

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
Высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Физико-технологический институт
Кафедра «Физические методы и приборы контроля качества»

На правах рукописи



Ананченко Дарья Владимировна

Радиационно-индуцированные дефекты и люминесценция
монокристаллов оксида алюминия

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

д.т.н., профессор

Кортов Всеволод Семенович

д.ф.-м.н., доцент

Никифоров Сергей Владимирович

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Воздействие излучений на твердые тела и свойства радиационно-индуцированных дефектов.....	11
1.1 Взаимодействие ионизирующего излучения с твердым телом.....	11
1.1.1 Общая схема процессов при взаимодействии ионизирующего излучения с диэлектриками.....	12
1.1.2 Образование радиационных дефектов в диэлектриках.....	15
1.1.3 Радиационно-индуцированные дефекты, образуемые под воздействием ионного облучения.....	17
1.2 Дефекты в Al_2O_3	21
1.2.1 Собственные дефекты в оксиде алюминия.....	22
1.2.1.1 Одиночные центры F-типа.....	22
1.2.1.2 Агрегатные центры F_2 -типа.....	24
1.2.1.3 Образование и идентификация собственных дефектов F- и F_2 -типа в $\alpha-Al_2O_3$	25
1.2.1.4 Дефекты F-типа и термолюминесцентные свойства $\alpha-Al_2O_3$	29
1.2.1.5 Дырочные центры V-типа.....	32
1.2.2 Примесные дефекты.....	33
1.3 Постановка задач исследований.....	34
2. Объекты и методики проведения исследований.....	36
2.1 Объекты исследования.....	36
2.2 Методы создания радиационно-индуцированных дефектов в исследуемых кристаллах.....	39
2.3 Экспериментальные методы исследования.....	40
2.3.1 Рентгеновская дифракция.....	40
2.3.2 Измерение спектров фотолюминесценции.....	40
2.3.3 Измерение спектров оптического поглощения.....	41
2.3.4 Измерение спектров импульсной катодолуминесценции.....	41
2.3.5 Термолюминесценция.....	41
2.3.5.1 Измерение интегральной ТЛ.....	41
2.3.5.2 Спектральные измерения ТЛ.....	42
2.3.6. Исследование электронного парамагнитного резонанса.....	42

2.3.7. Методика исследования термической стабильности дефектов	43
2.4. Расчетные методы.....	44
2.4.1 Методика расчета пробегов ионов с помощью программного комплекса TRIM.....	44
2.4.2 Расчет температурных полей в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных ионным пучком	44
Выводы к главе 2	47
3 Радиационно-индуцированные парамагнитные центры в термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	49
3.1 Спектры ЭПР необлученных кристаллов.....	49
3.2 Парамагнитные центры с $g = 2,008$	52
3.2.1 ЭПР кристаллов, облученных разными видами излучений.....	52
3.2.1.1 Бета-излучение	52
3.2.1.2 Импульсный электронный пучок	54
3.2.1.3 УФ-излучение.....	55
3.2.1.4 Сравнительный анализ формы линии ЭПР при различных видах возбуждения	57
3.2.1.5 Исследование ЭПР при различной ориентации кристалла.....	58
3.2.2 Оптические и люминесцентные свойства облученных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	60
3.2.3 Термическая стабильность парамагнитных дефектов с $g = 2,008$	68
3.2.3.1 Интенсивность линии ЭПР как функция температуры.....	68
3.2.3.2 Зависимость фотолюминесценции от температуры отжига.....	72
3.2.4 Природа парамагнитных центров с $g = 2,008$	74
3.3 Парамагнитные дефекты с $g = 2,11$	76
3.4 Парамагнитные центры с $g = 1,955$	80
Выводы к главе 3	81
4 Радиационно-индуцированные дефекты в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных импульсным ионным пучком.....	82
4.1 Расчет энергетических потерь и среднего пробега ионов C^+/H^+ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	82
4.2 Оценка температурных полей в облученных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	86
4.3 Результаты измерения рентгеновской дифракции	87
4.4 Идентификация радиационно-индуцированных центров в облученных кристаллах оптическими и люминесцентными методами.....	89
4.4.1 Оптическое поглощение	89
4.4.2 Импульсная катодолюминесценция	92

4.4.3 Фотолюминесценция.....	92
4.5 Термическая стабильность радиационно-индуцированных центров	98
4.6 Термолюминесценция	107
Выводы к главе 4	115
5 Термическая ионизация возбужденных состояний F-центров в термохимически окрашенном α -Al ₂ O ₃	118
5.1. Анализ литературных данных и методика проведения исследования	118
5.1.1 Модель термической ионизации F-центров.....	118
5.1.2. Эффект разгорания ТЛ глубоких ловушек	119
5.2. Разгорание ТЛ в пике при 573 К	122
5.3 Изотермическое затухание ТЛ в пике при 800–870 К.....	123
5.4 Спектрально-разрешенные измерения разгорания ТЛ в пике при 573 К.....	124
5.5 Модель разгорания ТЛ, учитывающая термическую ионизацию F-центров	126
Выводы к главе 5	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Исследование радиационных дефектов в широкозонных диэлектриках является актуальной проблемой физики конденсированного состояния, поскольку данные дефекты способны влиять на функциональные (диэлектрические, оптические и люминесцентные) свойства материалов. Одним из широкозонных оксидных материалов, успешно применяемых в науке и технике, является монокристалл α -Al₂O₃. Благодаря отличным диэлектрическим свойствам монокристаллы α -Al₂O₃ используются в качестве подложек интегральных микросхем, обладающих повышенной радиационной стойкостью и применяемых на АЭС и в космосе [1, 2]. Высокая чувствительность к излучению обуславливает широкое практическое применение термохимически окрашенных монокристаллов α -Al₂O₃ в качестве люминесцентных детекторов ионизирующих излучений [3, 4].

На настоящий момент имеется достаточное количество публикаций, посвященных исследованию радиационных дефектов в монокристаллах α -Al₂O₃, облученных различными видами корпускулярных излучений, например, быстрыми электронами [5], протонами [6], нейтронами [7], ускоренными ионами [8]. Анализ литературных данных показывает, что на сегодняшний день недостаточно изучены процессы дефектообразования в α -Al₂O₃, облученном *импульсными* ионными пучками (ИИП), которые находят широкое применение в промышленности при модификации поверхности материалов, получения уникальных соединений (в том числе метастабильных), напыления тонких пленок [9]. Известно, что облучение ИИП сопровождается быстрым нагревом ($>10^6$ К/с), плавлением и дальнейшим охлаждением поверхности материала, что вызывает структурные изменения на его поверхности [10]. При этом можно ожидать появление новых радиационных дефектов, а также иных закономерностей их образования в материалах, облученных ИИП.

Исследование дефектов, наблюдаемых после облучения кристаллов α -Al₂O₃ высокими дозами, представляет важную задачу. Известно, что в термохимически окрашенных монокристаллах α -Al₂O₃ с высокой концентрацией анионных вакансий высокодозное облучение (> 10 Гр) может приводить к образованию агрегатных центров F₂-типа, что было показано в работе [11]. В настоящее время агрегатные центры обнаруживались в α -Al₂O₃ только оптическими и люминесцентными методами. Роль агрегатных центров в формировании парамагнитных свойств α -Al₂O₃ ранее не изучалась.

Известно, что электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является чрезвычайно чувствительным к наличию собственных и примесных дефектов в материалах, в том числе радиационно-индуцированных. Данный метод использовался лишь в нескольких работах для

исследования дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученном нейтронами [12–15]. Вместе с тем недостаточно исследован ЭПР в термохимически окрашенных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с исходно высокой концентрацией одиночных дефектов F-типа. Использование ЭПР в сочетании с люминесцентными и оптическими методами исследования могут дать новую информацию о природе радиационных дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в частности закономерностях образования агрегатных и комплексных дефектов под воздействием высокодозного облучения в термохимически окрашенных кристаллах.

Несмотря на многочисленные исследования, некоторые особенности процессов переноса заряда с участием центров F-типа в монокристаллах оксида алюминия окончательно не установлены. В частности нет однозначного мнения о возможности протекания процесса термической ионизации возбужденных состояний F-центров [16–19]. Одним из свойств, предположительно связываемых с термической ионизацией F-центров, является изотермическое разгорание термолюминесценции (ТЛ). Указанный эффект ранее был обнаружен в термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пике ТЛ глубоких ловушек, опустошающихся при 630–750 К [20], но окончательно интерпретирован не был. Исследование разгорания ТЛ других глубоких ловушек, в частности, со спектральным разрешением, позволит получить новые доказательства существования термической ионизации F-центров в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Цели и задачи работы. Цель настоящей работы – исследование закономерностей образования и отжига радиационно-индуцированных дефектов в облученных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оценка роли данных дефектов в формировании парамагнитных и люминесцентных свойств исследуемых объектов.

В соответствии с целью исследования необходимо решить следующие **задачи**:

1. Экспериментально подтвердить образование парамагнитных радиационно-индуцированных дефектов в облученных термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, установить взаимосвязь парамагнитных, оптических и люминесцентных свойств исследуемых объектов.
2. Изучить закономерности отжига радиационно-индуцированных парамагнитных дефектов в термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, предложить возможные механизмы их разрушения.
3. Исследовать закономерности формирования и отжига дефектов, образуемых в стехиометрических монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после облучения мощным импульсным пучком ионов H^+/C^+ с энергией 300 кэВ.

4. Исследовать особенности разгорания ТЛ глубоких ловушек в термохимически окрашенных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Доказать связь эффекта разгорания ТЛ с наличием процесса термической ионизации возбужденных состояний F-центров.

Объекты исследований. В качестве объектов исследования были выбраны два типа образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Первый представлял собой оптически прозрачные монокристаллы стехиометрического оксида алюминия, выращенные методом Киропулоса, второй – термохимически окрашенные монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой концентрацией анионных вакансий ($\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$), выращенные в восстановительных условиях методом Степанова.

Методы и методология исследований. Основными экспериментальными методами исследования радиационно-индуцированных дефектов являлись фотолюминесцентная (ФЛ), оптическая, ЭПР-спектроскопия, а также импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) и термолюминесценция.

Исследование термической стабильности радиационных дефектов осуществляли при ступенчатом отжиге образцов на воздухе в режимах линейного нагрева и изотермической выдержки. Линейный нагрев использовался с целью установления связи между разрушением парамагнитных центров и опустошением ловушек, ответственных за ТЛ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Моделирование энергетических потерь и пробегов ионов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществлялось с использованием пакета программ TRIM, реализующего метод Монте-Карло. Также было проведено компьютерное моделирование процессов нагрева и плавления $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под действием ИИП в специальной программе, составленной на языке «Фортран». Моделирование осуществлялось на основе решения одномерного уравнения теплопроводности для нестационарного температурного поля в пластине $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вызванного воздействием излучения.

Научная новизна.

1. Впервые обнаружено, что облучение бета-источником $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, импульсным электронным пучком (130 кэВ), а также термооптическая обработка при температурах 573–773 К термохимически окрашенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводят к образованию в них парамагнитных центров идентичной природы с $g = 2,008$.
2. В облученных термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ впервые обнаружена прямая корреляция интенсивности линии ЭПР с $g = 2,008$ и полос оптического поглощения (ОП) и ФЛ агрегатных центров F_2 -типа, а также обратная корреляция интенсивности указанной линии ЭПР с ФЛ и ОП одиночных центров F-типа.
3. В термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ впервые исследована термическая стабильность радиационно-индуцированных парамагнитных центров с $g = 2,008$. Установлено, что отжиг данных дефектов происходит в интервале температур 773–973 К.

4. На основе комплексного исследования оптических и люминесцентных свойств впервые доказано, что облучение ИИП C^+/H^+ (энергия 300 кэВ) приводит к образованию в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ одиночных F- и F^+ -центров, агрегатных центров F_2 -типа, а также дефектов неустановленной природы, ответственных за полосу ФЛ при 2,85 эВ с максимумом возбуждения при 4,3 эВ.
5. Впервые установлено, что F^+ -центры в монокристаллах оксида алюминия, облученных ИИП C^+/H^+ , теряют стабильность при $T=700\text{--}1123$ К в результате их рекомбинации с подвижными межузельными атомами кислорода O_i .
6. На основе результатов измерений спектрально-разрешенной ТЛ доказана взаимосвязь эффекта разгорания ТЛ в пике при 573 К с термической ионизацией возбужденных состояний F-центров в термохимически окрашенном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты работы имеют фундаментальное значение с точки зрения установления связи образования парамагнитных радиационно-индуцированных центров, образуемых в термохимически окрашенном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после высокодозного облучения, с люминесценцией собственных дефектов в кристалле. Полученные данные о термической стабильности радиационных дефектов в облученных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут использоваться для разработки физических принципов управления дефектной структурой и люминесцентными свойствами исследуемых кристаллов. Установленные в работе закономерности могут использоваться в люминесцентной и ЭПР-дозиметрии ионизирующих излучений. Данные о термической устойчивости и механизме отжига радиационных дефектов, образуемых в стехиометрических монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под воздействием мощных ИИП с разной плотностью энергии, могут быть полезны при разработке радиационно-стойких диэлектрических материалов микроэлектроники.

Положения, выносимые на защиту:

1. В термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных импульсным электронным пучком, бета-излучением, а также подвергнутых термооптической обработке, образуются парамагнитные дефекты идентичной природы с $g = 2,008$, в формировании которых участвуют центры F_2 -типа.
2. Облучение стехиометрических монокристаллов оксида алюминия импульсным ионным пучком C^+/H^+ (300 кэВ) приводит к генерации в них одиночных центров F-типа и агрегатных центров F_2 -типа.
3. Радиационно-индуцированные дефекты F-типа, образуемые в оксиде алюминия под воздействием импульсного ионного пучка C^+/H^+ (300 кэВ), теряют стабильность при температурах 723–1123 К. Отжиг радиационно-индуцированных F^+ -центров происходит в результате их рекомбинации с подвижным межузельным атомом кислорода O_i .

4. В термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ разгорание ТЛ глубоких ловушек обусловлено процессом термической ионизации возбужденных состояний F-центров.

Степень достоверности. Достоверность изложенных в работе основных результатов базируется на экспериментальных данных, полученных на аттестованных образцах с помощью апробированных методик. Воспроизводимость экспериментальных данных обеспечена многократностью измерений и подтверждается хорошей повторяемостью результатов. Достоверность выводов основана на всестороннем анализе выполненных ранее работ по теме исследования и подтверждена отсутствием противоречий с известными результатами, опубликованными в рецензируемых журналах.

Апробация работы. Результаты настоящей работы представлялись на 10 Всероссийских и международных конференциях: Международная молодежная научная конференция "Физика. Технологии. Инновации" (г. Екатеринбург, 2016, 2017 гг.), Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС (г. Екатеринбург, 2017 гг.), XV Международная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутская обл., п. Аршан, июль 2016 г.), «SSD 18» - 18th International Conference on Solid State Dosimetry (Германия, г. Мюнхен, июль 2016 г.), Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM'18 (Польша, г. Быдгощ, июль 2018 г.), 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Россия, г. Томск, сентябрь 2018 г.), 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionized Radiation (LUMDETR-2018) (Прага, сентябрь 2018 г.), 20th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-20) (Казахстан, г. Нур-Султан, август 2019 г.), 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Россия, г. Томск, октябрь 2020 г.).

Личный вклад автора. Выбор направления исследования, целей и задач научно-квалификационной работы, интерпретация полученных результатов и выводов осуществлялись автором совместно с научными руководителями Кортовым В.С. и Никифоровым С.В.

Автором работы было проведено облучение монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ импульсным электронным пучком, β -источником, а также термооптическая обработка образцов. Гамма-облучение образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилось в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. Академика Е.И. Забабахина» (г. Снежинск). Облучение импульсным ионным пучком C^+/H^+ осуществлялось в Казанском физико-техническом институте КазНЦ РАН.

Автором самостоятельно проведены измерения спектров ОП, ФЛ, ИКЛ и ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после облучения различными видами излучения, а также ступенчатого отжига образцов. Автором самостоятельно осуществлялась обработка указанных спектров и анализ полученных экспериментальных результатов.

Спектральные измерения ТЛ проводились совместно с Институтом физики Тартуского университета (Эстония), анализ и обработка полученных спектров осуществлялась автором работы. Расчет параметров кинетики отжига радиационно-индуцированных центров в α - Al_2O_3 осуществлялся при методической поддержке Кузовкова В.Н. и Попова А.И. (Институт физики твердого тела, Университет Латвии). Исследование парамагнитных свойств монокристаллов α - Al_2O_3 осуществлялось автором совместно с к.ф.-м.н., доцентом Коневым С.Ф. (ФТИ, УрФУ), а также к.ф.-м.н., с.н.с. Зариповым Р.Б. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН). Моделирование температурных полей в α - Al_2O_3 , облученном ионным пучком C^+/H^+ , проводилось автором совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. Баталовым Р.И. и д.ф.-м.н., в.н.с. Баязитовым Р.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН).

Публикация результатов работы. Основные результаты исследований изложены в 18 научных публикациях, которые включают 8 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и входящих в международные наукометрические базы Scopus и Web of science, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Гранты и премии. Автор работы удостоен стипендии Президента Российской Федерации в 2017/18 и 2018/19 годах, стипендии Правительства Российской Федерации в 2018/19 году, а также стипендии губернатора Свердловской области в 2017/18 году.

Автор был награжден дипломом за лучший доклад на XV Международной конференции по люминесценции и лазерной физике (Россия, п. Аршан, 2016 г.) и дипломом первой степени за лучший доклад на 18-й Международной конференции по радиационной физике и химии твердого тела в рамках бго Международного конгресса по энергетическим пучкам и радиационным дефектам (Россия, г. Томск, 2018 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и обозначений и списка литературы. Работа изложена на 157 страницах текста, содержит 8 таблиц, 73 рисунка. Список литературы включает 286 источников.

1. Воздействие излучений на твердые тела и свойства радиационно-индуцированных дефектов

1.1 Взаимодействие ионизирующего излучения с твердым телом

Попадая в твердое тело, ионизирующее излучение взаимодействует с электронами и ядрами атомов кристаллической решетки. Существует два типа взаимодействия: упругое и неупругое рассеяние. При неупругом взаимодействии столкновение частиц сопровождается изменением их внутреннего состояния, превращением в другие частицы. Энергия ионизирующего излучения при этом тратится на возбуждение, ионизацию атомов твердого тела, орбитальные переходы электронов и ядерные реакции (в случае облучения нейтронами). При упругом взаимодействии внутреннее состояние частиц до и после соударения остается неизменным. Основным результатом упругого взаимодействия ионизирующего излучения с твердым телом является смещение атомов из узлов кристаллической решетки [21–24].

Ионизацию атомов твердого тела и образование возбужденных состояний относят к первичным процессам взаимодействия. При обсуждении первичных процессов целесообразно разделить излучения на непосредственно (потoki заряженных частиц: электроны, протоны, альфа-частицы, ионы) и косвенно ионизирующие (потoki незаряженных частиц: фотоны рентгеновского и гамма-излучения, нейтроны). Ионизация и возбуждение твердого тела при воздействии непосредственно-ионизирующих излучений происходит благодаря кулоновским силам, возникающим между заряженными частицами и электронами атомов среды. Помимо ионизации и возбуждения к первичным процессам, имеющим место при воздействии непосредственно-ионизирующего излучения, относят возникновение характеристического (при ионизации внутренних электронных оболочек атомов среды) и тормозного рентгеновского излучения (при торможении частицы в кулоновском поле атомных электронов и ядер) [22, 23, 25, 26]. Косвенно-ионизирующие излучения (фотоны рентгеновского и гамма-излучения) индуцируют процессы ионизации в твердом теле посредством создания в нем вторичных заряженных частиц. Вторичные электроны образуются с участием трех основных механизмов передачи энергии: фотоэффекта; эффекта Комптона и образования электрон-позитронных пар [22, 23, 25, 27]. При облучении нейтронами ионизация вещества происходит при взаимодействии с заряженными частицами, образующимися в результате ядерных реакций: протонов, альфа-частиц, осколков деления [22, 27, 28].

Первичные процессы не приводят к окончательной диссипации энергии ионизирующего излучения, но запускают ряд вторичных процессов: превращений энергии падающего ионизирующего излучения в фотоны, фононы, радиационные дефекты. В данной главе внимание

будет уделено вторичным процессам взаимодействия различных видов излучения с твердым телом, поскольку именно они приводят к возникновению радиационных повреждений в твердых телах.

1.1.1 Общая схема процессов при взаимодействии ионизирующего излучения с диэлектриками

Образующиеся в материале во время ионизации электроны могут передавать свою энергию атомам среды и приводить к дальнейшей генерации частиц в материале. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока энергия электронов не станет меньше энергии ионизации. После того, как заканчивается генерация новых электронных возбуждений, происходят процессы преобразования энергии падающего излучения, приводящие к ее диссипации и называемые *вторичными процессами*. Подробно рассмотрим вторичные процессы, происходящие при облучении диэлектриков (Рисунок 1.1), поскольку именно к этому классу материалов относится объект исследования данной диссертационной работы – оксид алюминия.

При передаче энергии ионизирующего излучения атомам вещества происходят переходы электронов с уровней валентной зоны в зону проводимости и образование в облученном диэлектрике *высокоэнергетических электронов и дырок (электронных возбуждений)* [29–31]. В диэлектрике возникает множество электронно-дырочных пар, обладающих избыточной энергией ($E = 3E_g$). Такие электроны и дырки называют «горячими». При уменьшении энергии электронов и дырок, когда образование новых электронно-дырочных пар уже невозможно, в диэлектриках наблюдается неупругое рассеяние свободных носителей заряда с передачей избыточной энергии оптическим фононам. Этот процесс носит название *термализации* [32–35]: в результате электрон-фононного взаимодействия энергия электронов и дырок становится близка к тепловой, электроны занимают состояния вблизи дна зоны проводимости, а дырки – вблизи потолка валентной зоны.

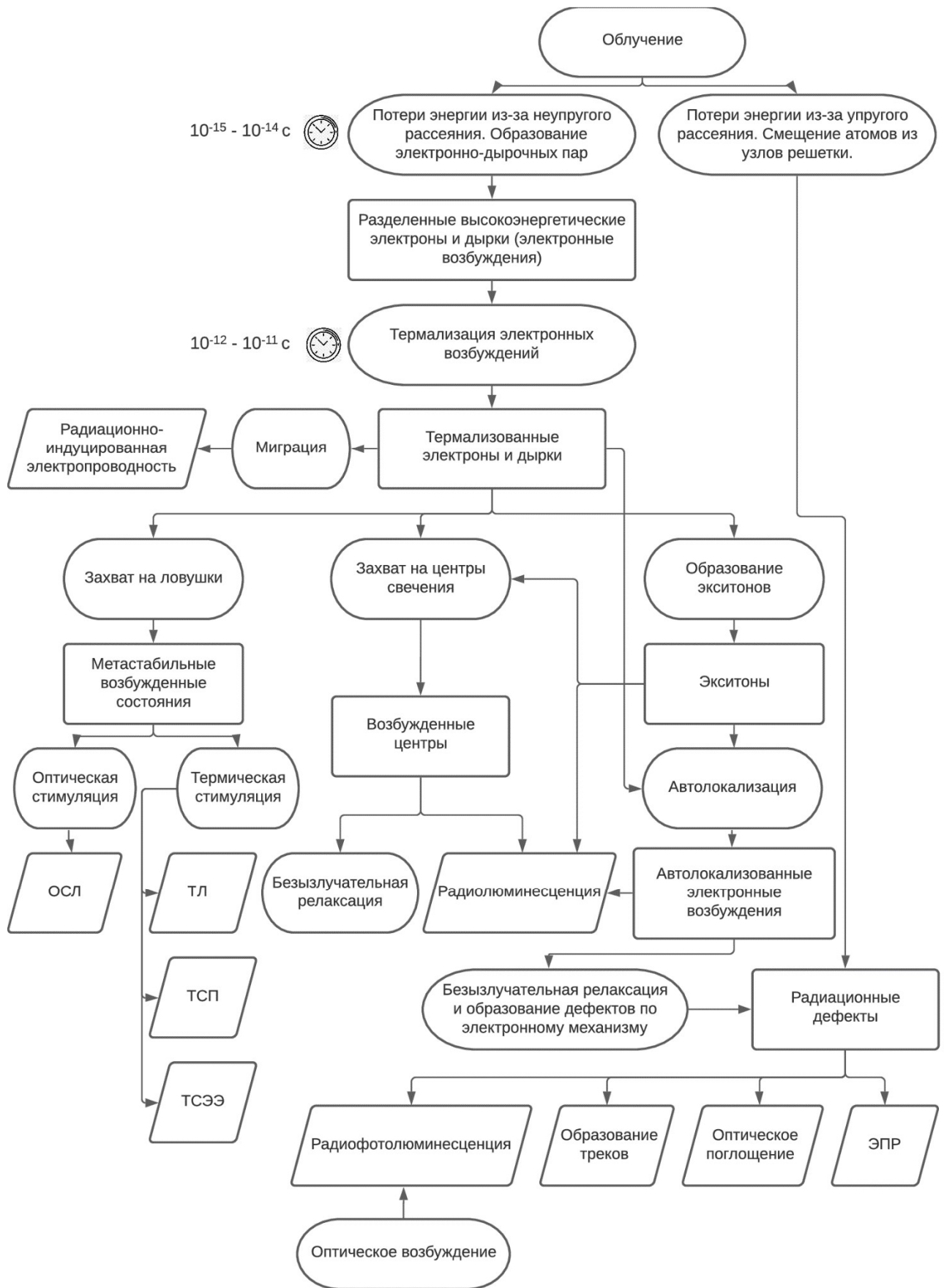


Рисунок 1.1 – Схема процессов преобразования энергии ионизирующего излучения в диэлектрике

Процесс термализации приводит к *радиационному нагреву* [36–38] материала. Термализованные электроны и дырки за счет их относительно большого времени жизни мигрируют в диэлектриках на довольно большие расстояния (1–100 нм). Данный процесс приводит к появлению в облучаемом материале *радиационно-индуцированной проводимости* [39–41].

Несмотря на большое время жизни термализованных электронов и дырок, состояние диэлектрика со свободными электронами и дырками является неравновесным. Дальнейшая релаксация термализованных электронных возбуждений может происходить по нескольким каналам, характеризующимся разной вероятностью [42, 43].

Одним из возможных каналов релаксации электронных возбуждений является *захват электронов и дырок на ловушки*, как правило, представляющие собой дефекты кристаллической структуры, формирующие в запрещенной зоне локальные энергетические уровни [32, 44–47]. Сечение захвата и время жизни электронных возбуждений на ловушках сильно зависит от температуры. При глубине ловушки $\Delta E \gg kT$ время нахождения носителей заряда на ловушке может быть не ограничено, а их делокализация возможна при нагреве кристалла или воздействии внешнего электромагнитного излучения. При делокализации электроны и дырки вновь становятся свободными и могут мигрировать по кристаллической решетке. Указанные процессы приводят к появлению в диэлектриках таких эффектов, как: *термолюминесценция* [48–50], *термостимулированная проводимость (ТСП)* [41, 51] и *экзоэлектронная эмиссия (ТСЭЭ)* [52–57] (в случае нагрева кристалла), и *оптически-стимулированная люминесценция* [49, 58–62] (в случае стимуляции светом).

Захват электрона (дырки) собственным или примесным дефектом кристаллической решетки сопровождается его переходом в *возбужденное состояние*. Релаксация возбужденного состояния может происходить безызлучательно и излучательно. При *безызлучательной релаксации* энергия возбужденного состояния передается фононной подсистеме вещества, излучательная релаксация имеет место, если дефекты являются *центрами свечения*. Излучательная релаксация дефектов во время облучения материала приводит к высвечиванию *радиолюминесценции* [63, 64].

Кулоновское взаимодействие термализованных электронов и дырок в диэлектриках может приводить к образованию свободных экситонов, представляющих собой связанную электронно-дырочную пару [28, 29, 65–67]. Релаксация энергии в этом случае может происходить при *захвате экситонов собственными или примесными дефектами* с образованием связанных экситонов [68–71]. Энергия экситона при этом передается центру свечения. Локализация электронных возбуждений может происходить и без участия дефектов кристаллической решетки (*автолокализация*) в результате взаимодействия электронных возбуждений с акустическими

колебаниями решетки [72, 73]. Этот процесс характерен для сильного электрон-фононного взаимодействия и сильно зависит от температуры. Образование *автолокализованного экситона* может происходить в результате автолокализации дырки с последующим захватом им электрона, а также путем автолокализации свободного экситона [74, 75]. Данный канал релаксации можно обнаружить по полосам люминесценции автолокализованных экситонов.

Электрон и дырка также могут рекомбинировать на дефекте, который сам не является центром свечения, а передает энергию другому пространственно расположенному центру люминесценции [76]. Данный механизм называется *резонансным* и реализуется, если разность энергий возбужденного и основного состояний дефектов, между которыми происходит передача энергии, совпадает. Резонансный механизм не реализуется при температурах ниже 100 К, поскольку при низких температурах происходит явление автолокализации дырок [77].

1.1.2 Образование радиационных дефектов в диэлектриках

Одним из вторичных процессов, описываемых в рамках схемы преобразования энергии ионизирующего излучения в диэлектрике, является образование радиационных дефектов. Согласно современным представлениям [29, 43, 78–80], в диэлектрических материалах реализуется два основных механизма формирования радиационных дефектов: электронный и ударный. Первый из них основан на процессах распада электронных возбуждений, характерен, в частности, для щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) и определяет их радиационную стойкость [43]. Образование Френкелевских пар (вакансия и межузельный атом) в ЩГК происходит в результате безызлучательного распада автолокализованных экситонов и рекомбинации электронов с V_k – центрами (автолокализованными дырками в релаксированном состоянии). Экситонный механизм образования дефектов в ЩГК является доминирующим [81]. В результате распада экситона образуются пары F- (вакансии галоида) и H-центров (межузельные атомы галоида). Эти дефекты являются стабильными, если расстояние между ними составляет минимум 4–8 атомных расстояний, при котором невозможна их рекомбинация [47].

В большинстве твердых тел, в том числе и в диэлектриках, точечные радиационные дефекты возникают в основном в результате упругих соударений частиц ионизирующего излучения с ядрами атомов или ионов кристаллической решетки. Такие соударения могут приводить к смещению атомов облучаемого вещества, если энергии, переданной атому регулярного узла решетки, будет достаточно для того, чтобы сместить его [82, 83]. Выбитый из узла атом удаляется от возникшей на его месте вакансии по междоузлиям или в результате осуществления цепочки столкновений [82]. Такой атом, обладая достаточной энергией, может стать причиной возникновения вторичных и последующих столкновений, и привести к

образованию каскада атомных смещений, в результате чего появляется несколько френкелевских пар. За процессами смещения атомов следуют атомные перестройки, связанные со спонтанной рекомбинацией образующихся в процессе облучения точечных дефектов. Спонтанная рекомбинация происходит в результате слияния дефектов, оказавшихся на достаточно близком расстоянии друг от друга (10^2 атомных объемов): имеют место процессы взаимоуничтожения дефектов (вакансии и междоузельного атома) или рекомбинации дефектов одного типа с образованием комплексов вакансионного либо междоузельного типов [82]. Если смещенный в результате соударения атом удаляется за пределы рекомбинационного объема, считается возможным создание устойчивой пары дефектов по Френкелю [78, 84–87].

Ударный механизм является основным механизмом образования радиационных дефектов в оксидных диэлектриках и именно он определяет их более высокую радиационную стойкость, в сравнении с ЩГК. Характерной особенностью образования дефектов по ударному механизму является существование критического значения энергии ($E_{кр}$), ниже которого создание дефектов невозможно. Это значение определяется пороговой энергией смещения атомов в материале (E_d) [88, 89]. В таблице 1.1 приведены энергии смещения атомов для ряда оксидов.

Таблица 1.1 – Пороговая энергия смещения атомов в оксидах

Оксид	E_d катиона, эВ	E_d кислорода, эВ	Лит. источник
Al ₂ O ₃	18	75	[90]
	-	70	[91]
	-	90	[92]
	24	79	[93]
	-	41–53	[94]
	-	53	[95]
MgO	60	53	[96]
	37	55	[97]
ZnO	40	57	[98]
BeO	-	76	[99]

Критическая энергия дефектообразования $E_{кр}$ также зависит от массы налетающих частиц и может варьироваться в зависимости от кристаллографического направления облучаемого материала и его температуры [26, 83, 88]. Если энергия налетающих частиц меньше критического значения, то происходит лишь изменение зарядового состояния уже существующих до облучения дефектов в материале. Дефекты по ударному механизму образуются только при воздействии на твердое тело корпускулярным излучением. Наиболее эффективно образование френкелевских дефектов по ударному механизму осуществляется при облучении материалов нейтронами и ионами. С точки зрения экспериментального исследования процессов образования радиационных дефектов ионное облучение, по сравнению с нейтронным, имеет преимущество, поскольку ионное облучение не приводит к появлению наведенной радиоактивности облучаемого вещества. Упругое взаимодействие высокоэнергетических электронов с веществом характеризуется передачей небольших количеств энергии и поэтому приводит к образованию лишь одиночных дефектов Френкеля. При воздействии фотонного излучения на вещество, как уже упоминалось ранее, упругий механизм образования дефектов напрямую не реализуется. Однако, например, γ -кванты, не способные эффективно смещать атомы в материалах при столкновении с ядрами, могут делать это косвенно: комптоновские электроны, образуемые при упругих столкновениях гамма-квантов с атомными электронами, обладают достаточной энергией для смещения атомов [82].

1.1.3 Радиационно-индуцированные дефекты, образуемые под воздействием ионного облучения

Ранее упоминалось, что одним из видов облучений, при воздействии которого в диэлектриках наблюдаются эффективные процессы дефектообразования, является ионное облучение. Актуальность исследований ионного воздействия на материалы объясняется их прикладной и фундаментальной значимостью. Ионные пучки широко применяются в науке и технике для контролируемой модификации структуры и свойств поверхностных слоев функциональных материалов [100, 101], создания наноматериалов [102]. В качестве бомбардирующих частиц можно использовать большинство ионов элементов таблицы Менделеева в разных зарядовых состояниях. Вследствие этого ионное облучение предоставляет широчайшие возможности для модификации облучаемых материалов. С точки зрения фундаментальной науки, облучение быстрыми тяжелыми ионами зачастую применяется для понимания и моделирования эффектов, происходящих при нейтронном облучении в материалах, используемых в ядерной энергетике [103]. Установлено, что прохождение ионного облучения через материал вызывает интенсивное возбуждение его электронной подсистемы, и может

запускать химические реакции, процессы трекообразования [83, 104] и формирования как одиночных, так и агрегатных/комплексных дефектов [105], фазовые превращения и аморфизацию вещества [86, 87]. Понимание механизмов возникновения вышеупомянутых радиационных повреждений является важной задачей как радиационной физики, так и материаловедения.

Процессы, происходящие при взаимодействии налетающих ионов с веществом, во многом определяются закономерностями изменения энергии ионов от глубины их проникновения в мишень. Длина пробега иона в твердом теле определяется его столкновениями с электронами и ядрами и зависит от эффективного заряда, плотности вещества и энергии частицы [23].

Наиболее важным параметром, характеризующим взаимодействие заряженных частиц с веществом, являются удельные потери энергии. Энергетические потери складываются из неупругих потерь на ионизацию и возбуждение атомов, а также потерь энергии на упругие соударения. Более 99% потерь энергии, возникающих при воздействии заряженных частиц на вещество, связаны с потерями на его ионизацию $(dE/dx)_{\text{ион}}$.

Ионизационные потери заряженных частиц описываются формулой Бете-Блоха [23, 106]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}} = \frac{4\pi e^4 n_A Z_1}{mv^2} Z_2^2 \ln \frac{2mv^2}{\bar{w}}, \quad (1.1)$$

где E – кинетическая энергия частицы, e – заряд электрона, Z_1 – атомный номер облучаемого вещества, Z_2 – заряд частицы, n_A – число атомов в 1 см^3 вещества, m – масса покоя электрона, v – скорость частицы, \bar{w} – средняя энергия возбуждения атома. Как видно из формулы, удельные ионизационные потери зависят от энергии частицы. Поскольку заряженная частица, двигаясь в веществе, теряет свою энергию, это приводит к изменению удельных ионизационных потерь на длине пробега частицы. Данная закономерность описывается кривой Брэгга, изображенной на рисунке 1.2. Из рисунка 1.2 видно, что основной ионизационный эффект частица производит в конце своего пробега. Это связано с тем, что уменьшение скорости частицы приводит к увеличению времени ее пребывания вблизи каждого отдельного атома среды, что в свою очередь приводит к росту вероятности ионизации.

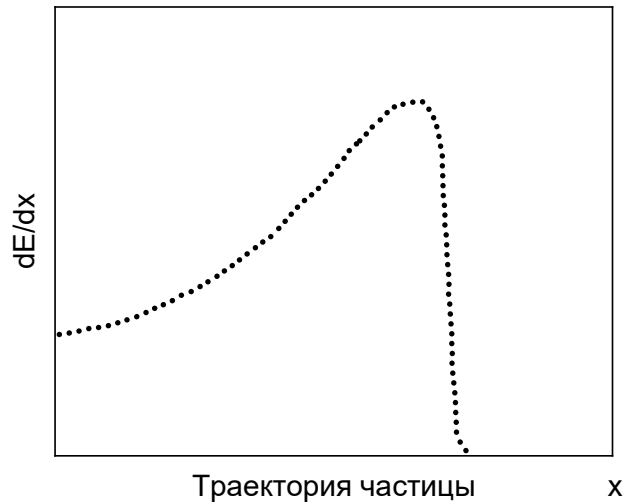


Рисунок 1.2 – Кривая Брэгга

При превышении пороговой величины ионизационных потерь $(dE/dx)_{\text{пор}}$ в облученных ионами диэлектриках становится возможным формирование специфических пространственно-распространенных макродефектов – треков. В таблице 1.2 приведены значения пороговой величины ионизационных потерь для ряда оксидов. Образование треков в материалах сопровождается возникновением областей с исключительно большой концентрацией точечных дефектов. При этом вакансии и межузельные атомы распределены в объеме трека неравномерно. Неравномерное распределение приводит к сильным процессам комплексообразования: межузельные атомы, уходя из области трека, рекомбинируют в кристалле на стоках и создают комплексы, в том числе и с примесями [101]. В то же время внутри трека из-за большой концентрации вакансий играют роль процессы их агрегации.

