
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ИНФОРМАЦИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПО АТОМНОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Р.Р.АТАБЕКЯН, В.А.ГЕБОРКЯН, Р.К.ЕЗОЯН,
Г.Н.ЕРМЦЯН, В.Х.САРКИСОВ

ДЕФЕКТЫ И ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ, НАВЕДЕННЫЕ В
КОРУНДЕ И РУБИНЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ
ЭЛЕКТРОНАМИ

III. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРУНДА, ОБЛУЧЕННОГО
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

ЕРЕВАН-1985

© **Центральный научно-исследовательский институт информации
и технико-экономических исследований по атомной науке
и технике (ЦНИИатоминформ) 1985г.**

R.R. ATABEKIAN, V.A. GEVORKIAN, R.K. YESOYAN,
H.H. YERETSIAN, N.KH. SARGLISOV

DEFECTS AND COLOR CENTERS
INDUCED IN CORUNDUM AND RUBY
BY HIGH ENERGY ELECTRONS

OPTICAL PROPERTIES OF CORUNDUM
IRRADIATED BY HIGH ENERGY ELECTRONS

Experimental results of the investigation of the kinetics of storage, isochronous and isothermic annealing of color centers induced in corundum by 50 MeV electrons are presented. The order of the reaction $\gamma = 3$ and activation energy $\varepsilon = 1.5$ eV are calculated basing on the data obtained.

Yerevan Physics Institute

Yerevan 1985

УЧЕБНИК

Учебник подготовлен на кафедре физики и астрономии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Москва, 1978 г.

10

В учебнике описаны методы выращивания кристаллов из расплава и из раствора. Приведены примеры выращивания кристаллов различных веществ. Описаны методы измерения физических свойств кристаллов. Приведены примеры измерения физических свойств кристаллов. Описаны методы измерения физических свойств кристаллов. Приведены примеры измерения физических свойств кристаллов.

Методом спектрального анализа была определена концентрация хрома в готовом кристалле. В первоначальном кристалле концентрация хрома составляла около $10^{-3}\%$ по весу. В готовом кристалле

ГНК следы хрома не были обнаружены. Методика позволяет определять концентрации хрома до $10^{-6}\%$ по весу. Концентрации других примесей не определялись.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Хорошо известно, что при облучении корунда нейтронами в спектре ДП появляется ряд полос, связанных с радиационными нарушениями в кристаллической решетке [3,4]. В работах [3,5] при облучении электронами с энергией 2 МэВ в спектре ДП вернейлевских кристаллов наблюдалась только одна полоса 6,05. При облучении электронами с энергией 50 МэВ в спектре ДП корунда нами были обнаружены, кроме полосы 6,05 эВ, полосы 5,4 и 4,86 эВ [6]. Эти две полосы отчетливо проявляются в спектре поглощения, если облученные кристаллы отжигаются при высоких температурах (см. рис. кривые 2,3,4) или спектр снимается при 77° К (рис. 1б). В спектрах вернейлевских кристаллов хорошо проявляется также полоса 4,43 эВ (см. рис. 1а), что дает основание предполагать наличие в спектре полос, обусловленных ионами Cr^{2+} и Cr^{4+} [1,6]. Так как отжиг хрома происходит при более низких температурах, чем ЦО, связанных с френкелевскими дефектами [1], то полосы 5,4 и 4,86 эВ в спектре отожженных кристаллов становятся более четкими. Поэтому представляет интерес сравнение спектров ДП, кинетики накопления и температурного отжига ЦО кристаллов корунда, полученными различными методами и отличающимися количеством и характером неконтролируемых примесей.

На рис. 1в приведен спектр поглощения корунда, выфренкелеванного методом ДП. Из рис. 1в видно, что у таких кристаллов полоса 6,05 эВ проявляется отчетливо, в то время как у вернейлевских кристаллов

тимо отнесены к той же полосе 3,87 эВ в спектре 1 (рис. 1) кристаллов НС в отличие от бернейлевский не всегда на 100% идентичны.

