

БФМ-833(60)-85

ԵՐԵՎԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԻՆՏԻՏՈՒՏ
ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.А. ПЕВНИН, Р.К. ЕЗОЯН

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

IV. СВЕТОВОЕ ОБРАЩЕНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ КОРУНДА,
ВЫРАЩЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

ЦНИИ Атоминформ

ЕРЕВАН-1985

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

R.K.EZOYAN, V.A.GEVORKYAN

DEFECTS AND COLOUR CENTERS INDUCED IN CORUNDUM
AND RUBY BY HIGH-ENERGY ELECTRONSIV. LIGHT DECOLORATION OF COLOUR CENTERS OF
CORUNDUM GROWN BY DIFFERENT METHODS

Using the methods of light decoloration of colour centers induced in Verneuil corundum crystals by 50-MeV electrons, there was found a decrease in intensity of additional absorption over the whole spectrum range (2-6.2 eV) under photoexcitation of irradiated crystals with 2.64 eV quanta. Separate absorption bands attributed to Cr^{2+} and Cr^{4+} centers are distinguished in the spectrum. Similar effect is not observed in crystals grown by the method of horizontally directed crystallization (HDC). Recharge of F- and F^+ - centers of HDC crystals irradiated with 50-MeV electrons at 300° and 77°K is investigated in detail. It is found that photoexcitation with 6.05-eV photons leads to decrease in absorption intensity of F-centers and increase in that of F^+ -centers. Whereas in case of 4.8 eV photoexcitation an opposite picture can be observed. From the Smakula equation the ratio of variation of absorption coefficients $\Delta\alpha'_F/\Delta\alpha'_{F^+}$ for F- and F^+ - centers is calculated using the elementary acts of reactions between F, F^+ , V^0 (anion vacancy) and electron traps as well as half-widths of F- and F^+ - absorption bands, their oscillator strengths and absorption coefficients. The obtained results are in good agreement with the experimental data. The phenomenon of recharge of Cr^{2+} and Cr^{4+} -centers and F- and F^+ -centers after photoexcitation of the corresponding bands is explained by electron jumps between the impurity centers ($\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$) and vacancy centers ($\text{F} \rightleftharpoons \text{F}^+$) with participation of the electron virtual state in the conduction band.

Yerevan Physics Institute

Yerevan 1985

УДК 539.2:539.124

В.А.ГЕВОРКЯН, Р.К.ЕЗОЯН

ДЕФЕКТЫ И ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ, НАВЕДЕННЫЕ В КОРУНДЕ И
РУБИНЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИIV. СВИТОВОЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ КОРУНДА,
ВЫРАЩЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Методом светового обесцвечивания центров окраски, наведенных в верхнейлевских кристаллах корунда электронами с энергией 50 МэВ, было обнаружено, что при фотовозбуждении облученных кристаллов квантами 2,64 эВ наблюдается уменьшение интенсивности дополнительного поглощения по всей области спектра (2-6,2 эВ).

На спектре выделяются отдельные полосы поглощения, приписываемые Cr^{2+} - и Cr^{4+} - центрам. Аналогичное явление в кристаллах, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК), не обнаружено. Детально исследована перезарядка F^- - и F^+ - центров кристаллов ГНК, облученных электронами с энергией 50 МэВ при температурах 300 и 77 К. Обнаружено, что при фотовозбуждении фотонами с энергией 6,05 эВ интенсивность поглощения F^- - центров уменьшается, а F^+ - центров - увеличивается. При фотовозбуждении фотонами с энергией 4,8эВ наблюдается обратная картина. Используя элементарные акты реакций между F^- , F^+ , V° (анионная вакансия) и ловушками электронов, а также полуширины F^- -и F^+ - полос поглощения, их силы осцилляторов и коэффициенты поглощения, из уравнения Смакулы вычислено отношение изменения коэффициентов поглощения $\Delta\alpha'_F / \Delta\alpha'_{F^+}$ F^- -и F^+ - центров. Полученные данные хорошо совпадают с экспериментом. Явление перезарядки Cr^{2+} -и Cr^{4+} - центров, и F^- -и F^+ - центров, после фотовозбуждения соответственных полос, объясняется перескоками электронов между примесными центрами ($\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$) и вакансионными центрами ($F^- \rightleftharpoons F^+$) с участием виртуального состояния электрона в зоне проводимости.