Таблица 1.2 – Пороговая энергия ионизационных потерь в оксидах

Оксид	$(dE/dx)_{\text{пор}}$, кэВ/нм	Лит. источник
Al_2O_3	21	[104, 107]
MgO	20	[104, 107]
ZrO_2	4	[108]
SiO_2	2	[107]

Наряду с трекообразованием, одним из основных процессов, приводящих к нарушению кристаллической структуры твердого тела при ионном облучении, является упругое взаимодействие ионов с атомами вещества. Упругие взаимодействия, как отмечалось в 1.1.2,

играют определяющую роль при образовании радиационных дефектов, несмотря на то что потери энергии в упругих столкновениях составляют лишь малую долю от ионизационных потерь. Упругие столкновения ионов с атомами вещества зачастую приводят не только к образованию дефектов по Френкелю, но и агрегатов вакансий и атомов, кластерных дефектов.

Достаточное количество публикаций посвящено изучению структурных и точечных дефектов, образуемых в оксидных диэлектриках под воздействием ионного облучения. В работах [100, 109, 110] показано, что облучение ионами Kг и Vi монокристаллов Al_2O_3 и MgO приводит к возникновению на их поверхности наноразмерных дефектов: структур в виде холмов, образуемых при пластической деформации за счет дефектов, создаваемых механизмом кулоновского взрыва в приповерхностном слое материалов. Показано, что ионное облучение Al_2O_3 , MgO, BeO приводит к возникновению в них радиационно-индуцированных дефектов, связанных с одиночными катионными и анионными вакансиями, а также их агрегатами [111–117]. В то же время установлено образование новых, ранее неизвестных дефектов, природу которых предположительно связывают с агрегатами анионных вакансий высокого порядка (более двух вакансий), и комплексных дефектов, в состав которых входят, как анионные, так и катионные вакансии (дефекты Р-типа).

Наряду с этим воздействие импульсного ионного излучения на твердое тело изучено мало. При импульсном ионном воздействии высокая пиковая мощность возбуждения способствует осуществлению коллективных эффектов в образовании дефектов, созданию в материалах сильных электрических полей, мощных акустических импульсов, а также сильному радиационному нагреву поверхностного слоя. В результате быстрого нагрева, при котором происходят процессы плавления и испарения поверхности материала, и последующего быстрого охлаждения со скоростью до 10^{10} К/с [83] возможно протекание фазовых и структурных преобразований материалов. В работах [10, 118–120] были исследованы структурные и механические свойства керамики Al_2O_3 после воздействия импульсных ионных пучков. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что воздействие мощным ИИП C^+/H^+ с энергией 180 кэВ приводит к оплавлению приповерхностных слоев керамики, появлению столбчатой микроструктуры [118, 119]. Помимо структурных изменений поверхности при воздействии ИИП C^+/H^+ и C^+ происходит увеличение микротвердости в поверхностном слое керамики, превышающем величину ионного пробега, вследствие термического и ударно-волнового воздействия, что было показано в работах [10, 120]. Процессы образования точечных радиационных дефектов в диэлектриках под воздействием импульсного ионного облучения на настоящий изучены мало. Отсутствуют данные о природе дефектов, образующихся при таком воздействии, а также их термической стабильности. Необходимость в проведении исследований на данную тему обусловлена широким применением диэлектриков в областях, использующих

радиационные технологии, в том числе и в термоядерной энергетике. Из класса диэлектрических материалов наибольшей радиационной стойкостью обладают тугоплавкие оксиды и нитриды. Особое внимание на настоящий момент приковано к Al_2O_3 , MgO , BeO , MgAl_2O_4 , AlN , как к материалам перспективным для использования в термоядерной энергетике в качестве вакуумных окон, линз, зеркал для диагностики плазмы.

1.2 Дефекты в Al_2O_3

Монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является широкозонным оксидом ($E_g = 9,5$ эВ), широко применяемым в науке и технике. Благодаря своим диэлектрическим свойствам (электрическое сопротивление при комнатной температуре $\approx 10^{14}\text{--}10^{16}$ Ом·см²) монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ используется в качестве подложек интегральных микросхем в микроэлектронике [121]. Подложки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают также высокой термической ($T_{пл} = 2323$ К), механической (твердость по шкале Мооса равна 9) и химической устойчивостью (не растворяется в кислотах и щелочах до 300 °С) [122].

Уникальные свойства $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ во многом определяются его структурой. Монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку, образованную ионами O^{2-} и Al^{3+} [122]. В кристаллической решетке анионы O^{2-} формируют гексагональную плотнейшую упаковку, в то время как катионы Al^{3+} располагаются в октаэдрических пустотах между плотноупакованными ионами O^{2-} и заполняют 2/3 этих пустот. Три вышележащих иона O^{2-} , образующих октаэдр, повернуты на $64,3^\circ$ относительно нижележащих трех анионов кислорода, лежащих в параллельной плоскости. Расстояние между этими плоскостями составляет $2,164$ Å (Рисунок 1.3).

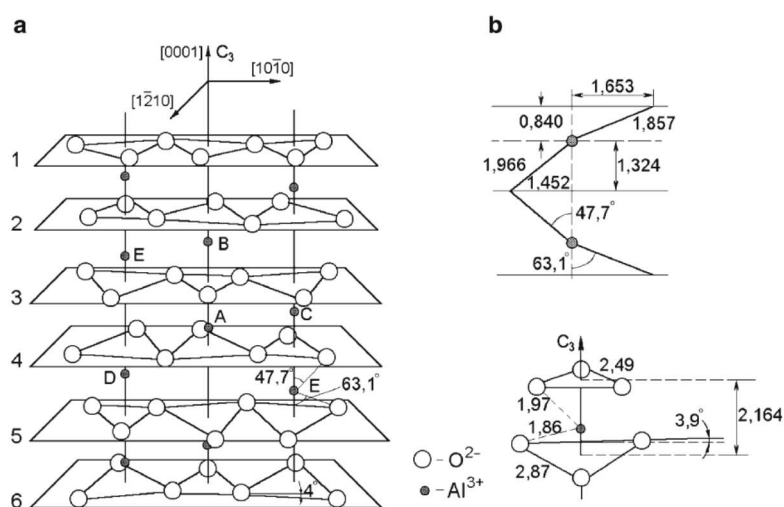


Рисунок 1.3 – (а) Схема расположения слоев ионов Al^{3+} и O^{2-} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,
(б) расстояния между ионами Al^{3+} и O^{2-} , (в) расположение ионов O^{2-} , окружающих ион Al^{3+}

Тип связи в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет преимущественно ионный характер, доля ковалентной связи составляет примерно 20 % [122]. Электронная энергетическая структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ также характерна для ионных кристаллов: валентную зону образуют электроны ионов кислорода ($2p^6$ электроны O^{2-}), а зону проводимости свободные уровни $3s^23p^1$ электронов Al^{3+} .

Наличие в кристалле точечных дефектов в большой степени влияет на его функциональные свойства. К точечным видам дефектов в оксиде алюминия можно отнести следующие типы дефектов: анионные и катионные вакансии, межузельные атомы, а также их агрегаты. Также к точечным дефектам относят примесные ионы, они могут захватывать электроны или дырки в зависимости от своего зарядового состояния.

1.2.1 Собственные дефекты в оксиде алюминия

Основными собственными дефектами в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются дефекты, связанные с вакансиями в анионной и катионной подрешетке. Вакансии в анионной подрешетке способны захватывать электроны и образовывать электронные центры F-типа. Данные дефекты во многом определяют оптические и люминесцентные свойства $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.2.1.1 Одиночные центры F-типа

F-центр представляет собой кислородную вакансию с двумя захваченными электронами. Вакансия кислорода (V_O^{2+}) расположена в искаженном тетраэдрическом окружении ионов Al^{3+} : расстояние до двух ближайших ионов кислорода составляет 1,86 Å, до двух более отдаленных – 1,97 Å. Теоретические расчеты, представленные в [123], показали, что 80% электронной плотности F-центра сосредоточено в центре кислородной вакансии. Поскольку F-центр имеет нулевой эффективный электрический заряд, данный центр диамагнитен и в спектрах ЭПР не проявляется.

Спектр ОП данного центра содержит полосу при 6,1 эВ (полуширина 0,6 эВ). Электронная структура F-центра аналогична структуре атома гелия (Рисунок 1.4). Полоса поглощения 6,1 эВ соответствует переходу электрона с ^1S на ^1P уровень. Возбужденное ^1P состояние F-центра расположено вблизи зоны проводимости. Обратный переход из возбужденного состояния в основное происходит за счет безызлучательного $^1\text{P} \rightarrow ^3\text{P}$ перехода, и далее излучательно с ^3P на ^1S уровень. Излучательному переходу соответствует люминесценция при 3,0 эВ. Постоянная времени затухания люминесценции F-центра составляет 35–36 мс при комнатной температуре и постепенно уменьшается до 2 мс при температуре 500 К, вследствие процессов термического тушения [124].

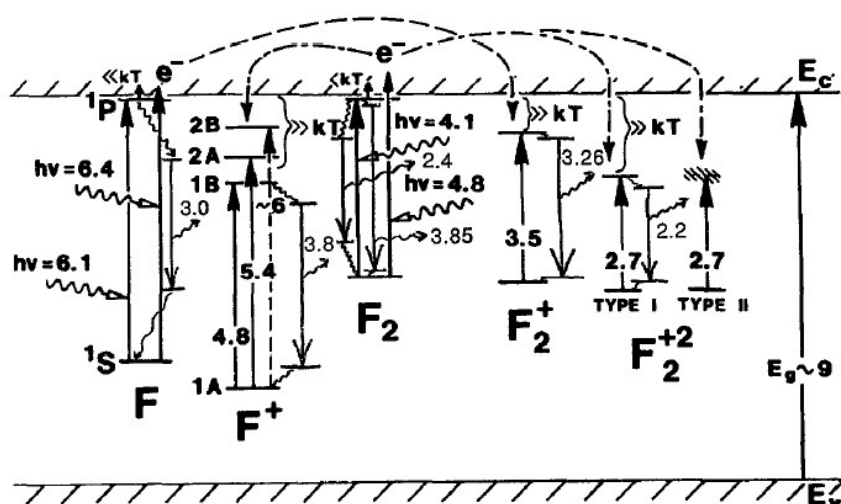


Рисунок 1.4 – Схема энергетических уровней центров F-типа в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [125]

В случае если кислородная вакансия захватила не два, а один электрон говорят об образовании F^+ -центра. F^+ -центр является достаточно компактным, 90% электронной плотности центра сосредоточено в области вакансии кислорода [123]. F^+ -центр, являясь электроном в поле кислородной вакансии, является парамагнитным центром. В статье [126] имеются данные о наблюдении ЭПР F^+ -центра, представляющего собой сверхтонкую структуру из 13 линий с интенсивной линией в центре ($g = 2,0029$). Положительный сдвиг g -фактора F^+ -центра относительно g -фактора свободного электрона, не характерный для электронных центров, был объяснен теоретически в работе [127] конфигурацией F^+ -центра, учитывающей перенос дырки, делокализованной на анионе O^{2-} , ближайшем к F^+ -центру.

Спектр оптического поглощения F^+ центра содержит полосы при 4,8 и 5,4 и 6,3 эВ, соответствующие $1A \rightarrow 1B$, $1A \rightarrow 2A$ и $1A \rightarrow 2B$ переходам соответственно (Рисунок 1.4). Три полосы возбуждения F^+ -центра объясняются расщеплением возбужденного синглетного 1P -состояния кристаллическим полем вследствие низкой C_2 симметрии центра [128]. Возбуждение в этих полосах вызывает люминесценцию при 3,8 эВ (ширина полосы 0,35 эВ). Время затухания люминесценции в указанной полосе составляет 7 нс.

Поскольку F и F^+ -центры являются дефектами одной природы, отличающиеся зарядовым состоянием, существует возможность их преобразования друг в друга. Оптическое возбуждение в полосе поглощения F-центров (6,1 эВ) вызывает их ионизацию и преобразование в F^+ -центры, при этом в кристалле наблюдается фотопроводимость [51].

1.2.1.2 Агрегатные центры F_2 -типа

Помимо одиночных центров F-типа, в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможно образование центров F_2 -типа, связанных с кислородными дивакансиями. Кислородные дивакансии способны захватывать от 2 до 4 электронов. В работе [129] рассматриваются две возможных конфигурации димеров: кислородные вакансии, лежащие в одной плоскости (Рисунок 1.5 а) и кислородные вакансии, находящиеся в двух параллельных плоскостях (Рисунок 1.5 б).

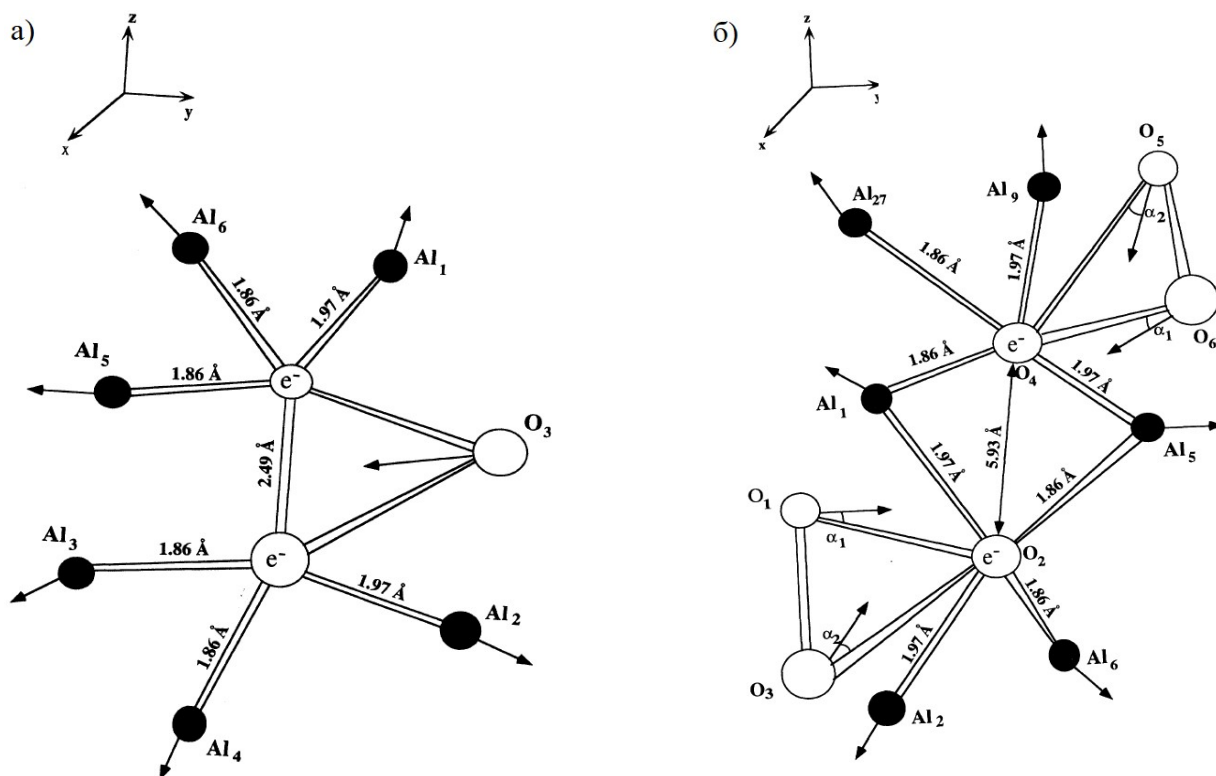


Рисунок 1.5 – Агрегатный центр, где две кислородные вакансии принадлежат одной плоскости (а) и ближайшим базисным плоскостям (б) [129]

На настоящий момент экспериментально с помощью оптического поглощения и люминесцентных методов был зарегистрирован лишь второй тип димеров. Первый тип димеров предсказан с использованием теоретических расчетов [130]. В зависимости от количества электронов, захваченных кислородной вакансией, в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ различают следующие центры F_2 -типа: F_2 -центры (4 захваченных электрона), F_2^+ -центры (3 захваченных электрона), F_2^{2+} -центры (2 захваченных электрона).

Согласно общепринятым представлениям, с F_2 -центром связывают полосу оптического поглощения при 4,1 эВ. Полоса оптического поглощения F_2^+ -центра наблюдается при 3,5 эВ, а F_2^{2+} -центра – при 2,7 эВ [125]. С увеличением количества захваченных электронов энергия возбужденного уровня центров F_2 -типа приближается к дну зоны проводимости [130]. Как и в

случае одиночных центров F-типа, это приводит к возможности конверсии центров друг в друга с помощью фотостимуляции. Фотостимуляция в полосе поглощения F₂-центра (4,1 эВ) приводит к его фотоионизации с потерей одного электрона и образованием F₂⁺-центра [131].

Фотолюминесценция агрегатных центров была исследована в работах [131, 132]. Возбуждение светом с энергией 4,1 эВ вызывает люминесценцию F₂-центров при 2,4 эВ длительностью 53 мс [131, 132]. Фотолюминесценция агрегатных F₂⁺-центров возбуждается в полосе 3,46 эВ, ей соответствует полоса люминесценции при 3,26 эВ, время затухания которой находится в наносекундном диапазоне [132]. Возбуждение α-Al₂O₃ светом с энергией 2,7 эВ приводит к свечению агрегатных F₂²⁺ при 2,2 эВ. В работе [133] свечению F₂²⁺-центров в анион-дефектных монокристаллах приписывают полосу люминесценции при 2,8 эВ, возбуждаемую светом с энергией 4,3 эВ.

1.2.1.3 Образование и идентификация собственных дефектов F- и F₂-типа в α-Al₂O₃

Существует два принципиально различных способа создания собственных дефектов F-типа в α-Al₂O₃: термохимическое и радиационное окрашивание. В процессе термохимического окрашивания кристаллы подвергаются высокотемпературной термообработке в восстановительных условиях, которые достигаются присутствием углерода [3, 134–136]. В результате синтеза атомы кислорода диффундируют из кристаллической решетки вещества в газовую фазу окружающей атмосферы, при этом в анионной подрешетке образуются вакансии. Термохимическое окрашивание лежит в основе получения анион-дефектного монокристаллического оксида алюминия с высокой концентрацией анионных вакансий ($\approx 10^{17}$ см⁻³) [3], широко используемого в дозиметрии ионизирующего излучения.

Формирование центров F-типа при радиационном окрашивании α-Al₂O₃ происходит по ударному механизму (рассмотренному в Главе 1) при облучении различными видами корпускулярных излучений: нейтронами [7], быстрыми электронами [5], ускоренными ионами [137], протонами [6, 138]. Пороговая энергия дефектообразования в оксиде алюминия установлена для облучения электронами и составляет величину порядка 330–350 кэВ [139]. До недавнего времени считалось, что в α-Al₂O₃ не осуществляется ионизационный механизм образования дефектов, а френкелевские пары в таких материалах образуются лишь по ударному механизму. Однако в ряде современных публикаций [29, 79, 80] показана возможность образования дефектов по Френкелю в широкозонных оксидах, в особенности в оксидах с расщепленной валентной зоной, при рекомбинации горячих электронов и дырок. Дело в том, что, если релаксация горячих дырок происходит только до верха нижней валентной подзоны, энергия, выделяемая при последующей рекомбинации электрона и дырки, может превышать пороговую энергию дефектообразования. В работах [79, 80] предполагается, что такой механизм может

осуществляться и в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, но экспериментальных данных, подтверждающих это, на настоящий момент не получено.

Рассмотрим опубликованные к настоящему времени результаты исследований закономерностей образования радиационно-индуцированных центров F и F₂-типа в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нейтронное облучение является одним из эффективных методов наведения радиационных дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работах [7, 140] было установлено, что облучение нейтронами (флюенс $4 \cdot 10^{16}$ нейтронов/см²) приводит к образованию в оксиде алюминия F, F⁺-центров, а также агрегатных дефектов F₂-типа. Присутствие указанных центров было идентифицировано с помощью метода оптического поглощения. Доказательство образования F⁺-центров при нейтронном облучении было получено также с помощью метода ЭПР. В работе [12] было представлено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование ЭПР в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых высокодозному (10^{20} нейтронов/см²) нейтронному облучению. Спектр ЭПР содержал 13 линий, и с помощью моделирования был идентифицирован как сигнал от сверхтонкового взаимодействия электрона радиационно-индуцированных F⁺-центров с парой атомов Al³⁺.

Результаты измерения ЭПР в поликристаллическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутом смешанному излучению (нейтроны и γ), представлены в работе [14]. В спектре наблюдались группы линий поглощения, интенсивность которых увеличивалась с ростом времени облучения. Первая группа из двух линий с $g_{\perp} = 2,003$ и $g_{\parallel} = 1,988$ была отнесена к дырочному дефекту, аналогичному в [141]. Также была обнаружена линия с $g = 2,007$, которая была отнесена к дефекту F-типа. Концентрация дефектов F-типа преобладала над концентрацией дырочных дефектов. Таким образом, в данной работе впервые было показано, что дефекты F-типа вносят большой вклад в радиационно-индуцированный ЭПР в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Достаточно хорошо изучена термическая стабильность радиационно-индуцированных F и F⁺-центров, образуемых в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под воздействием нейтронного облучения [7, 140, 142, 143]. Методом оптической спектроскопии в работах [7, 140, 142, 143] показано, что концентрация радиационно-индуцированных F- и F⁺- центров в нейтронно-облученных кристаллах уменьшается при температурах выше 500–600 К. Полное разрушение центров наблюдается при температурах более 1023 К.

Исследование дефектов в нейтронно-облученных кристаллов сопровождается трудностями, связанными с радиоактивностью образцов, возникающей после их облучения. Облучение ионными пучками также является эффективным методом создания радиационных дефектов в материалах и вместе с тем лишено вышеупомянутого недостатка. Ионнолюминесценция сапфира при облучении ионами He⁺ и D⁺ с энергиями до 30 кэВ была

изучена в работе [8]. Спектр ионолюминесценции показал наличие в облученных образцах сапфира F^+ и F-центров. В статье [115] по спектрам ионолюминесценции было установлено, что при непрерывном облучении сапфира ионами H^+ (2 МэВ), He^+ (2 МэВ) и Ar^+ (2,4 МэВ) образуются не только одиночные F^+ и F-центры, но и более сложные дефектные структуры. Авторы наблюдали полосу ионолюминесценции при 390 нм, по их мнению, связанную с центрами F_2 -типа.

В рассмотренных выше работах изучались люминесцентные свойства $\alpha-Al_2O_3$ при непрерывном ионном облучении. На настоящий момент малое количество работ посвящено исследованию радиационно-индуцированных дефектов, образуемых под воздействием импульсных ионных пучков. В работе [144] были зарегистрированы время-разрешенные спектры ионолюминесценции $\alpha-Al_2O_3$ под воздействием импульсного пучка ионов D^+ (250 кэВ, длительность импульса 1,5 нс). В спектрах ионолюминесценции было обнаружено свечение F^+ -центров, F-центров, люминесценция агрегатных F_2 - и F_2^{2+} -центров. Кроме того, были выявлены новые полосы свечения в диапазоне длин волн от 400–450 нм, природа которых была не выяснена.

Термическая стабильность дефектов F-типа в облученных ионами кристаллах Al_2O_3 сравнима с термической стабильностью данных дефектов в нейтронно-облученных образцах. В работах [145–147] было показано, что концентрация F- и F^+ -центров в кристаллах, облученных ионами урана и железа, монотонно уменьшалась в диапазоне температур от 500 до 1200 К.

Воздействие мощных импульсных ионных пучков на $\alpha-Al_2O_3$ также изучено мало. Существует ряд работ, посвященных исследованию структурных и механических свойств керамик $\alpha-Al_2O_3$, облученных мощными импульсными ионными пучками. В то же время отсутствуют данные об образовании точечных дефектов, в том числе дефектов F-типа при таком типе воздействия. Поглощение большого количества энергии ($W \sim 1$ Дж/см²) материалом при импульсном ионном облучении приводит к быстрому нагреву его приповерхностного слоя, что может создать условия для образования дефектных структур, отличающихся от тех, что образуются в $\alpha-Al_2O_3$ при обычном радиационном окрашивании. В силу уникальных условий, создаваемых при импульсном ионном облучении, радиационно-индуцированные дефекты, могут иметь отличную термическую стабильность.

Образование радиационных дефектов в $\alpha-Al_2O_3$ может происходить и путем изменения зарядового состояния уже присутствующих в нем дефектов, как собственных, так и примесных. В работе [141] было проведено исследование ЭПР $\alpha-Al_2O_3$, подвергнутого γ -облучению при 77 К. В спектре появлялась ассиметричная изотропная линия резонансного поглощения с $g_{\perp} = 2,012 \pm 0,003$ и $g_{\parallel} = 2,008 \pm 0,003$ (ширина линии 50 Гс). Интенсивность радиационно-индуцированной линии ЭПР увеличивалась с ростом дозы облучения до 10^4 – 10^5 Рад. Насыщение

интенсивности указанной линии при более высоких дозах, позволило авторам сделать вывод о ее связи с дефектом, присутствующим в исходном материале и меняющем зарядовое состояние при γ -облучении. Детальный анализ показал, что исследуемая линия состоит из трех компонент. Первые две были отнесены к g_{\perp} и g_{\parallel} поглощения от дырки, локализованной на анионе (O⁻), расположенном вблизи катионной вакансии или примеси замещения с зарядом меньшим, чем у Al³⁺. Компонента 3 была связана с сигналом от F⁺-центра. Известно, что фотонное излучение не способно создавать дефекты F-типа в α -Al₂O₃ по ударному механизму, но оно может приводить к преобразованию F-центров в F⁺-центры, и наоборот [148].

При достаточно высокой исходной концентрации одиночных дефектов F-типа в кристаллах α -Al₂O₃ и достижении условий, способствующих их диффузии, становятся возможны процессы образования в нем агрегатных дефектов F₂-типа. В работах [11, 149] было установлено, что высокодозное гамма-облучение вызывает процессы агрегации кислородных вакансий в монокристаллах с концентрацией ($\approx 10^{17}$ см³) F и F⁺-центров. Авторы [11, 149] полагают, что облучение высокими дозами гамма-излучения (1–50 Гр) приводит к повышенной диффузионной подвижности кислородных вакансий, в результате чего становится возможной агрегация центров F-типа и их последующие многоступенчатые превращения при захвате электронов:



В работе [149] было установлено, что основное участие в процессах агрегации принимают F⁺-центры, в то время как нейтральные F-центры практически в них не участвуют. Данный вывод был сделан при исследовании дозовых зависимостей изменения ФЛ одиночных и агрегатных центров.

Еще одним методом формирования агрегатных центров в α -Al₂O₃ кристаллов с высокой концентрацией ($\approx 10^{17}$ см³) кислородных вакансий является термооптическая обработка. Авторами [133] выявлено сходство образования агрегатных центров F₂-типа в анион-дефектных кристаллах α -Al₂O₃, облученных УФ-светом в температурном диапазоне 50–900°C, и в кристаллах α -Al₂O₃, радиационно окрашенных нейтронным излучением. Было установлено, что облучение УФ-светом в диапазоне температур 550–700°C, приводит к появлению в спектрах термо- и радиолуминесценции анион-дефектного α -Al₂O₃ полосы свечения F₂-центров (2,5 эВ). Образование F₂-центров в разных зарядовых состояниях авторы [133] связывали с последовательным преобразованием центров: F⁺ → F → F₂, что отличает данную работу от [149],

где было показано, что в образовании агрегатных центров при высокодозном облучении в основном принимают участие F^+ -центры.

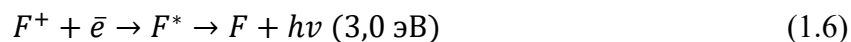
Образование агрегатных центров в оксидных материалах с большой концентрацией F-центров возможно и без использования УФ-облучения, если высокотемпературная обработка образцов сопровождается последующим медленным охлаждением. Методом фотолюминесцентной спектроскопии в работе [150] было установлено, что при отжиге монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T = 1350$ К с последующим охлаждением со скоростью $0,07$ К/с в них происходит формирование F_2 -центров.

Несмотря на рассмотренные выше экспериментальные подтверждения формирования агрегатных дефектов F_2 -типа в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой концентрацией одиночных дефектов F-типа, до сих пор не выяснен механизм их образования. Достоверно не установлено, что является причиной агрегации одиночных дефектов F-типа при высокодозном (>10 Гр) облучении, а также термооптической обработке анион-дефектных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Некоторые авторы лишь предполагают сходство этих механизмов при радиационном и термооптическом воздействии [133, 151]. Дефекты в термохимически окрашенных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ идентифицировались главным образом методами оптической и люминесцентной спектроскопии. Парамагнитные свойства данных кристаллов на настоящий момент изучены мало. Все рассмотренные выше исследования радиационно-индуцированных дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом электронного парамагнитного резонанса проводились в стехиометрическом и выращенном в окислительных условиях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Использование метода ЭПР для исследования термохимически окрашенных кристаллов могло бы расширить имеющиеся знания о механизмах образования и разрушения радиационных дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

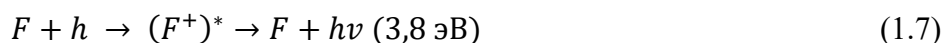
1.2.1.4 Дефекты F-типа и термолюминесцентные свойства $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Центры F-типа в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ активно участвуют в процессах ТЛ, играя роль центров свечения. Известно, что интенсивная люминесценция F-центров (3,0 эВ) преобладает в спектре свечения пика ТЛ при 450 К (скорость нагрева $\beta = 2$ К/с) [3]. В спектре ТЛ данного пика помимо свечения F-центров присутствуют менее интенсивные полосы свечения F^+ -центров (3,8 эВ) и R-линии иона Cr^{3+} (1,8 эВ). ТЛ пик при 450 К активно используется на практике для измерения доз гамма-излучения и поэтому называется дозиметрическим [152]. Природа ловушек, ответственных за дозиметрический пик до сих пор точно не установлена. Согласно современным представлениям, за дозиметрический пик могут быть ответственны как электронные, так и дырочные ловушки [153]. Свечение F-центров в дозиметрическом пике объясняется взаимодействием электронов, термически высвобождаемых из ловушек, с F^+ -центрами, что приводит к образованию F-центров

в возбужденном состоянии и их дальнейшей излучательной релаксации согласно реакции [154–157]:



Открытым остается вопрос о наличии в спектре ТЛ основного дозиметрического пика полосы свечения F^+ -центров [56]. Для того, чтобы объяснить это свечение авторы предполагали существование перекрывающихся уровней захвата электронов и дырок, которые одновременно опустошаются в близком температурном диапазоне [158]. Тогда свечение F^+ -центров в основном дозиметрическом пике ТЛ можно объяснить рекомбинацией дырок на F -центрах:



Экспериментальные подтверждения в пользу присутствия дырочных ловушек, опустошающихся в высокотемпературной части основного дозиметрического пика ТЛ, были получены позже [46]. Существует и альтернативное предположение о природе дозиметрического пика ТЛ, согласно которому данный пик обусловлен термофлуктуационной перестройкой структуры сложного дефекта, включающего в себя центры захвата и рекомбинации [159, 160].

Помимо одиночных центров F -типа, в спектре основного дозиметрического пика ТЛ могут присутствовать и полосы свечения агрегатных центров F_2 -типа [117, 133, 150, 161]. В работах [133, 161, 162] было установлено, что в спектрах ТЛ анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученного УФ-светом в диапазоне температур 670–973 К, появляется новая полоса при 500 нм, связанная со свечением F_2 -центров. Свечение с максимумом при 500 нм (F_2 -центры) и 550 нм (F_2^{2+} -центры) наблюдалось также в спектре пика ТЛ при 565 К в анион-дефектном Al_2O_3 , облученном рентгеновским излучением.

Исследование температурной зависимости конверсии $F \leftrightarrow F^+$ центров позволило предположить существование глубоких электронных и дырочных ловушек в монокристаллах анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [154, 163]. На основании данных зависимостей были деланы выводы о том, что при 723–823 К в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит опустошение глубоких дырочных, и как следствие осуществляется конверсия $F \rightarrow F^+$, в то время как при 1100–1200 К освобождаются электронные ловушки и имеет место $F^+ \rightarrow F$ конверсия. Ранее авторами [164, 165] было доказано существование глубоких ловушек, опустошаемых при 740 и 890 К путем непосредственного наблюдения пиков ТЛ при указанных температурах. На настоящий момент в анион-дефектном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выделяют пики ТЛ, связанные с опустошением глубоких ловушек при температурах 570–600 К, 620–800 К, 825–840 К, 880–1000 [45, 154, 164, 166–168]. Положение указанных пиков может незначительно варьироваться в зависимости от параметров облучения и измерения ТЛ.

Пик ТЛ при 500–600 К связывают с изменением зарядового состояния примесных ионов хрома [169]. Единого мнения о знаке носителей, освобождающихся в пике при 500–600 К, на данный момент не существует [170, 171]. Результаты исследования зависимости интенсивности

ТЛ основного дозиметрического пика от температуры отжига свидетельствуют в пользу электронной природы ловушек, ответственных за ТЛ при 620–800 К и 880–1000 К, и дырочной природы ловушек при 825–840 К [46, 154]. Заполнение глубоких электронных ловушек снижает вероятность конкурирующего захвата ими носителей заряда, освобожденных при регистрации ТЛ основного пика, вызывая увеличение его интенсивности. С другой стороны, заполнение глубоких дырочных ловушек усиливает конкуренцию, вызывая уменьшение интенсивности ТЛ основного пика.

Предположения о существовании глубоких ловушек, опустошаемых при температурах более 1050 К, также было сделано на основе исследования интенсивности основного дозиметрического пика ТЛ. Было обнаружено, что отжиг монокристаллов анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах выше 1050 К приводит к росту чувствительности основного дозиметрического пика, что свидетельствует в пользу электронной природы ловушек, опустошаемых при этой температуре [154, 163].

Одной из невыясненных особенностей механизма ТЛ F-центров является возможность термической ионизации их возбужденных состояний. В настоящее время опубликованы экспериментальные данные как подтверждающие, так и опровергающие существование этого процесса. В пользу существования термической ионизации F-центров свидетельствует обнаружение таких эффектов, как термическое тушение фото- и радиолюминесценции [172, 173]; зависимость заполнения ловушек от температуры при фотовозбуждении в полосе поглощения F-центров и отсутствие такой зависимости при возбуждении в области межзонных переходов [16, 174]; влияние заселенности глубоких ловушек на выход термолюминесценции [164], степень его зависимости от скорости нагрева [175]. Результаты, оспаривающие существование термической ионизации F-центров, опубликованы в работах [18, 19, 124]. К ним относится отсутствие зависимости выхода ТСП от скорости нагрева [124]. Таким образом, вопрос о существовании процесса термической ионизации возбужденного состояния F-центра является предметом дискуссий и требует дополнительных исследований. Одно из доказательств существования данного процесса можно получить путем исследования такого эффекта, как разгорание ТЛ – рост интенсивности ТЛ во времени при ее измерении в изотермическом режиме. Указанный эффект наблюдается в анион-дефектном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и считается аномальным, поскольку не описывается стандартной двухуровневой моделью ТЛ. На данный момент разгорание ТЛ экспериментально было обнаружено только в пике при 630–750 К и предварительно объяснялось наличием термической ионизации F-центров. Авторами [20] была обнаружена зависимость интенсивности и времени разгорания ТЛ в данном пике от температуры изотермического нагрева, скорости предварительного линейного нагрева и степени заполнения глубоких дырочных ловушек при

800–870 К. Для окончательной интерпретации эффекта разгорания требуется проведение измерений ТЛ других глубоких ловушек, а также ее регистрация со спектральным разрешением.

1.2.1.5 Дырочные центры V-типа

Дырочные центры V-типа были экспериментально обнаружены в гамма-облученном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и согласно [176, 177] представляют собой катионные вакансии, захватившие от 1 до 3 дырок. Вакансия V_{Al}^{3-} расположена между двумя плоскостями, содержащими по три иона O^{2-} , на расстоянии 1,86 и 1,97Å от них [122]. Методами оптического поглощения и ЭПР на настоящий момент идентифицированы следующие центры V-типа: V^{2-} -центр (дырка, локализованная на ионе кислорода, примыкающем к кислородной вакансии), V^- -центр (две дырки, локализованные на ионах кислорода, примыкающих к катионной вакансии) и V_{OH} -центр (дырка, локализованная на ионе кислорода, примыкающем к катионной вакансии, которая имеет в окружении OH^- ион).

Структура указанных центров была исследована с помощью ЭПР и представлена в работе [12]. Локализация дырки на одной из двух $2p$ орбиталей соседнего с катионной вакансией иона кислорода, приводит к образованию парамагнитного иона O^\cdot , который соответствует линии поглощения ЭПР с $g_{\parallel} = 2,011 \pm 0,004$ и $g_{\perp} = 2,013 \pm 0,004$, ширина линии 50 Гс. Двудырочный V^- -центр был обнаружен с помощью оптической спектроскопии, две дырки данного центра локализованы на соседних ионах кислорода, образуя два связанных иона O^\cdot . В процессе облучения изначально происходит образование V^{2-} -центров, а затем при захвате второй дырки образование V^- -центров. Полосы оптического поглощения центров V-типа находятся в области 3 эВ, что соответствует переходам между компонентами P-состояния O^\cdot иона, которое расщепляется полем близлежащей катионной вакансии. Люминесцентные свойства данные дефекты не проявляют.

V_{OH}^- - центр был идентифицирован в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием оптического поглощения и ТЛ [177]. Полоса оптического поглощения данного центра также наблюдается при 3 эВ. Данный дефект проявляет себя в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, после гамма-облучения.