В спектре ДП кристаллов НС очень хорошо проявляются так называемые F_1 и F_2 эВ (рис. 1в и 1г). Кроме этого, в длинноволновой области спектра наблюдается очень узкая полоса 3,87 эВ (рис. 1а), которая не обнаруживается при облучении нейтронами при комнатной температуре. Отсутствует также узкая полоса 3,87 эВ в спектре 2 (рис. 1б), которая обнаруживается при облучении нейтронами при комнатной температуре. При облучении кристаллов НС при температуре 500°C наблюдается появление узкой полосы 3,87 эВ (рис. 1г), которая обнаруживается при облучении нейтронами при температуре 500°C. Разность кривых 1 и 2 (рис. 1) показала, что в области спектра 3,87 эВ наблюдается полоса, которая совпадает с полосой кристалла корунда, облученного нейтронами [6]. В спектре 3 кристалла, облученного при температуре 500°C и обесцвеченного квантами света с энергией 6,05 эВ, наблюдается новая полоса в области 2,9 эВ (рис. 1г, кривая 4), однако разность спектров после и до обесцвечивания НС (разность кривых 4 и 5) показывает, что максимум этой полосы находится в области 3,05 эВ.

Полученные данные по спектрам ДП корунда можно интерпретировать следующим образом. При облучении электронами с энергией 50 МэВ в кристалле корунда образуются ЦО, связанные с изменением валентности неконтролируемых примесей и дефектами типа Френкеля. Полосу 6,05 эВ приписывают F-центру, а полосы 5,4 и 4,86 эВ - F^+ -центру [8]. Полосы 4,09; 3,47; 3,87; 3,05 и 2,75 эВ также связаны с дефектами Френкеля. По нашему мнению, они связаны с междоузельными катионами (Al_i) и анионами (O_i).

взаимодействием в кристалле взаимодействием высокоэнергетичных электронов с узельными ионами кристаллической решетки. Узельные ионы в идеальном кристалле могут внедряться в 1/3 части незаполненными ионами Al^{3+} октаэдрической пустоты. Междузельные катионы в корунде при облучении электронами могут проявляться в виде Al^{3+} , Al^{2+} , Al^{+} и Al^0 [9]. Однако из них только ионы Al^{2+} и Al^{+} могут быть ЦС. Полоса 4,09 эВ, по-видимому, связана с Al^0 [7, 9], тогда как полосу 3,47 эВ можно связать с Al^{2+} . Процесс обесцвечивания облученных кристаллов светом 6,5 эВ показал, что интенсивность полосы 4,09 эВ уже затухает. Если предполагать, что при фотоионизации F-центров образуются свободные электроны, захватываемые ионами Al^{2+} , то ионы Al^{2+} превращаются в ионы Al^{3+} сильнее, чем Al^{+} превращаются в ионы Al^0 . Поэтому при обесцвечивании интенсивность полосы 4,09 эВ уменьшается, а интенсивность полосы 3,47 эВ не наблюдается. Вероятно, укорочение длины волны обесцвечивающего света до 6,5 эВ приводит к тому, что интенсивность полосы 3,47 эВ уменьшается, а интенсивность полосы 4,09 эВ увеличивается. Полосу 4,09 эВ можно связать с междузельными ионами Al^0 в кристаллической решетке. Другие узельные уровни Al^{3+} и Al^{2+} при переходе в ионы Al^0 и Al^{2+} при обесцвечивании не участвуют. Процесс обесцвечивания кристаллов светом 6,5 эВ подтверждает наличие узельных уровней F и F'. Действительно, при обесцвечивании кристалла в течение 10 мин концентрация F^0 и F^+ уменьшается, но эти количества не зависят от времени обесцвечивания. F-центры захватывают электроны, что приводит к увеличению концентрации F^0 - центров, следствием чего является появление в спектре полосы 3,47 эВ. Вероятно, при обесцвечивании

центры O_i^+ в кристаллах корунда, облученные сначала нейтронами, а затем γ - квантами, были обнаружены в [11]. При нагревании до 160 К O_i^+ - центр переходит в O_i^0 - центр.