Ереванский физический институт

Ереван 1985

I. Введение

Метод светового отжига в радиационной физике в ряде случаев может быть достаточно полезным, так как по сравнению с термостижом он является более или менее селективным. Так, например, действие оптического света на окрашенный рубин и корунд дало возможность выяснить как природу центров окраски (ЦО) [1,2], так и определить количественно ряд параметров при фотовозбуждении F^- - и F^+ - центров [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования фотостимулированного обесцвечивания ЦО, наведенных электронами с энергией 50 МэВ, в корунде, выращенном методами Вернейля и горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК).

Методика изготовления и облучения образцов, а также измерения спектров поглощения и установка обесцвечивания ЦО описаны в работах [1,3-5].

2. Экспериментальные результаты

В работе [5] было обнаружено, что природа и количество ЦО,

где F и F^+ - анионные вакансии с двумя и одним локализованными электронами, V^- , V^+ - вакансии катионов с двумя и одной локализованными дырками, I - междоузельные ионы, которые могут захватить как электроны, так и дырки, S - ловушки электронов и дырок, обусловленные как посторонними примесями, так и нарушениями кристаллической решетки много типа. В частности, такими ловушками для электронов и дырок являются ионы Cz^{3+} .

В спектре ДП кристаллов, облученных высокоэнергетичными электронами, появляются характерные полосы [1,4]. Оптическое поглощение, обусловленное дырочными центрами V^- и V^+ , лежит в одной и той же спектральной области ~ 3 эВ [7], а полоса дырочного центра Cz^{4+} приблизительно совпадает с F -полосой (6,05 эВ) [1]. Ионы Cz^{3+} могут служить также ловушками электронов и в кристалле, образуя электронные Cz^{2+} -центры. Суперпозиция полос Cz^{4+} - и Cz^{2+} -центров с полосами, обусловленными вакансиями и междоузельными ионами, приводит к некоторому увеличению интенсивности ДП вернейлевских кристаллов по сравнению с кристаллами ГНК ($\Delta\alpha = 1 - 2 \text{ см}^{-1}$). Объяснение истинной причины различия интенсивностей ДП указанных кристаллов приведено в [5].

Тот факт, что при облучении в вернейлевских кристаллах образуются электронно-дырочные центры типа Cz^{2+} и Cz^{4+} , подтверждается световым отливом. На рис. 2 представлена разность спектров ДП центров окраски до (пунктирная линия на рис. 1) и после (точечная линия на рис. 1) обесцвечивания квантами с энергией 2,64 эВ. Этот спектр совпадает со спектром обесцвечивания рубина, приведенным в [4]. На нем хорошо видны полосы 6,05;

15,75; 5,2; 4,43; 3,35 и 2,64 эВ. Если полоса в области 6,05 эВ приписывается центру Ce^{4+} , то остальные полосы, кроме полосы 5,2 эВ - центру Ce^{2+} [1]. В рубине полоса в области 5,2 эВ нами не наблюдалась возможно из-за малой интенсивности поглощения. Эта полоса была наблюдаема в [8] и приписывается ионам Fe

Аналогичные исследования проводились с кристаллами ГНК. Изменение интенсивности во всех областях спектров ДП не было обнаружено, хотя величина $\Delta\alpha$ для обоих кристаллов в области 4 - 2 эВ одинакова (пунктир-точечные и пунктирные кривые на рис.1). Эти экспериментальные факты свидетельствуют о существовании в облученных электронами вернейлевских кристаллах также Ce^{3+} - ловушек.

Концентрация ионов Ce^{3+} в вернейлевских кристаллах составляет $\sim 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а концентрация ионов $\text{Ce}^{2+} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [1]. Число фотонов, падающих на кристалл от лампы ДК_Ш-1000, равно $2 \cdot 10^{15} \text{ ф/см}^2\text{с}$ в области 2,64 эВ при спектральной ширине щели монохроматора 0,06 эВ. Как видим, число фотонов всего в 5 раз меньше концентрации Ce^{2+} - центров. Эта интенсивность света достаточна для эффективной ионизации Ce^{2+} - центров. Освобожденные электроны захватываются дырочными Ce^{4+} - центрами и ловушками электронов иного типа.