Термическая стабильность радиационно-индуцированного V_{OH}^- -центра, наблюдаемого в стехиометрическом Al_2O_3 , после γ -облучения ^{137}Cs при комнатной температуре была исследована в [176]. В процессе нагревания кристалла интенсивность линии резонансного поглощения V_{OH}^- центра падает и исчезает при $T=400$ К. Отжиг при $T=1623$ К вызывает распад парамагнитного центра из-за удаления ионов OH^- из оксида алюминия в процессе окисления.

1.2.2 Примесные дефекты

Примеси ионов хрома, титана, магния, кобальта, никеля, железа, марганца и др. могут входить в кристаллическую решетку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что приводит к изменению его люминесцентных свойств. Примесные ионы в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут являться центрами захвата электронов и дырок в процессе облучения, изменяя при этом свое зарядовое состояние. На настоящий момент большое количество работ посвящено исследованию оптических и люминесцентных свойств $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированного ионами Cr^{3+} , Ti^{3+} , Mg^{2+} [169, 178–184]. Также измерены спектры ЭПР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащего примеси хрома [185], титана, магния, лития [13] и железа [186]. Рассмотрим основные результаты, представленные в данных работах.

Наиболее распространенной неконтролируемой примесью в кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является хром. Хром замещает ионы Al^{3+} в катионной подрешетке и может находиться в нескольких зарядовых состояниях: Cr^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{4+} [184]. Методом оптического поглощения было установлено, что облучение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ приводит к изменению зарядового состояния Cr^{3+} : захват дырки сопровождается образованием Cr^{4+} ионов, а захват электрона преобразованием Cr^{3+} в Cr^{2+} [187]. Примесь Cr^{3+} характеризуется тремя полосами в спектрах оптического поглощения: при 3,1 эВ (Y-полоса, переход ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{F}$)), 2,25 эВ (U-полоса, переход ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{F}$)), а также полосой оптического поглощения при 4,95 эВ (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (${}^4\text{P}$)). Спектр ФЛ иона Cr^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит две узкие полосы свечения R_1 (694,3 нм) и R_2 (692,9 нм) [188, 189]. Данная ФЛ обусловлена излучательным электронным переходом ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} [190]. Исследование ЭПР легированного хромом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ было проведено в работах [191–193]. При легировании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидом хрома в спектре ЭПР регистрируются линии резонансного поглощения от изолированных ионов Cr^{3+} ($g = 3,33, 2,34, 1,95, 1,49, 1,26$). Они наблюдаются в образцах с низкой концентрацией Cr_2O_3 [192]. При концентрации Cr_2O_3 выше 1,5% наблюдается формирование электронно-связанных пар ионов Cr^{3+} . В спектре ЭПР при этом появлялась линия поглощения с $g = 1,99 \pm 0,01$ [191, 193]. Одновременно с этим в спектре уменьшалась интенсивность линий поглощения, связанных с изолированными ионами Cr^{3+} .

Сведения о люминесцентных свойствах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированного титаном, можно найти в работах [178, 181, 194–196]. Титан встраивается в решетку оксида алюминия и находится в деформированных октаэдрах с локальной симметрией C_3 . Титан в корунде может находиться в двух зарядовых состояниях Ti^{3+} и Ti^{4+} . Спектр оптического поглощения иона Ti^{3+} , обусловленная переходами ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ располагается при 2,5 эВ. Полоса люминесценции, связанная с ионами Ti^{3+} наблюдается в спектрах фото- и катодолюминесценции при 1,7 эВ, время затухания 3,5 мкс.

Концентрация Ti^{3+} и Ti^{4+} во многом зависит от условий выращивания кристаллов. В кристаллах, выращенных в восстановительных условиях, доминируют ионы Ti^{3+} . Окисление

кристаллов приводит к увеличению концентрации ионов Ti^{4+} . Полосу люминесценции при 2,85 эВ связывают с изолированными атомами Ti^{4+} [178], указанная полоса возбуждается при 5,3 эВ. Образование Ti^{4+} влечет образование вакансий V_{Al}^{3-} в силу необходимой компенсации положительного заряда [13]. Свечение при 2,55 эВ, наблюдаемое также в спектрах ТЛ пиков при 145 и 240 °С, соответствует локально скомпенсированному иону Ti^{4+} [178].

Спектры ЭПР Al_2O_3 , допированного ионами Mg^{2+} , Li^+ в присутствии ионов Ti^{3+} (для повышения эффективности внедрения примесных ионов) были измерены в работе [13]. ЭПР спектры $Al_2O_3:Mg$, Ti , $Al_2O_3:Li$, Ti и окисленного $Al_2O_3:Ti$ содержали линию резонансного поглощения с $S=1/2$, связанную с дырочными дефектами: Mg_{Al}^- ($g_x=2,030$), Li_{Al}^{2-} ($g_x=2,023$), V_{Al}^{3-} ($g_x=2,020$) соответственно.

1.3 Постановка задач исследований

К настоящему времени большое количество публикаций посвящено исследованию собственных дефектов в образцах $\alpha-Al_2O_3$, облученных нейтронным, ионным, электронным и гамма-излучением. Установлено, что радиационное окрашивание нейтронами, ионами и электронами высоких энергий способны создавать в $\alpha-Al_2O_3$ по ударному механизму как одиночные центры F-типа (F и F^+ -центры), так и агрегатные дефекты F_2 -типа (F_2 , F_2^+ , F_2^{2+} -центры). Экспериментально подтверждено, что высокодозное гамма-облучение и термооптическая обработка кристаллов $\alpha-Al_2O_3$ с исходно высоким содержанием кислородных вакансий также приводит к процессам агрегации одиночных дефектов F-типа. Из анализа литературы следует, что основными методами идентификации дефектов в $\alpha-Al_2O_3$, используемыми ранее, являются методы оптической и люминесцентной спектроскопии. Ограниченное количество публикаций посвящено исследованию радиационно-индуцированных дефектов в $\alpha-Al_2O_3$ методом электронного парамагнитного резонанса [12, 14, 126]. В публикациях на данную тему объектом исследования являлся стехиометрический и выращенный в окислительных условиях $\alpha-Al_2O_3$. Обнаружено образование парамагнитных собственных дефектов дырочной (центры V-типа) и электронной (F^+ -центры) природы в указанных кристаллах под воздействием гамма- и нейтронного облучения. Вместе с тем недостаточно изучен ЭПР в термохимически окрашенных кристаллах $\alpha-Al_2O_3$ с высокой концентрацией кислородных вакансий. Использование метода ЭПР для исследования термохимически окрашенных кристаллов могло бы расширить имеющиеся знания о дефектах в $\alpha-Al_2O_3$, а также механизмах их образования.

На настоящий момент установлена структура одиночных F и F^+ -центров, известны полосы их поглощения и свечения, установлена роль данных центров в формировании ТЛ свойств $\alpha-Al_2O_3$. Вместе с тем нет единого мнения о существовании процесса термической ионизации

возбужденного (3P) состояния F-центра. Не до конца выяснена природа такого эффекта, как изотермическое разгорание ТЛ, не получено прямых доказательств влияния термической ионизации возбужденных состояний F-центра на данный эффект.

Из проведенного анализа литературы также можно заключить, что исследованию радиационных дефектов, образуемых в диэлектриках под воздействием ионного облучения, посвящено достаточное количество публикаций. Изучено влияние ионного облучения на структурные, механические, оптические и люминесцентные свойства таких оксидов, как Al_2O_3 , BeO , MgO [8, 103, 112–115, 197]. В то же время влияние мощных импульсных ионных пучков на процессы образования радиационных дефектов в оксидных диэлектриках на настоящий момент не изучалось. Нет данных о термической стабильности дефектов, образующихся при таком воздействии. Практически отсутствуют данные об оптических и люминесцентных свойствах оксидов, облученных ИИП.

На основе проведенного анализа литературных данных, были сформулированы следующие задачи:

1. Экспериментально подтвердить образование парамагнитных радиационно-индуцированных дефектов в облученных термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha-Al_2O_3$, установить взаимосвязь парамагнитных, оптических и люминесцентных свойств исследуемых объектов.
2. Изучить закономерности отжига радиационно-индуцированных парамагнитных дефектов в термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha-Al_2O_3$, предложить возможные механизмы их разрушения.
3. Исследовать закономерности формирования и отжига дефектов, образуемых в стехиометрических монокристаллах $\alpha-Al_2O_3$ после облучения мощным импульсным пучком ионов H^+/C^+ с энергией 300 кэВ.
4. Исследовать особенности разгорания ТЛ глубоких ловушек в термохимически окрашенных кристаллах $\alpha-Al_2O_3$. Доказать связь эффекта разгорания ТЛ с наличием процесса термической ионизации возбужденных состояний F-центров.

2. Объекты и методики проведения исследований

2.1 Объекты исследования

В работе исследовались два типа образцов монокристаллов оксида алюминия. Образцы первого типа представляли собой высокочистые (99,997%) стехиометрические монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенные методом Киропулоса [122]. Образцы данных кристаллов были изготовлены в г. Ставрополь компанией ОАО «Монокристалл» и представляли оптически прозрачные двусторонне-полированные пластины толщиной 1 мм. Ось кристалла C_3 ориентирована перпендикулярно плоскости пластины. Содержание примесей титана и хрома, являющихся наиболее оптически активными в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, не превышало 0,5 ppm по данным производителя.

Известно, что метод Киропулоса позволяет выращивать кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ высокого качества, характеризующиеся низкой концентрацией дефектов, в сравнении с другими методами выращивания [198]. В спектрах ОП исследуемых нами кристаллов, выращенных методом Киропулоса, не наблюдаются полосы поглощения F (6,0 эВ) и F^+ -центров (5,4 и 4,8 эВ) (Рисунок 2.1). Отсутствие полос поглощения центров F-типа указывает на пренебрежительно малую концентрацию кислородных вакансий в данных кристаллах. Поэтому далее такие кристаллы мы будем именовать стехиометрическими.

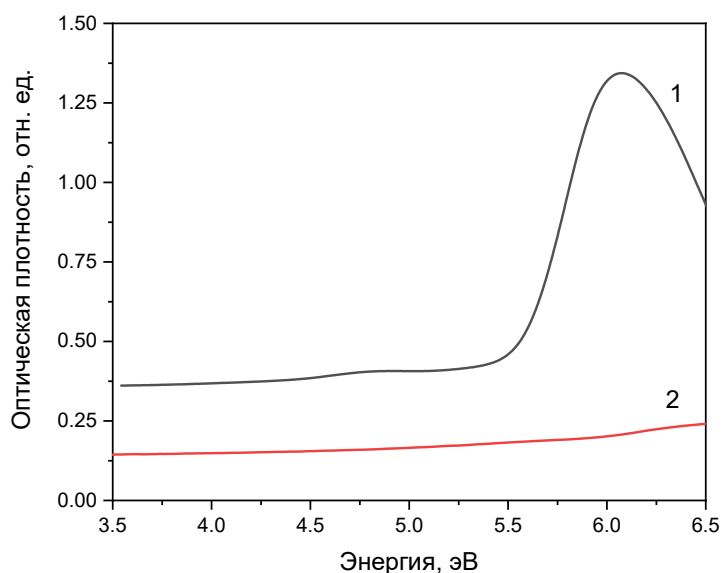


Рисунок 2.1 – Спектры ОП кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенных методом Степанова (1) и Киропулоса (2)

Образцы второго типа представляли собой термохимически окрашенные монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенные методом Степанова [199] в сильно восстановительных условиях. Данные кристаллы были разработаны в УрФУ и широко известны в качестве коммерческих

термолюминесцентных детекторов ТЛД-500К. Образцы имели форму дисков диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Кристаллографическая ось C_3 направлена перпендикулярно плоской поверхности образца. Кристаллы предварительно шлифовались и полировались для эффективной регистрации люминесценции. Шлифовка осуществлялась в течение 12 секунд при давлении 35 Н/см^2 абразивом SiC320. Далее образцы полировались дисками, покрытыми абразивной пастой с размером зерна 9 и 3 мкм.

Поскольку исследуемые монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выращиваются в сильно восстановительной среде, обусловленной присутствием углерода, в них происходит диффундирование атомов кислорода из кристаллической решетки в газовую фазу. Указанный процесс приводит к созданию дефицита кислорода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образованию вакансий в анионной подрешетке. Анионные вакансии могут захватывать от одного до двух электронов, превращаясь в центры F-типа. Наличие в термохимически окрашенных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ центров F-типа подтверждается методом ОП. В спектрах данных кристаллов наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 6,0 эВ, связанная с F-центрами (Рисунок 2.1). Средняя концентрация F-центров (кислородных вакансий с двумя захваченными электронами) в исследуемых нами кристаллах была рассчитана в работе [3] по формуле Смакулы на основе данных, полученных методом оптического поглощения, и составляла $\approx 1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Примесный состав образцов термохимически окрашенного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, определенный методами эмиссионного спектрального и рентгено-флюоресцентного анализа, а также лазерного микроанализа приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Содержание примесей в термохимически окрашенном α -Al₂O₃

Примесный элемент	Данные эмиссионного спектрального анализа, 10 ⁻³ вес. % [200]	Данные лазерного микроанализа, 10 ⁻³ вес. % [201]	Данные рентгенофлуоресцентного анализа, 10 ⁻³ вес. % [202]
Be		0,1	
Cu		0,1 – 1	
Mg	1 – 3	10 – 100	
Cr	0,3 – 1	< 1	1 – 2
Ca		1	10 – 28
C		<100	
Ga		<100	
Mn		<1	
Ti	< 0,3	<10	< 4
Si	1	<100	
Fe	1 – 3	<10	< 5
Mo	0,1 – 0,3	<1	
Ni	< 0,3		
Cl			20 – 90
K			4 – 20
S			50 – 60
W			2 – 5
Zn			5 – 7
V	< 0,3		

Согласно данным таблицы 2.1 можно сделать вывод, что основными примесями, обнаруживаемые в термохимически окрашенных монокристаллах α -Al₂O₃ по данным всех трех методов, являются хром, железо и титан. Известно, что хром и титан могут активно влиять на люминесцентные свойства α -Al₂O₃ [105, 169, 203–206], в то время как железо и хром наиболее часто проявляют себя в спектрах ЭПР α -Al₂O₃ [185, 191, 207–209].

2.2 Методы создания радиационно-индуцированных дефектов в исследуемых кристаллах

Облучение термохимически окрашенных монокристаллов (с высокой концентрацией кислородных вакансий) α - Al_2O_3 для создания в них радиационных дефектов осуществлялось с помощью нижеперечисленных источников.

1. Источник β -излучения $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (БИС-10) активностью 0,12 ГБк. Энергия излучения составляет 546 кэВ (^{90}Y) и 2,22 МэВ (^{90}Sr). Мощность поглощенной дозы в месте расположения образца – 0,57 мГр/мин. Облучение проводилось в лаборатории радиационного контроля кафедры ФМПК (ФТИ, УрФУ, г. Екатеринбург).
2. Импульсный ускоритель электронов РАДАН-ЭКСПЕРТ. Средняя энергия электронов (130 ± 1) кэВ, длительность импульса 2 нс, плотность тока 60 А/см². Поглощенная доза от одного импульса ускорителя была экспериментально определена методом оптического поглощения с использованием пленочных дозиметров СО ПД(Ф)Р-5/50 и составила 1,5 кГр [210]. Облучение осуществлялось в лаборатории радиационного контроля кафедры ФМПК (ФТИ, УрФУ, г. Екатеринбург).
3. Источник γ -излучения ^{60}Co (энергия гамма-квантов 1,121 и 1,332 МэВ) с мощностью дозы 1,36 Гр/мин. Облучение осуществлялось в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. Академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск).
4. Ксеноновая УФ-лампа мощностью 150 Вт использовалась для термооптической обработки кристаллов (кафедра ФМПК, ФТИ, УрФУ, г. Екатеринбург). Облучение УФ осуществлялось при температурах 573–773 К. Известно, что УФ-облучение термохимически окрашенных монокристаллов α - Al_2O_3 при температуре 573 К приводит к процессам ионизации одиночных F-центров и их превращению в F^+ -центры [133, 211], а при температурах выше 623 К – к образованию агрегатных центров F_2 -типа [18, 20]. В экспериментах по термооптической обработке кристалл линейно нагревался в темноте до температур 573–773 К со скоростью 10 К/с, а затем выдерживался при постоянной температуре под воздействием УФ в течение 0,5 - 5 мин. Для нагрева использовали переносное нагревательное устройство, схема и принцип работы которого подробно описаны в работе [213]. Данное устройство поддерживает два режима работы: линейный нагрев и изотермическая выдержка. Возможен нагрев до температур в диапазоне 50–700 °С с постоянной скоростью от 1 до 15 °С/с. В режиме изотермической выдержки после достижения заданной температуры нагревательного элемента осуществляется ее поддержание на постоянном уровне.

Для создания радиационно-индуцированных дефектов в стехиометрических монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали импульсное ионное облучение от ускорителя ионов ТЕМП (Казанский Физико-технический институт им. Е.К. Завойского)¹. Пучок состоял на $\sim 80\%$ из ионов углерода (C^+) и на $\sim 20\%$ из ионов водорода (H^+). Максимальная энергия ионов в импульсе составляла $E_{\text{max}} = 300$ кэВ, длительность импульса $\tau_p = 100$ нс. Плотность энергии ионного пучка варьировалась в диапазоне $W = 0,5\text{--}2$ Дж/см² путем изменения расстояния между фокусом пучка (где плотность энергии пучка ионов максимальна) и образцом.

2.3 Экспериментальные методы исследования

2.3.1 Рентгеновская дифракция

Измерения рентгеновской дифракции проводились на лабораторном дифрактометре ДРОН-7 (Казанский Физико-технический институт им. Е.К. Завойского) в режиме Брэгга – Брентано с использованием дублетного рентгеновского Cu K_α -излучения. Спектры рентгеновской дифракции регистрировались в диапазоне углов $2\theta = 5\text{--}120^\circ$ с шагом $0,1^\circ$. Идентификация дифракционных линий проводилась с использованием базы данных PDF2 (Powder Diffraction Files, Release 2009, International Center for Diffraction Data, США).

2.3.2 Измерение спектров фотолюминесценции

Спектры возбуждения и свечения фотолюминесценции регистрировали при комнатной температуре с использованием люминесцентного спектрометра LS-55. Спектры ФЛ F^+ -центров измеряли в режиме флюоресценции, в то время как F - и F_2 -центров – в режиме фосфоресценции.

Возбуждение ФЛ осуществлялось ксеноновой разрядной лампой мощностью 8 Вт, работающей в импульсном режиме с частотой 50 Гц. Диапазон длин волн возбуждения составлял 200–800 нм. Излучение света регистрировалось с помощью чувствительного к инфракрасному излучению фотоэлектронного фотоумножителя R928, спектральный диапазон которого находится в пределах 200–900 нм с максимумом чувствительности при 400 нм. В представленных в работе экспериментах по измерению ФЛ скорость сканирования устанавливалась 100 нм/мин из возможного диапазона 10–1500 нм/мин. Точность установки длины волны, согласно [214] составляет ± 1 нм, воспроизводимость установки длины волны $\pm 0,5$ нм.

¹ Автор выражает благодарность с.н.с. Казанского физико-технического института КазНЦ РАН Баталову Р.И. за облучение исследуемых образцов.

2.3.3 Измерение спектров оптического поглощения

Спектры оптического поглощения измеряли с использованием двухлучевого спектрофотометра Lambda 35 (Perkin-Elmer). Спектры регистрировались в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм. Скорость сканирования выбиралась в пределах 60–200 нм/мин. Погрешность задания длины волны излучения, согласно [215] не превышала 0,1 нм.

2.3.4 Измерение спектров импульсной катодолюминесценции

Регистрация спектров импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) монокристаллов α -Al₂O₃ осуществлялась с помощью катодолюминесцентного импульсного анализатора веществ «КЛАВИ». Данный анализатор состоит из блока возбуждения люминесценции, многоканального фотоприемника и персонального компьютера, с предварительно установленным на нем программным обеспечением SPECAD. В качестве источника электронов использовался импульсный ускоритель типа РАДАН-ЭКСПЕРТ. Возбуждение люминесценции в образцах, помещенных в защитную аналитическую камеру, осуществляется при их облучении в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 нс с плотностью тока 60 А/см² и максимальной энергией электронов 130±10 кэВ. Максимальная поглощенная доза ионизирующего излучения за один импульс электронов в центре пятна облучения на образце составляет 1,5±0,2 кГр. Профиль пятна облучения (поглощенной дозы) – гауссовый, с диаметром пятна облучения на полувысоте профиля: 12±1 мм [216].

Регистрация спектров ИКЛ осуществлялась в диапазоне от 350 до 750 нм со спектральным разрешением 2 нм. Погрешность измерения длин волн в положении наибольшего усиления электронно-оптического преобразователя равна $\Delta\lambda = \pm 0,75$ нм [216].

2.3.5 Термолюминесценция

2.3.5.1 Измерение интегральной ТЛ

ТЛ монокристаллов α -Al₂O₃ была измерена с использованием экспериментального комплекса лаборатории радиационного контроля кафедры ФМПК (ФТИ, УрФУ). Описание и схема экспериментального комплекса подробно представлены в работе [217]. Данный комплекс позволяет измерять ТЛ в температурном диапазоне от 30 до 650 °С. Измерения можно проводить в режиме линейного нагрева, изотермической выдержки и фракционного термовысвечивания. Основной частью установки является блок высвечивания, в состав которого входит нагревательный элемент с термопарой, фотоэлектронный умножитель, светосостав постоянного действия (эталонный источник света ¹⁴C). Специальная конструкция блока высвечивания

защищает образцы от влияния внешних воздействий, искажающих результаты измерений [217]. Нагрев образца производится с помощью нагревательного элемента, который представляет собой пластинку из никелевой фольги толщиной 0,3 мм. Благодаря столь малой толщине обеспечивается скорость нагрева 0,25–20 °C/с. Контроль температуры нагревательного элемента осуществляется посредством хромель-алюмелевой термопары, приваренной к нагревательному элементу. Погрешность измерения температуры образца составляла $\pm 2^\circ\text{C}$, отклонение от линейности нагрева не более 3%.

Для регистрации ТЛ использовались фотоэлектронные умножители ФЭУ-142 и ФЭУ-130. Спектральная чувствительность ФЭУ-142 находится в ультрафиолетовой области спектра 200–400 нм, область спектральной чувствительности ФЭУ-130 составляет 200–650 нм с максимумом при 400–420 нм. Перед ФЭУ устанавливали оптический фильтр СЗС-7 (компания «Красный гигант», Россия), который препятствует регистрации теплового излучения нагревательного элемента.

2.3.5.2 Спектральные измерения ТЛ

Исследование спектров ТЛ проводилось в криостате Janis VPF-800 (Тарту, Эстония). Кривые ТЛ регистрировали с использованием модуля для счета фотонов Hamamatsu H8259 в интервале температур 295–750 К при скорости нагрева 0,5 К/с, контролируемой регулятором температуры LakeShore 335. При необходимости для ослабления интенсивности ТЛ устанавливали перед модулем Hamamatsu H8259 фильтр из нейтрального стекла NS-13. Спектры ТЛ неоднократно измеряли в течение 60 с в каждом пике ТЛ с использованием дифракционного монохроматора ARC SpectraPro 2300I, оборудованного CCD-детектором со спектральной чувствительностью в диапазоне 190 – 1100 нм. Каждый спектр был измерен в температурном интервале 10 К, что, с учетом скорости нагрева 0,5 К/с, позволяло измерить несколько спектров в температурном диапазоне ТЛ пика. Погрешность измерения температуры образца составляла $\pm 0,1$ К, отклонение от линейности нагрева не более 3%. Эксперимент полностью контролировался с помощью программного обеспечения на основе LabView.

2.3.6. Исследование электронного парамагнитного резонанса

Исследования ЭПР осуществляли с помощью импульсного ЭПР спектрометра с фурье-преобразованием ELEXSYS 580 (Bruker, США)² в X-диапазоне на резонансной частоте 9,87 ГГц при изменении индукции постоянного магнитного поля от 480 до 6000 Гс. Прямоугольный резонатор Super High-Q был использован для непрерывного сбора спектральных данных.

²Автор выражает благодарность доценту кафедры ТФиПМ ФТИ УрФУ Коневу С.Ф. за помощь в проведении измерений ЭПР.

Чувствительность спектрометра составляет $1,2 \cdot 10^9$ спин/г. Погрешность определения g-фактора: $\pm 0,002$.

Спектры ЭПР при разной ориентации кристалла относительно постоянного магнитного поля измерялись с использованием автоматического гониометра. Поворот кристаллов осуществлялся в плоскости, перпендикулярной оси C_3 кристалла (Рисунок 2.2а). Также изменялся угол между направлением постоянного магнитного поля и оси C_3 (Рисунок 2.2б).

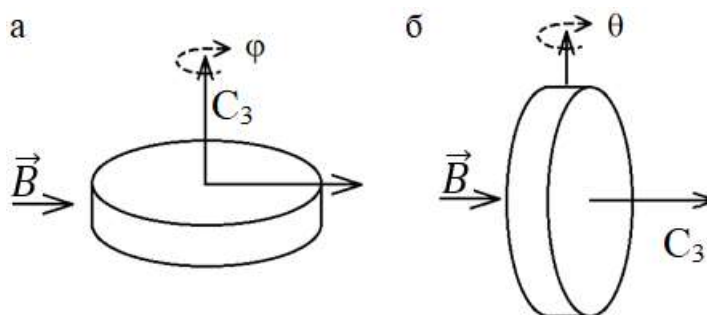


Рисунок 2.2 -- Схема ориентации монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при измерении спектров ЭПР, C_3 - ось роста кристалла, \vec{B} - направление индукции постоянного магнитного поля. Θ – угол между направлением постоянного магнитного поля и кристаллографической осью C_3 , φ – угол поворота в плоскости, перпендикулярной оси C_3 кристалла.

При регистрации спектров ЭПР учитывался сигнал от кварцевой пробирки фирмы Bruker путем его вычитания из спектров исследуемых образцов. Также проводилась корректировка спектров ЭПР на массу образцов.

2.3.7. Методика исследования термической стабильности дефектов

Ступенчатый отжиг образцов для исследования термической стабильности дефектов проводили на воздухе двумя способами: в режимах линейного нагрева и изотермической выдержки. Линейный нагрев осуществлялся на экспериментальной установке для измерения ТЛ с целью установления возможной связи разрушения парамагнитных центров (или их перехода в диамагнитное состояние) с высвобождением носителей заряда из ловушек. Нагрев осуществлялся со скоростью 2 К/с при температурах от 373 до 873 К. Отжиг в режиме изотермической выдержки осуществляли в муфельной печи СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И5 в диапазоне температур от 723 до 1600 К. Стабильность температуры составляла $\pm 10^\circ\text{C}$. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 10 минут, после быстро охлаждали до комнатной температуры на металлической пластине.

2.4. Расчетные методы

2.4.1 Методика расчета пробегов ионов с помощью программного комплекса TRIM

Моделирование пробегов ионов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществлялось с использованием пакета программ TRIM, реализующего метод Монте-Карло [218]. Использовался режим расчета каскадов радиационных дефектов, который отслеживает соударения налетающего иона с атомами мишени до тех пор, пока энергия иона не станет меньше энергий смещения атомов облучаемого материала.

Программный пакет TRIM позволяет оценить:

- распределение первичных атомов по глубине;
- распределение вторичных радиационных дефектов;
- распределение ионизационных потерь;
- распределение энергетических потерь.

Программный пакет TRIM учитывает поведение большого количества частиц в твердом теле. Облучаемая мишень считается аморфной, атомы в которой распределены хаотически, т.е. программа не учитывает взаимодействия, связанные с кристаллической структурой твердого тела. Столкновение с атомами мишени происходит случайным образом, атом мишени определяется при помощи генератора случайных чисел. Таким образом, вероятность столкновения налетающего иона с атомом каждого вида зависит от стехиометрии материала мишени.

2.4.2 Расчет температурных полей в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных ионным пучком

Было проведено компьютерное моделирование процессов нагрева и плавления $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под действием ИИО. Решалось одномерное уравнение теплопроводности для нестационарного температурного поля в пластине $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вызванного воздействием излучения [219, 220]:

$$\rho C(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(K(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) = Q(x, t, T), \quad (2.1)$$

где ρ – плотность вещества, C – удельная теплоемкость, $K(T)$ – коэффициент теплопроводности, $Q(x, t, T)$ – плотность источников тепла, характеризующая скорость объемного тепловыделения (количество выделенной энергии в единицу времени в единице объема).

Температура $T(x, t)$ на поверхности и в объеме пластины в начальный момент времени равна температуре окружающей среды T_0 , тепловой поток $\frac{\partial T(x,t)}{\partial x}$ через поверхности пластины

равен нулю. В соответствии с вышесказанным, начальные (2.2) и граничные (2.3) условия на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ пластины толщиной h определяются следующими выражениями:

$$T(x, 0) = T(h, 0) = T_0, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial T(h,t)}{\partial x} = 0 \quad (2.3)$$

На границе раздела твердой и жидкой фаз температура плавления T_m задается для кристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

$$l(t) = 0 \text{ для } t < t_{m1} \text{ и } t > t_{m2} \quad (2.4)$$

$$T(l(t), t) = T_m \text{ для } t_{m1} < t < t_{m2} \quad (2.5)$$

где $l(t)$ – координата x границы раздела в момент времени t , t_{m1} и t_{m2} – время начала и время окончания плавления соответственно.

Скорость движения $\frac{\partial l(t)}{\partial t}$ границы раздела определяется разностью тепловых потоков [219]:

$$K_1(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \Big|_{x=l(t)+0} - K_2(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \Big|_{x=l(t)-0} = H\rho \frac{\partial l(t)}{\partial t} \quad (2.6)$$

где $K_1(T)$ и $K_2(T)$ – коэффициенты теплопроводности фаз, $l(t)$ – координата x границы раздела в момент времени t , ρ – плотность материала ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), H – теплота плавления материала, t_{m1} , t_{m2} – время начала и время окончания плавления.

При численном решении методом конечных разностей использовалась температурная зависимость коэффициента теплопроводности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вплоть до 600°C [221] и ее постоянное значение ($0,1 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$) в области более высоких температур (Рисунок 2.3).

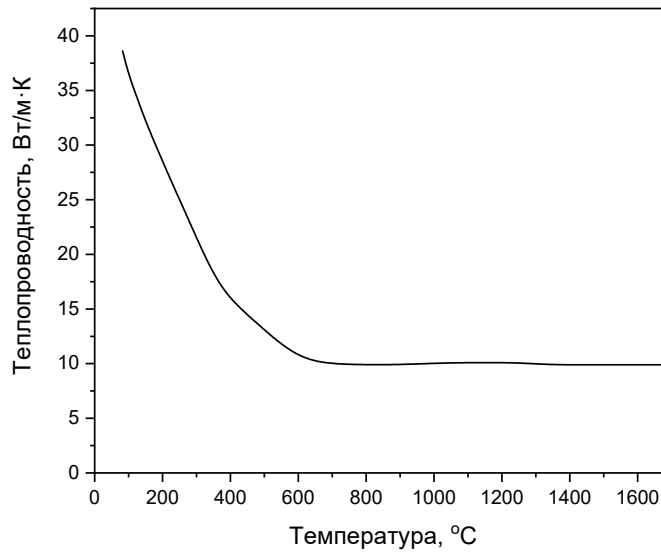


Рисунок 2.3 – Зависимость коэффициента теплопроводности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от температуры

При достижении точки плавления $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2050 °C) учитывалось поглощение теплового потока на границе раздела «кристалл-расплав» с учетом скрытой теплоты плавления (1150 Дж/г). Плотность источников тепла определяется глубинами пробега ионов C^+ и H^+ , которые зависят от энергии ионов и изменяются в процессе облучения.

Плотность источников тепла может быть записана [222]:

$$Q(x, t) = N(t)f(x, E(t)) = \frac{j(t)}{e}f(x, E(t)) \quad (2.7)$$

где $N(t)$ - плотность потока ионов, $j(t)$ – плотность тока ионов, e – заряд электрона (иона), $f(x, E(t))$ - пространственная функция распределения энергетических потерь ионов, зависящая от энергии падающих на поверхность ионов $E(t)$.

С учетом того, что пучок используемых нами ионов состоит на 80% из ионов C^+ и 20% из ионов H^+ [220, 222]:

$$f(x, E(t)) = 0,8f_C(x, E(t)) + 0,2f_H(x, E(t)), \quad (2.8)$$

где f_C и f_H – пространственные функции распределения энергетических потерь для C^+ и H^+ в области их пробега, соответственно.

Для упрощения задачи распределение потерь ионов полагалось равномерным [223] в области пробега ионов R_C и R_H :

$$f(x, t)_{C,H} = \frac{E(t)}{R_{C,H}} \text{ для } x \leq R_{C,H} \text{ и } f(x, t)_{C,H} = 0 \text{ для } x \geq R_{C,H} \quad (2.9)$$

При максимальной энергии в импульсе 300 кэВ пробеги ионов, рассчитанные в программном пакете TRIM, составляют: $R_C = 0,44$ мкм и $R_H = 1,71$ мкм. Детальный анализ результатов расчетов, произведенных в TRIM, представлен в главе 4 (п. 4.1). Пробеги ионов C^+ и H^+ в $\alpha-Al_2O_3$ были аппроксимированы следующим образом: $R_C(t) = 1,47 \times 10^{-10} \times E(t)$, $R_H(t) = 5,7 \times 10^{-10} \times E(t)$ (R_C и R_H выражены в [см], а энергия $E(t)$ – в [эВ]).

Полученные экспериментально временные зависимости для плотности потока ионов $N(t)$ и энергии ионов $E(t)$ аппроксимировались экспоненциально-степенной функцией. Известно, что она хорошо описывает реальную форму импульса многих типов импульсных источников с $\tau_p < 10^{-2}$ с [223]:

$$N(t) = A \cdot t^2 \cdot e^{-2t} \quad (2.10)$$

$$E(t) = B \cdot t^2 \cdot e^{-2t} \quad (2.11)$$

Учитывая экспериментально определяемые параметры: τ_p - длительность импульса на полувысоте (FWHM) и максимальное значение энергии ионов $E_{max} = E(t_0)$, формула (2.11) может быть записана:

$$E(t) = \frac{E_{max}}{\exp(-2)} \left[\frac{t}{t_0} \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \right]^2, \quad (2.12)$$

где t_0 - длительность переднего фронта импульса, рассчитанная, как $t_0 = \tau_p/1,696$.

Предэкспоненциальный множитель A для функции потока $N(t)$ определялся из условия нормировки $N(t)$ к плотности энергии ионного импульса W :

$$W = \int_0^{\infty} N(t)E(t)dt, \text{ где} \quad (2.13)$$

значение W определялось экспериментально тепловизионным методом [224].

Подставляя в (2.7) значение $E(t)$ из (2.12) и аппроксимацию (2.10) для $N(t)$, находим плотность тепловых источников при ИИО [223]:

$$Q(x, t) = \frac{128 \exp(-2)W}{3t_0 E_{max}} \left[\frac{t}{t_0} \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \right]^2 \times [0,8f_c(x, E(t)) + 0,2f_H(x, E(t))] \quad (2.14)$$

Полученное выражение для $Q(x, t)$ подставлялось в уравнение (2.1). Решение уравнения (2.1) осуществлялось методом конечных разностей в специальной программе, составленной на языке «Фортран» [223].

Выводы к главе 2

1. Приведены параметры объектов исследования: монокристаллов термохимически окрашенного, а также стехиометрического $\alpha-Al_2O_3$.

2. Приведены характеристики источников излучения, используемых для создания радиационных дефектов в исследуемых образцах.
3. Описаны экспериментальные методики исследований, применяемые в работе: ФЛ, ТЛ, ИКЛ, оптическая и ЭПР-спектроскопия. Приведены технические характеристики оборудования, используемого для получения экспериментальных данных.
4. Рассмотрены расчетные методы, используемые для моделирования пробегов ионов C^+/H^+ в $\alpha-Al_2O_3$ и оценки теплового воздействия ионного пучка на поверхность кристалла.

3 Радиационно-индуцированные парамагнитные центры в термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [225–228]

В третьей главе представлены результаты комплексного экспериментального исследования спектров электронного парамагнитного резонанса, оптического поглощения и люминесцентных свойств термохимически окрашенных анион-дефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых воздействию гамма-, бета-излучения, облучению импульсным электронным пучком и термооптической обработке (ТОО) УФ светом. Известно, что в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой концентрацией кислородных вакансий высокодозное гамма-облучение и ТОО может приводить к образованию агрегатных центров F_2 -типа в различных зарядовых состояниях [11, 133, 151, 229]. Ранее радиационно-индуцированные дефекты исследовались методом ЭПР лишь в стехиометрических и окисленных кристаллах (подвергнутых длительной температурной обработке при 1600°C на воздухе или в атмосфере кислорода) [12–14, 141, 230]. ЭПР собственных радиационных дефектов в термохимически окрашенных анион-дефектных кристаллах с высокой исходной (до облучения) концентрацией кислородных вакансий прежде не изучался. Такие кристаллы являются перспективными объектами для исследования возможной роли дефектов, связанных с кислородными вакансиями и их агрегатами, в формировании парамагнитных центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.1 Спектры ЭПР необлученных кристаллов [225]

В представленной работе были исследованы спектры ЭПР необлученных термохимически окрашенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при их различной ориентации во внешнем магнитном поле. Известно, что положение линий в спектрах ЭПР характеризуется величиной g -фактора, который обратно пропорционален величине резонансного магнитного поля $H_{\text{рез}}$:

$$g = \frac{h\nu}{H_{\text{рез}} \cdot \beta} \quad (3.1)$$

где h — постоянная Планка, ν — частота переменного электромагнитного, $H_{\text{рез}}$ — напряженность постоянного магнитного поля, β — магнетон Бора.