Из наших результатов можно сделать вывод, что механизм образования O_i^+ и O_i^0 - центров в кристаллах корунда, облученных высокоэнергетичными электронами, такой же, как при нейтронном и последующем γ - облучении. Как показывают эксперименты, в процессе облучения при 10⁰С высокоэнергетичные электроны выбивают из узлов кристалла анионы в виде O^- и O^0 , при этом образуются соответственно вакансионные F^+ и F^- - центры. Часть выбитых анионов (термически неустойчивая) снова рекомбинирует с F^+ и F^- - центрами, а остальная часть (термически сравнительно стабильная) располагается в октаэдрических пустотах и становится O_i^+ и O_i^0 - центрами. Такие центры отжигаются при более высоких температурах, чем те же центры, образовавшиеся при низких температурах.

В реальных кристаллах, кроме незанятых октаэдрических пустот, существуют анионные и катионные вакансии, неконтролируемые примеси, стехиометрические нарушения, скольжения и дислокации. Концентрация этих дефектов в кристаллах, выращенных различными методами, далеко не одинакова. Наличие таких дефектов может играть определенную роль в процессе накопления и отжига ЦО. Кроме того, они могут также участвовать при образовании определенного типа ЦО, которые не могут образоваться в идеально чистом кристалле. Междоузельные анионы могут располагаться в катионных вакансиях, что и является причиной отсутствия V - центров при нейтронном облучении [12], в зарядово-дефицитных катионных узлах, в дислокационных нарушениях и т.д. Понятно, что распределенные таким образом междоузельные анионы имеют

различную термическую стабильность. Следовательно, температурный отжиг определенного типа ЦО имеет различные энергии активации, даже непрерывные. В частности, величина приращения коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ и кинетика температурного отжига полос F и F⁺ - центров в вернейлевских и кристаллах ГНК, получивших одну и ту же дозу облучения, различны.

Следует особо отметить, что по сравнению с кристаллами ГНК интенсивность полос поглощения у вернейлевских кристаллов, как правило, примерно в два раза больше (рис. 2а, б). Наряду с этим, как и следовало ожидать, исходя из вышесказанного, существующая в кинетике изотермического отжига вернейлевских кристаллов низкотемпературная стадия (100–200°C) полосы 6,05 эВ отсутствует кристаллов ГНК. Для кристаллов ГНК наблюдается медленное уменьшение интенсивности полос 6,05 и 4,86 эВ в интервале температур от комнатной до 100°C. Однако, в кинетике полосы 6,05 эВ выделяются две стадии отжига: 150 – 300°C и 550 – 650°C. В кинетике термического отжига F - центров вернейлевских кристаллов, кроме низкотемпературной стадии, выделяются еще две стадии: 225 – 550°C и 550 – 650°C. Необходимо отметить, что с повышением температуры отжига до 100°C интенсивность полосы 6,05 эВ увеличивается, в то время как интенсивность полос 5,4 и 4,86 эВ уменьшается (рис. 2а). Такое поведение объясняется тем, что электроны, термически освобожденные из мелких ловушек, захватываются F⁺ - центрами. Причем, уменьшение интенсивности полос 5,4 и 4,86 эВ происходит быстрее, нежели увеличение полосы 6,05 эВ. В работе [2] в области энергии 6,05 эВ нами была обнаружена полоса, связанная с Cz^{4+} , которая способна захватить электрон, в результате чего рост интенсивности полосы F - центров замедляется.

