \text{ МэВ (для } O^{2-}),$$

$$E_{max}^H = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ МэВ (для } Al^{3+}).$$

Отношение  $E_{max}^H/E_{max}^{эл} \approx 63$  для  $O^{2-}$  и  $E_{max}^H/E_{max}^{эл} \approx 70$  для  $Al^{3+}$ . Видно, что часть энергии, переданная бомбардирующими нейтронами атомам кластера, намного превышает энергию, переданную бомбардирующими электронами. Кроме того, энергия, переданная

\*  $A = \frac{d_1}{d_2}$ , где  $d_1$  - коэффициент поглощения при  $\vec{E} \parallel C_3$ , а  $d_2$  - при  $\vec{E} \perp C_3$  ( $\vec{E}$  - электрический вектор падающего света).

бомбардирующими частицами атомам кластера, намного превышает пороговую энергию  $E_L$ , равную 50 и 90 эВ 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 гораздо больше, если учесть потери основной части энергии электронов при неупругом взаимодействии, следовательно, и соответствующие ЦО не идентичны. Это наглядно видно при генерации  $V$ -центров (рис.3).

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 не могут, либо могут родить каскад, но при этом число атомов и их вакансии в каскаде будут незначительны. 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 рожают не только точечные, но и большое количество сложных дефектов (комплексы, дивакансии, радиационные кластеры и т.д.). Поэтому можно сказать, что рожденные вакансии алюминия компенсируются внедрением ионов кислорода, наиболее вероятно, из второй координационной сферы. В итоге получается, что концентрация  $V$ -центров практически не изменяется.

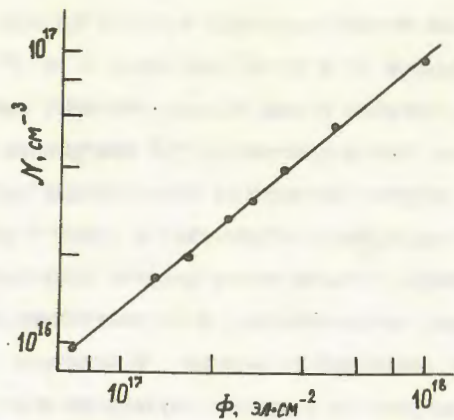


Рис.1. Кинетика накопления V-центров в корунде при облучении электронами с энергией 50 МэВ.

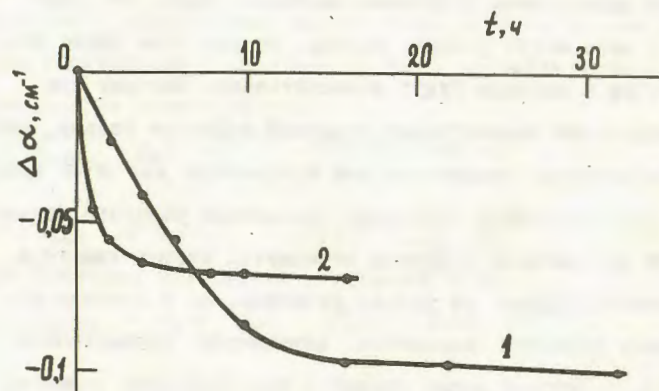


Рис.2. Фотостимулированные процессы в корунде, облученном электронами дозой  $10^{18}$  эл·см $^{-2}$  и отожженном при 425°C ( $t=15$  минут), после освещения светом 255 нм в течение 32 час (4) и после облучения СИ с последующим освещением светом 302 нм (7).

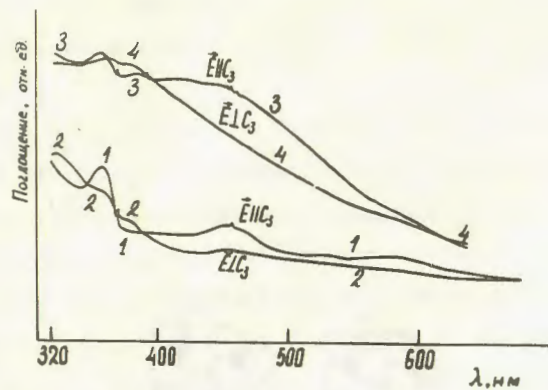


Рис.3. Фрагменты спектров корунда, облученного электронами дозой  $10^{18}$  эл·см $^{-2}$  и отожженного при 425°C ( $t=15$  минут) (1а,2а) и с последующим облучением СИ (3,4).