Для свободного электрона эта величина составляет $g = 2,0023$. В кристаллах g -факторы парамагнитных центров отличаются от чисто спинового значения. Влияние анизотропных электрических полей окружающих ионов, расщепление зеemanовских уровней в нулевом внешнем магнитном поле приводят к существенным отклонениям g -фактора от значения 2,0023 и его анизотропии (зависимости от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле) [231]. Исследование ЭПР при различной ориентации кристалла во внешнем магнитном поле и анизотропии g -фактора позволяет идентифицировать природу парамагнитных центров.

ЭПР спектры необлученных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержали изотропную линию поглощения при 1353 Гс ($g = 5,168$), связанную с примесными изолированными ионами Fe^{3+} [185], а также узкие линии (ширина «от пика до пика» $\Delta H_{pp} = 15\text{--}25$ Гс), изменяющие свое положение при повороте кристалла относительно направления постоянного магнитного поля. Угловые зависимости спектров ЭПР при повороте в плоскости, содержащей ось C_3 представлены на рисунке 3.1. При изменении угла θ между направлением постоянного магнитного поля и осью C_3 в спектрах ЭПР необлученных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается от четырех до шести линий тонкой структуры (Рисунок 3.1). При ориентации оси кристалла C_3 параллельно постоянному магнитному полю ($\theta = 0$ градусов) в спектре ЭПР присутствуют 5 линий при значениях магнитного поля $H_{рез}$ 285 Гс (1), 645 Гс (2), 3136 Гс (3а), 3346 Гс (3б) и 4265 Гс (4). При изменении угла θ данные линии меняют свое положение, что отмечено на рисунке 3.1 пунктирными линиями. При изменении угла θ в диапазонах 40–140 и 240–340 градусов в спектрах ЭПР вместо одной линии (3а) появляется дополнительная линия (3б) с идентичной угловой зависимостью.

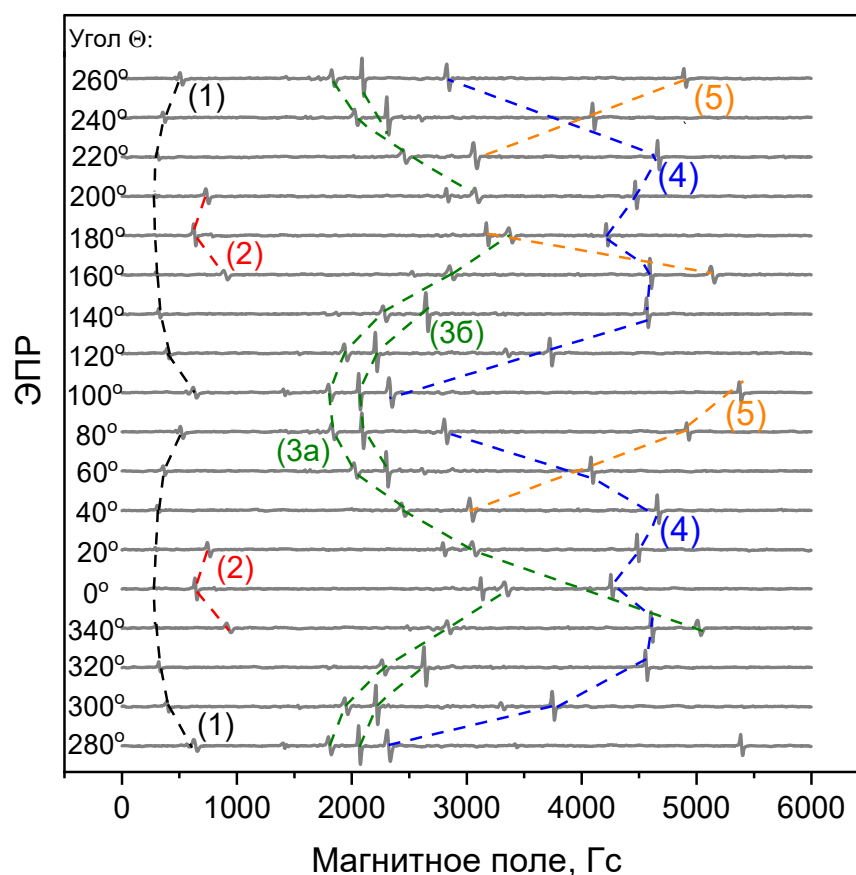


Рисунок 3.1 – Спектры ЭПР необлученного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различной ориентации кристалла относительно магнитного поля. θ - угол между осью C_3 кристалла и внешним магнитным полем

Количество наблюдаемых линий в спектрах ЭПР для каждого значения угла θ указывает на то, что они могут принадлежать центрам со спином $3/2$ или $5/2$ [232]. Такими центрами в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

могут быть примесные ионы. В термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, исследуемых в данной работе, основными примесями являются железо, хром и титан [202]. В монокристаллическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ионы $3d^n$ конфигурации изоморфно замещают ионы Al^{3+} и находятся в искаженных вдоль тригональной оси октаэдрах [190].

Было произведено сравнение полученных в данной работе угловых зависимостей ЭПР для необлученных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с зависимостями для ионов Cr^{3+} в рубине ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), представленными в работе [233]. На Рисунке 3.2а изображены спектры ЭПР образцов исследуемых кристаллов при изменении θ от 0° до 80° и от 280° до 0° (шаг 20°), на Рисунке 3.2б приведены угловые зависимости, измеренные в работе [233] при изменении θ от 0° до 90° (шаг 5°).

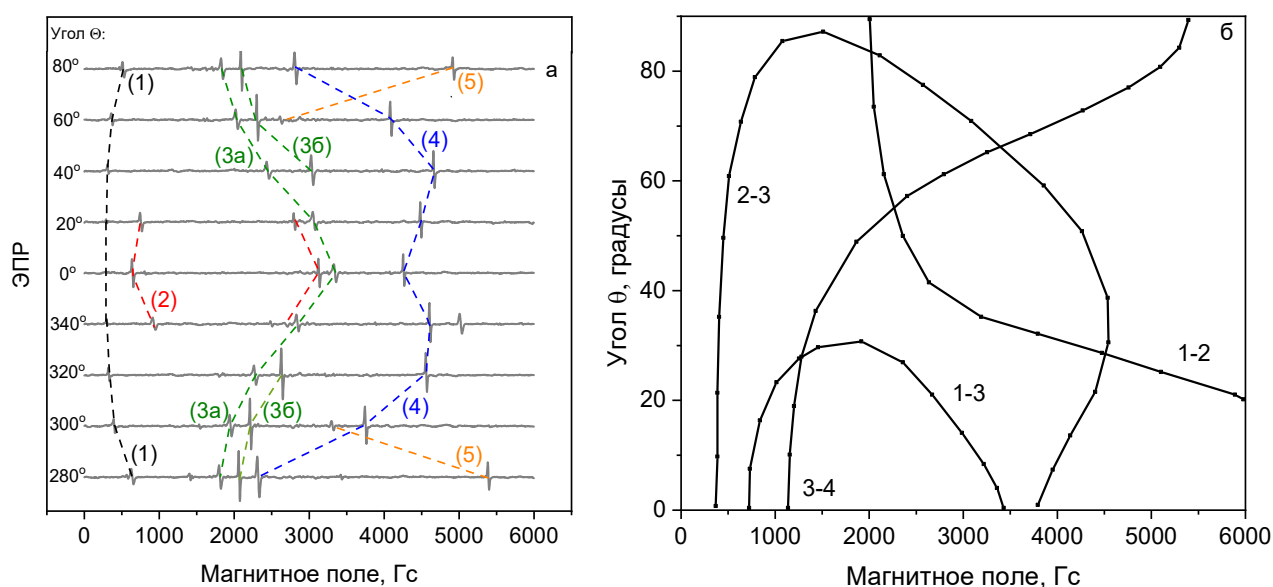


Рисунок 3.2 – Спектры ЭПР необлученного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, измеренные в данной работе при различной ориентации кристалла относительно магнитного поля (а), и угловые зависимости линий ЭПР в $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ по данным работы [229] (б). Числами обозначены возможные переходы между энергетическими уровнями Cr^{3+}

Цифрами на Рисунке 3.2б обозначены переходы между энергетическими уровнями в Cr^{3+} . Известно, что в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ лишь при параллельной ориентации оси кристалла C_3 и внешнего магнитного поля уровни энергии Cr^{3+} соответствуют четырем состояниям с определенным магнитным квантовым числом $M_s = 3/2, 1/2, -3/2, -1/2$ [233]. При произвольных ориентациях оси кристалла C_3 и магнитного внешнего поля уровни энергии зависят от него нелинейно, и соответствующие состояния оказываются смешанными (т.е. становятся линейными комбинациями состояний с различными значениями M_s) [234]. Перемешивание делает разрешенными переходы между любой парой уровней энергии (Рисунок 3.3). В таких случаях уровни энергии обозначают от 1 до 4, последовательно от самого высокоэнергетического уровня

к низкоэнергетическому. В зависимости от ориентации кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ во внешнем магнитном поле спектр ЭПР ионов Cr^{3+} может содержать от двух до шести линий, связанных с переходами: 1-2, 1-3, 2-3, 3-4 (Рисунок 3.2б) [233].

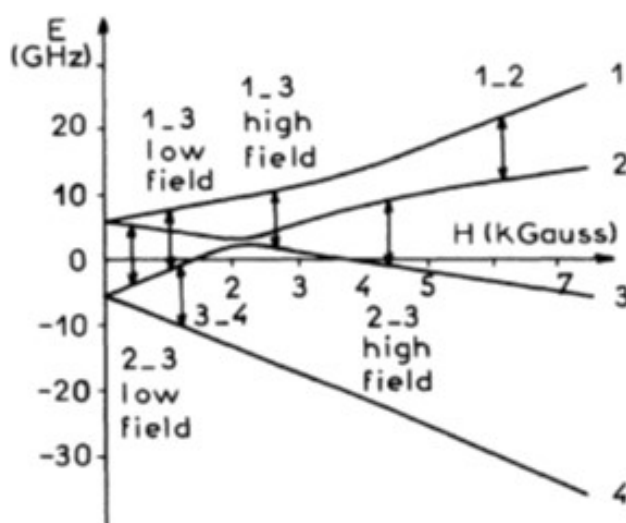


Рисунок 3.3 – Схема расщепления уровней Cr^{3+} в Al_2O_3 при $\theta = 20^\circ$ [235]

Сопоставление угловых зависимостей ЭПР, изображенных на Рисунках 3.2а и 3.2б, позволяет сделать выводы, что резонансные линии (1) и (4) в спектрах ЭПР исследуемых кристаллов соответствуют переходу 2-3 в ионах Cr^{3+} . При этом линия (2) соответствует переходу 1-3, линия (3а) – переходу 1-2, а линия (5) - переходу 3-4 (Рисунок 3.3) [233, 235]. Появление, наряду с линией (3а), дополнительной линии (3б), ранее наблюдалось для ионов Cr^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и связывалось с двумя структурно эквивалентными (Cr^{3+} , замещающий ионы Al^{3+} в тригональных позициях), но не магнитно-эквивалентными ионами Cr^{3+} . Появление дублирующей линии авторы работы [236] объясняли наличием вблизи ионов Cr^{3+} кислородных вакансий. Последнее утверждение может быть справедливым и для исследуемых в данной работе термохимически окрашенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, поскольку указанные кристаллы характеризуются высоким содержанием кислородных вакансий.

3.2 Парамагнитные центры с $g = 2,008$ [225–228]

3.2.1 ЭПР кристаллов, облученных разными видами излучений

3.2.1.1 Бета-излучение

Монокристаллы термохимически окрашенного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были подвергнуты облучению бета-источником $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Спектры ЭПР облученных кристаллов представлены на Рисунке 3.4. В спектрах монокристаллов, облученных дозами менее 10 Гр (Рисунок 3.4а), присутствовали две интенсивные линии ЭПР при значениях магнитного поля $H_{\text{рез}} = 2029$ Гс и $H_{\text{рез}} = 5473$ Гс (ширина

«от пика до пика» $\Delta H_{pp} = 20\text{--}25$ Гс), соответствующие переходам 1-2 и 3-4 (при угле между осью кристалла C_3 и направлением внешнего магнитного поля $\theta = 90^\circ$) в ионах Cr^{3+} , расположенных в поле тригональной симметрии [233, 237, 238]. При увеличении дозы бета-облучения более 10 Гр в спектре ЭПР монокристаллов наблюдалась новая радиационно-индуцированная линия поглощения (I), расположенная при $H_{рез} = 3485$ Гс ($g = 2,008$, $\Delta H_{pp} = 53$ Гс) (рисунок 3.4б).

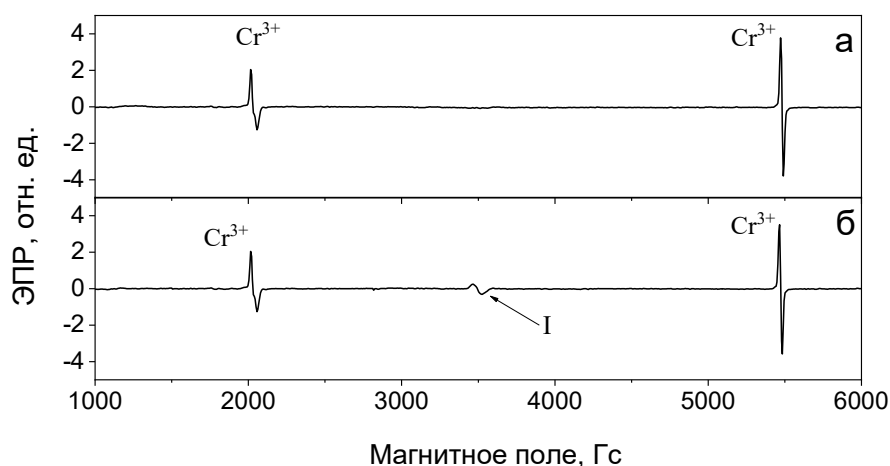


Рисунок 3.4 – ЭПР спектр при $\theta = 90^\circ$ необлученного монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и монокристалла, подвергнутого воздействию бета-облучения дозой 12 Гр (б)

Были исследованы зависимости интегральной интенсивности линии (I) в спектрах ЭПР от дозы бета-облучения. На рисунке 3.5а приведены спектры ЭПР кристаллов, облученных различными дозами бета-излучения. Видно, что увеличение дозы β -излучения приводит к росту интенсивности линии (I) с $g = 2,008$. Интегральная интенсивность линии (I) растет с увеличением дозы облучения от 10 до 80 Гр и насыщается при 150 Гр (Рисунок 3.5б). Известно, что термохимически окрашенные кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, исследуемые в настоящей работе, применяются в качестве люминесцентных детекторов ионизирующего излучения благодаря наличию линейного отклика ТЛ от дозы облучения в интервале 0,001-10 Гр [152]. Наличие зависимости ЭПР от дозы β -облучения свидетельствует о возможности применения данного материала в ЭПР-дозиметрии высоких доз в интервале доз от 10 до 100 Гр. Бета-излучение данного дозового диапазона успешно применяется в сельском хозяйстве и пищевой промышленности для обработки пищевых продуктов с целью уничтожения патогенных микроорганизмов [239, 240].

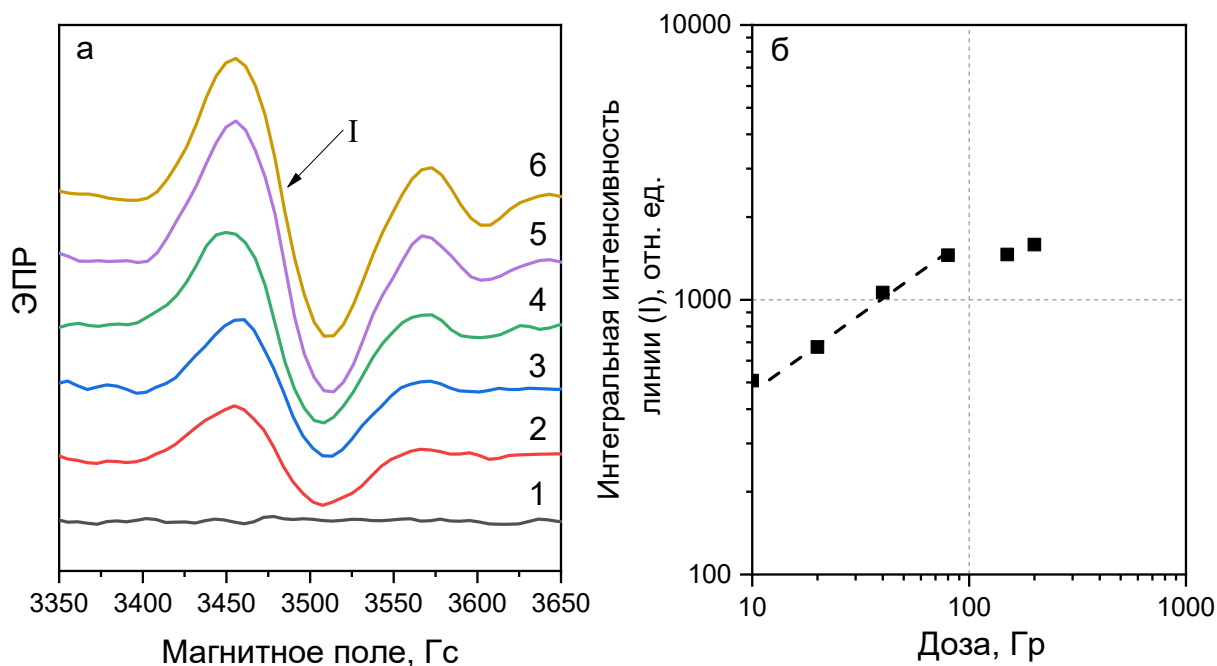


Рисунок 3.5 – Спектры ЭПР монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ необлученного (1) и облученного дозами 20 Гр (2), 40 Гр (3), 80 Гр (4), 150 Гр (5) и 200 Гр (6) от β -источника (а). Зависимость интегральной интенсивности линии (I) от дозы β -облучения (б).

3.2.1.2 Импульсный электронный пучок

Использование бета-излучения для исследования свойств обнаруженных парамагнитных радиационно-индуцированных центров требует длительных промежутков времени (более 3 часов при мощности дозы 57 мГр/мин). Применение электронного импульсного излучения от ускорителя РАДАН-ЭКСПЕРТ позволило изучить особенности указанного парамагнитного дефекта при существенно меньшей длительности облучения (10–15 с). Спектры ЭПР кристаллов, облученных импульсным электронным пучком (доза 15 кГр), содержали радиационно-индуцированную линию ЭПР (I) с аналогичным g-фактором 2,008 ($\Delta H_{pp} = 50$ Гс) (Рисунок 3.6). Увеличение дозы облучения электронным пучком до 20 кГр сопровождалось ростом интенсивности данной линии ЭПР.

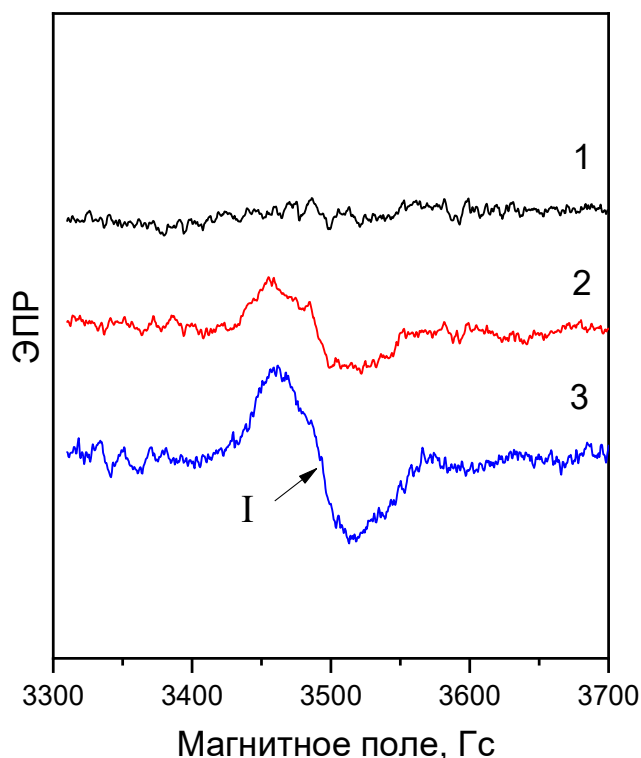


Рисунок 3.6 – ЭПР необлученного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и подвергнутого воздействию импульсным электронным пучком дозой 15 кГр (2) и 20 кГр (3)

3.2.1.3 УФ-излучение

Известно, что одним из способов создания новых дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является ТОО (облучение светом УФ-диапазона при повышенной температуре $T > 500$ К) [133, 212]. Данные, приведенные в работах [133, 212], свидетельствуют о возможности создания агрегатных центров F_2 -типа и сложных дефектов с междоузельным алюминием (Al_i -типа) в термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых ТОО. Образование дефектов F_2 -типа в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после ТОО было подтверждено люминесцентными и оптическими методами. Полоса свечения при 500 нм, связанная со свечением агрегатных F_2 -центров [51, 131] наблюдалась в спектрах ТЛ и радиолюминесценции термохимически окрашенных кристаллов, облученных УФ при температурах 773–973 К [133]. В работе [212] полосы оптического поглощения F_2 и F_2^+ -центров были зарегистрированы в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых ТОО при 623–1173 К. Достаточное количество экспериментальных работ [133, 151, 162, 212] указывают на сходство процессов образования дефектов F_2 -типа в термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых ТОО, и в нейтронно-облученных стехиометрических кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако, если для изучения дефектов в нейтронно-облученном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ метод ЭПР достаточно часто используется [12, 15, 126], то исследования дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутом ТОО, осуществлялись лишь люминесцентными и оптическими методами. Метод ЭПР для изучения кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых ТОО, применен впервые.

Для исследования влияния ТОО на образование парамагнитных центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были измерены спектры ЭПР кристаллов, подвергнутых облучению УФ при комнатной температуре и ТОО. Облучение УФ при комнатной температуре не приводило к возникновению новых линий в спектрах ЭПР. На рисунке 3.7 приведены спектры ЭПР анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученного УФ при температурах 573 и 773 К в течение 0,5 минут. Из рисунка 3.7 видно, что в спектре ЭПР облученных образцов появляется линия поглощения (I) с $g = 2,008$. Значение g -фактора 2,008 указанной линии совпадает с g -фактором для линии (I), наблюдаемой в случае облучения импульсным электронным пучком, а также бета-источником. Интенсивность линии ЭПР (I) в образце, подвергнутом ТОО при 773 К, больше, чем в образце, облученном УФ при 573 К.

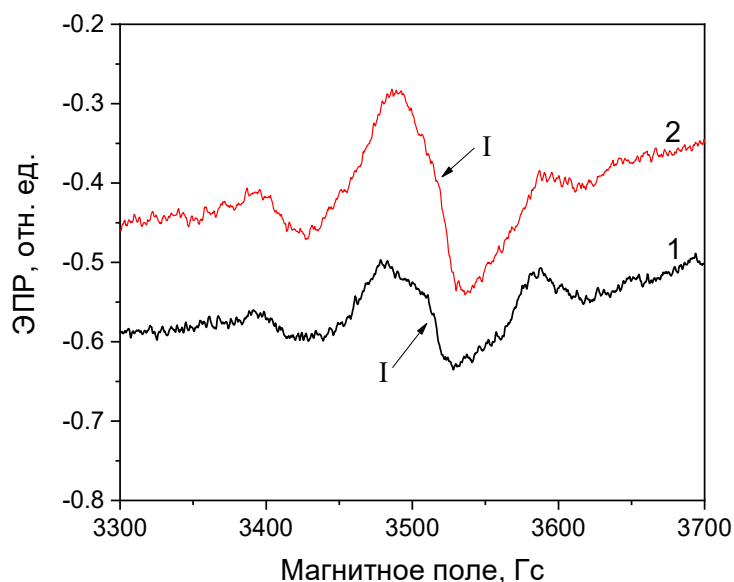


Рисунок 3.7 – ЭПР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутого ТОО при 573 К (1) и 773 К (2) в течение 0,5 минут

Была исследована зависимость линии ЭПР (I) от времени термооптической обработки. Поскольку температура 573 К является достаточной для формирования парамагнитных центров в процессе ТОО кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, данная температура была выбрана для исследования влияния времени ТОО на концентрацию парамагнитных центров. Спектры ЭПР монокристаллов, измеренные после УФ воздействия разной длительности, представлены на рисунке 3.8. Видно, что с увеличением времени облучения от 0,5 до 2 минут интегральная интенсивность линии (I) увеличивается (вставка на рисунке 3.8), и при времени облучения более 2 минут насыщается. Ширина линии поглощения H_{pp} при этом остается неизменной и составляет 50 Гс. Кроме линии (I), в спектрах кристаллов, подвергнутых ТОО, наблюдалась линия ЭПР (II) с $g = 1,955$,

интенсивность которой не зависела от времени облучения. Свойства указанной линии будут рассмотрены далее в п. 4.3.

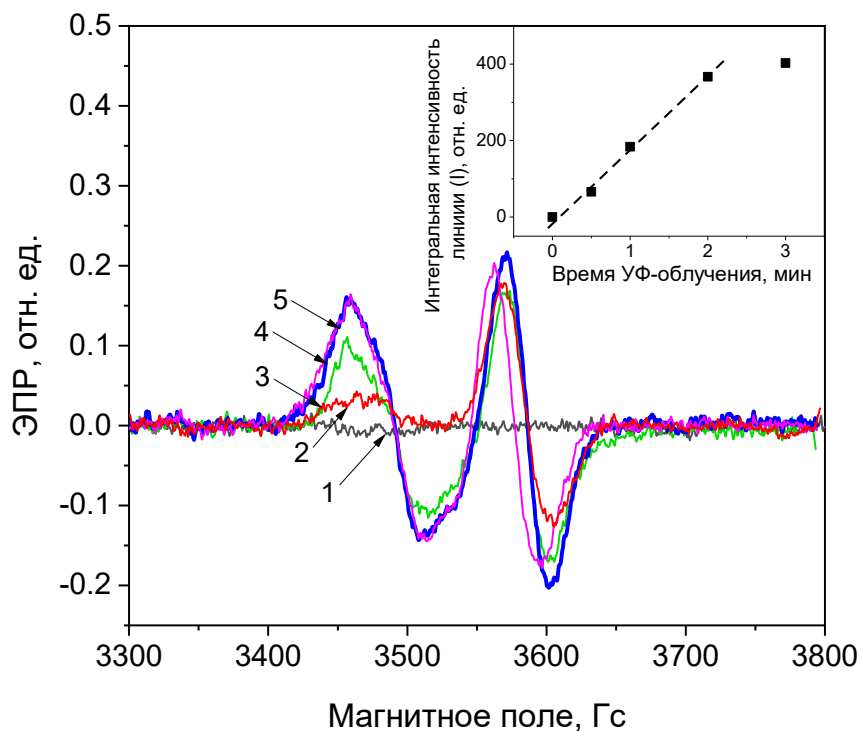


Рисунок 3.8 – Спектры ЭПР термохимически окрашенного α - Al_2O_3

($\theta = 90^\circ$): исходные образцы (1) и кристаллы, подвергнутые ТОО при 573 К в течение 0,5 мин (2), 1 мин (3), 2 мин (4), 3 мин (5). На вставке зависимость интегральной интенсивности линии (I) от времени облучения.

Зависимость ЭПР от времени УФ-облучения термохимически окрашенного α - Al_2O_3 исследованы в представленной работе впервые. На основании полученной зависимости можно заключить, что анион-дефектный α - Al_2O_3 может применяться не только для ТЛ дозиметрии, но и для ЭПР дозиметрии УФ-излучения. Известно, что свет УФ диапазона используется для стерилизации в медицине [241]. Детекторы УФ-излучения находят применение для измерения доз УФ, полученных биологическими объектами при диагностике плазмы.

3.2.1.4 Сравнительный анализ формы линии ЭПР при различных видах возбуждения

Таким образом, облучение бета источником, импульсным электронным пучком и ТОО приводит к появлению в спектрах ЭПР термохимически окрашенных монокристаллов α - Al_2O_3 линии с одинаковым g-фактором (2,008). Для того чтобы выяснить, идентична ли форма линий ЭПР, и, соответственно, природа парамагнитных центров, формируемых в α - Al_2O_3 при исследуемых типах воздействия, был произведен сравнительный анализ спектров ЭПР кристаллов, подвергнутых бета-облучению (150 Гр), облучению импульсным электронным

пучком (60 кГр) и ТОО (573 К, 1 минута). Измерение ЭПР после облучения различными источниками производили на одних и тех же кристаллах, после цикла «облучение — измерение ЭПР» кристаллы отжигали при температуре 1200°C в течение 30 минут, при которой наблюдалось исчезновение радиационно-индуцированных сигналов ЭПР в исследуемых образцах.

На рисунке 3.9 представлены нормированные спектры ЭПР кристаллов после воздействия излучением от бета-источника, электронного импульсного пучка и ТОО. Спектры измеряли при одинаковой ориентации кристаллов ($\theta = 90^\circ$). Установлено, что положение ($g = 2,008$) линии поглощения (I) и ее форма полностью совпадают в исследуемых образцах. Данный результат указывает на то, что парамагнитные центры, образуемые в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под воздействием бета-излучения, электронной бомбардировки и ТОО, имеют одинаковую природу.

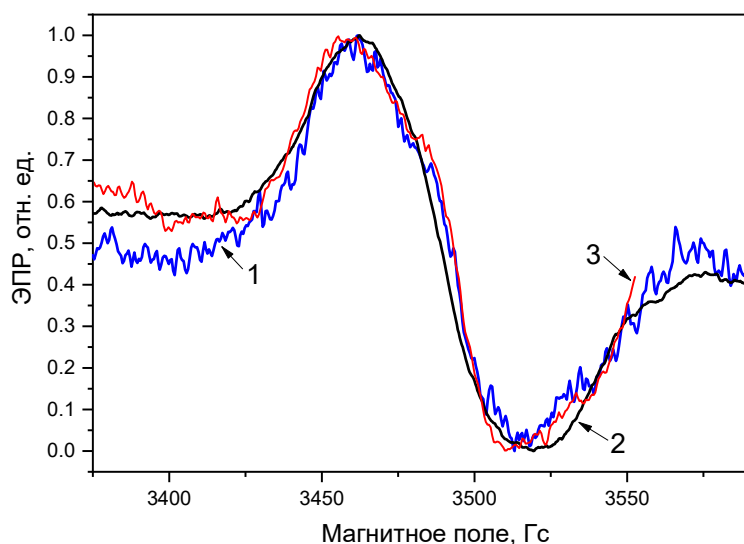


Рисунок 3.9 – Сравнение спектров ЭПР образцов, подвергнутых воздействию импульсного электронного пучка (1), бета-излучения (2) и ТОО (3)

3.2.1.5 Исследование ЭПР при различной ориентации кристалла

Было проведено исследование радиационно-индуцированной линии ЭПР (I) с $g = 2,008$ при различной ориентации монокристалла в внешнем магнитном поле. Для этого образцы предварительно облучали импульсным электронным пучком дозой 50 кГр. Спектры ЭПР измеряли в диапазоне постоянного магнитного поля 3200–3600 Гс при повороте кристалла разных углах θ и φ . Методика измерения угловых зависимостей ЭПР подробно описана в Главе 2, п. 2.5.5.

На рисунке 3.10а приведены спектры ЭПР облученных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при повороте в азимутальной плоскости (ось C_3 кристалла перпендикулярна постоянному магнитному полю ($\theta = 90$ градусов), φ изменяли от 0 до 360 градусов). Из рисунка

видно, что поворот на угол φ приводит к изменению интенсивности линии (I) в пределах 10%. При этом остаются неизменными в пределах допустимой погрешности ее положение (± 2 Гс) и форма (интегральная интенсивность линии (I) для нормированных спектров ЭПР изменяется в пределах $\pm 1,2\%$) (вставка рисунка 3.10а). Ширина линии (I) незначительно варьируется в зависимости от угла φ в пределах 57–60 Гс.

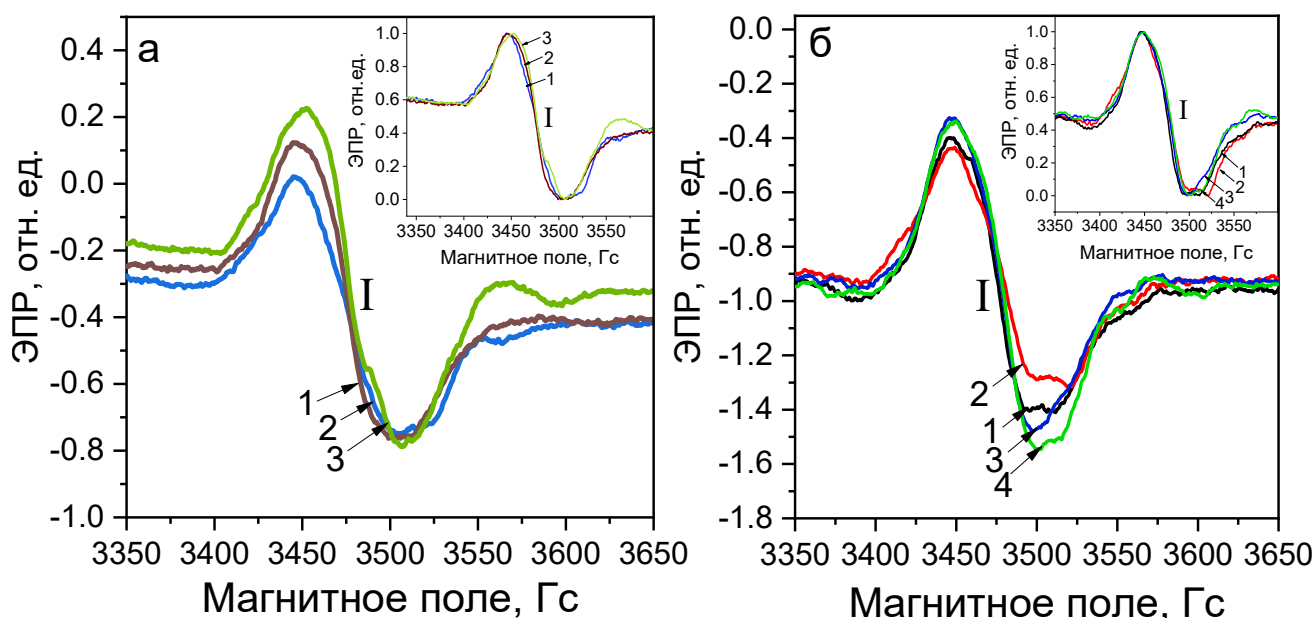


Рисунок 3.10 – Спектры ЭПР при повороте монокристалла в азимутальной плоскости (а): $\varphi = 0^\circ$ (1), 50° (2) и 90° (3); и при изменении угла между осью кристалла C_3 и внешним магнитным полем (б): $\theta = 20^\circ$ (1), 80° (2), 120° (3) и 140° (3). Доза бета-облучения 150 Гр. На вставках изображены нормированные спектры ЭПР

При изменении угла θ между осью C_3 кристалла и постоянным магнитным полем (рисунок 3.10б) положение линии (I) в спектрах ЭПР также остается неизменным, однако происходит изменение интенсивности (в пределах 28%) и формы линии. Интегральная интенсивность линии (I) для нормированных спектров изменяется в пределах $\pm 3\%$ (вставка рисунка 3.10б).

Зависимость интенсивности радиационно-индуцированной линии (I) от угла θ между магнитным полем и осью кристалла C_3 представлена на рисунке 3.11а. Она принимает наименьшие значения при $\theta = 120^\circ$ и 300° , наибольшая интенсивность наблюдается при $\theta = 30^\circ$ и 210° . Значения интенсивности повторяются через 180° , что может указывать на C_2 симметрию радиационно-индуцированного дефекта, связанного с линией (I) [242]. Известно, что в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ C_2 симметрия характерна для ионов кислорода, в то время как ионы Al^{3+} обладают C_3 симметрией. Стоит отметить, что при значениях угла θ близких к 30° относительно оси C_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ориентированы центры F_2 -типа в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: F_2 ($\theta = 42^\circ$), F_2^+ ($\theta = 34^\circ$) и F_2^{2+} ($\theta = 38^\circ$) [131, 243].

При повороте в азимутальной плоскости (перпендикулярной оси C_3 кристалла) интенсивность максимальна при значении угла $\varphi = 90^\circ$, минимальна при значении 0° и 180° , значения интенсивности линии (I) повторяются через $120\text{--}140^\circ$ (Рисунок 3.11б).