Это можно объяснить наблюдаемое различие в отклике ρ в ин-
 тенсивных полос поглощения ЦО вернейлевских и ГНК кристал-
 лов. По-видимому, в обоих случаях причина одна и та же: возник-
 новение определенного типа радиационных дефектов в вернейлев-
 ских кристаллах. Действительно, так как вернейлевские кристал-
 лы, по сравнению с кристаллом ГНК менее чистые, то можно пред-
 положить, что междоузельные анионы удерживаются со стороны эк-
 вивалентных катионных узлов. Такие катионные узлы обяза-
 тельно, тогда ионы Ac^{3+} заменяются либо одновалентными, либо
 двухвалентными ионами. Можно предположить, что начиная с не-
 высокой температуры эти дефекты разрушаются и освобожденная анионная
 вакансия комбинирует с F на сайте f_F^- центрами. Такая комбинация тогда
 имеет свою энергию активации порядка 10^{-2} эВ. Таким образом,

при ионизации заселово-нейтральных катионных узлов данного ти-
 па в окрестности анионной F вакансии образуются f_F^- центры со-
 славляющие ρ_F и ρ_{F+} , тогда уравнение кинетики численности реа-
 кции с энергией активации $\Delta\alpha_F$ будет

$$\frac{d\rho_F}{dt} = -k\rho_F \rho_{F+}$$

$$\rho_{F+} = \rho_{F+} + \rho_{F+}$$

Поскольку вследствие из-за большого значения захвата элект-
 ронов концентации ρ_{F+} и ρ_{F+} анионных вакансий ρ_{F+} и ρ_{F+}
 различия ρ_{F+} и ρ_{F+} очень мала, тогда

$$\rho_{F+} = \rho_{F+} + \rho_{F+}$$

Используя значения коэффициентов $f_F = 2$ и $f_{F+} =$
 ρ_{F+} и экспериментальные значения $\Delta\alpha_F$ и $\Delta\alpha_{F+}$ для кри-
 сталлов вернейлевских и ГНК (рис. 1а, кривая 1 и рис. 1б), из урав-
 нения (1) можно написать, например, при дозе 3×10^{17} эВ/см²

и $\tau_{\text{из}} = \tau_{\text{из}}^0 \exp(U_{\text{из}}/RT)$

$$\tau_{\text{из}} = \tau_{\text{из}}^0 \exp(U_{\text{из}}/RT)$$

где $\tau_{\text{из}}^0$ — предэкспоненциальный множитель, $U_{\text{из}}$ — энергия активации процесса изотропизации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

$$\tau_{\text{из}} = \tau_{\text{из}}^0 \exp(U_{\text{из}}/RT)$$

где $\tau_{\text{из}}^0$ — предэкспоненциальный множитель, $U_{\text{из}}$ — энергия активации

процесса изотропизации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

$$\tau_{\text{из}} = \tau_{\text{из}}^0 \exp(U_{\text{из}}/RT)$$

Из рис. 1 видно, что зависимость $\tau_{\text{из}}$ от $1/T$ для поликристаллической пленки линейна, что свидетельствует о справедливости уравнения (2).

Для определения энергии активации $U_{\text{из}}$ и предэкспоненциального множителя $\tau_{\text{из}}^0$ исследовались три образца, вырезанных из одной и той же зоны бернейлевского кристалла. Процесс изотропизации отжига проводился при разных температурах, соответствующих одной и той же стадии изохронного отжига (рис. 2а). Величины $\tau_{\text{из}}$ и $U_{\text{из}}$ определялись по методике, разработанной в [10]. Из экспериментальных данных получены $U_{\text{из}} = 8 \pm 1$ эв. Слабость наклона прямой (рис. 2а) при определении величины $U_{\text{из}}$ может быть связана с тем, что при измерении $\tau_{\text{из}}$ применялись значения Δ в диапазоне от 0,1 до 0,2, что не позволяет строить кривые в рис. 2, которые составили бы основу для определения $U_{\text{из}}$.