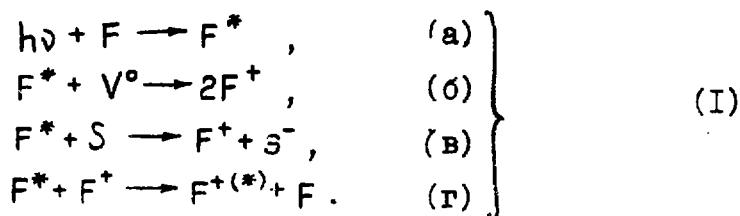
3. Перезарядка F^- - и F^+ - центров

Освещение облученных образцов фотонами с энергией 6,05 и 4,8 эВ приводит к ионизации F^- - и F^+ - центров. Фотовозбуждение F^- -центров приводит к уменьшению концентрации F^- -центров и увеличению концентрации F^+ -центров, а фотовозбуждение F^+ -

центров приводит к уменьшению их концентрации и росту концентрации F - центров. Перезарядка F - и F^+ - центров происходит сразу после фотовозбуждения F - полос (6,05 эВ).

На рис.3 приведены зависимости изменения коэффициентов поглощения при фотовозбуждении в F - и F^+ - полосах. Поскольку непосредственно после электронного облучения и последующего оптического возбуждения F - и F^+ - центров существует несколько каналов релаксации электронов, то отношение $\frac{\Delta\alpha'_F}{\Delta\alpha'_{F^+}}$ после фотовозбуждения в F - и F^+ - полосе не совпадают (равны соответственно 2,32 и 0,92).

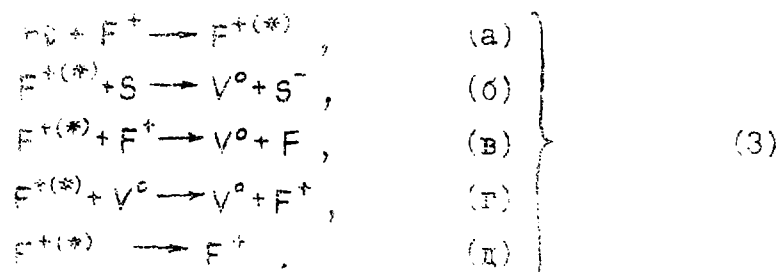
После фотовозбуждения F - центров происходит перенос зарядов на свободные анионные вакансии V° , на ловушки S и на F^+ - центры [3]:



Возбужденный F^+ - центр возвращается в основное состояние либо безызлучательно, либо после излучения. Уменьшение концентрации F - центров и последующее увеличение концентрации F^+ - центров происходит за счет реакций (Iб) и (Iв). Суммарная концентрация F - и F^+ - центров увеличивается в результате заполнения свободных анионных вакансий. Из реакции (I) видно, что два F - центра разрушаются, а три F^+ -центра образуются. При этом

$$-\frac{3}{2} \Delta N_F = \Delta N_{F^+} \quad (2)$$

При прекращении возбуждения F^- центров, когда не все анионные вакансии V^o и ловушки S заполнены и последующем возбуждении F^+ -полос фотонами ($h\nu = 4,6$ эВ) происходит перенос зарядов как на оставшиеся незаполненные V^o -вакансии, так и на ловушки S . При этом рождаются новые свободные анионные вакансии V^o . В этом случае:



реакции (3б) и (3в) приводят к уменьшению концентрации F^+ -центров, увеличению числа свободных вакансий V^o и F^- -центров. Реакция (3г) изображает обмен местами пространственно разделенных анионных вакансий и F^+ -центров. Реакция (3г) описывает релаксацию возбужденного F^+ -центра в основное состояние либо в результате излучения, либо безызлучательно. Если считать, что реакция (3г) по сравнению с реакциями (3б) и (3в) маловероятна, то трем разрушенным F^+ -центрам соответствует один F^- -центр. Поэтому

$$\Delta N_F = -\frac{1}{3} \Delta N_{F^+}. \quad (4)$$

Используя уравнение Смакулы, измеренные значения полуширин полос F и F^+ , показатели преломления этих полос, их силы осцилляторов и соотношение (2), получим

$$\frac{\Delta\alpha'_F}{\Delta\alpha'_{F^+}} = 1,96.$$

При возбуждении в F^+ -полосе с использованием соотношения (4) находим

$$\frac{\Delta\alpha'_F}{\Delta\alpha'_{F^+}} = 0,98.$$

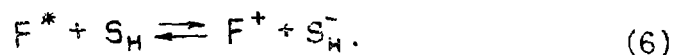
Полученные значения достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

После длительного возбуждения в F -полосе, когда свободные анионные вакансии V° и ловушки S практически заполняются электронами, последующее освещение образцов в F^+ -полосе, а затем в F -полосе приводит к тому, что отношение $\Delta\alpha'_F / \Delta\alpha'_{F^+}$ (рис.4) одинаково в обоих случаях [3].