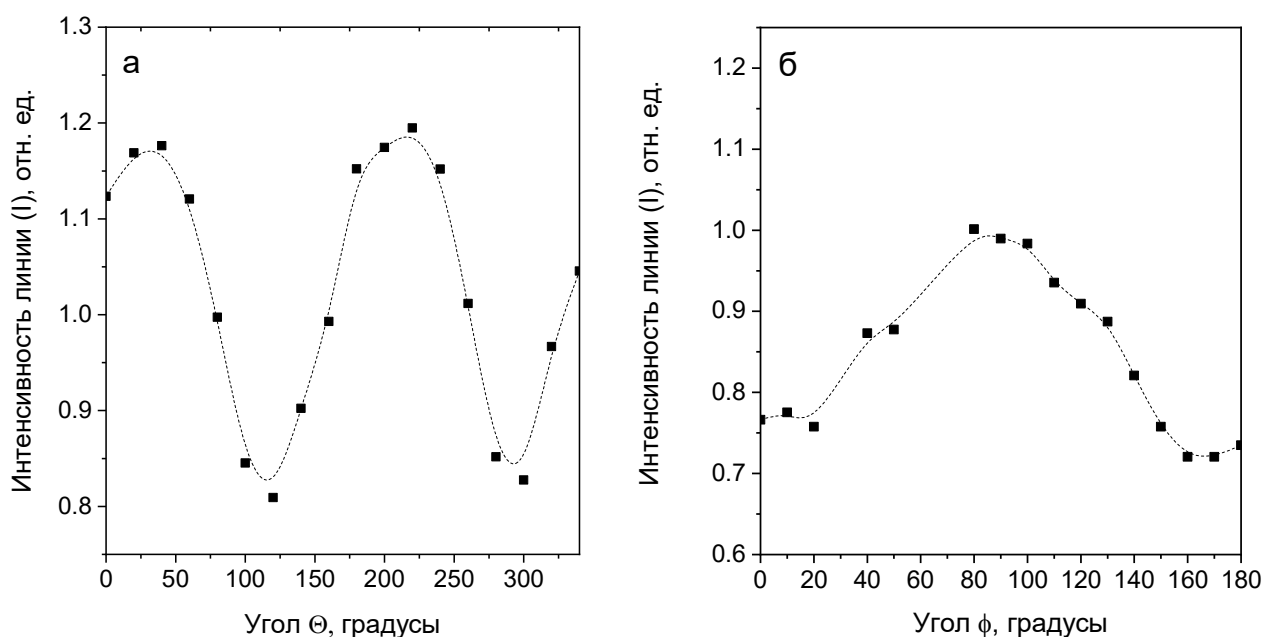


Рисунок 3.11 – Зависимости интенсивности линии ЭПР с $g = 2,008$ от угла θ между осью кристалла C_3 и постоянным магнитным полем (а) и от угла поворота в азимутальной плоскости (φ) (б)

Результаты измерения угловых зависимостей ЭПР позволяют сделать вывод, что сигнал с $g = 2,008$, наблюдаемый в облученных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, является изотропным (его положение не зависит от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле). Вместе с тем сигнал (I) характеризуется изменением формы, о чем свидетельствует зависимость его интегральной интенсивности от ориентации кристалла в магнитном поле. Указанная закономерность позволяет предположить, что сигнал с $g = 2,008$ имеет сложную структуру и содержит несколько компонент. Выделить отдельные компоненты в сложных экспериментальных спектрах ЭПР зачастую возможно лишь методом их моделирования, что требует дополнительных исследований.

3.2.2 Оптические и люминесцентные свойства облученных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Для определения природы радиационно-индуцированных парамагнитных дефектов параллельно с исследованием ЭПР были измерены ФЛ и ОП монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для исследования оптических и люминесцентных свойств облученных кристаллов использовались те же источники и режимы излучения, при которых наблюдалась линия с $g = 2,008$ в спектрах ЭПР.

Были измерены спектры ОП исходных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и облученных бета-излучением. Доза облучения составляла 150 Гр. При возбуждении указанной дозой ранее в спектре ЭПР исследуемых кристаллов была обнаружена линия (I) с $g = 2,008$ (Рисунок 3.5). На рисунке 3.12 изображены спектры ОП кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после облучения.

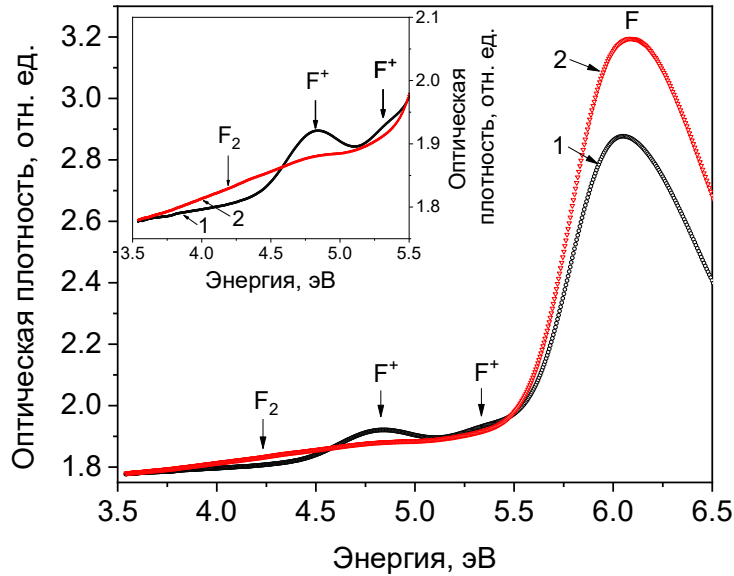
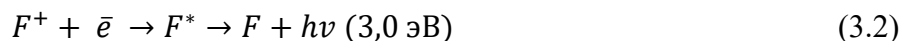


Рисунок 3.12 – Спектры ОП $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: необлученного (1) и подвергнутого воздействию бета-излучения дозой 150 Гр (2)

Из рисунка 3.12 видно, что облучение монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ бета-излучением приводит к уменьшению поглощения при 5,4 и 4,8 эВ и его увеличению при 3,7–4,5 эВ и 6,0 эВ. Известно, что полоса с максимумом вблизи 6,0 эВ связана с оптическим поглощением F-центров и соответствует их переходу из основного 1S_0 в возбужденное синглетное 1P -состояние [125]. Полосы поглощения при 5,4 и 4,8 эВ соответствуют переходам F^+ - центров из основного 1A состояния в возбужденные 1B и 2A состояния [125]. Уменьшение оптического поглощения в полосах F^+ -центров и одновременное увеличение поглощения F-центров, наблюдаемое в облученных кристаллах, указывает на процессы преобразования данных центров. При облучении кристалла происходит захват F^+ -центром электрона и превращение F^+ - центра в F-центр согласно реакции:



Рост оптического поглощения при 3,7–4,5 эВ может свидетельствовать об образовании агрегатных центров F_2 -типа под воздействием облучения. Известно, что полоса оптического поглощения при 4,1 эВ соответствует агрегатным F_2 -центрам, в то время как, согласно [11, 129, 133] полоса поглощения при 4,3 эВ связана с агрегатными F_2^{2+} -центрами. Существует и

альтернативная точка зрения о природе полосы ОП при 4,1 эВ. Согласно [243], поглощение при 4,1 эВ может быть связано с присутствием в кристаллах межузельных ионов Al^{i+} . Для исследуемых в диссертационной работе кристаллов более справедливым выглядит утверждение, что полоса ОП при 4,1 эВ, наблюдаемая в облученных кристаллах, обусловлена F_2 -центрами. Ранее в работах [11, 149] методом фотолюминесцентной спектроскопии показано, что высокодозное γ -облучение (выше 100 Гр) таких же термохимически окрашенных кристаллов α - Al_2O_3 приводит к образованию в них агрегатных центров F_2 -типа в различных зарядовых состояниях. Высокая концентрация кислородных вакансий в термохимически окрашенных образцах ($\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и повышение их подвижности, вызванное высокодозным облучением, обуславливают возможность протекания процессов агрегации одиночных F и F^+ центров [11]. Таким образом, процессы агрегации также вносят свой вклад в уменьшение концентрации F^+ -центров, наблюдаемое методом оптического поглощения.

Для подтверждения существования процессов преобразования центров F-типа в облученных кристаллах были исследованы спектры возбуждения и свечения ФЛ. Кристаллы α - Al_2O_3 облучались импульсным электронным пучком. Спектры ФЛ необлученных кристаллов содержат полосу свечения при 3,8 эВ, возбуждаемую светом с энергией фотонов 5,3 и 4,7 эВ, а также полосу ФЛ при 3,0 эВ, возбуждаемую при 5,8 эВ (Рисунок 3.13). Указанные полосы возбуждения и свечения ФЛ указывают на присутствие в необлученных кристаллах α - Al_2O_3 одиночных F^+ и F-центров. Известно, что в α - Al_2O_3 полосы возбуждения при 5,4 и 4,8 эВ соответствуют переходам F^+ -центров из основного 1A состояния в возбужденные 1B и 2A состояния [51]. ФЛ при 3,8 эВ связывают с излучательным переходом F^+ -центра с нижнего возбужденного уровня 1B на основной 1A [19]. Полоса возбуждения при 6,0 эВ соответствует переходу F-центров из основного 1S_0 в возбужденное синглетное 1P -состояние [51], в то время как свечение при 3,0 эВ связано с излучательным переходом F-центра из возбужденного триплетного состояния (3P) в основное синглетное (1S_0)

Из рисунка 3.13а видно, что облучение анион-дефектного α - Al_2O_3 импульсным электронным пучком приводит к падению интенсивности свечения ФЛ при 4,8 эВ, связанной с F^+ -центрами. Данный результат указывает на уменьшение концентрации данных центров в процессе облучения, что согласуется с результатами, полученными методом оптического поглощения при облучении кристаллов бета-источником. Уменьшение концентрации F^+ -центров при облучении импульсным электронным пучком нельзя объяснить одной лишь радиационно-стимулированной конверсией F^+ -центров в F-центры, поскольку в спектрах возбуждения и свечения ФЛ облученных кристаллов не наблюдается рост полос, связанных с F-центрами, а наоборот регистрируется падение их интенсивности (Рисунок 3.13б). Данные

закономерности проявляются также и в спектрах возбуждения ФЛ. Уменьшение концентрации F и F⁺-центров свидетельствует о протекании процессов агрегации и образовании более сложных дефектов (F₂-типа).

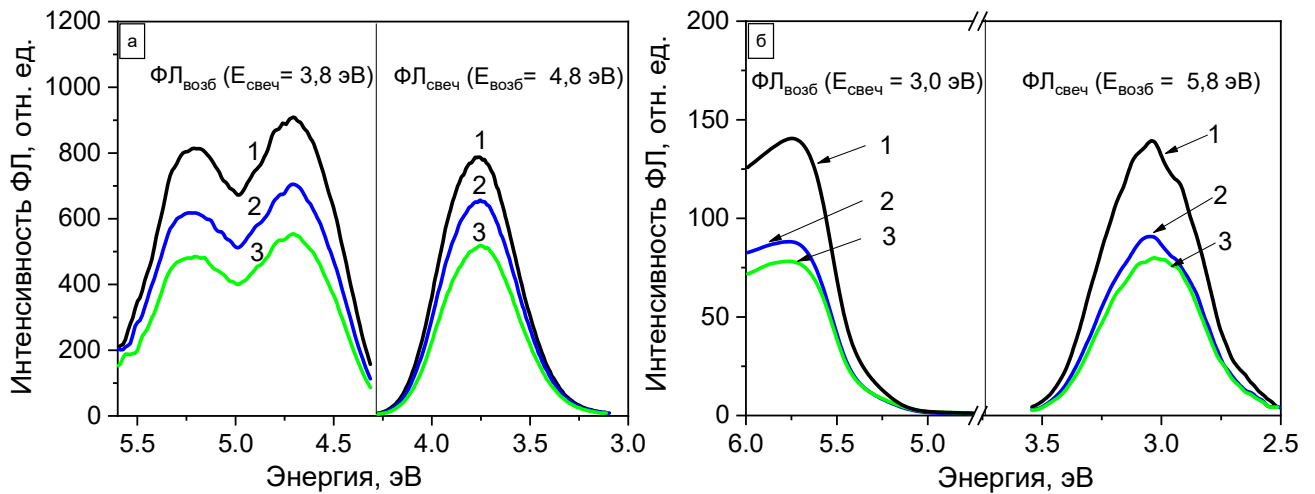


Рисунок 3.13 – Спектры возбуждения (ФЛ_{возб}) и свечения (ФЛ_{свеч}) ФЛ в полосах F⁺ (а) и F-центров (б) анион-дефектных монокристаллов α -Al₂O₃: исходный образец (1) и образец, облученный импульсным электронным пучком дозами 15 кГр (2) и 20 кГр (3)

Для того чтобы достоверно обнаружить агрегатные центры F₂-типа в облученных кристаллах, были проведены дополнительные измерения ФЛ и ИКЛ. На рисунке 3.14 представлены спектры ФЛ кристаллов α -Al₂O₃ до и после воздействия импульсным электронным пучком, измеренные в области свечения агрегатных центров. В спектрах необлученного образца присутствует полоса ФЛ при 2,5 эВ, спектр возбуждения которой содержит полосу при 4,0 эВ. Согласно [51, 131, 132], данные полосы ФЛ соответствуют полосам свечения и возбуждения агрегатных F₂-центров.

Из рисунка 3.14 видно, что облучение кристаллов электронным пучком дозой 15 кГр приводит к росту интенсивности полосы возбуждения (4,0 эВ) и свечения (2,5 эВ) ФЛ F₂-центров.

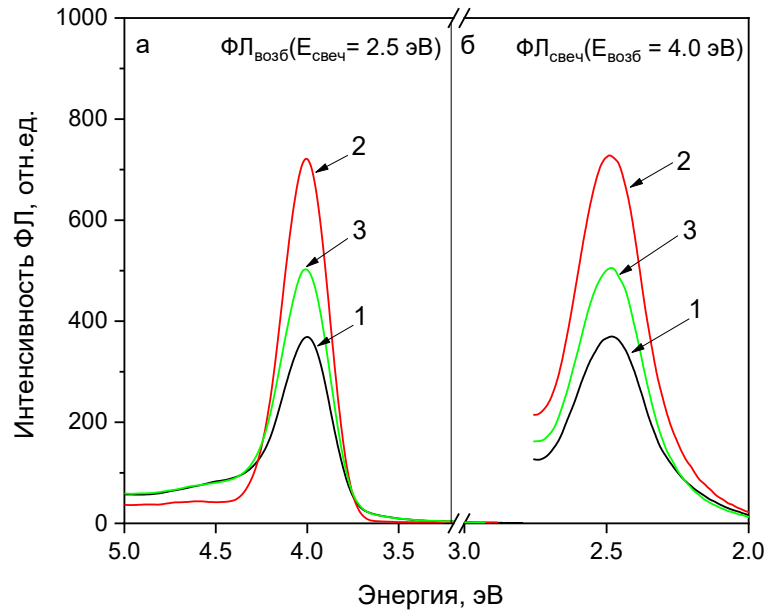
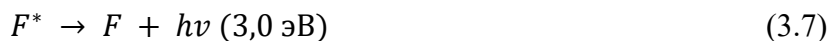


Рисунок 3.14 –Спектры возбуждения (а) и свечения (б) ФЛ агрегатных F_2 -центров монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: исходный образец (1) и образец, облученный импульсным электронным пучком дозами 15 кГр (2) и 20 кГр (3)

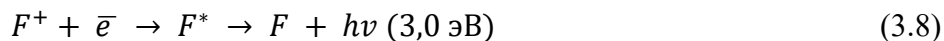
Дальнейшее увеличение дозы облучения до 20 кГр вызывает падение ФЛ F_2 -центров, что может свидетельствовать об их трансформации в F_2^+ и F_2^{2+} - центры. Известно, что в процессе облучения агрегатные центры способны изменять зарядовое состояние, и таким образом трансформироваться друг в друга, согласно реакциям [11]:



Результат рисунка 3.14 подтверждает существование процессов преобразования F_2 -центров, приводящих к изменению их концентрации. Дополнительным аргументом в пользу данного утверждения являются результаты измерения ИКЛ. На рисунке 3.15 представлены спектры ИКЛ необлученного монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и кристалла, подвергнутого воздействию импульсного электронного облучения (20 кГр). В спектре ИКЛ присутствуют три полосы свечения при 3,0 эВ, 2,25 эВ и 1,78 эВ. Интенсивность узкой полосы ИКЛ при 1,78 эВ, соответствующей свечению R линии хрома (переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) одинакова в необлученных и облученных кристаллах. Полоса ИКЛ при 3,0 эВ связана с излучательным переходом возбужденных F-центров в основное состояние:



F-центры в возбужденном состоянии в свою очередь, могут образоваться и при захвате F^+ -центрами электронов, в результате чего происходит их преобразование в F-центры [244]:



Таким образом, свечение при 3,0 эВ может указывать на наличие в кристаллах, как одиночных F, так и F^+ -центров. Из рисунка 3.15 видно, что облучение импульсным электронным пучком (20 кГр) приводит к уменьшению интенсивности свечения в полосе F-центров. Следовательно, количество одиночных центров F-типа в кристаллах уменьшается после облучения, что согласуется с закономерностями, полученными ранее при измерении ФЛ (Рисунок 3.13б). Вместе с тем облучение приводит к росту полосы люминесценции при 2,25 эВ, которая согласно [51, 131, 132] связана со свечением агрегатных F_2^{2+} -центров.

Таким образом, результаты измерения ОП, ФЛ и ИКЛ доказывают существование процессов преобразования одиночных F-центров в агрегатные центры F_2 -типа в различных зарядовых состояниях при высокодозном бета – и импульсном электронном облучении. Ранее было установлено, что при данных условиях облучения в исследуемых кристаллах наблюдается образование новых парамагнитных дефектов с $g = 2,008$.

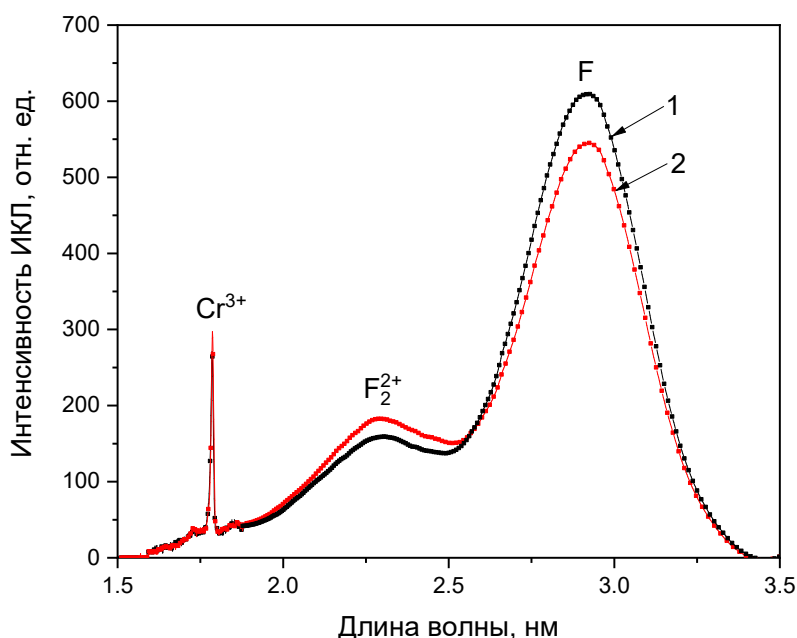


Рисунок 3.15 – Спектры ИКЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: исходный образец (1) и образец, облученный импульсным электронным пучком дозой 20 кГр (2)

Известно, что другим способом создания центров F_2 -типа в термохимически окрашенном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наряду с высокодозным излучением, является ТОО УФ-светом [133, 212]. Поскольку

ранее было обнаружено (п. 4.1.2.3), что в результате такой ТОО в спектрах ЭПР исследуемых кристаллов появляется новая линия с $g = 2,008$, то представляет интерес изучение влияния ТОО на изменение концентрации центров F_2 -типа, оцениваемое по данным ОП и ФЛ.

На рисунке 3.16 представлены спектры ОП кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых ТОО УФ-светом при $T=573$ К. Было обнаружено, что такая обработка ведет к уменьшению полосы поглощения 6,0 эВ, связанной с F-центрами. В то же время наблюдается рост поглощения в полосах F^+ -центров 5,4 и 4,8 эВ. Указанный эффект известен из литературных данных и объясняется $F \rightarrow F^+$ преобразованием в результате ионизации F-центров при УФ-облучении [211], согласно реакции:



Помимо увеличения интенсивности полос поглощения F^+ -центров, в спектрах ОП кристаллов, подвергнутых ТОО, наблюдается рост поглощения при 3,75–4,5 эВ (вставка к рисунку 3.16). Известно, что в указанной области находится максимум поглощения агрегатных F_2 -центров (4,1 эВ) [125, 129, 133]. Ранее идентичная закономерность наблюдалась в кристаллах, облученных бета-источником (Рисунок 3.12). Таким образом, при ТОО также происходит процесс преобразования одиночных F-центров в их агрегаты.

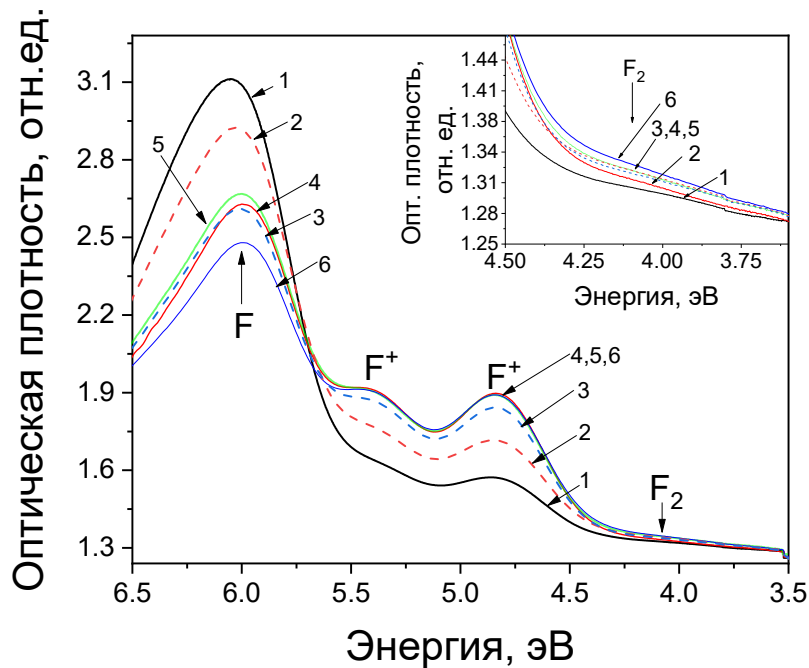


Рисунок 3.16 – Спектры ОП необлученных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и кристаллов, подвергнутых ТОО в течение 0,5 мин (2), 0,75 мин (3), 1 мин (4), 2 мин (5), 3 мин (6). На вставке: ОП в области 3,5–4,5 эВ.

Аналогичные закономерности преобразования дефектных центров наблюдаются также при исследовании ФЛ. Спектры возбуждения и свечения ФЛ исходных и подвергнутых

термооптической обработке (0,5–3 мин) при 573 К кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 3.17. В спектрах ФЛ при увеличении времени облучения от 0,5 до 1 мин наблюдался рост полос возбуждения при 5,4 и 4,8 эВ, а также свечения ФЛ при 3,8 эВ (рисунок 3.17а). Указанные полосы связаны с F^+ -центрами, а наблюдаемый рост интенсивности этих полос согласуется с результатами измерения оптического поглощения (Рисунок 3.16). Насыщение роста интенсивности ФЛ F^+ -центров при увеличении времени облучения от 1 минуты и более может указывать на преобразование данных центров в агрегатные дефекты F_2 -типа, что также подтверждается результатами измерения ФЛ. Из рисунка 3.17б видно, что, помимо ФЛ F^+ -центров, в необлученных кристаллах наблюдалась полоса ФЛ при 2,5 эВ (возбуждаемая при 4,0 эВ) которая, согласно [51, 131, 132] соответствует F_2 -центрам. УФ-облучение при 573 К в течение 0,5 и 1 мин приводит к росту полосы ФЛ, связанной с агрегатными F_2 -центрами. Дальнейшее увеличение длительности УФ-облучения до 2 и 3 минут сопровождается насыщением полос и даже небольшим уменьшением интенсивности свечения при 2,5 эВ и возбуждения при 4,0 эВ. Как и в случае импульсного облучения электронным пучком, уменьшение ФЛ F_2 -центров может быть объяснено процессами взаимной трансформации агрегатных центров.

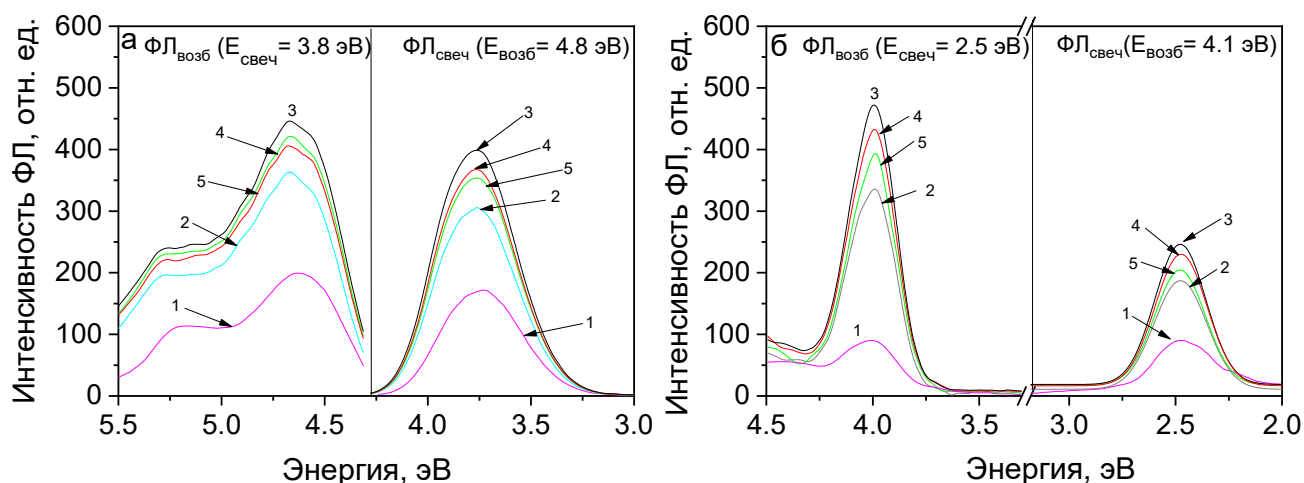


Рисунок 3.17 – Спектры возбуждения и свечения ФЛ в полосах

F^+ -центров (а) и F_2 -центров (б) исходных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и кристаллов, подвергнутых ТОО в течение 0,5 мин (2), 1 мин (3), 2 мин (4), 3 мин (5)

Таким образом, методами ОП и ФЛ показано, что ТОО исследуемых кристаллов приводит к росту концентрации F^+ -центров за счет преобразования $F \rightarrow F^+$ в результате ионизации F -центров. Установлено, что такая обработка вызывает увеличение количества агрегатных центров F_2 -типа. Ранее в этих же кристаллах при аналогичных условиях ТОО методом ЭПР было обнаружено образование парамагнитных центров с $g = 2,008$, что позволяет предположить связь их природы с агрегатными дефектами F_2 -типа.

3.2.3 Термическая стабильность парамагнитных дефектов с $g = 2,008$

3.2.3.1 Интенсивность линии ЭПР как функция температуры

Исследование термической стабильности дефектов, в том числе и парамагнитных, является важным методом, позволяющим сделать выводы относительно их природы. В представленной работе была оценена термическая стабильность парамагнитных центров, ответственных за радиационно-индуцированную линию (I) с $g = 2,008$.

На рисунке 3.18 представлены спектры ЭПР исследуемых кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых воздействию бета-излучения дозой 150 Гр и отожжённых при температурах 773 и 823 К в течение 15 минут. Видно, что выдержка в течение 15 минут при температуре 773 К приводит к уменьшению интенсивности линии поглощения ЭПР с $g = 2,008$ более, чем вдвое (на 58 %), а при температуре 823 К — к ее полному исчезновению.

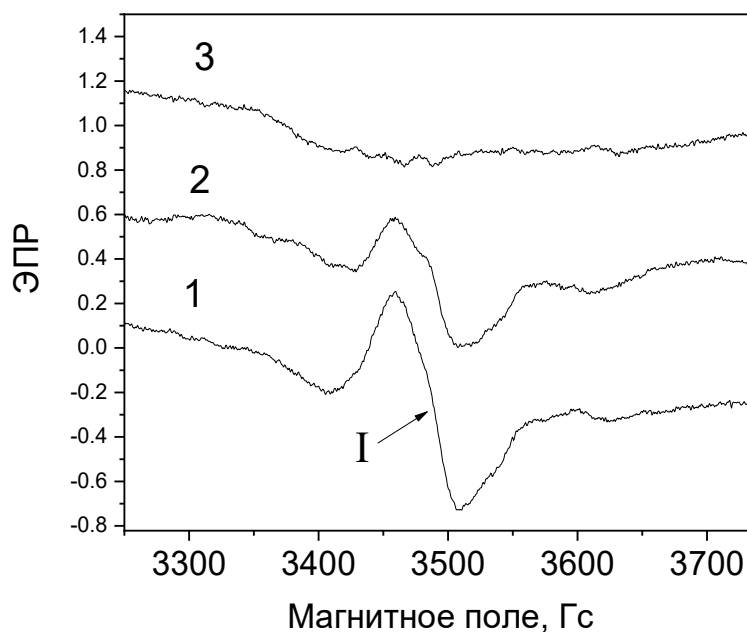


Рисунок 3.18 – ЭПР монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после бета-облучения (доза 150 Гр) (1) и отжиге при 773 К (2); 823 К (3) в течение 15 мин.

Исчезновение сигнала ЭПР может быть связано с термическим разрушением или изменением зарядового состояния парамагнитного центра, в результате которого он переходит в диамагнитное состояние. Такое изменение зарядового состояния может быть связано с опустошением ловушек в исследуемом температурном диапазоне. Известно, что в анион-дефектных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют электронные и дырочные ловушки, опустошающиеся при $T=630\text{--}750$ К и $800\text{--}870$ К соответственно [154, 168].

В пользу существования дополнительного механизма исчезновения сигнала ЭПР (I), связанного с изменением его зарядового состояния, свидетельствует обнаруженная нами вариация вида зависимости интегральной интенсивности линии ЭПР от температуры от образца к образцу. На рисунках 3.19 и 3.20 представлены примеры указанных зависимостей для двух образцов. Образцы предварительно подвергали облучению импульсным электронным пучком дозой 20 кГр. Затем отжигали в режиме линейного нагрева со скоростью 2 К/с до температуры в интервале опустошения глубоких ловушек (500–973 К, с шагом 100 К), охлаждали образец до комнатной температуры и измеряли ЭПР. Было проведено сравнение температурных диапазонов термической стабильности ЭПР сигнала (I) и высвечивания ТЛ глубоких ловушек. Анализ результатов исследований для образца 1 (Рисунок 3.19) показывает, что интегральная интенсивность ЭПР в данном образце постоянна до 523 К. Нагрев образца до 623–723 К приводит к уменьшению концентрации парамагнитных центров, а дальнейшее увеличение температуры до 773 К — к небольшому росту их концентрации. При температурах более 823 К концентрация дефектов уменьшается и падает до недетектируемого уровня при $T = 973$ К, о чем свидетельствует исчезновение из спектра ЭПР линии (I) $g = 2,008$.

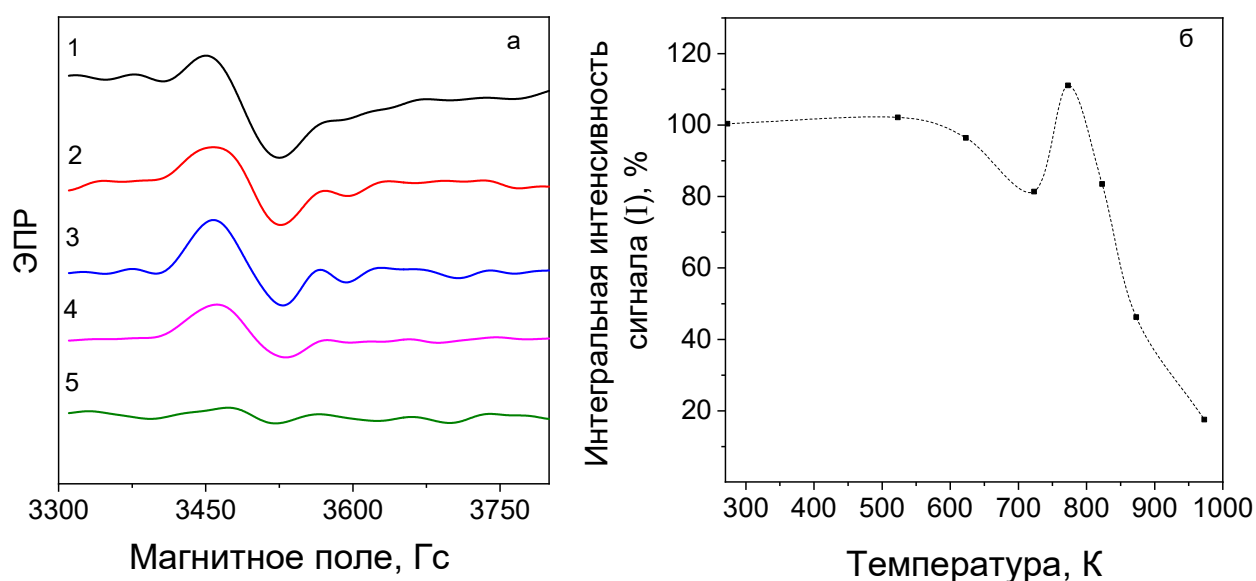


Рисунок 3.19 - (а) спектры ЭПР образца 1 после облучения электронным пучком (доза 20 кГр) (1) и отжига до 723 К (2); 773 К (3); 873 К (4); 973 К (5); (б) Зависимость интегральной интенсивности сигнала (I) от температуры нагрева

На рисунке 3.20а представлены спектры ЭПР образца 2, отожженного при тех же температурах. Рисунок 3.20б демонстрирует зависимость интегральной интенсивности линии (I) от температуры отжига. Видно, что концентрация парамагнитных центров увеличивается после отжига при температурах 723–773 К, а затем уменьшатся после отжига при 823–973 К (Рисунок

3.20б). Однако, после отжига образца 2 при 973 К сигнал (I) не исчезает полностью, интегральная интенсивность линии (I) уменьшается лишь на 50% по сравнению с неотожженным образцом.

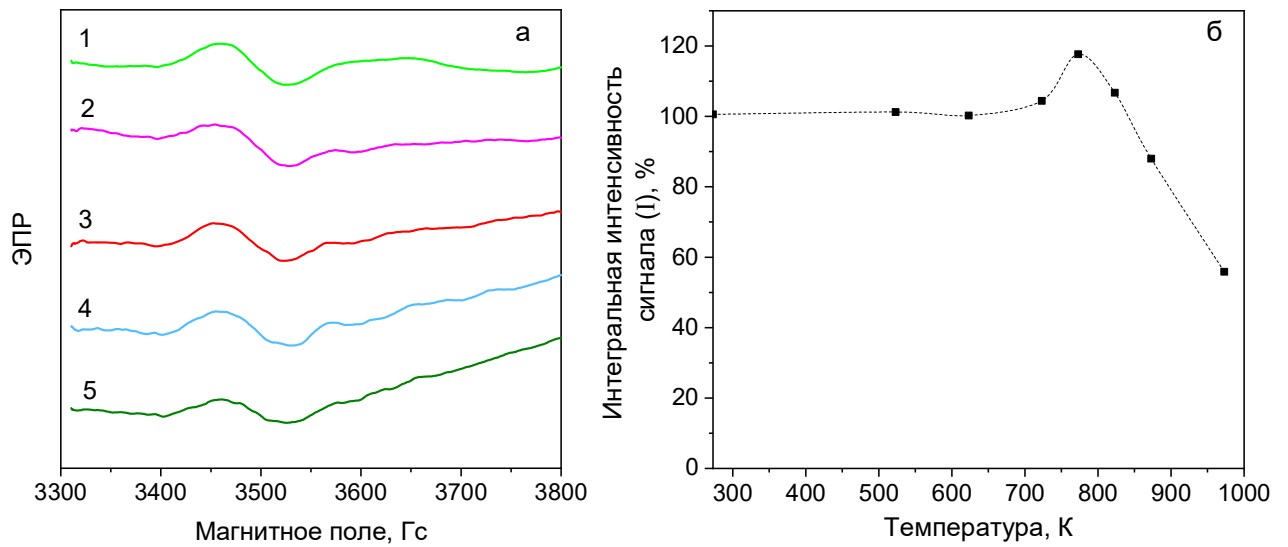


Рисунок 3.20 - (а) спектры ЭПР образца 2 после облучения электронным пучком (доза 20 кГр) (1) и отжига до 723 К (2); 773 К (3); 873 К (4); 973 К (5); (б) Зависимость интегральной интенсивности сигнала (I) от температуры нагрева

Сравнение температурных зависимостей интегральной интенсивности линии (I) для образцов 1 и 2 представлено на рисунке 3.21. Видно, что в обоих образцах наблюдается немонотонное поведение сигнала ЭПР (I) с температурой. При этом температурное положение максимума приблизительно совпадает у обоих образцов. Следует отметить, что наличие максимума при 773 К в температурной зависимости интегральной интенсивности ЭПР хорошо согласуется с данными о термической стабильности агрегатных центров F_2 -типа в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученными оптическими методами. В работах [245, 246] показано, что концентрация радиационно-индуцированных центров F_2 -типа в облученных нейтронами кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ меняется от температуры отжига немонотонно. Были обнаружены стадии роста концентрации агрегатных центров (500–700 К, F_2^{2+} -центры; 600–750 К, F_2^+ -центры; 700–800 К, F_2 -центры), за которыми следует уменьшение концентрации указанных центров в температурном интервале 800–1000 К. Изучению термической стабильности агрегатных центров F_2 -типа в термохимически окрашенных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, исследуемых в настоящей диссертационной работе, посвящено меньшее количество публикаций [212, 247]. В работе [247] было показано, что при изохронном отжиге термохимически окрашенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных высокими дозами (9 кГр) от импульсного электронного пучка (энергия электронов 10 МэВ), происходит рост концентрации агрегатных F_2^+ -центров в интервале температур 850–930 К, сопровождающееся

дальнейшим уменьшением концентрации данных центров до 1200 К в результате их диссоциации.