Можно отметить, что энергия активации $U_{\text{из}}$ для поликристаллической пленки бернейлевского кристалла имеет значение, близкое к энергии активации $U_{\text{из}}$ для кристаллов бернейлевского кристалла, измеренной в [10].

В заключение следует отметить, что процесс изотропизации

1. The first part of the document is a list of names and titles, including "Mr. J. H. ...", "Mr. ...", and "Mr. ...".



Pacific

1900

00 150 300



100 200 300

0 5 4

100 200 300



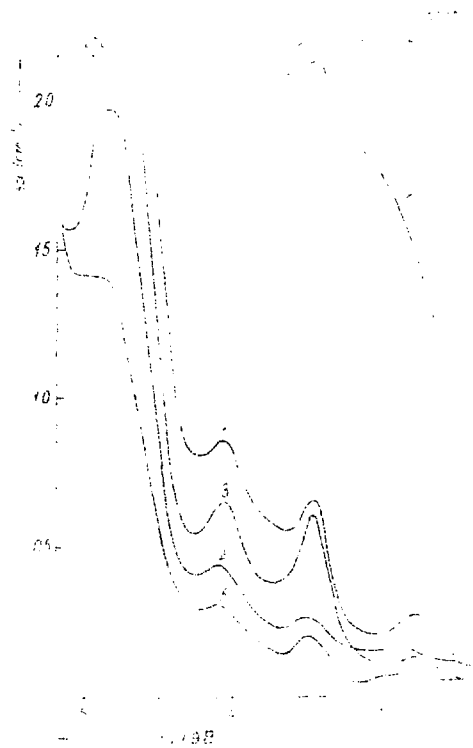


Fig. 1a

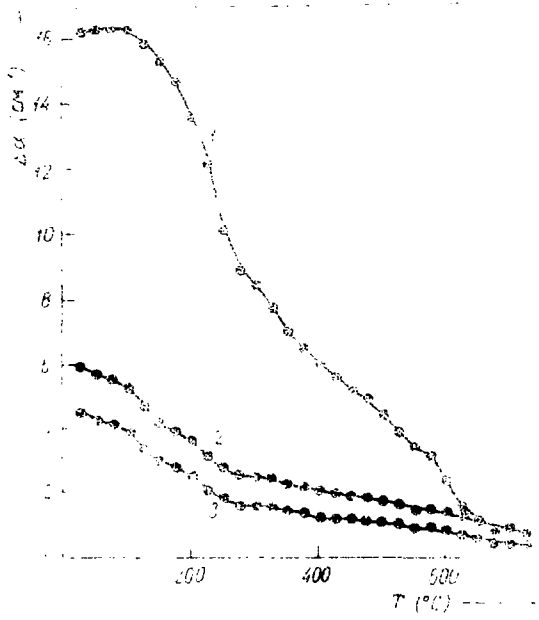


Fig. 1b

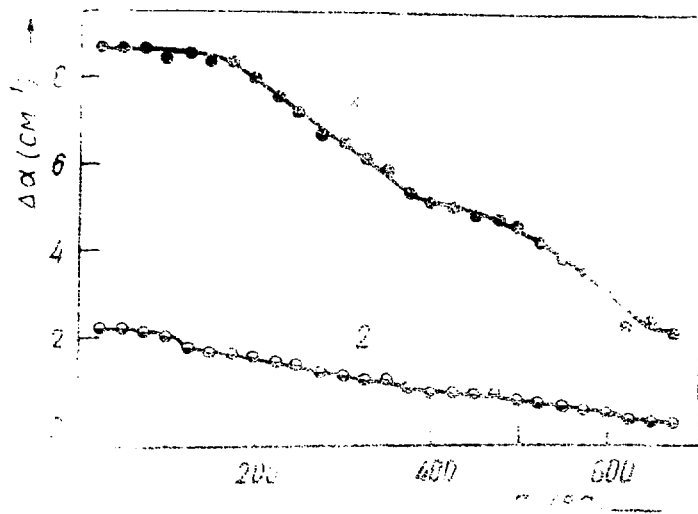


Рис. 2

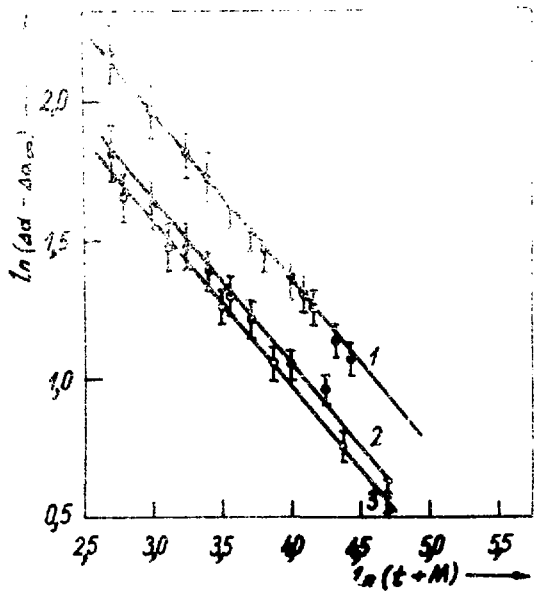