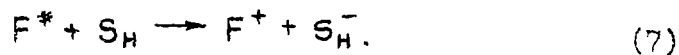
Непосредственно после вторичного освещения в F -полосе образец освещался в F^+ -полосе при температуре 77 К в течение 2 часов. В это же время измерялось изменение коэффициентов поглощения F - и F^+ -центров. После этого образец освещался в F -полосе в течение такого же времени и опять измерялось изменение коэффициентов поглощения этих центров. Измерение поглощения проводилось при 300 К. Результаты измерений приведены на рис.5. Как видно из рисунка, отношения $\Delta\alpha'_F / \Delta\alpha'_{F^+}$ для F - и F^+ -центров не совпадают и составляют соответственно 2,88 и 1,17, т.е. картина аналогична картине, приведенной на рис.3. В данном случае также можно записать механизм реакции в виде (I). Однако, как было сказано выше, в результате длительного освещения кристалла в F -полосе достигается практически полное заполнение электронами свободных анионных вакансий и ловушек. Следовательно, можно предположить о существовании нового канала (или каналов) захвата электронов при

поверхности кристалла F^+ (рис. 1).
 Для объяснения этого явления можно предположить, что энергия захвата электрона в ловушке S_H может быть в более энергетическом уровне, который может быть метастабильным.

Допустим также, что при температурах ≥ 300 К $\Delta\epsilon < kT$, где $\Delta\epsilon$ - разность энергий между первым и вторым уровнями (или между краем зоны проводимости и метастабильным уровнем) ловушки S_H . При таких условиях после освещения кристалла в F^- - полосе при 300 К электроны термически быстро освобождаются из ловушки и повторно рекомбинируют с F^+ - центрами:



При условии $\Delta\epsilon \geq kT$ (при фотовозбуждении 77 К) реакция (6) необратима:



При этом

$$-\Delta N_F = \Delta N_{F^+} \quad (8)$$

Из уравнения Смакулы и соотношения (8) получаем

$$\frac{\Delta\alpha'_F}{\Delta\alpha'_{F^+}} = 2,94,$$

что совпадает с экспериментальным значением.

* Если захват электронов происходит через зону проводимости, энергетическое состояние ловушек можно представить в виде двух уровней.

При фотовозбуждении в F^+ -полосе при 77 К в системе (3) вместо (3б) будет функционировать реакция (7), при этом считается, что ловушки S полностью заполнены. В этом случае соотношение (4) не изменится. Поэтому отношение $\Delta\alpha_F^+ / \Delta\alpha_{F^+}$ при 300 и 77 К в пределах экспериментальных ошибок ($\pm 10\%$) должно быть одним и тем же, что и наблюдается на эксперименте.

4. Механизм перезарядки центров окраски

В настоящее время существует два механизма фотообесцвечивания центров Cz^{2+} и Cz^{4+} в рубине [1]. В первом механизме обесцвечивание при фотовозбуждении в полосе $\sim 2,2$ эВ (первая полоса Cz^{2+}) происходит непрямыми переходами электронов из этой полосы в зону проводимости рубина, которая сильно искривлена, а затем релаксируют на Cz^{4+} -центрах [9]. Во-втором механизме имеет место прыжковая миграция носителей заряда по примесным состояниям с преодолением активационного барьера, заканчивающаяся туннельной рекомбинацией зарядов с излучением ионов Cz^{3+} [10]. Прыжковый механизм перезарядки центров в основном обоснован теоретически авторами работ [11-13] и применен в [3, 14] для объяснения механизма перезарядки F^- и F^+ -центров и фотостимулированной проводимости при фотовозбуждении в полосах, соответствующих этим центрам.