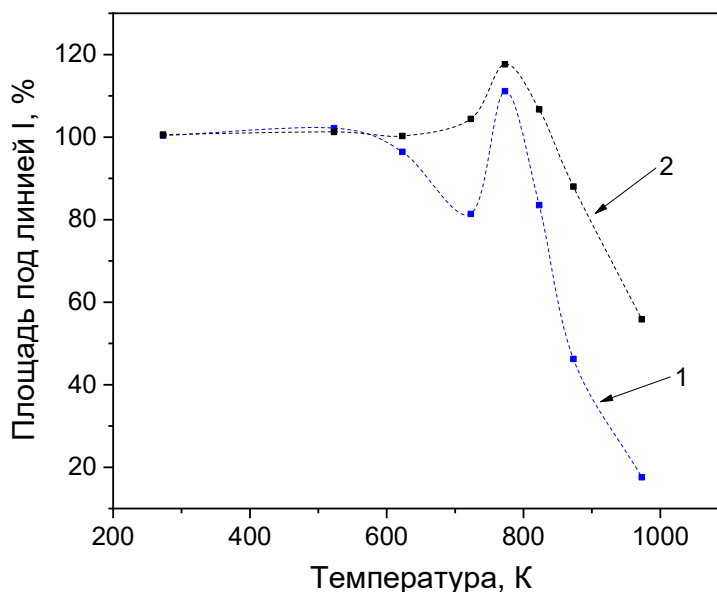


Рисунок 3.21 – Зависимость интегральной интенсивности линии (I) от температуры нагрева в образце 1 и 2

Из рисунка 3.21 видно также, что, в отличие от образца 1, в образце 2 нагрев до максимальной температуры (973 К) не приводит к термическому разрушению всех парамагнитных центров с $g = 2,008$. Кроме того, уменьшение сигнала ЭПР (I) в образце 1 начинается при более низких температурах. Указанные различия зависимостей интегральной интенсивности ЭПР от образца к образцу свидетельствуют о наличии дополнительных процессов, способствующих уменьшению концентрации парамагнитных центров, наряду с их термическим разрушением. Эти процессы могут быть связаны с изменением зарядового состояния парамагнитных центров при захвате носителей, опустошаемых из глубоких ловушек.

Кривые ТЛ глубоких ловушек, исследуемых образцов, приведены на рисунке 3.22. Видно, что в образце 1 ТЛ наблюдается при $T=700-900$ К, а в образце 2 – при $600-750$ К. Указанные температурные диапазоны ТЛ глубоких ловушек приблизительно совпадают с интервалами температур, которых наблюдаются существенные различия в поведении кривых изменения интегральной интенсивности ЭПР.

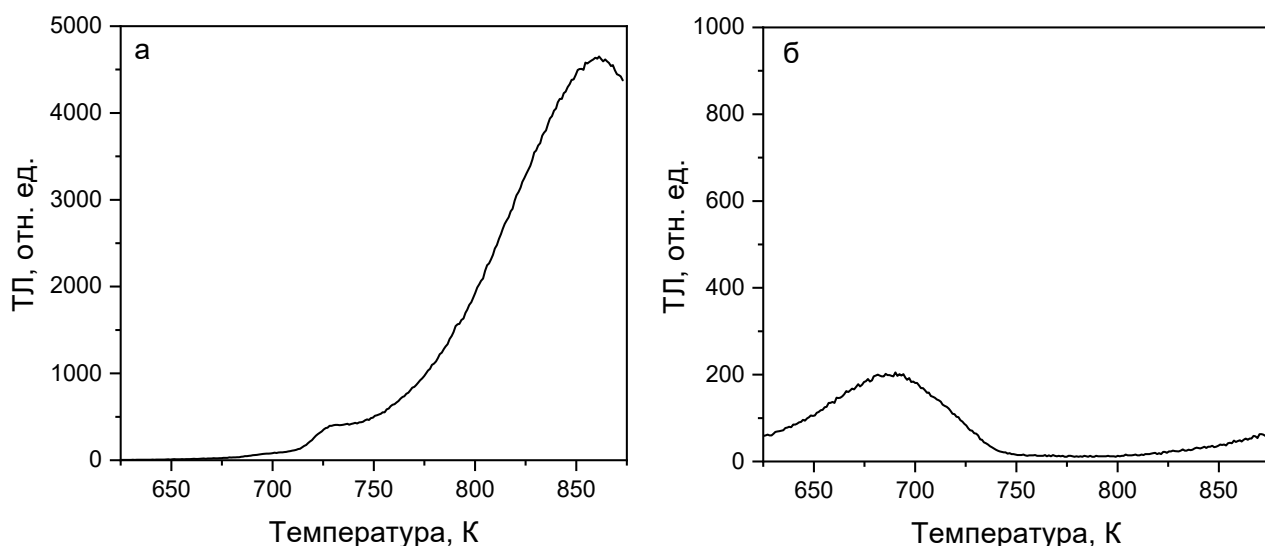


Рисунок 3.22 – ТЛ образцов номер 1 (а) и 2 (б) монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после облучения импульсным электронным пучком дозой 15 кГр.

Таким образом полученные данные о термической стабильности радиационно-индуцированных парамагнитных центров, ответственных за ЭПР линию (I) хорошо согласуются с известными данными о термической стабильности агрегатных центров F_2 -типа в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [245, 246]. Исчезновение ЭПР линии (I) может быть связано с термическим разрушением данных центров. Вместе с тем различия температурных зависимостей интегральной интенсивности ЭПР, наблюдаемые в образцах с разной структурой ТЛ кривых, свидетельствуют о наличии дополнительных процессов, способствующих уменьшению концентрации парамагнитных центров. Эти процессы могут быть связаны с изменением зарядового состояния парамагнитных центров при захвате носителей, опустошаемых из глубоких ловушек.

3.2.3.2 Зависимость фотолюминесценции от температуры отжига

Исследование термической стабильности радиационно-индуцированной линии (I) ЭПР сопровождалось параллельными измерениями спектров ФЛ. Как и ранее при исследовании ЭПР, образцы предварительно подвергались облучению импульсным электронным пучком дозой 20 кГр или бета-источником (300 Гр), а затем отжигались до температур от 723 до 873 К.

На рисунке 3.23 представлены спектры возбуждения и свечения ФЛ в полосах F и F^+ -центров анион-дефектных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что в спектрах ФЛ регистрируется увеличение интенсивности полос возбуждения и свечения ФЛ F- (Рисунок 3.23а) и F^+ -центров (Рисунок 3.23б) с ростом температуры отжига до 873 К. Одновременный рост интенсивностей полос свечения и возбуждения ФЛ центров F-типа может указывать на процессы распада агрегатных центров F_2 -типа с образованием одиночных центров.

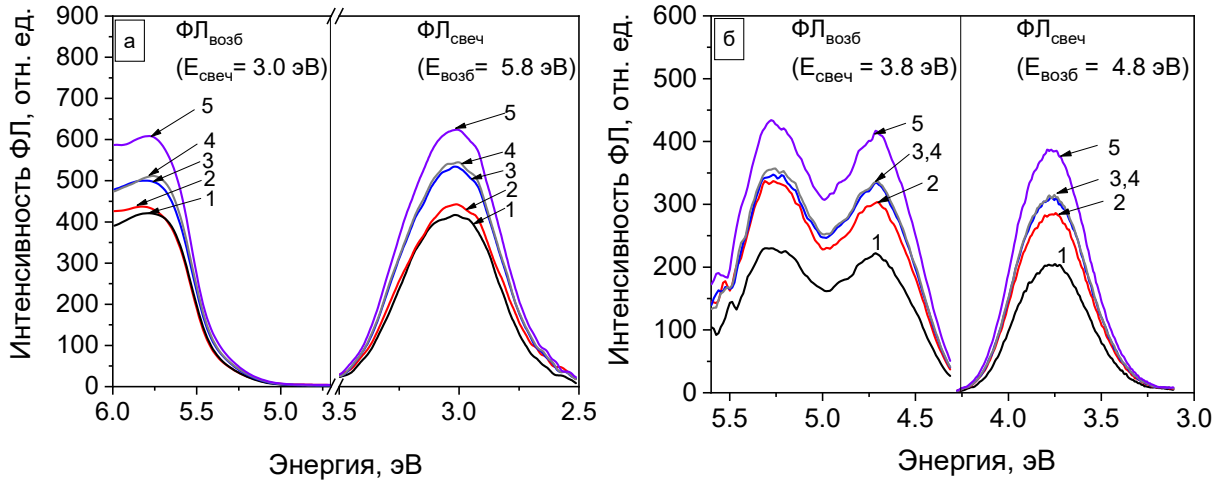


Рисунок 3.23- Спектры возбуждения и свечения ФЛ в полосах F (а) и F⁺-центров (б) монокристаллов α -Al₂O₃, облученных импульсным электронным пучком (20 кГр) (1) и отожженных до температур 723 К (2); 773 К (3); 873 К (4); 873 К, выдержка 3 мин (5)

На рисунке 3.24 представлены спектры ФЛ неотожженных образцов и кристаллов, отожженных при температуре 823 К в течение 15 минут. Видно, что в спектрах ФЛ неотожженных кристаллов присутствует сложная полоса свечения с максимумом при 2,4 эВ. Было проведено разложение данной полосы ФЛ на Гауссианы. Параметры разложения приведены в таблице 3.1. Видно, что спектры хорошо аппроксимируются суммой двух Гауссиан с максимумами при $\approx 2,2$ и 2,4 эВ (вставка к рисунку 3.24). Согласно литературным данным, полоса свечения ФЛ с максимумом при 2,2 эВ связана со свечением агрегатных F₂²⁺ - центров, в то время как за свечение при 2,4 эВ ответственны F₂-центры [132]. Отжиг облученных кристаллов при 823 К в течение 15 минут приводит к падению интенсивности ФЛ обеих полос, что доказывает существование процессов распада агрегатных F₂ и F₂²⁺ - центров при указанных параметрах отжига.

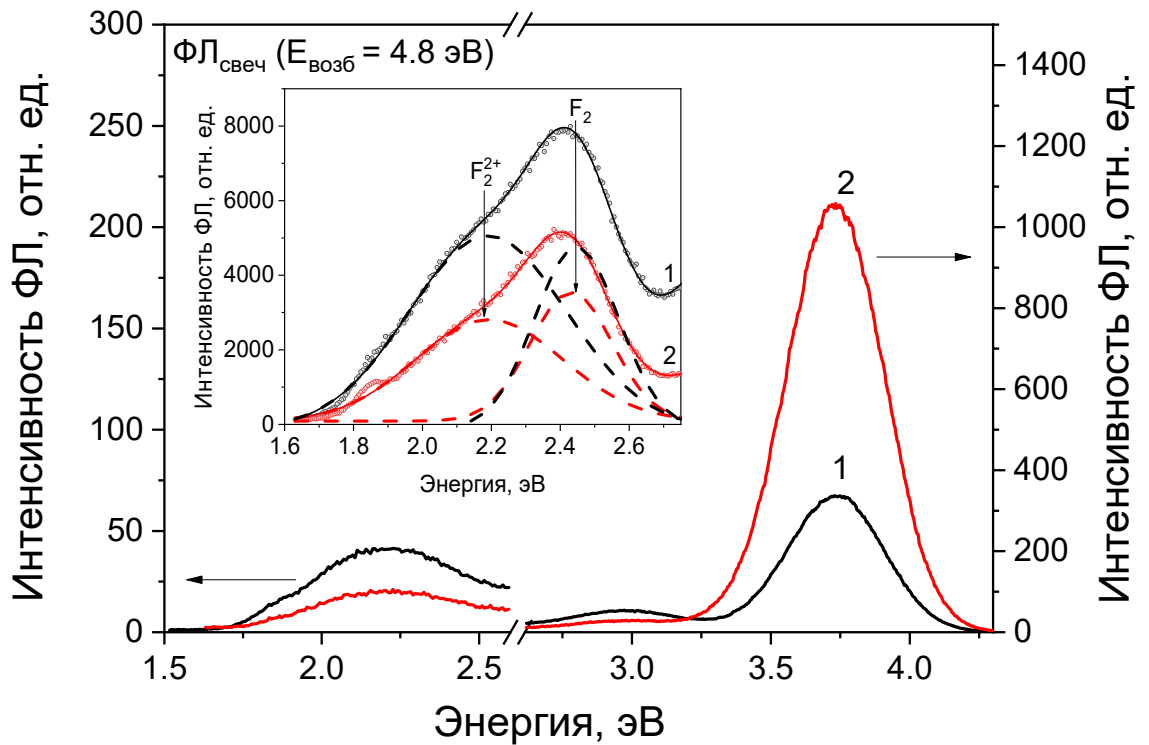


Рисунок 3.24 – Спектры свечения ФЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых β -облучению (доза 300 Гр) (1) и последующему отжигу при температуре 823 К (2) в течение 15 минут. На вставке: разложение спектров ФЛ на Гауссианы (пунктирные линии)

Таблица 3.1 – Параметры разложения на Гауссианы (вставка к рисунку 3.24) спектров ФЛ кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутые β -облучению		
Максимум, эВ	2,44	2,15
FWHM, эВ	0,32	0,41
Монокристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутые β -облучению и отожженные при 823 К (15 минут)		
Максимум, эВ	2,43	2,17
FWHM, эВ	0,30	0,43
Дефекты	F_2	F_2^{2+}

3.2.4 Природа парамагнитных центров с $g = 2,008$

Таким образом, в представленной диссертационной работе обнаружено, что высокодозное облучение бета-источником, импульсным электронным пучком и термооптическая обработка кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с исходно высокой концентрацией кислородных вакансий приводит к появлению в спектре ЭПР линии (I) с $g = 2,008 \pm 0,002$. Установлено, что парамагнитные центры,

связанные с данной линией, имеют единую природу независимо от вида облучения. Результаты параллельных с ЭПР измерений ОП и ФЛ показали, что появление сигнала ЭПР (I) сопровождается ростом концентрации агрегатных центров F_2 -типа. Данный факт указывает на то, что центры F_2 -типа участвуют в формировании сигнала ЭПР с $g = 2,008$. Исследование термической стабильности обнаруженных парамагнитных центров также свидетельствует в пользу данного утверждения. Установлено, что исчезновение линии ЭПР (I) с $g = 2,008$ наблюдается в температурном диапазоне 823–973 К, в котором происходят, по данным оптической и люминесцентной спектроскопии, процессы разрушения агрегатных центров F_2 -типа, сформированных в кристалле под воздействием высоких доз ионизирующего излучения. Результаты наших исследований ОП и ФЛ хорошо согласуются и с известными литературными данными о термической стабильности центров F_2 -типа [212, 246].

Полученные нами данные о термической стабильности парамагнитных центров с $g = 2,008$ не позволяют отнести их к какому-либо ранее известному центру, идентифицированному в Al_2O_3 методами ЭПР. Так, ранее авторы работы [248] обнаружили в γ -облученном окисленном Al_2O_3 парамагнитные радиационно-индуцированные дефекты с $g_1 = 2,013$ и отнесли их к центрам V-типа. Максимальная температура стабильности обнаруженных нами радиационно-индуцированных парамагнитных центров с $g = 2,008$, существенно превышает известные данные о термической стабильности центров V-типа (370 К для V^- -центра, 500 К для V^{2-} -центров, и 405 К для V_{OH}^- -центров) [176]. Данный факт указывает на отсутствие возможной связи обнаруженных нами радиационно-индуцированных парамагнитных дефектов с $g = 2,008$ с центрами V-типа.

Обнаруженный в работах [141, 249] радиационно-индуцированный сигнал ЭПР с $g \approx 2$, близкий к исследуемому в настоящей диссертационной работе, связывался авторами с F^+ -центрами. Известно, что в термохимически окрашенном $\alpha-Al_2O_3$ одиночные центры F-типа стабильны до температур 1500 К [51, 134], а обнаруженные нами парамагнитные дефекты, характеризующиеся линией ЭПР (I), стабильны до 823 К. Против связи парамагнитных дефектов с $g = 2,008$ с F^+ -центрами также свидетельствует падение концентрации F^+ -центров с одновременным ростом интенсивности линии (I) в облученных кристаллах.

Учитывая вышеприведенные рассуждения, можно сделать вывод о том, что в представленной диссертационной работе обнаружены новые, не идентифицированные ранее в $\alpha-Al_2O_3$, радиационно-индуцированные парамагнитные центры с $g = 2,008$, в формировании которых принимают участие агрегатные центры F_2 -типа.

3.3 Парамагнитные дефекты с $g = 2,11$ [225, 226]

В пункте 3.1.2.1 представленной диссертации было показано, что в спектрах ЭПР монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных бета-источником дозой более 10 Гр, появлялась радиационно-индуцированная линия (I) с $g = 2,008$. Нами было обнаружено, что при более высоких дозах облучения (от нескольких сотен Гр до сотен кГр) β -источником вид спектров ЭПР изменяется и представляет собой интенсивный комплексный сигнал (Рисунок 3.25). Из рисунка видно, что этот сигнал является суперпозицией широкой ($\Delta H_{pp} = 500$ Гс) линии (II) при $H_{рез} = 3240$ Гс ($g = 2,11$) и линии (I) с $g = 2,008$, исследованной ранее. С ростом дозы облучения до 400 Гр (Рисунок 3.25б) интенсивность комплексного сигнала изменялась незначительно (в пределах 0,5 %).

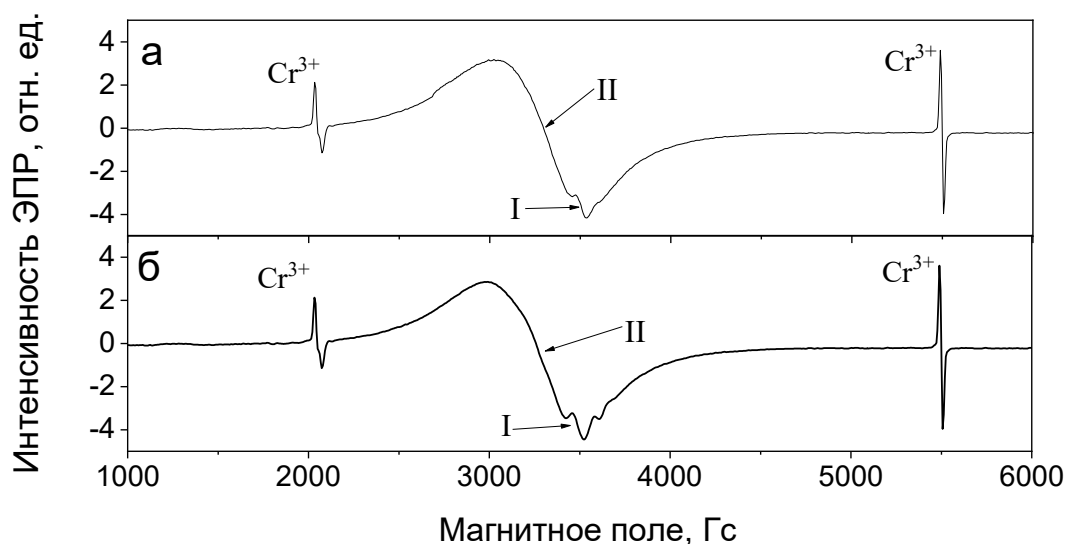


Рисунок 3.25 – Спектры ЭПР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после β -облучения дозами:

240 Гр (а), 400 Гр (б). Угол θ между направлением постоянного магнитного поля и осью

C_3 равен 90°

Спектры ЭПР исследуемых кристаллов после высокодозного γ -облучения (1–50 кГр) также содержали радиационно-индуцированный комплексный сигнал ЭПР, являющийся суперпозицией линий I и II. При увеличении дозы облучения от γ -источника до 50 кГр интенсивность комплексного сигнала варьировалась незначительно (в пределах 13%) (Рисунок 3.26).

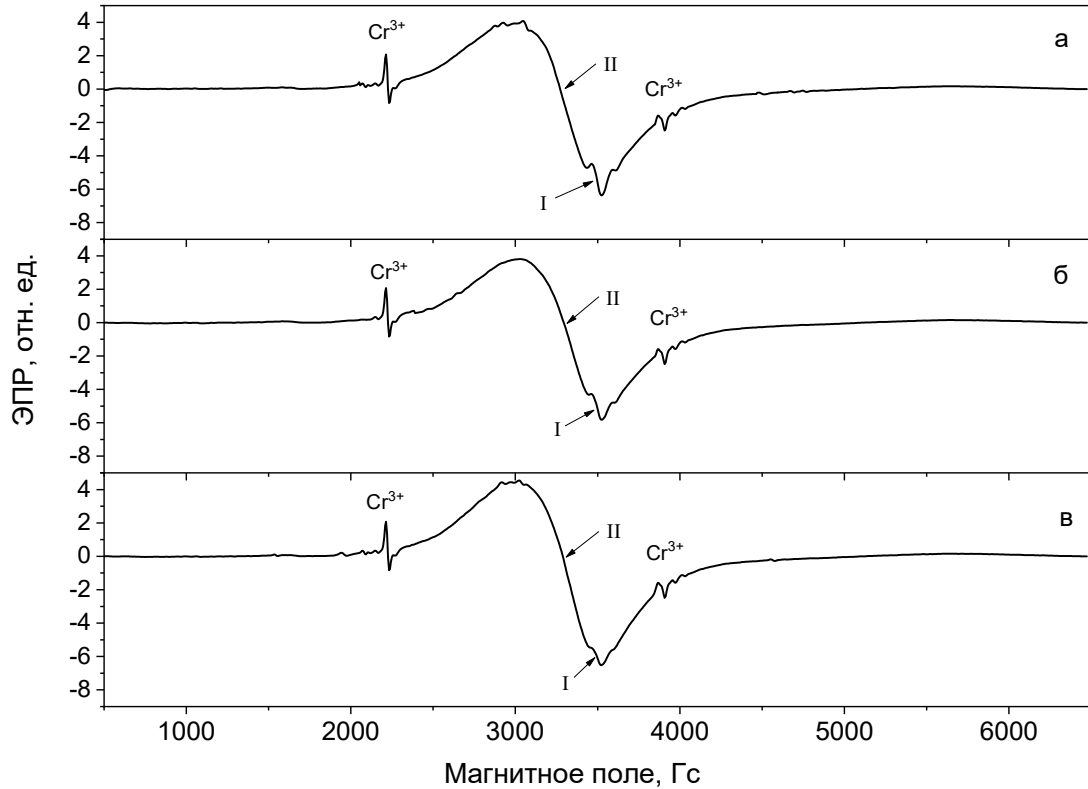


Рисунок 3.26– Спектры ЭПР кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых воздействию γ -излучения дозами: 1 кГр (а), 10 кГр (б) и 50 кГр (в) при $\theta = 90^\circ$

В представленной работе были исследованы зависимости интенсивности и положения линии (II) от угла между осью кристалла C_3 и направлением постоянного магнитного поля (θ) для образца, подвергнутого воздействию γ -облучения дозой 1 кГр. Угол поворота варьировали от 0° до 180° с шагом 15° (Рисунок 3.27). Полученные зависимости указывают на то, что интенсивность и положение комплексного сигнала не изменяются при повороте кристалла в магнитном поле. Из рисунка также видно, что наблюдается наложение на данный сигнал линий, связанных с примесными ионами Cr^{3+} , положение которых, как было показано в п. 3.1 зависит от угла θ между осью роста кристалла C_3 и направлением постоянного магнитного поля.

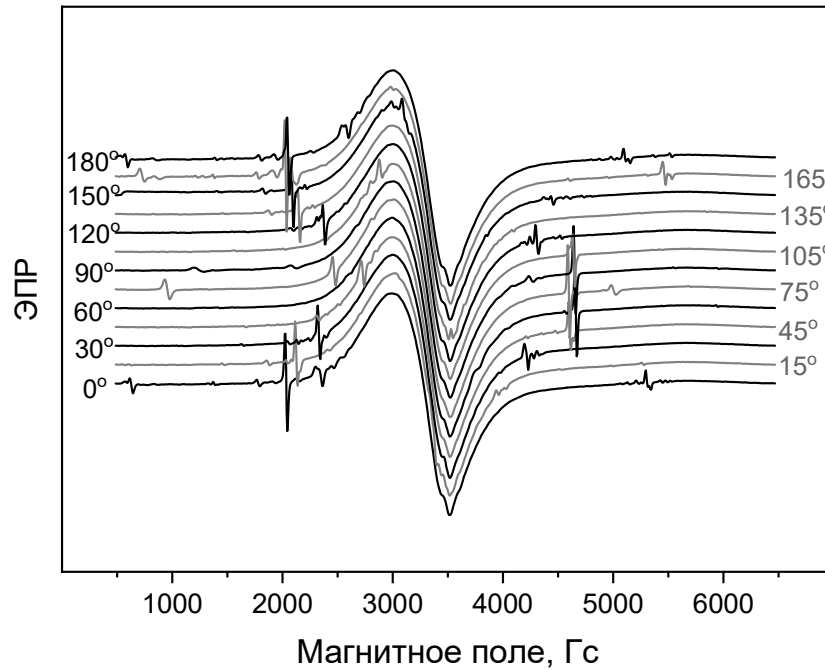


Рисунок 3.27 – Спектры ЭПР кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых воздействию γ -облучения (1 кГр), при различной ориентации кристалла относительно постоянного магнитного поля

Была исследована также термическая стабильность линии (II) с $g = 2,11$, наблюдаемой в спектрах ЭПР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после высокодозного γ -облучения. Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры изотермического отжига показана на рисунке 3.28а. Заметное уменьшение интегральной интенсивности сигнала (II) наблюдается при температурах выше 1173 К, а полное исчезновение при 1423 К (рисунок 3.28б).

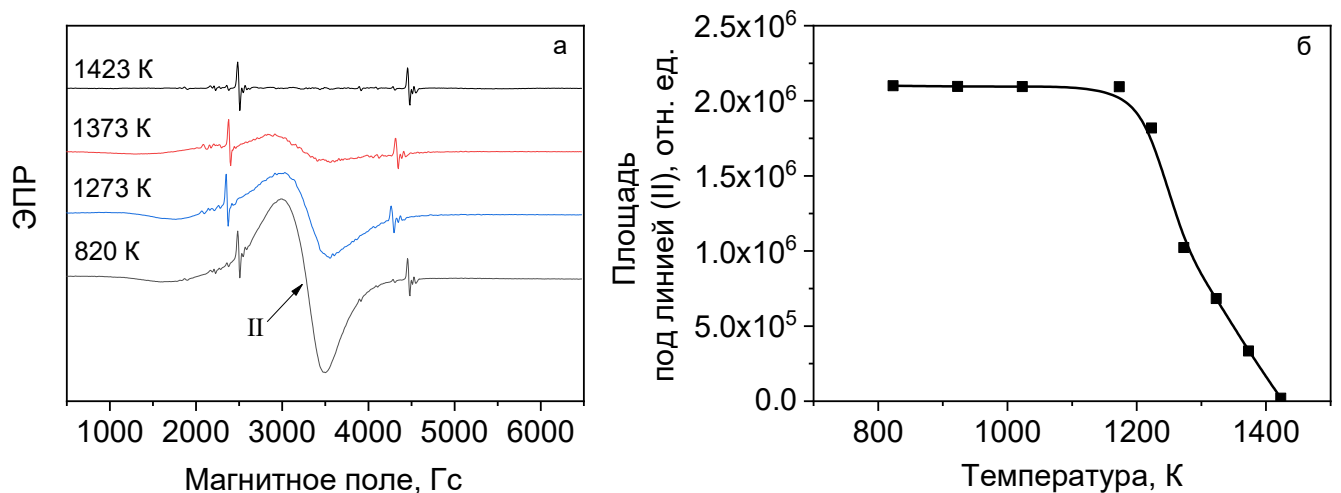


Рисунок 3.28 – Спектры ЭПР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после γ -облучения (1 кГр) и последующего отжига при 820 К (1), 1273 К (2), 1373 К (3), 1423 К (3) (а) Зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР (II) от температуры отжига (б)

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что радиационно-индуцированный сигнал (II) более термически стабилен по сравнению с сигналом (I) и исчезает при температуре отжига 1300–1423 К.

Полученные результаты показывают, что линия ЭПР (II) с $g = 2,11$ обладает большой шириной, которая характерна для дефектов, связанных с кластерами железа [249–252]. Авторы [251, 252] наблюдали сигнал с $g \sim 2$ и $\Delta H_{pp} = 500\text{--}800$ Гс в необлученных порошках Al_2O_3 , содержащих примесные ионы железа с молярной концентрации до 1%. Они связывали указанную линию с кластерами ионов железа в различных зарядовых состояниях. При этом большое значение ширины линии объяснялось сильным магнитным диполь-дипольным взаимодействием между соседними ионами железа. Учитывая ширину сигнала, обнаруженного нами ($\Delta H_{pp} = 500$ Гс), а также значение g -фактора, близкого к 2, можно предположить, что ЭПР сигнал (II) в исследуемых нами кристаллах также обусловлен кластерами ионов железа. В пользу данного предположения свидетельствует также тот факт, что по данным эмиссионного спектрального анализа содержание ионов железа в образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, исследуемых в данной работе, составляет $1\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ весовых процентов [200].

3.4 Парамагнитные центры с $g = 1,955$ [228]

Как уже упоминалось в п. 3.2.1.3, в спектрах ЭПР образцов, подвергнутых термооптической обработке (Рисунок 3.8), наряду с линией (I) с $g = 2,008$, была обнаружена дополнительная линия поглощения (III) с $g = 1,955$ (ось C_3 перпендикулярна постоянному магнитному полю). Положение указанной линии изменяется при повороте кристалла относительно направления постоянного магнитного поля (Рисунок 3.29).

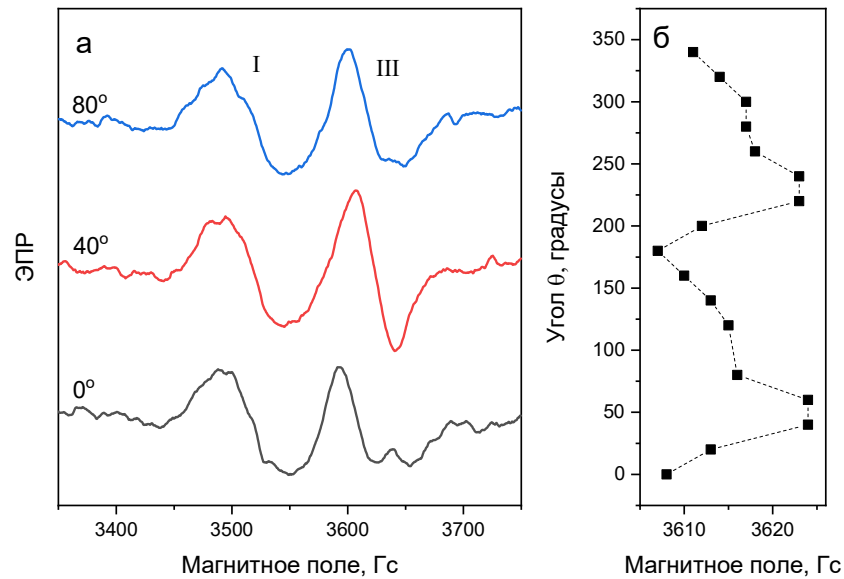


Рисунок 3.29 – ЭПР монокристаллов Al_2O_3 , подвергнутых УФ-облучению при $T=573$ К; при разных углах θ между осью кристалла C_3 и магнитным полем (а); Зависимость положения линии (III) от угла θ (б).

В работе [192] линия (III) с $g = 1,95$, обнаруженная в кристаллах $\alpha-Al_2O_3:Cr$, была отнесена к изолированному иону Cr^{3+} в измененном локальном окружении, что может иметь место и в исследуемых нами образцах. Изучаемые в настоящей работе кристаллы содержат высокую концентрацию дефектов в анионной подрешетке, которые могут изменять локальное окружение ионов Cr^{3+} . Дополнительным аргументом в пользу связи природы линии ЭПР (III) с примесными ионами служит обнаруженная нами вариация интенсивности указанной линии от образца к образцу.

Выводы к главе 3

1. Спектры ЭПР необлученных термохимически окрашенных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержат линии поглощения, связанные с примесями ионов хрома и железа.
2. Облучение бета-источником, импульсным электронным пучком (130 кэВ) и термооптическая обработка кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводят к образованию в них парамагнитных центров и появлению в спектрах ЭПР соответствующей линии (I) с $g = 2,008$. Доказана идентичность природы данной линии, индуцируемой при различных типах облучения.
3. Параллельные исследования оптических, люминесцентных и ЭПР-свойств кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показали, что увеличение интенсивности линии ЭПР с $g = 2,008$ с ростом дозы облучения сопровождается уменьшением полос ФЛ и ИКЛ, связанных с одиночными F-центрами, и возрастанием интенсивности полос ОП, ФЛ и ИКЛ связанных с агрегатными центрами F₂-типа.
4. Радиационно-индуцированные центры, связанные с линией ЭПР с $g = 2,008$, теряют стабильность в интервале температур 773–973 К. Уменьшение интенсивности указанной линии при нагреве облученных образцов сопровождается ростом ФЛ одиночных F- и F⁺-центров, а также падением ФЛ агрегатных центров F₂-типа. Исчезновение ЭПР линии поглощения с $g = 2,008$ после термической обработки может быть связано с разрушением агрегатного дефекта F₂-типа и с конверсией зарядового состояния парамагнитного центра в результате высвобождения носителей заряда из глубоких ловушек при T=773–973 К. Полученные температурные зависимости ЭПР и ФЛ указывают на участие агрегатных центров F₂-типа в формировании парамагнитных центров с $g = 2,008$.
5. Высокодозное бета- и гамма-излучение (более 200 Гр) приводит к появлению в ЭПР спектре комплексного сигнала, состоящего из линии поглощения с $g = 2,008$ и широкой (500 Гс) линии с $g = 2,11$. Линия поглощения с $g = 2,11$ может быть обусловлена наличием в образцах кластеров ионов железа. Данная линия термически стабильна до температуры 1200 К и полностью исчезает после отжига монокристаллов при 1300–1423 К.
6. Спектры ЭПР образцов, подвергнутых термооптической обработке при 573 К, наряду с линией (I) с $g = 2,008$, содержат дополнительную линия поглощения (III) с $g = 1,955$. Данная линия ЭПР имеет различную интенсивность от образца к образцу и может быть связана с изолированным ионом Cr³⁺ в измененном локальном окружении.

4 Радиационно-индуцированные дефекты в монокристаллах α -Al₂O₃, облученных импульсным ионным пучком [253–255]

Данная глава посвящена исследованию радиационно-индуцированных дефектов, образующихся в стехиометрических кристаллах α -Al₂O₃ при воздействии мощных импульсных пучков ионов Н⁺ и С⁺ (300 кэВ). Плотность энергии W ионного пучка варьировалась от 0,4 до 2,0 Дж/см².

Установлено, что облучение ИИП с плотностью энергии $W < 1,5$ Дж/см² не приводит к видимым изменениям поверхности образца, тогда как облучение ИИП с $W = 1,5$ Дж/см² и выше сопровождается появлением царапин на поверхности образца и его помутнением (Рисунок 4.1).

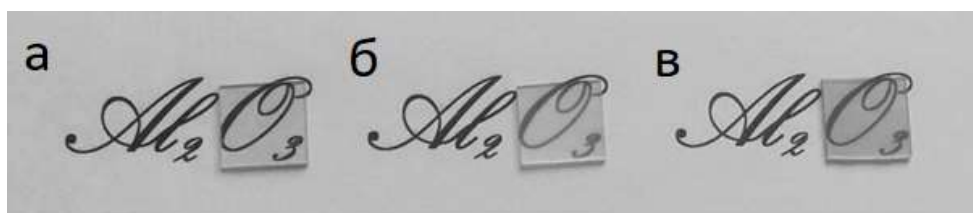


Рисунок 4.1 — Внешний вид необлученных кристаллов α -Al₂O₃ (а) и кристаллов, облученных ИИП с $W = 1,5$ Дж/см² (б), $W = 2,0$ Дж/см² (в)

4.1 Расчет энергетических потерь и среднего пробега ионов С⁺/Н⁺ в α -Al₂O₃

С помощью программы TRIM [218] были проведены расчеты неупругих (S_e) и упругих (S_n) потерь энергии ионов С⁺ и Н⁺ при прохождении через кристалл α -Al₂O₃. На рисунках 4.2 и 4.3 представлены графики потерь энергии ионов углерода и водорода. Из рисунков видно, что при энергии 300 кэВ для обоих типов ионов преобладают неупругие потери энергии, т.е. большая часть кинетической энергии ионов расходуется на возбуждение и ионизацию материала. Значения неупругих потерь энергии в α -Al₂O₃, рассчитанные с помощью TRIM, составляют 82 кэВ/мкм и 144 кэВ/мкм для ионов С⁺ и Н⁺ соответственно.