Рис. 3

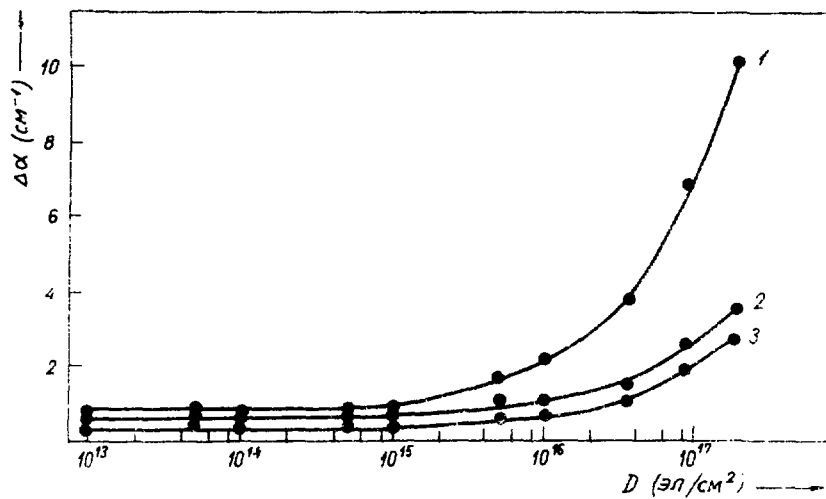


Рис. 4

ПОДВИСЛ К РИСУНКАМ

Рис. 1 Спектры ДИ кристаллов, облученных электронами дозой 1×10^{20} эл/см²:

а) для кристалла Бернейля (толщина $d = 0,1$ см), сняты при комнатной температуре: 1 - неотоженный, 2 - отожженный при температуре 225°C, 3 - 325°C, 4 - 400°C

б) для того же кристалла при 77 К:

в) для кристалла ГНК ($d = 0,06$ см) при комнатной температуре;

г) для кристалла ГНК ($d = 0,5$ см) при комнатной температуре: 1 - неотоженный; 2 - отожженный при 225°C; 3 - облученный квантами с длиной волны 3,05 мк в течение 10 часов при 225°C, 4 - отожженный при 225°C; 5 - 1 см.