Известно, что основное состояние 5E иона Cz^{2+} в рубине расположено на 5 эВ выше валентной зоны. Первое возбужденное состояние 5T_2 в тригональном поле расщепляется на 6E и 5A возбужденные состояния. Переходу из основного состояния 5E

на 5T_2 соответствует широкая полоса с максимумом 2,64 эВ. Так как первое возбужденное состояние приблизительно на 1,35 эВ ниже края зоны проводимости (величина запрещенной зоны корунда составляет ~ 9 эВ), прямой переход электрона в зону маловероятен. Однако приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что ионизация Cr^{2+} -центров и восстановление ионов Cr^{3+} фотонами с энергией 2,64 эВ все же происходит достаточно эффективно.

По нашему мнению возбуждение Cr^{2+} -центра фотонами с энергией 2,64 эВ приводит к тому, что электрон с участием фононов перескакивает через виртуальное зонное состояние на дырочный Cr^{4+} -центр. При этом в процессе перескока электрона между различными зарядовыми состояниями ионов хрома участвует не один фонон [II], а несколько. Благодаря этому в одном акте перескока восстанавливается одновременно два иона Cr^{3+} .

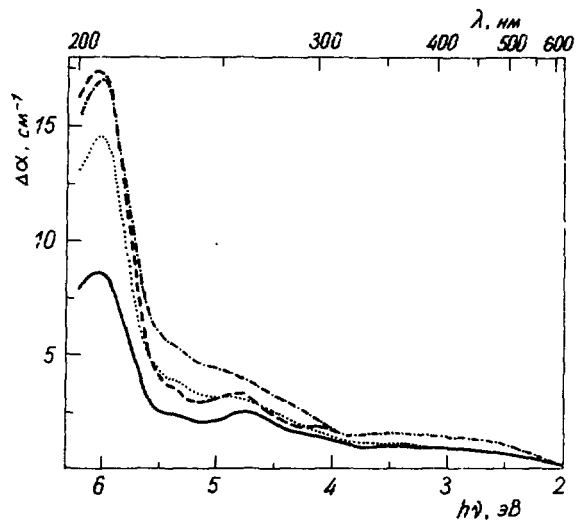


Рис. I Спектры ДЛ кристаллов корунда, облученных электронами.
 для кристалла ГНК: $-\mathcal{D} = 3 \cdot 10^{17}$ эл/см²;
 --- $\mathcal{D} = 8 \cdot 10^{17}$ эл/см²; для кристалла Вернейля:
 -.- $\mathcal{D} = 3 \cdot 10^{17}$ эл/см²; ... для того же кристалла,
 обесцвеченного фотонами с энергией 2,64 эВ в течение
 70 мин.

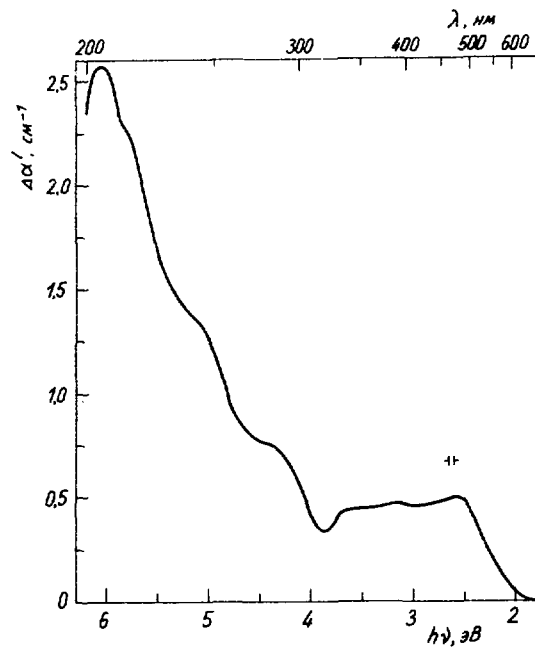


Рис.2 Разность спектров ДП облученного вернейлевского кристалла до и после обесцвечивания фотонами с энергией 2,64 эВ.