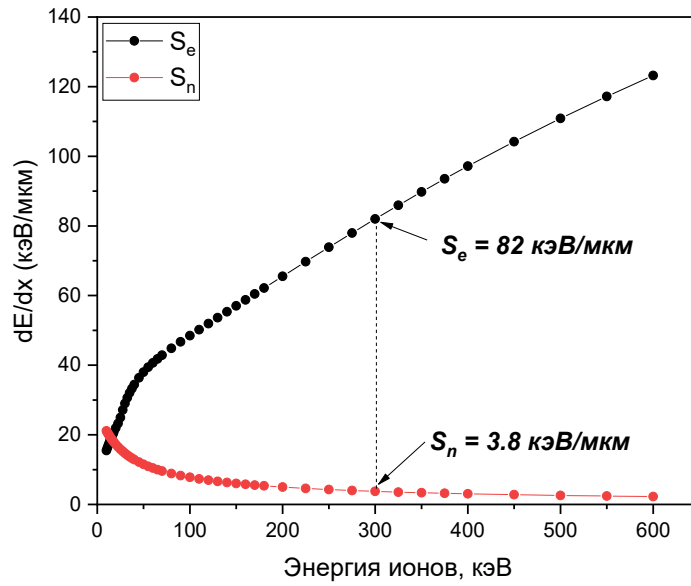


Рисунок 4.2 — Зависимость упругих (S_n) и неупругих (S_e) потерь в Al_2O_3 от энергии ионов C^+

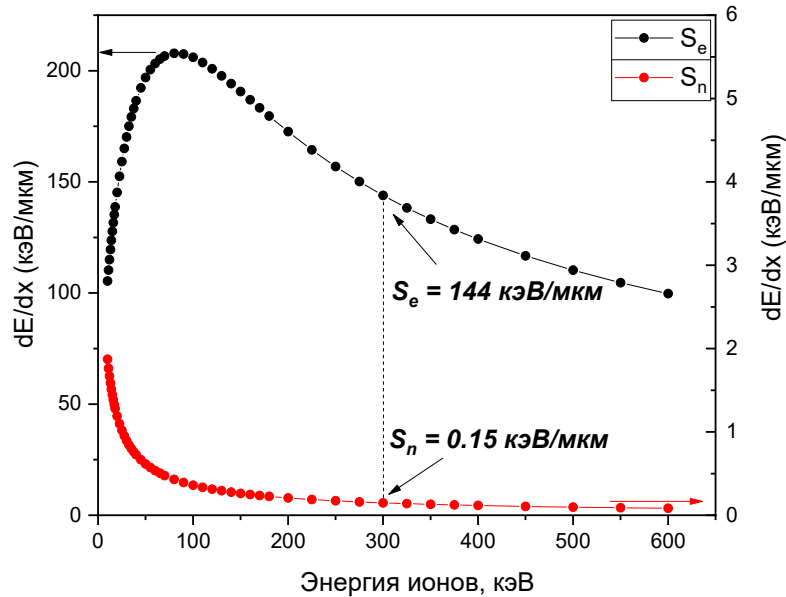


Рисунок 4.3 — Зависимость упругих (S_n) и неупругих (S_e) потерь в Al_2O_3 от энергии ионов H^+

Известно, что при ионном облучении важной характеристикой является пороговое значение удельных неупругих потерь (S_e)_{пор}, при превышении которого возможно возникновение в материале треков. Известно, что для создания треков в щелочно-галогидных кристаллах, например LiF, достаточно, чтобы удельные потери энергии превышали 10 МэВ/мкм [256]. В оксидах, таких как Al_2O_3 и MgO, пороговые значения (S_e)_{пор} значительно выше и принимают значения, близкие к 20 МэВ/мкм [104]. Оценки, представленные в работе [257], показали, что величина удельных неупругих потерь энергии (S_e)_{пор}, начиная с которой в Al_2O_3 становится возможным возникновение стабильных протяженных треков, составляет 18 МэВ/мкм. Рассчитанные нами значения удельных неупругих потерь энергии для ионов углерода и водорода

значительно меньше порогового значения. Это означает, что эффект образования треков при облучении ионным пучком C^+/H^+ (300 кэВ) не имеет места в исследуемых нами образцах $\alpha-Al_2O_3$.

Для оценки радиационных повреждений в $\alpha-Al_2O_3$ под воздействием ионного облучения был произведен расчет среднего пробега ионов, профилей распределения ионов C^+ и H^+ и образуемых при облучении вакансий по глубине с помощью программы TRIM [218]. Для моделирования ионного облучения (C^+ и H^+ с энергией 300 кэВ) мишени из $\alpha-Al_2O_3$ были использованы входные параметры, представленные в таблице 4.1.

Таблица 4.1 — Входные параметры TRIM для моделирования ионного облучения $\alpha-Al_2O_3$

<i>Параметры ионного пучка</i>					
	Атомный номер	Масса, а.е.м.	Энергия	Угол падения относительно оси \perp поверхности	Количество ионов, используемых для расчета
H^+	1	1,008	300 кэВ	0°	20000
C^+	12	12,011	300 кэВ	0°	80000
<i>Параметры облучаемого материала</i>					
Состав	Атомный номер	Масса, а.е.м.	Соотношение в %	Энергия смещения, эВ	Энергия связи атома на поверхности, эВ
O	8	15,99	60	75 [90]	2 [218]
Al	13	26,98	40	18 [90]	3,30 [218]
Толщина мишени, мм				1 мм	
Плотность мишени, г/см ³				3,99	

На рисунке 4.4 представлены профили распределения ионов C^+ и H^+ по глубине мишени из $\alpha-Al_2O_3$. Согласно полученным расчетам, полное торможение ионов C^+ происходит в поверхностном слое толщиной $\approx 0,6$ мкм. Максимальная глубина проникновения более легких ионов H^+ составляет $\approx 1,9$ мкм. Значения среднего пробега ионов, определенные по максимумам профиля распределения ионов по глубине мишени из $\alpha-Al_2O_3$ (Рисунок 4.4), составляют 0,44 мкм для ионов C^+ и 1,71 мкм для ионов H^+ .

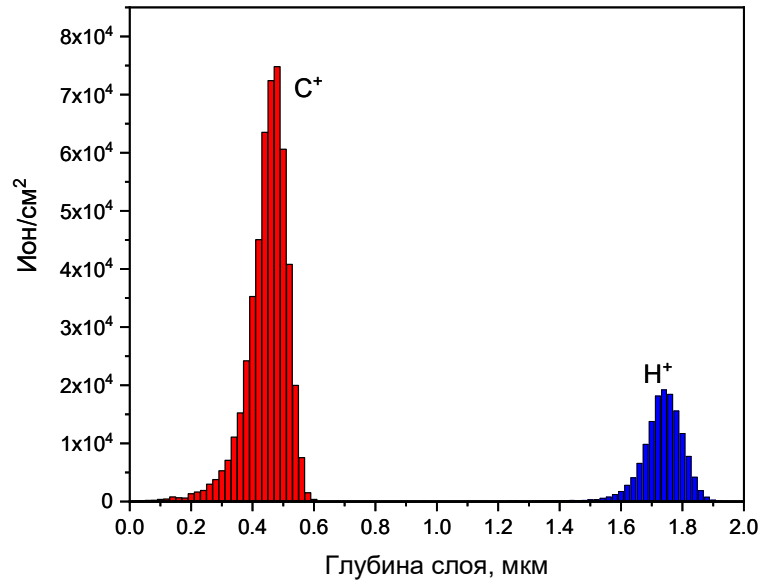


Рисунок 4.4 — Профиль распределения ионов C^+ и H^+ по глубине мишени из $\alpha-Al_2O_3$ по данным TRIM

Профиль распределения вакансий в анионной и катионной подрешетке $\alpha-Al_2O_3$ по глубине изображен на рисунке 4.5. Видно, что основное количество вакансий в $\alpha-Al_2O_3$ находится в приповерхностном слое глубиной 0,6 мкм с максимумом на расстоянии 0,43 мкм от поверхности мишени. Образование вакансий в этом слое обусловлено упругим взаимодействием ионов C^+ с атомами алюминия и кислорода в $\alpha-Al_2O_3$. Из рисунка 4.5 также видно, что распределение вакансий по глубине $\alpha-Al_2O_3$ имеет еще один максимум на глубине 1,7 мкм. Этот максимум обусловлен вакансиями, формируемыми в $\alpha-Al_2O_3$ при упругом взаимодействии ионов H^+ с атомами $\alpha-Al_2O_3$. Количество вакансий атомов кристаллической решетки, приходящихся на один ион H^+ , в 50 раз меньше, чем вакансий, образующихся под действием ионов C^+ . Из полученных профилей распределения вакансий можно также сделать вывод, что количество вакансий, образуемых в катионной подрешетке алюминия, превосходит количество вакансий, образуемых в анионной подрешетке. Согласно литературным данным, для создания вакансий в катионной подрешетке в $\alpha-Al_2O_3$ требуется меньшее количество энергии, что объясняется меньшей пороговой энергией смещения атомов алюминия (18 эВ) по сравнению с таковой для атомов кислорода (75 эВ) в $\alpha-Al_2O_3$ [90].

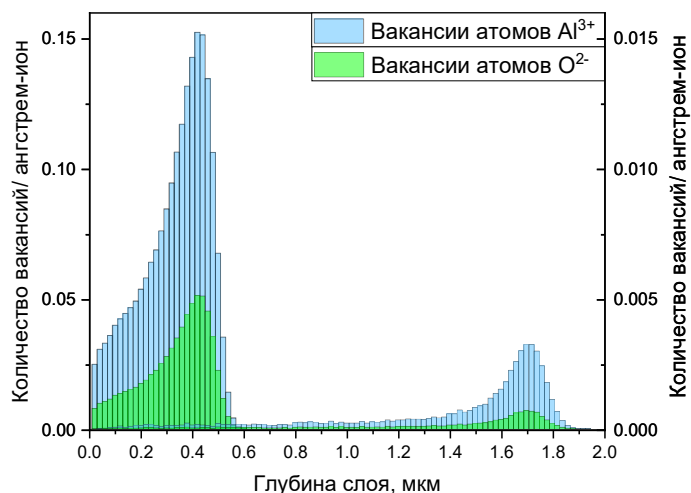


Рисунок 4.5 — Профиль распределения вакансий алюминия и кислорода по глубине мишени из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по данным TRIM

4.2 Оценка температурных полей в облученных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [254]

Известно, что импульсное ионное облучение, в отличие от непрерывного, характеризуется сильным термическим воздействием, которое может приводить к распылению, плавлению и испарению вещества [258]. В представленной работе была проведена оценка теплового воздействия на исследуемые кристаллы путем решения одномерного уравнения для нестационарного температурного поля в пластине из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вызванного воздействием излучения. Подробная методика расчета представлена в главе 2. Результаты моделирования процесса нагрева приведены на рисунке 4.6. Видно, что температура поверхности монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигает точки плавления ($T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$) при $W = 0,6 \text{ Дж/см}^2$, а точки испарения ($T_{\text{исп}} = 3000^\circ\text{C}$) – при $W \sim 1,0 \text{ Дж/см}^2$. Максимальная глубина расплава при плотности энергии ионного пучка $1,5 \text{ Дж/см}^2$ достигает $0,8 \text{ мкм}$. Таким образом, поверхность кристалла, облучаемая ИИП, одновременно подвергается воздействию высоких температур, что приводит к ее плавлению и испарению. Стадия плавления поверхности кристалла начинается примерно через 50 нс после начала ионного импульса и совпадает по времени с достижением максимальной энергии ионов в пучке. Поверхность образца достигает максимальной температуры через 90 нс после начала импульса, далее происходит процесс плавления поверхностного слоя, который может продолжаться от 100 до 850 нс в зависимости от плотности энергии ионного пучка. За стадией плавления происходит кристаллизация расплава на поверхности через 200 нс после начала импульса при плотности энергии $0,6 \text{ Дж/см}^2$ и через 900 нс при плотности энергии $1,5 \text{ Дж/см}^2$.

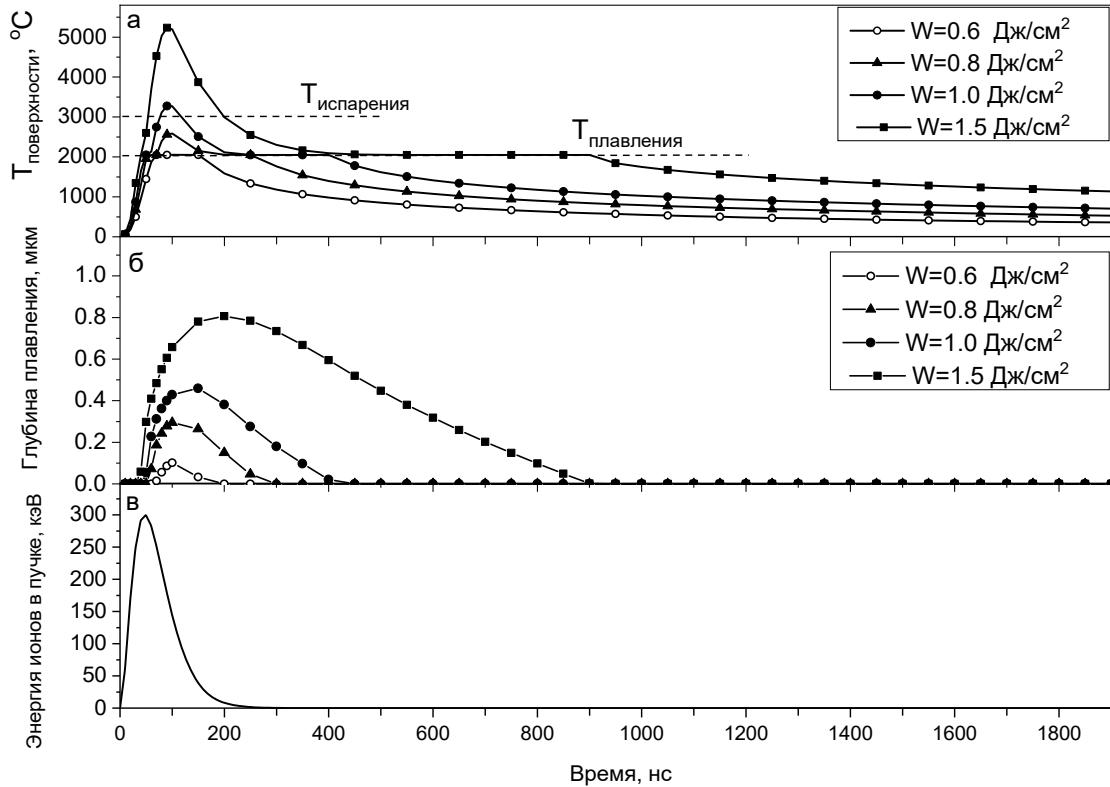


Рисунок 4.6 — Временные зависимости температуры на поверхности кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), глубины расплава (б) и энергии ионов в импульсе (в) при облучении ИИП с различной плотностью энергии ионов. Горизонтальные пунктирные линии указывают на точки плавления и испарения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, результаты расчета температурных полей в облученных ионами кристаллов показывают, что с ростом плотности энергии ионного пучка увеличивается глубина расплавленного слоя и время нахождения поверхности образца в расплавленном состоянии. При энергии ионов, превышающей $1,0$ Дж/см², наблюдается также процесс испарения поверхности образца.

4.3 Результаты измерения рентгеновской дифракции

В представленной работе методом рентгенодифракционного анализа была исследована кристаллическая структура образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после облучения ИИП C^+/H^+ . Дифрактограммы необлученного и облученного кристалла приведены на рисунке 4.7. Видно, что дифрактограмма как необлученного кристалла, так и облученного ионным пучком C^+/H^+ с плотностью энергии $1,25$ Дж/см², содержит два рефлекса при $41,7^\circ$ и $90,7^\circ$, соответствующих кристаллическим плоскостям (006) и (0012) (Рисунок 4.7, карточка 46-1212) [259].

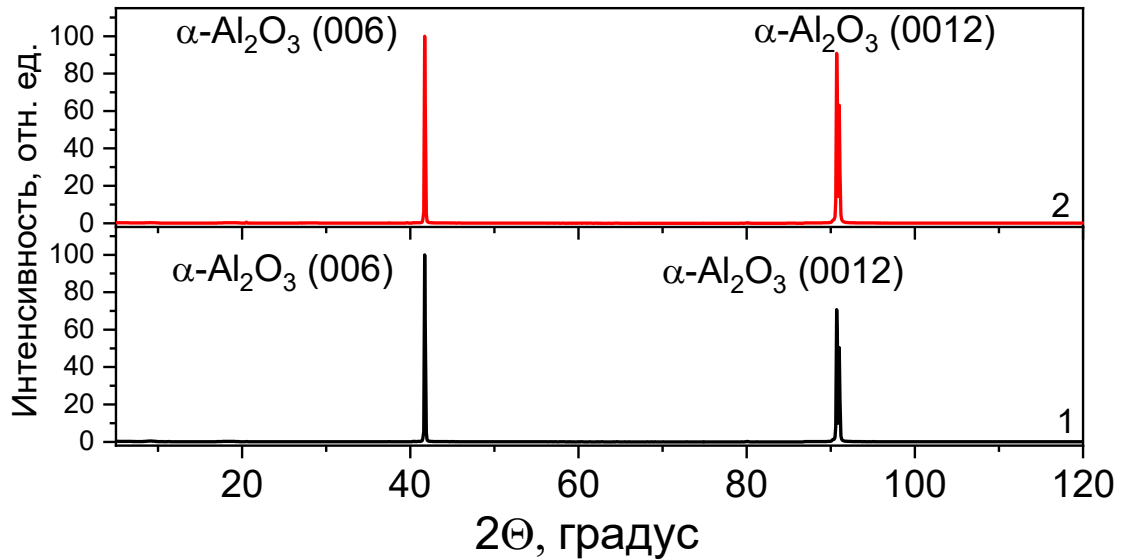


Рисунок 4.7 — Рентгеновская дифрактограмма образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: необлученный кристалл (1) и кристалл, подвергнутый воздействию импульсного ионного пучка с плотностью энергии 1,25 Дж/см² (2).

Для оценки влияния облучения на полуширину дифракционных пиков была построена дифрактограмма с нормированными рефлексам для необлученных и облученных ионами образцов (Рисунок 4.8). Из рисунка видно, что облучение кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ импульсным ионным пучком не приводит к уширению рефлексов при 41,7° и 90,7°. Вместе с тем, на дифрактограмме облученного кристалла, помимо рефлексов при 41,7° и 90,7°, возникают новые малоинтенсивные рефлексы при 39,7° и 85,4°. Появление дополнительных рефлексов, смещенных в сторону меньших углов 2θ относительно основного рефлекса, наблюдалось ранее в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных ионами Xe^{13+} (68–160 МэВ) [259–262]. С увеличением флюенса ионного пучка от $2 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{14}$ ионов/см² дополнительный рефлекс смещался в сторону меньших углов. Авторы [259, 260] связывали образование дополнительных рефлексов после ионного облучения с формированием в кристалле кристаллографических плоскостей с увеличенным межплоскостным расстоянием. При ионном облучении происходит смещение атомов кристалла вдоль траектории движения ионов. Новые кристаллические плоскости формируются смещенными атомами, что приводит к увеличению межплоскостных расстояний в кристалле.

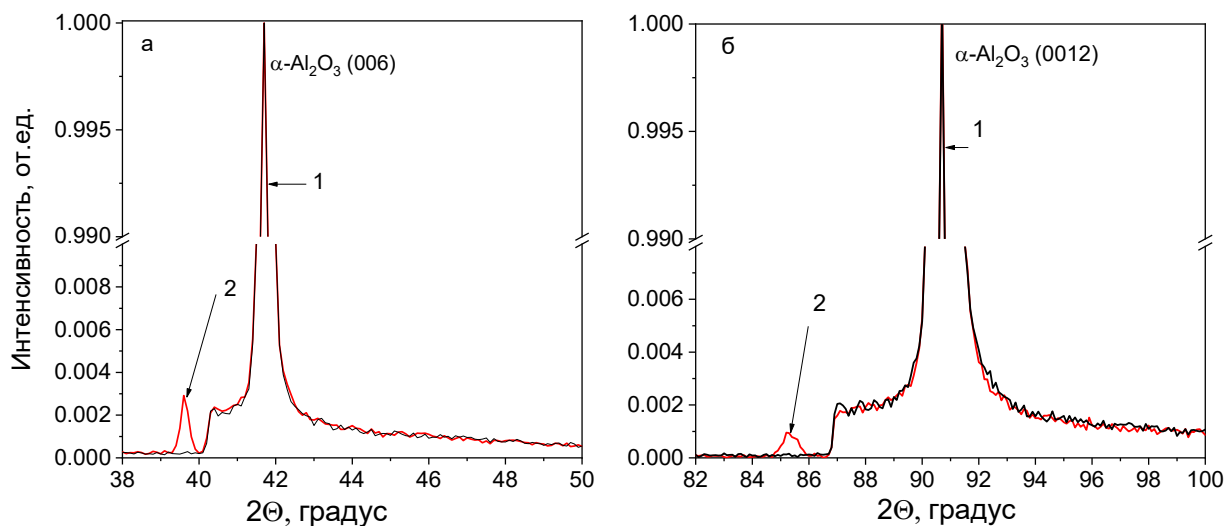


Рисунок 4.8 – Нормированные рефлексы рентгеновской дифрактограммы образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: необлученный кристалл (1) и кристалл, подвергнутый воздействию импульсного ионного пучка с плотностью энергии $1,25 \text{ Дж/см}^2$ (2).

Таким образом, облучение исследуемых кристаллов ионным пучком с плотностью энергии $1,25 \text{ Дж/см}^2$, хотя и вызывает плавление поверхности образцов (рисунок 4.6), не приводит к заметному изменению их кристаллической структуры, сформировавшейся при последующей рекристаллизации. Отсутствие заметного уширения дифракционных рефлексов в облученных образцах может указывать на незначительную роль процессов аморфизации в формировании их кристаллической структуры. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными [118]. В указанной работе показано, что воздействие ИИП ионов C^+/H^+ (энергия ионов 200 кэВ , плотность энергий до 100 Дж/см^2) на поликристаллический $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вызывает рекристаллизацию в приповерхностном слое материала.

4.4 Идентификация радиационно-индуцированных центров в облученных кристаллах оптическими и люминесцентными методами [253–255]

4.4.1 Оптическое поглощение

Спектры ОП необлученных стехиометрических кристаллов и образцов, подвергнутых облучению ИИП, приведены на рисунке 4.9. В облученных ионами кристаллах (плотность энергии пучка $W = 0,5\text{--}1,5 \text{ Дж/см}^2$, рисунок 4.9, кривые 2–5) появляется полоса поглощения F-центров при $6,0 \text{ эВ}$ [125], что свидетельствует об интенсивной генерации данных центров в монокристаллах под действием ИИП. При этом с увеличением плотности энергии ионного пучка наблюдается рост ОП F-центров. Наибольшая интенсивность полосы при $6,0 \text{ эВ}$ наблюдается при плотности энергии $W = 1,5 \text{ Дж/см}^2$ (Рисунок 4.9, кривая 5). Повышенный рост ОП в данном случае

может быть обусловлен также некоторым помутнением образца в результате достижения точки испарения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{исп}} = 3000\text{ }^\circ\text{C}$) согласно расчетам (Рисунок 4.6).

Для доказательства того, что образование F-центров происходит именно в результате воздействия ИИП, генерирующего кислородные вакансии по ударному механизму в исследуемых образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, были измерены спектры ОП стехиометрических кристаллов, облученных рентгеновским излучением. Образцы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ располагали вне зоны действия ионного пучка, но в области воздействия тормозного рентгеновского излучения. Спектр ОП кристаллов, облученных тормозным рентгеновским излучением (Рисунок 4.9, кривая 6), практически не отличается от спектра необлученного образца (Рисунок 4.9, кривая 1). Данный результат подтверждает заключение о том, что кислородные вакансии в исследуемых образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ генерируются по ударному механизму в результате ионного облучения.

На вставке рисунка 4.9 представлено радиационно-индуцированное оптическое поглощение (РИОП) монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученного импульсным ионным пучком. Спектр РИОП был рассчитан путем вычитания из кривой оптического поглощения образца, облученного пучком ионов с $W = 1,1\text{ Дж/см}^2$ (Рисунок 4.9, кривая 4), кривой оптического поглощения необлученного образца (Рисунок 4.9, кривая 1).

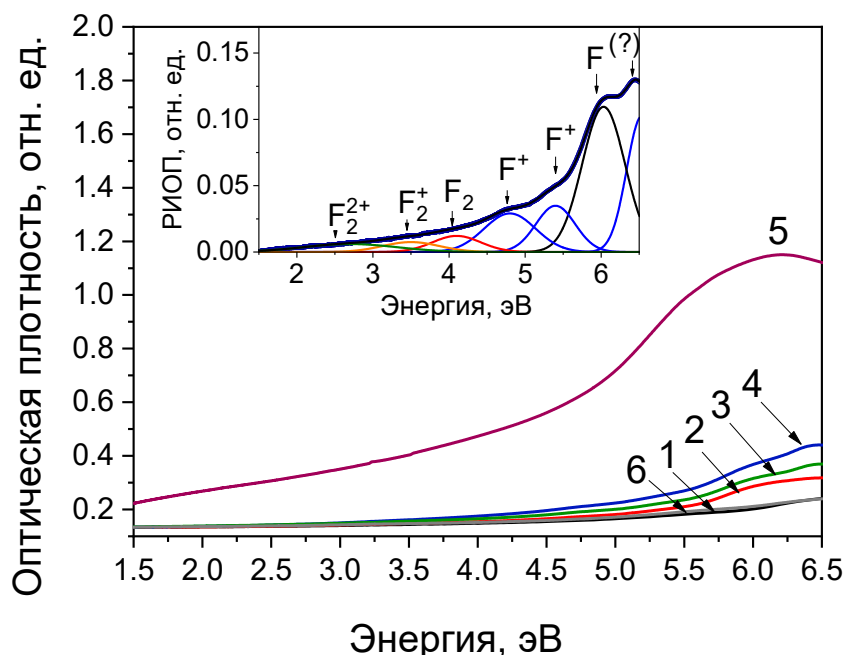


Рисунок 4.9 — Спектры ОП необлученных стехиометрических кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и образцов, подвергнутых облучению ИИП с $W = 0,5\text{ Дж/см}^2$ (2), $0,8\text{ Дж/см}^2$ (3), $1,1\text{ Дж/см}^2$ (4), $1,5\text{ Дж/см}^2$ (5). Спектр образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученного рентгеновским излучением (6). На вставке: разложение РИОП кристалла, облученного ИИП с $W = 1,1\text{ Дж/см}^2$, на Гауссианы

Было произведено разложение РИОП на компоненты с использованием функции Гаусса, параметры полученных компонент (положение максимума и полуширина) приведены в Таблице

4.2. Из результатов разложения видно, что облучение импульсным ионным пучком вызывает, помимо образования в исследуемых кристаллах F-центров, также генерацию F^+ -центров (полосы ОП при 5,4 и 4,8 эВ) и агрегатных F_2 (4,1 эВ), F_2^+ (3,5 эВ) и F_2^{2+} -центров (2,7 эВ). В спектрах РИОП также наблюдается хвост от полосы поглощения при $\sim 6,3$ эВ. На настоящий момент в литературе нет единого мнения о природе полосы поглощения при $\sim 6,3$ эВ. В работе [263] было доказано, что широкая полоса поглощения при 6,05 эВ в анион-дефектном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образована двумя элементарными пиками при 5,91 и 6,22 эВ (при 395 К). Авторами [263] на основании результатов исследования температурного поведения полосы поглощения при 6,22 эВ были сделаны выводы о ее принадлежности к F-центру. Вместе с тем, ранее в работе [264, 265] были выдвинуты предположения о связи полосы при $\sim 6,3$ эВ, наблюдаемой в поляризованных спектрах ОП ($\vec{E} \parallel \vec{c}$), с третьим возбуждённым состоянием F^+ -центра (переход $1A \rightarrow 2B$).

Таблица 4.2 – Параметры разложения спектров ОП $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на Гауссианы

Максимум ОП, эВ	6,3	6,0	5,4	4,8	4,1	3,5	2,7
Полуширина, эВ	-	0,66	0,60	0,80	0,74	0,85	0,87
Дефект	(?)	F	F^+	F^+	F_2	F_2^+	F_2^{2+}

4.4.2 Импульсная катодолюминесценция

Присутствие высокой концентрации центров F-типа в облученных ионами кристаллах было подтверждено также методом ИКЛ. Спектры ИКЛ приведены на рисунке 4.10.

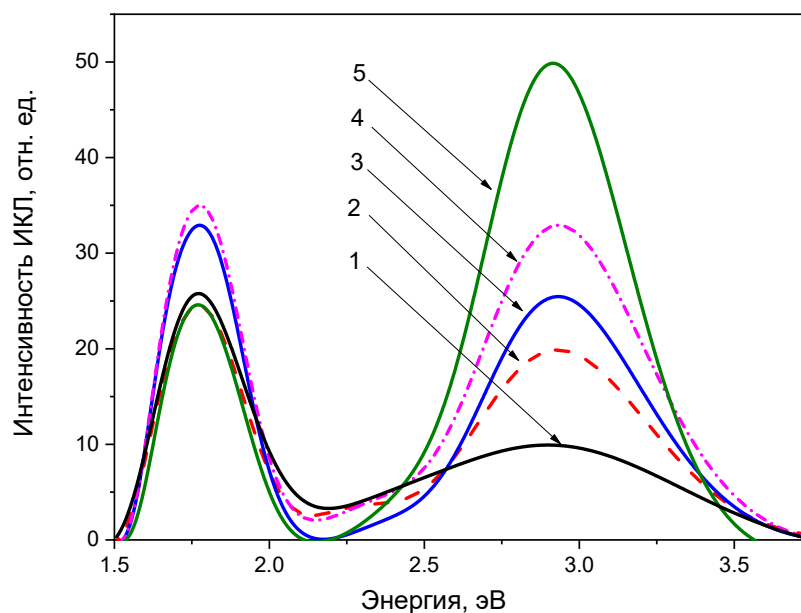


Рисунок 4.10 — Спектры ИКЛ необлученных стехиометрических кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и образцов, подвергнутых облучению ИИП с $W = 0,5 \text{ Дж/см}^2$ (2), $0,8 \text{ Дж/см}^2$ (3), $1,1 \text{ Дж/см}^2$ (4), $1,5 \text{ Дж/см}^2$ (5).

Данные рисунка показывают, что с ростом плотности энергии ионного пучка наблюдается увеличение интенсивности полосы ИКЛ при $3,0 \text{ эВ}$ ($\text{FWHM} = 0,55\text{--}0,65 \text{ эВ}$), связанной с люминесценцией F-центров, что коррелирует с результатами измерения ОП. Помимо полосы свечения при $3,0 \text{ эВ}$, в спектрах ИКЛ всех образцов наблюдается свечение с максимумом при $1,75 \text{ эВ}$ ($\text{FWHM} = 0,3 \text{ эВ}$). Интенсивность данного свечения незначительно варьируется от образца к образцу и не коррелирует с плотностью энергии ионного пучка. Согласно [178, 183, 266–270], полоса ИКЛ при $1,75 \text{ эВ}$ ($\text{FWHM} = 0,3 \text{ эВ}$) может быть связана с примесью трехвалентного титана (Ti^{3+}), вероятно, внедрившегося в решетку в процессе выращивания кристаллов. Результаты исследования примесного состава исследуемых образцов, приведенные в таблице 2.1, показывали наличие в них примеси титана от $0,3 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^{-3}$ весовых процентов [200–202].

4.4.3 Фотолюминесценция

В представленной работе были измерены спектры возбуждения и свечения ФЛ облученных образцов (Рисунок 4.11). В облученных кристаллах регистрируется полоса ФЛ при $3,0 \text{ эВ}$, спектр возбуждения которой содержит полосу при $5,8 \text{ эВ}$. Согласно [51] указанная полоса ФЛ связана

со свечением F-центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что интенсивность возбуждения и свечения ФЛ F-центров при 3,0 эВ растет с увеличением плотности энергии и максимальна при $W = 1,5 \text{ Дж/см}^2$ (Рисунок 4.11). Данные результаты согласуются с полученными ранее результатами измерения ОП и ИКЛ и подтверждают закономерность роста концентрации F-центров с увеличением плотности энергии ионного пучка.

В облученных образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ была также зарегистрирована ФЛ при 3,8 эВ (Рисунок 4.12). Спектр возбуждения указанной полосы свечения содержит два максимума при 5,2 и 4,7 эВ. Полученные значения в целом согласуются с данными о ФЛ F^+ -центров, представленных в [51], незначительный коротковолновый сдвиг ($\sim 0,1\text{--}0,2 \text{ эВ}$) полос возбуждения может быть обусловлен высокой дефектностью и разупорядоченностью люминесцирующего слоя, образованного ионным облучением. Наиболее интенсивная полоса ФЛ F^+ -центров (3,8 эВ) наблюдается в монокристаллах, облученных импульсным ионным пучком с $W = 1,1 \text{ Дж/см}^2$ (Рисунок 4.12 кривая 4). При увеличении плотности энергии до $1,25 \text{ Дж/см}^2$ интенсивность ФЛ F^+ -центров существенно падает. Наблюдаемое уменьшение интенсивности ФЛ может свидетельствовать об образовании более сложных центров, содержащих кислородные вакансии, в частности агрегатных центров F_2 -типа. В пользу предположения об образовании агрегатных центров в кристаллах, облученных ИИП, свидетельствуют полосы поглощения агрегатных F_2 (4,1 эВ), F_2^+ (3,5 эВ) и F_2^{2+} центров (2,7 эВ), наблюдаемые в спектрах ОП (Рисунок 4.9). Уменьшение концентрации одиночных центров с увеличением флюенса наблюдалось ранее в кристаллах сапфира при облучении ионами He^+ (2 МэВ) и H^+ (600 кэВ) [271]. В этих экспериментах концентрация центров в монокристаллах сапфира контролировалась по спектрам ионолюминесценции. При флюенсах более $4 \cdot 10^{16}$ ионов/см² наблюдалось уменьшение концентрации одиночных центров F-типа, а также появление полосы свечения при 389 нм (3,2 эВ), связанной с агрегатными F_2^+ -центрами.

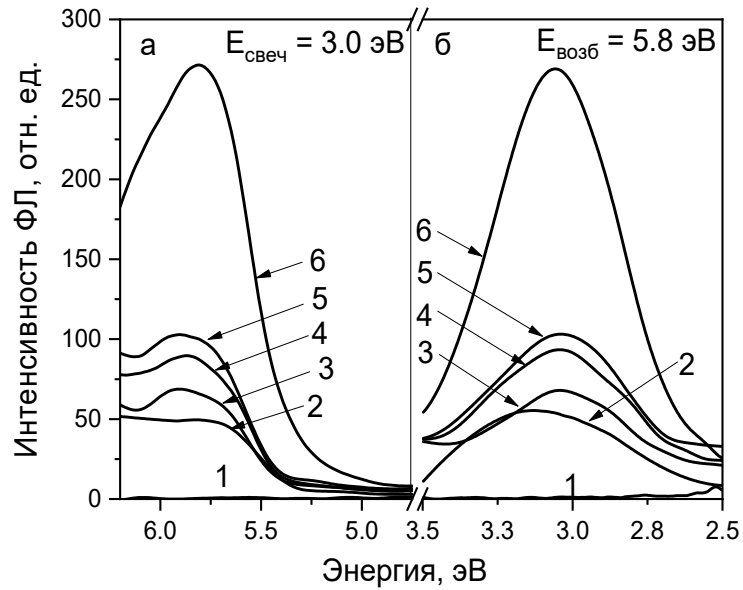


Рисунок 4.11 — Спектры возбуждения (а) и свечения (б) ФЛ F-центров: необлученные стехиометрические образцы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и кристаллы, подвергнутые облучению ИИП с плотностью энергии $W = 0,4$ Дж/см² (2), $0,5$ Дж/см² (3), $0,8$ Дж/см² (4), $1,1$ Дж/см² (5) и $1,5$ Дж/см² (6)

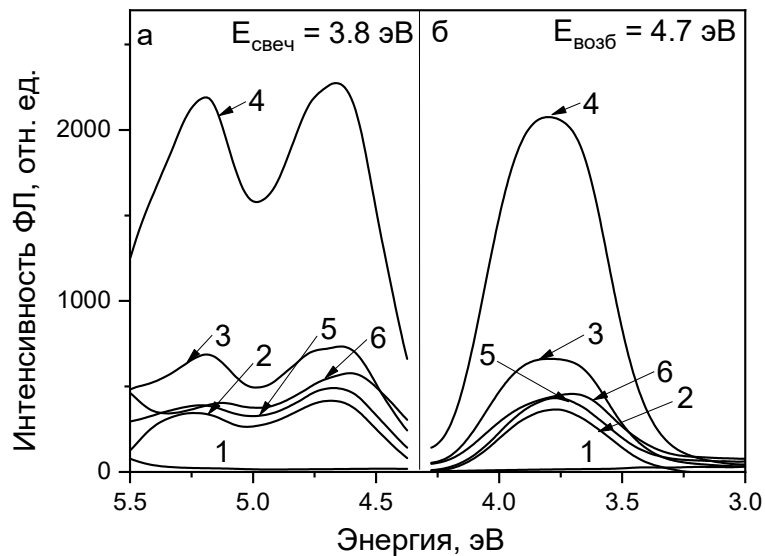


Рисунок 4.12 — Спектры возбуждения (а) и свечения (б) ФЛ F⁺-центров: необлученные образцы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и кристаллы, подвергнутые облучению ИИП с плотностью энергии $W = 0,5$ Дж/см² (2), $0,8$ Дж/см² (3), $1,1$ Дж/см² (4), $1,25$ Дж/см² (5), $1,5$ Дж/см² (6)

Чтобы подтвердить процессы формирования агрегатных центров F₂-типа в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных ионным пучком, были измерены спектры свечения ФЛ при возбуждении светом с длиной волны 4,05 эВ (полоса возбуждения F₂-центров). В необлученных кристаллах при возбуждении светом 4,05 эВ ФЛ не наблюдается. В спектрах свечения ФЛ облученных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ появляется полоса при 2,5 эВ (Рисунок 4.13 б). Интенсивность ФЛ при 2,5 эВ

немонотонно зависит от плотности энергии ионного пучка. Максимум интенсивности ФЛ регистрировался при $W = 1,1 \text{ Дж/см}^2$. Были также измерены спектры возбуждения ФЛ при 2,5 эВ (Рисунок 4.13 а). Указанные спектры содержат максимум при 4,05 эВ, характерный для агрегатных F_2 -центров [51, 131, 132]. Интенсивность полосы возбуждения ФЛ при 4,05 эВ также немонотонно зависит от плотности энергии ионного пучка и имеет максимум при $W = 1,1 \text{ Дж/см}^2$. Таким образом полученные результаты измерения ФЛ подтверждают образование агрегатных F_2 -центров в стехиометрическом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под воздействием импульсного пучка ионов C^+/H^+ .