Рис. 2 Изохронные спектры ДИ кристаллов Бернейля и ГНК

а) кристалла Бернейля для дозы 1×10^{20} эл/см² при температуре: 1 - 225°C; 2 - 325°C; 3 - 400°C;

б) кристалла ГНК: $d = 0,06$ см; 1 - неотоженный; 2 - отожженный при 225°C; 3 - облученный квантами с длиной волны 3,05 мк в течение 10 часов при 225°C; 4 - отожженный при 225°C;

в) кристалла ГНК: $d = 0,5$ см; 1 - неотоженный; 2 - отожженный при 225°C; 3 - облученный квантами с длиной волны 3,05 мк в течение 10 часов при 225°C; 4 - отожженный при 225°C;

Рис. 3 Изохронные спектры ДИ кристалла Бернейля для доз: 1 - 1×10^{20} эл/см²; 2 - $6,4 \times 10^{19}$ эл/см²; 3 - $4,06 \times 10^{19}$ эл/см².

СВЯЗАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Атабекян Р.Р., Геворкян В.А., Езоян Р.К. и др. Оптические свойства рубина, облученного быстрыми электронами и γ -лучами. Препринт ВФН-742(57)-84, Ереван, 1984.
2. Атабекян Р.Р., Геворкян В.А., Езоян Р.К. и др. О центрах окраски рубина, облученного электронами малых доз. Препринт ВФН-770(55)-84, Ереван, 1984.
3. Mitchell E. 1961. Kinetic study of color centers. The dependence of optical absorption induced in sapphire by ultraviolet and electron irradiation.- *Phys.Chem.*, 1961, vol. 1, p. 1027.
4. Levy F.W. Color Centers and Radiation-Induced Defects in Al_2O_3 .-*Phys.Rev.*, 1961, vol. 123, p. 1206-12.
5. Arnold G.W., Compton W.D. Threshold Theory for Defect Displacement in Al_2O_3 .-*Phys.Rev.Lett.*, 1960, vol. 4, p. 56-58.
6. Атабекян Р.Р., Восканян Р.К., Геворкян В.А. и др. Исследование спектров дополнительного поглощения лейкосапфира и рубина, облученных быстрыми электронами и γ -лучами. Изв.АН Арм ССР, Физика, 1981, т.16, с.64-71.
7. Evans B.D. and Stapelbrock. Optical Vibrionic Absorption Spectra in 14,8 MeV Neutron Damaged Sapphire.-*Solid.Stat. Commun.*, 1980, vol.33, p.765-777.
8. Atabekyan R.R., Gevorkyan V.A., Vinetsky V.I., Yezoyan R.K. Photostimulated Electron Redistribution between F and F⁺ Centers in Corundum.- *Phys.Stat.Sol. (b)*, 1985.
9. Springis M.J. and Valbis J.A. Visible Luminescence of Color Centers in Sapphire.- *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1984, vol.123, p.335-343.

10. Bartram R.H., Swenberg C.E., Fournier J.T. Theory of Trapped-Hole Centers in Aluminium Oxide.-Phys.Rev. 1965, vol.139, p.A941-A951.
11. Gamble F.P., Bartram R.H., Young C.G. et al. Electron - Spin Resonances in Reactor-Irradiated Aluminium Oxide.- Phys.Rev., 1965, vol.138, p.A577-A583.
12. Crowford J.H. Jr., A Review of Neutron Radiation Damage on Corundum Crystals.- J.Nucl.Mat., 1982, vol.108-109, p.644-654.
13. Meechan C.J., Brinkman J.J. Electrical Resistivity Study of Lattice Defects Introduced in Copper by 1,25 MeV Electron Irradiation at 80 K.- Phys.Rev., 1956, vol.103, p.1193-1202.

Рукопись поступила 24 октября 1984 г.

Содержание

Содержание

Содержание

Содержание

Содержание

Содержание

Редактор И.И. Лукин

Технический редактор А.С. Савицкий

Подписано в печать 18/IV-35	ИФ-00884
Облетная печать 71 экз.	тираж 299 экз.
эл. тип. № 161	индекс 363

Отпечатано в Ереванском физическом институте
Ереван 36, Маршарьяна 2