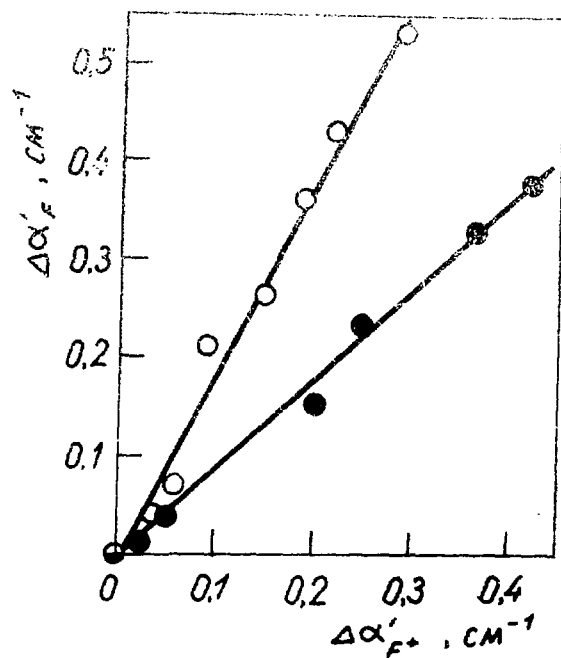


Рис.3 Изменение коэффициента поглощения F - полосы в зависимости от изменения коэффициента поглощения F⁺- полосы кристалла ГНК непосредственно после облучения электронами дозой $3,5 \cdot 10^{17}$ эл/см²;

- - возбуждение фотонами с энергией 6,05 эВ;
- - возбуждение фотонами с энергией 4,8 эВ.

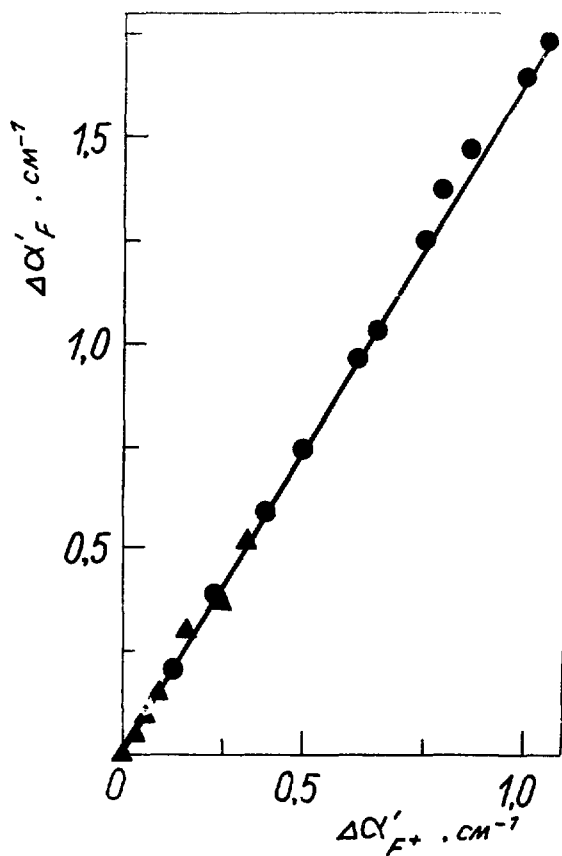


Рис. 4 Изменение коэффициента поглощения кристалла ГНК F -
 полосы в зависимости от изменения коэффициента погло-
 щения F⁺- полосы после возбуждения фотонами с энер-
 гией 6,05 эВ в течение 10 часов при 300 К:

- - возбуждение фотонами с энергией 4,8 эВ;
- ▲ - возбуждение фотонами с энергией 6,05 эВ.