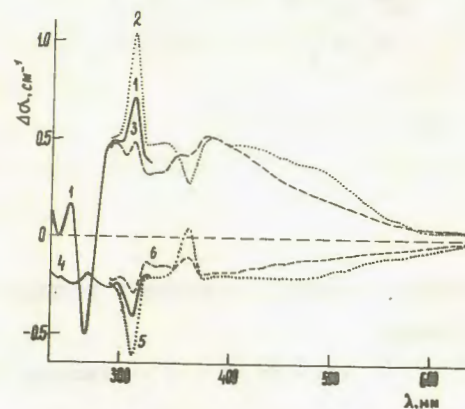


Рис.4. Спектры III корунда, облученного электронами дозой  $10^{18}$  эл·см $^{-2}$ , отожженного при 425°C ( $t=15$  минут) с последующим минутным облучением СИ до (1,2,3) и после освещения светом 302 нм (4,5,6) в течение часа.  
2,5 -  $\vec{E}HC_3$  ; 3,6 -  $\vec{E}LC_3$ .

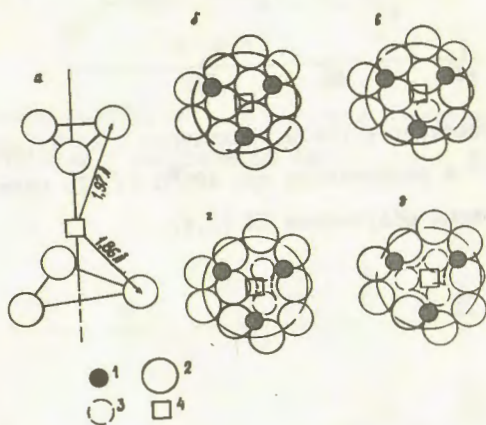


Рис.5. Возможные модели образования V-центров в корунде при электронном облучении:  
 1 -  $Al^{3+}$ ; 2 -  $O^{2-}$ ; 3 - вакансия O; 4 - вакансия Al.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Hunt R.A., Schuler R.H. Saturation in the X-Ray Coloration of Corundum Single Crystals.- Phys.Rev., 1953, v.89, N.3, p.664.
2. Levy P.W., Dienes G.J. Irradiation Induced Optical Absorption in  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .- Phys.Rev., 1954, v.94, N.5, pp.1409-1420.
3. Govinda S. Coloration and Luminescence in  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Single Crystals Irradiated with X-Ray at Room Temperature.- Phys. Stat. Sol.(a), 1975, v.32, N.1, pp.K95-K100.
4. Gamble F.T., Bartram R.H., Young C.G., Gilliam O.R., Levy P.W. Electron-Spin Resonances in Gamma-Ray-Irradiated Aluminum Oxide.- Phys.Rev., 1964, v.134, N.3A, pp.A589-A595.
5. Levy P.W. Color Centers and Radiation-Induced Defects in  $Al_2O_3$ .- Phys.Rev., 1961, v.123, pp.1226-1233.
6. Crawford J.H., Jr. A Review of Neutron Radiation Damage on Corundum Crystals.- J. Nucl. Mat., 1982, v.108 & 109, pp.644-654.
7. Turner T.J., Crawford J.H., Jr. Nature of the 6,1-eV Band in Neutron-Irradiated  $Al_2O_3$  Single Crystals.- Phys.Rev. B, 1976, v.13, N.4, pp.1735-1740.
8. Atabekyan R.R., Ezoyan R.K., Gevorkyan V.A., Vinetskii V.L. Photostimulated Electron Redistribution between F and  $F^+$  Centres in Corundum.- Phys. Stat. Sol.(b), 1985, v.129, N.1, pp.321-329.
9. Turner T.J., Crawford J.H., Jr. V Centers in Single Crystal  $Al_2O_3$ .- Sol. Stat. Commun., 1975, v.17, N.2, pp.167-169.
10. Арутюнян В.В. Исследование радиационно-оптических свойств корунда с применением синхротронного излучения.- Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат.  
наук. Ереван, 1990, 18 с.

11. Mitchell E.W.J., Rigden J.D. and Townsend P.D. The Anisotropy  
of Optical Absorption Induced in Sapphire by Neutron and  
Electron Irradiation.- Phil. Mag., 1960, v.5, N.58, pp.1013-1027.

Рукопись поступила 17 июня 1991 г.

В.А.ГЕВОРКЯН, Р.К.ЕЗОЯН, Г.Н.ЕРИЦЯН

ГЕНЕРАЦИЯ V-ЦЕНТРОВ В КОРУНДЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Редактор Л.П.Мукаян

Технический редактор А.С.Абрамян

---

Подписано в печать 25/ХП-91г.	Формат 60x84/16
Офсетная печать. Уч.изд.л. 0,5	Тираж 299 экз.Ц.8 к.
Зак.тип. № 191	Индекс 3646

---

Отпечатано в Ереванском физическом институте  
Ереван 36, ул.Братьев Аликханян 2

The address for requests:  
Information Department  
Yerevan Physics Institute  
Alikhanian Brothers 2,  
Yerevan, 375036  
Armenia, USSR