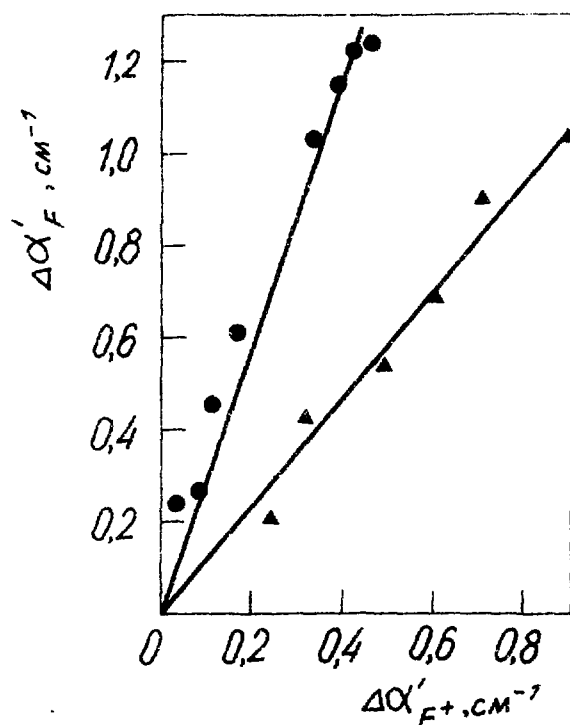


Рис. 5 Изменение коэффициента поглощения того же кристалла F - полосы в зависимости от изменения коэффициента поглощения F⁺- полосы после возбуждения фотонами с энергией 6,05 эВ в течение 2 часов при 77 К:
 ● - возбуждение фотонами с энергией 6,05 эВ;
 ▲ - возбуждение фотонами с энергией 4,8 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атабемян Р.Р., Геворкян В.А., Езоян Р.К. и др. О центрах окраски рубина, облученного электронами малых доз. Препринт ЕФИ-770(85)-84, Ереван, 1984.
2. Lee H.K., Crawford J.H., Jr. Electron Centres in Single-Crystal Al_2O_3 . - Phys. Rev., 1977, vol.15B, p.4065-4070.
3. Atabekyan R.R., Ezoyan R.K., Gevorkyan V.A., Vinetsky V.L. Photostimulated Electron Redistribution between F and F⁺ Centres in Corundum. - Phys. Stat. Sol. (b), 1985, vol.129, N.1, p. 321-329.
4. Атабемян Р.Р., Геворкян В.А., Езоян Р.К. и др. Оптические свойства рубина, облученного быстрыми электронами и γ - квантами. Препринт ЕФИ -742(57)-84, Ереван, 1984.
5. Атабемян Р.Р., Геворкян В.А., Езоян Р.К. и др. Оптические свойства корунда, облученного высокоэнергетичными электронами. Препринт ЕФИ-774(I)-85, Ереван, 1985.
6. Багдасаров Х.С. Синтез крупных монокристаллов корунда. В кн. Рубин и сапфир. М.: Наука, 1974, с.26-34.
7. Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H., Jr. Optical and ESR Studies of Hole Centres in γ -Irradiated Al_2O_3 . - Phys. Stat. Sol. (a), 1977, 99, p.669-674.
8. Yen C.F., Coble R.L. Defect Centres in Gamma-Irradiated Single-Crystal Al_2O_3 . - J. Amer. Ceram. Soc. 1979, 62, p.89-94.
9. Архангельский Г.Е., Моргенштерн З.Л., Неуструев В.Б. Действия света на окрашенный рубин. В кн. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1970, с.273-280.

10. Бессонова Т.С., Тале И.А., Кулин П.А., Акуленок А.Н. Релаксационные процессы в облученном рубине. Изв.АН СССР, Неорганические материалы, 1984, т.20, с.1160-1164
11. Винецкий В.Л., Годенко Л.П., Машкевич В.С. Фотостимулированные перескоки электронов между локальными электронными центрами в неметаллических кристаллах. ФТТ, 1983, т.25, с.2682-2687.
12. Винецкий В.Л., Годенко Л.П. Механизм релаксации возбуждения системы локальных электронных уровней в кристалле при низких температурах. Физ.низ.темп. 1984, т.10, с.90-94.
13. Годенко Л.П., Машкевич Л.П. О механизме прыжка электрона между примесными центрами с участием виртуальных состояний в зоне проводимости. ФТТ, 1985, т.27, с.956-960.
14. Atabekyan R.R., Vinetsky V.L., Gevorkyan V.A. et al. Photoconductivity of Corundum with High Energy Electrons at Excitation of F and F⁺-Centres.-Phys. Stat.Sol.(b), 1985, vol.132, №2.

Рукопись поступила 25 июля 1985 г.

В.А.ГЕВОРКЯН, Р.К.ЕЗОЯН

ДЕФЕКТЫ И ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ, НАВЕДЕННЫЕ В КОРУНДЕ

И РУБИНЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

IV. СВЕТОВОЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ КОРУНДА,

ВЫРАЩЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Редактор Л.П.Мукаян

Технический редактор А.С.Абрамян

Подписано в печать 21/Х-85г. ВФ-06843 Формат 60x84/16
Офсетная печать. Уч.изд.л. 1,5 Тираж 299 экз. Ц.22к.
Зак. тип. № 469 Индекс 3624

Отпечатано в Ереванском физическом институте
Ереван 36, Маркаряна 2

индекс 3624



ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