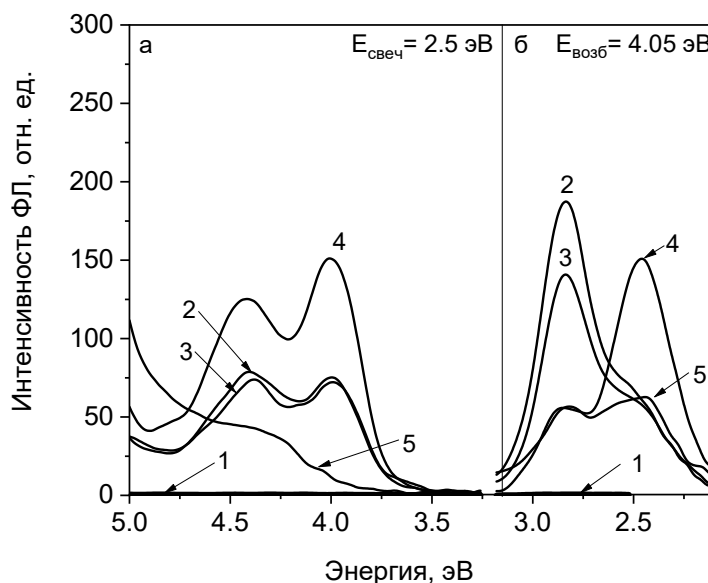


Рисунок 4.13 – Спектры возбуждения (а) и свечения (б) ФЛ F_2 -центров: необлученные образцы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и кристаллы, подвергнутые облучению ИИП с плотностью энергии $W = 0,5 \text{ Дж/см}^2$ (2), $0,8 \text{ Дж/см}^2$ (3), $1,1 \text{ Дж/см}^2$ (4) и $1,5 \text{ Дж/см}^2$ (5)

Немонотонная зависимость ФЛ агрегатных центров F_2 -типа от флюенса ионного пучка наблюдалась ранее в работах [113, 272]. Авторы [113] наблюдали образование агрегатных F_2 и F_2^{2+} -центров в кристаллах Al_2O_3 , облученных ионами титана и никеля с энергией 100 МэВ. Была обнаружена немонотонная зависимость ФЛ различных агрегатных центров от флюенса. Интенсивность ФЛ F_2 и F_2^{2+} -центров увеличивалась в диапазоне флюенсов $1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}$ ионов/ см^2 при облучении ионами титана и $1 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{12}$ ионов/ см^2 при облучении ионами никеля, дальнейшее увеличение флюенса приводило к уменьшению ФЛ как F_2 , так и F_2^{2+} -центров. Немонотонная зависимость ФЛ агрегатных центров от флюенса наблюдалась и в нанокристаллическом оксиде алюминия, облученном ионами Au^{9+} (120 МэВ) [272]. Интенсивность ФЛ увеличивалась с ростом флюенса до значения $1 \cdot 10^{12}$ ионов/ см^2 , затем наблюдалось насыщение и спад интенсивности ФЛ в диапазоне флюенсов $5 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{13}$ ионов/ см^2 . Уменьшение интенсивности ФЛ центров F_2 -типа при увеличении флюенса авторы [113, 272] объясняют аннигиляцией дефектов F_2 -типа и образованием новых более сложных

центров. Подобные процессы могут протекать и в нашем случае, а падение ФЛ F_2 -центров при плотности энергии ионного пучка $1,5 \text{ Дж/см}^2$ вероятно связано с преобразованием F_2 -центров (изменением их зарядового состояния) или появлением более сложных дефектов.

При возбуждении ФЛ фотонами с энергией $4,05 \text{ эВ}$, в спектрах, наряду с полосой свечения F_2 -центров ($2,5 \text{ эВ}$), была обнаружена дополнительная полоса свечения при $2,85 \text{ эВ}$ неизвестной природы (Рисунок 4.13б). Ее интенсивность максимальна для плотности энергии $W = 0,5 \text{ Дж/см}^2$ (кривая 2) и уменьшается с ростом W ионного пучка. Для определения длины волны, при которой происходит наиболее эффективное возбуждение полосы $2,85 \text{ эВ}$, были измерены спектры свечения ФЛ при возбуждении светом с различной длиной волны в диапазоне $250\text{--}330 \text{ нм}$ ($3,76\text{--}4,96 \text{ эВ}$) с шагом 5 нм . Результаты эксперимента, представленные на рисунке 4.14, показали, что спектр возбуждения полосы ФЛ при $2,85 \text{ эВ}$ имеет максимум при $4,3 \text{ эВ}$, а также небольшое плечо при $4,05 \text{ эВ}$, которое совпадает с максимумом полосы возбуждения F_2 -центров [51, 131, 132].

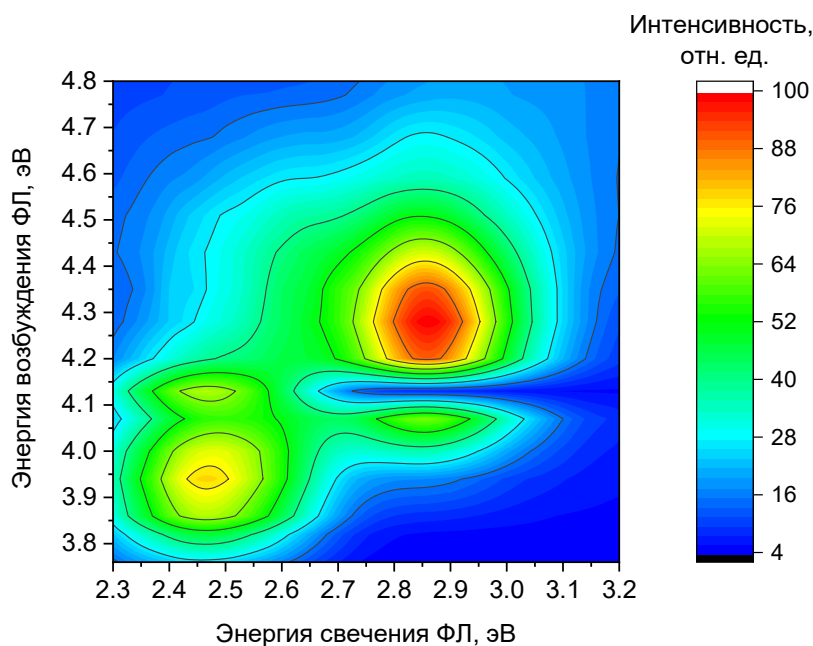


Рисунок 4.14 – Спектр возбуждения и свечения ФЛ монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутого воздействию импульсного ионного пучка с плотностью энергии

$$W = 1,1 \text{ Дж/см}^2$$

Для подтверждения того, что спектры ФЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых воздействию ИИП (Рисунок 4.14), являются суперпозицией полос свечения при $2,5 \text{ эВ}$ и $2,85 \text{ эВ}$ и не содержат других дополнительных полос, была проанализирована форма трех спектров свечения ФЛ, измеренных при трех энергиях возбуждения ($4,0$, $4,2$ и $4,3 \text{ эВ}$). Данные спектры были разложены на Гауссианы. Параметры разложения приведены в таблице 4.3. Видно, что спектры отлично аппроксимируются суммой двух Гауссиан с максимумами при $2,5$ и $2,85 \text{ эВ}$.

При увеличении энергии возбуждения от 4,0 эВ до 4,3 эВ интенсивность ФЛ агрегатных F_2 -центров при 2,5 эВ уменьшается, вместе с тем нарастает интенсивность свечения при 2,85 эВ. Для полосы свечения 2,5 эВ $FWHM = 0,31\text{--}0,34$ эВ, что совпадает со значением 0,31 эВ, полученным в работе [132] для агрегатных центров F_2 -центров. Пик при 2,85 эВ более узкий, $FWHM = 0,26\text{--}0,30$ эВ.

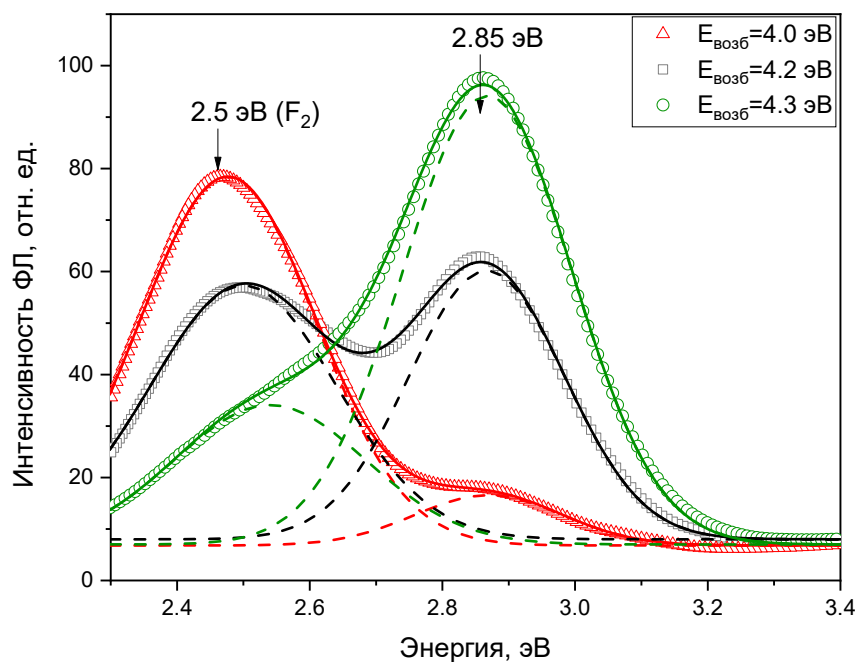


Рисунок 4.14 – Разложение на Гауссианы спектров ФЛ при различных энергиях возбуждения монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых воздействию ИИП с плотностью энергии $W = 1,1 \text{ Дж/см}^2$

Таблица 4.3 – Параметры разложения спектров ФЛ (рисунок 4.14) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на Гауссианы

Энергия возбуждения 4,0 эВ		
Максимум ФЛ, эВ	2,48	2,87
Полуширина, эВ	0,31	0,26
Энергия возбуждения 4,2 эВ		
Максимум ФЛ, эВ	2,50	2,87
Полуширина, эВ	0,33	0,28
Энергия возбуждения 4,3 эВ		
Максимум ФЛ, эВ	2,52	2,87
Полуширина, эВ	0,34	0,30

4.5 Термическая стабильность радиационно-индуцированных центров [254, 255]

Результаты предыдущего раздела показали, что в монокристаллах оксида алюминия, облученных ИИП, наблюдается генерация одиночных и агрегатных центров F-типа. Исследование термической стабильности радиационно-индуцированных центров является важной задачей при прогнозировании и контроле радиационной стойкости материалов. Для оценки термической стабильности были проведены измерения ФЛ в полосах свечения и возбуждения F, F⁺, F₂ центров в монокристаллах, предварительно облученных ИИП с плотностью энергии 1,1 Дж/см² и последовательно отожженных при температурах от 723 до 1123 К в течение 10 минут. На рисунке 4.15 приведены спектры возбуждения и свечения ФЛ F⁺-центров, измеренные после отжига монокристаллов α-Al₂O₃ при разных температурах. Видно, что полосы возбуждения F⁺-центров (5,3 и 4,7 эВ) монотонно падают с увеличением температуры в исследуемом диапазоне. Интенсивность полосы свечения ФЛ F⁺-центров при 3,8 эВ также уменьшается на всем интервале роста температуры отжига.

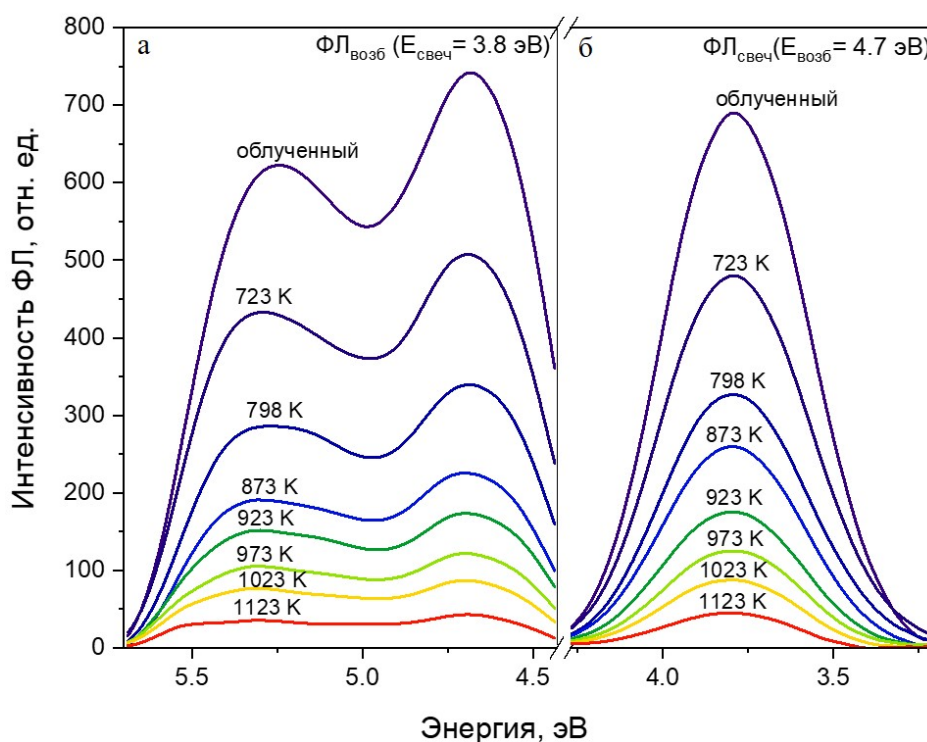


Рисунок 4.15 – Спектры возбуждения (а) и свечения (б) F⁺- центров образцов, облученных ИИП и отожженных при различных температурах в течение 10 мин

Спектры возбуждения и свечения ФЛ F-центров монокристаллов α-Al₂O₃, облученных ИИП и отожженных при различных температурах, представлены на Рисунке 4.16. Интенсивность полосы возбуждения ФЛ F-центров (5,9 эВ) падает после отжига образцов при 723 К, затем наблюдается небольшой интервал роста интенсивности полосы при температурах от 723 до 823

К, который сменяется дальнейшим падением ФЛ при увеличении температуры до 1123 К (Рисунок 4.16а). Интенсивность полосы свечения F-центров при 3,0 эВ, наблюдаемая в спектрах ФЛ (Рисунок 4.13б), изменяется с ростом температуры таким же образом.

Небольшое увеличение свечения F-центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 723–823 К может быть связано с опустошением в указанном диапазоне глубокой электронной ловушки. Электроны, освобожденные из ловушки, способствуют преобразованию F^+ -центров в F-центры согласно реакции: $F^+ + e \rightarrow F$. Известно, что, в указанном диапазоне температур в анион-дефектном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, окрашенном термохимически, наблюдается ТЛ, связанная с опустошением электронных глубоких ловушек [273]. В наших экспериментах мы не наблюдали ТЛ в температурном диапазоне 700–820 К, причиной этого может являться температурное тушение люминесценции [274, 275]. Еще одной причиной роста ФЛ F-центров при $T = 700\text{--}820$ К может являться распад агрегатных центров F_2 -типа с образованием одиночных F-центров. Рост концентрации одиночных центров F-типа при температурах выше 773 К был обнаружен нами ранее и в термохимически окрашенном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Глава 3, п. 3.6). Также о росте концентрации F и F^+ -центров при температурах выше 673 К, вызванном диссоциацией агрегатных центров F_2 -типа, сообщалось в работе [276]. Авторы [276] исследовали изменение ОП поликристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных ионами Cu^{5+} (31,5 МэВ), при изохронном отжиге в интервале температур 300–1100 К. Вывод о диссоциации агрегатных центров в облученных нейтронами ($E > 1,2$ МэВ) монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T > 773$ К был сделан и в работе [277] по результатам исследования ОП при изотермическом и изохронном отжиге.

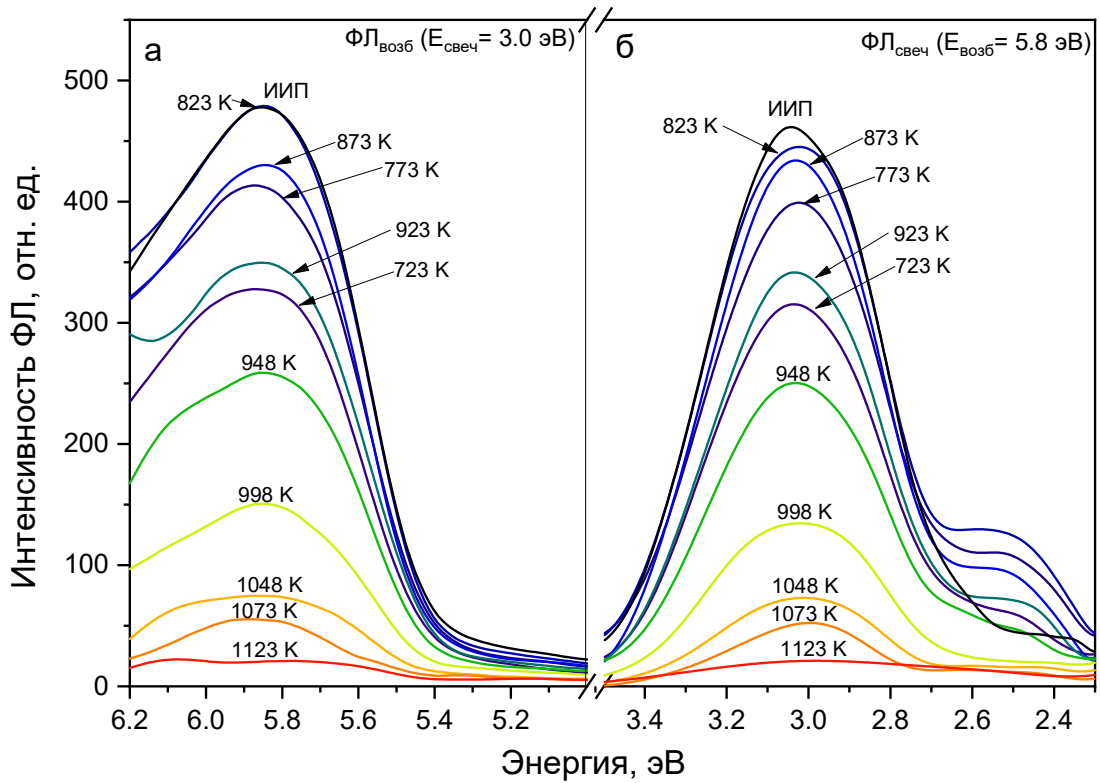


Рисунок 4.16 – Спектры возбуждения (а) и свечения (б) ФЛ F-центров образцов, облученных ИИП и отожженных при различных температурах в течение 10 мин

Термическая стабильность F- и F⁺-центров в оксиде алюминия, облученном нейтронами [7, 140, 142, 143], протонами [138] и ионами [145–147], исследовалась другими авторами методом ОП. В работе [142] показано, что в нейтронно-облученном Al₂O₃ (энергия нейтронов 2 МэВ) интенсивность полос ОП радиационно-индуцированных F- и F⁺-центров уменьшается при отжиге в интервале температур 473–973 К и практически полностью исчезает при 1023 К. В работе [140] было показано, что в нейтронно-облученном сапфире интенсивность полосы оптического поглощения F⁺-центров начинает уменьшаться при температурах выше 600 К, и падает вдвое после отжига при 733 К. Термическая стабильность дефектов F-типа в кристаллах Al₂O₃, облученных ионами ²³⁸U (2,4 ГэВ) и Fe²⁺ (3,8 МэВ) была исследована в работах [145, 146] и [147]. Оптическое поглощение F- и F⁺-центров в указанных кристаллах монотонно уменьшалось в диапазоне температур от 500 до 1200 К. Уменьшение полосы оптического поглощения F-центров (6,1 эВ) при температурах 500–1000 К было обнаружено и в монокристаллах Al₂O₃, облученных протонами [138]. Температурные интервалы термической стабильности центров F-типа, представленные в литературе, в целом согласуются с результатами, полученными методом ФЛ в представленной работе. Данные о термической стабильности радиационно-индуцированных центров F-типа в α-Al₂O₃ с использованием метода

фотолюминесцентной спектроскопии получены впервые. Достоинством ФЛ спектроскопии в сравнении с методом ОП является его большая чувствительность к изменению концентрации дефектов [278].

Нами также была исследована зависимость интенсивности максимумов возбуждения (4,0 эВ) и свечения (2,5 эВ) ФЛ агрегатных F_2 -центров от температуры отжига (рисунок 4.17). Видно, что интенсивность ФЛ данных центров падает с увеличением температуры отжига в интервале температур 700–1123 К. Небольшое отклонение от монотонности наблюдается для полосы возбуждения ФЛ F_2 -центров в области 800–900 К. Подобное немонотонное поведение для полосы оптического поглощения F_2 -центров наблюдалось также в работе [7]. Авторы [7] рассматривали связь полосы люминесценции 2,5 эВ как со свечением агрегатных F_2 -центров, так и с междоузельным ионом алюминия Al_i^+ . Неизменность интенсивности ФЛ в данном температурном диапазоне в работе [7] объясняли одновременным ростом люминесценции F_2 -центров и падением интенсивности свечения Al_i^+ , компенсирующих друг друга.

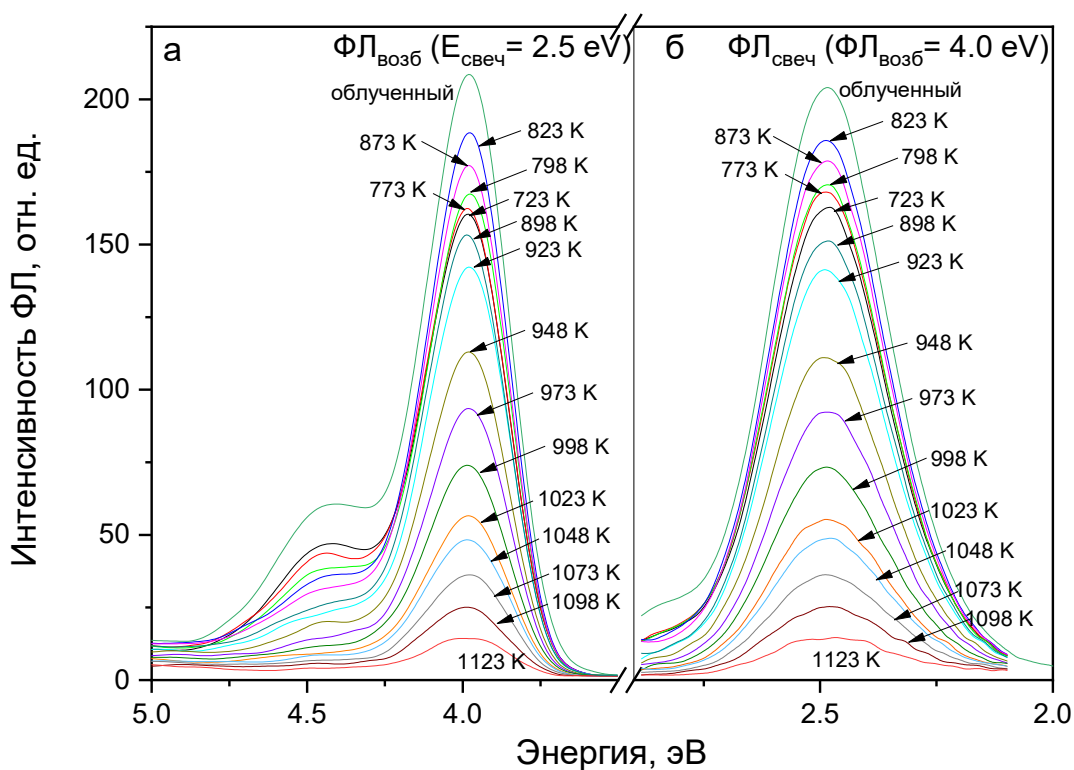


Рисунок 4.17 – Спектры возбуждения (а) и свечения (б) ФЛ F_2 -центров образцов, облученных ИИП и отожженных при различных температурах в течение 10 мин

Интенсивность ФЛ обнаруженного нами центра неизвестной природы, характеризующегося полосой возбуждения 4,3 эВ и свечения при 2,85 эВ, уменьшается в диапазоне температур отжига (700–1000 К), аналогичном полосам ФЛ F₂-центров (Рисунок 4.18).

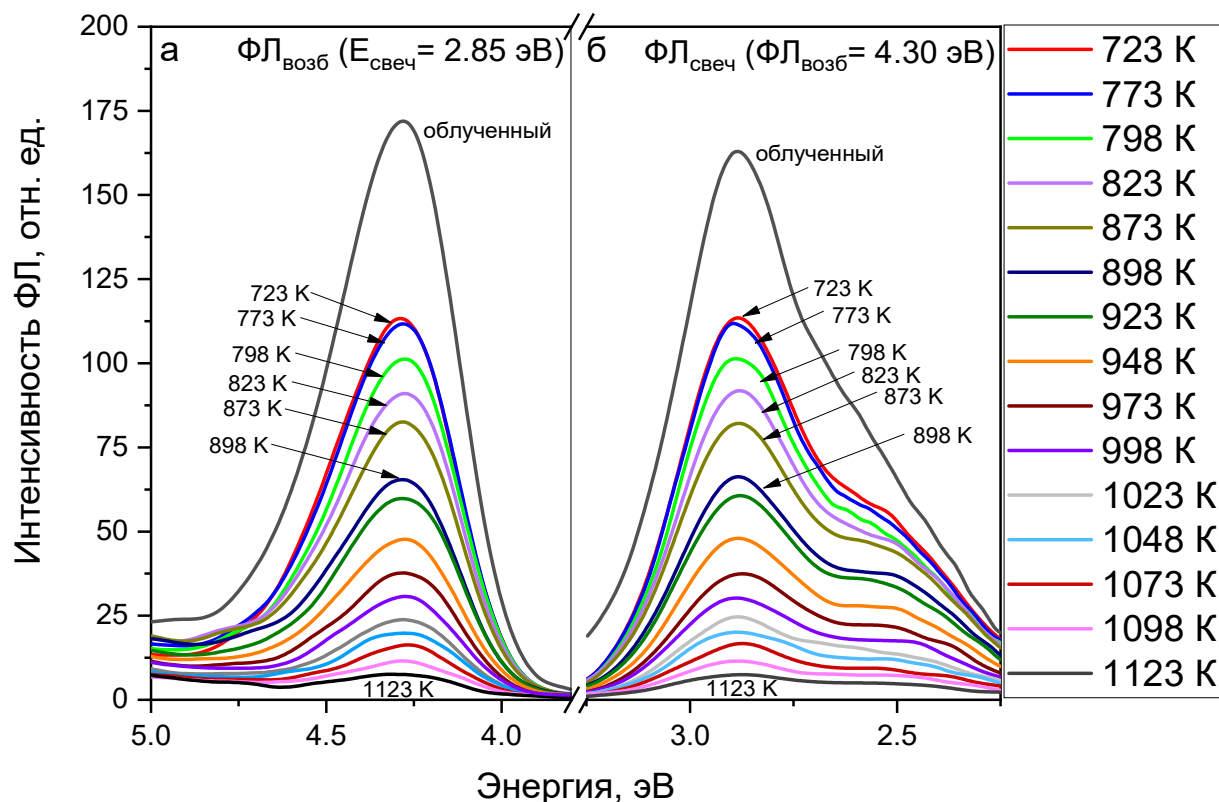


Рисунок 4.18 – Спектры возбуждения (а) и свечения(б) ФЛ неидентифицированных центров образцов, облученных ИИП и отоженных при различных температурах в течение 10 мин

На рисунке 4.19 приведены закономерности изменения полос ФЛ всех исследуемых радиационно-индуцированных центров от температуры отжига. Из рисунка видно, что интенсивность полос люминесценции как одиночных, так и агрегатных центров F-типа, падает в температурном интервале 700–1123 К, вместе с тем для F- и F₂-центров присутствует участок роста ФЛ при 723–823 К и 800–900 К соответственно.

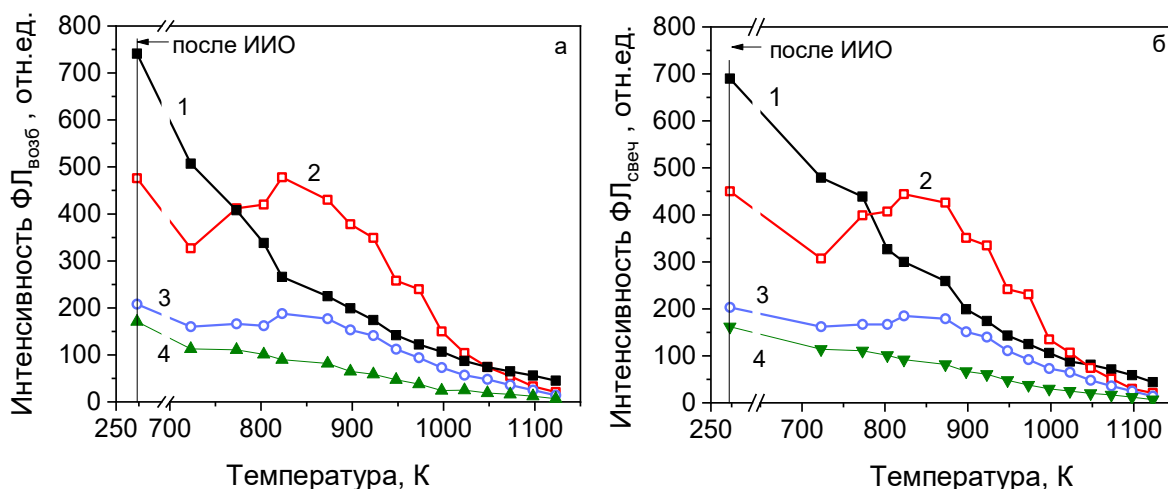


Рисунок 4.19 – Зависимость интенсивности возбуждения (а) и свечения (б) ФЛ в полосах: F^+ - центров (1), F-центров (2), F_2 - центров (3) и центров неустановленной природы (4) от температуры отжига облученных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Полученные результаты исследования зависимостей ФЛ от температуры отжига могут способствовать пониманию природы неидентифицированного центра с полосой свечения 2,85 эВ. Свечение при 430 нм (2,88 эВ) регистрировалось ранее в спектрах ионолюминесценции сапфира, облученного ионами дейтерия (250 кэВ), но его природа не была выяснена [144]. В ряде работ люминесценция при 420–435 нм наблюдалась в Al_2O_3 , содержащем примесь титана в концентрациях 0,03–0,1 весовых процентов, и была идентифицирована как свечение центра Ti^{4+} [68, 178, 194, 196, 203, 205]. Люминесценция ионов Ti^{4+} возбуждается в области 220–240 нм (5,2–5,6 эВ) при переносе заряда из 2p-состояния O^{2-} в 3d-состояние Ti^{4+} , в результате чего образуется возбужденная конфигурация центра. В процессах возбуждения люминесценции ионов Ti^{4+} в Al_2O_3 могут участвовать и собственные дефекты решетки Al_2O_3 , в частности F-центры. ФЛ при 2,85 эВ, обнаруженная нами в облученных ионным пучком образцах, вероятно не связана с ионами Ti^{4+} по следующим причинам. Во-первых, обнаруженное нами свечение имеет максимум возбуждения при 4,3 эВ, что противоречит данным работ [68, 178, 194, 196, 203, 205]. Во-вторых, количество примеси титана в исследуемых нами кристаллах не превышает 0,01 весовых процента, что на порядок ниже, чем в образцах, используемых в работах [68, 178, 194, 196, 203, 205].

Идентичность поведения полосы возбуждения (4,3 эВ) и свечения (2,85 эВ) ФЛ неидентифицированных центров и полосы возбуждения (4,1 эВ) и свечения (2,5 эВ) ФЛ агрегатных F_2 -центров при изменении температуры (Рисунок 4.19) позволяет высказать предположение об участии агрегатных центров в формировании люминесценции при 2,85 эВ. Согласно результатам современных исследований, термическая стабильность радиационно-

индуцированных центров все чаще используется для идентификации природы новых полос поглощения и люминесценции. Так, например, при оценке термической стабильности агрегатных центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученном нейтронами, были обнаружены полосы поглощения при 2,16 и 3,20 эВ [245]. Интенсивность данных полос менялась синхронно с изменением полос поглощения F_2^+ (3,5 эВ) и F_2 -центров (4,1 эВ), на основании этого были сделаны выводы о связи полосы поглощения при 2,16 эВ с F_2^+ , а 3,20 эВ - с F_2 -центрами. По данным [133] свечение ФЛ при 2,8 эВ, возбуждаемое при 4,3 эВ, было обнаружено в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после его термооптической обработки при температуре 625 °С. Авторы предположили его связь со свечением F_2^{2+} -центров. Опираясь на данные работы [133] и результаты рисунка 4.19, можно сделать вывод о том, что ФЛ при 2,85 эВ вероятно связана с агрегатными F_2^{2+} -центрами или более сложными вакансионно-примесными комплексами.

Полученные в представленной диссертации результаты показывают, что термическая стабильность радиационных центров F-типа, формируемых в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под воздействием импульсного ионного пучка C^+/H^+ (300 кэВ), сравнима с термической стабильностью центров, формируемых под воздействием нейтронного облучения. Это может указывать на схожий механизм отжига радиационно-индуцированных дефектов в указанных кристаллах. Экспериментальные результаты о термической стабильности радиационно-индуцированных дефектов F-типа в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных нейтронами, достаточно хорошо были описаны ранее в рамках феноменологической теории диффузионно-контролируемой кинетики отжига [137].

Был проведен теоретический анализ кинетики отжига радиационно-индуцированных F^+ -центров в ионно-облученном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе феноменологической теории диффузионно-контролируемой кинетики отжига одиночных электронных центров в облученных оксидах [137]. Данная теория предполагает, что при облучении в оксидах образуются дефекты Френкеля (в случае Al_2O_3 это центры F-типа и межузельный кислород O_i в равных концентрациях). Отжиг радиационно-индуцированных центров F-типа при температурах $\approx 500\text{--}800$ К, согласно теории, возникает по причине их рекомбинации с подвижным межузельным кислородом. Центры F-типа при этом остаются неподвижными до температур 1200 К, что экспериментально было показано в работах [138, 142, 279, 280].

Изменение концентрации одиночных центров F-типа и межузельного кислорода во время отжига описывается с помощью кинетического уравнения:

$$\frac{d n_F(t)}{dt} = \frac{d n_H(t)}{dt} = -K(t) \cdot n_F(t) \cdot n_H(t), \quad (4.1)$$

где K – функция константы скорости реакции, определяющая скорость рекомбинации комплементарных дефектов (центров F-типа и межузельного кислорода O_i), $n_F(t)$ и $n_H(t)$ – концентрации указанных дефектов. При ионном облучении в кристалле создаются френкелевские пары, что подразумевает равенство концентраций комплементарных дефектов: $n_F(t) = n_H(t) = n(t)$, тогда:

$$n(t) = n_0 \left[1 + n_0 \int_0^t K(t) dt \right]^{-1}, \quad (4.2)$$

где $n_0 = n(0)$.

В работе [281] было показано, что скорость рекомбинации межузельных атомов кислорода и кислородных вакансий, хорошо аппроксимируется выражением:

$$K = 4\pi \cdot D \cdot R, \quad (4.3)$$

где R – радиус рекомбинации комплементарных дефектов, приблизительно равный постоянной решетки [146, 281]. Коэффициент диффузии межузельного кислорода D зависит от температуры и задается выражением:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_a/k_b T}, \quad (4.4)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, k_b – постоянная Больцмана, T – температура.

Введем относительную концентрацию дефектов $C(t) = n(t)/n(0)$, где $n(0)$ – начальная концентрация дефектов. В начальный момент времени (до отжига) относительная концентрация дефектов $C(0) = 1$.

Подставив в уравнение (4.2) выражения для скорости рекомбинации (4.3) и коэффициента диффузии (4.4) и заменив концентрацию дефектов $n(t)$ на относительную концентрацию дефектов $C(t)$, с учетом допущения постоянной скорости нагрева ($\beta = \frac{dT}{dt} = const$) получим уравнение для аппроксимации экспериментальных данных о термической стабильности радиационных дефектов [137]:

$$\frac{1}{C(T)} = 1 + 4\pi X \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) dT, \quad (4.5)$$

где коэффициент $X = n_0 \cdot R \cdot D_0 / \beta$.

Для проверки пригодности рассматриваемой модели для описания термической стабильности радиационно-индуцированных дефектов в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных ИИП,

была выбрана кривая кинетики отжига F^+ -центров, которая имеет монотонный вид. Аппроксимация экспериментальной зависимости ФЛ F^+ -центров от температуры отжига (кривая 1, рисунок 4.19а) осуществлялась по формуле (4.5) методом наименьших квадратов. При этом в формуле (4.5) вместо величины $C(T)$ использовалась нормированная интенсивность ФЛ. В результате аппроксимации были получены параметры кинетики отжига (значения энергии активации E_a и коэффициента X), при которых теоретическая кривая наилучшим образом описывает экспериментальные данные.

Результаты аппроксимации представлены на рисунке 4.20. Рассчитанные при аппроксимации значения энергии активации E_a и коэффициента X равны 0,47 эВ и $7 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$. Полученные значения кинетических параметров согласуются с результатами других работ, в которых анализ осуществлялся на основе данных ОП [146]. Необходимо подчеркнуть, что используемый нами метод ФЛ более чувствителен к изменению концентрации центров F-типа по сравнению с ОП [278]. Полученное в результате аппроксимации значение энергии активации $E_a = 0,47$ полностью совпадает с энергией миграции межузельного кислорода O_i , рассчитанной для кристаллов оксида алюминия, облученных нейтронами ($E_a = 0,47$) [7, 146]. Определенная нами величина коэффициента $X = 7 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$ также близка к его значению, полученному для нейтронно-облученного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2,3 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$). На основе полученных результатов можно сделать вывод, что отжиг радиационно-индуцированных F^+ -центров, формируемых в исследуемых нами кристаллах оксида алюминия при воздействии импульсного ионного пучка C^+/H^+ , происходит благодаря диффузии межузельных ионов кислорода O_i . Близость параметров кинетики отжига, рассчитанных в данной диссертационной работе, с параметрами, известными для нейтронно-облученных образцов, указывают на идентичность механизмов отжига радиационных F^+ -центров, формируемых при облучении ИИП и нейтронами.

Экспериментальные кривые кинетики отжига F , F_2 и неидентифицированных центров по данным ФЛ (Рисунок 4.19) характеризуются немонотонностью, что говорит о наличии дополнительных процессов, влияющих на термическую стабильность указанных центров, не связанных с миграцией межузельного кислорода. Поэтому их термическая стабильность не анализировались в рамках феноменологической теории диффузионно-контролируемой кинетики отжига электронных центров.

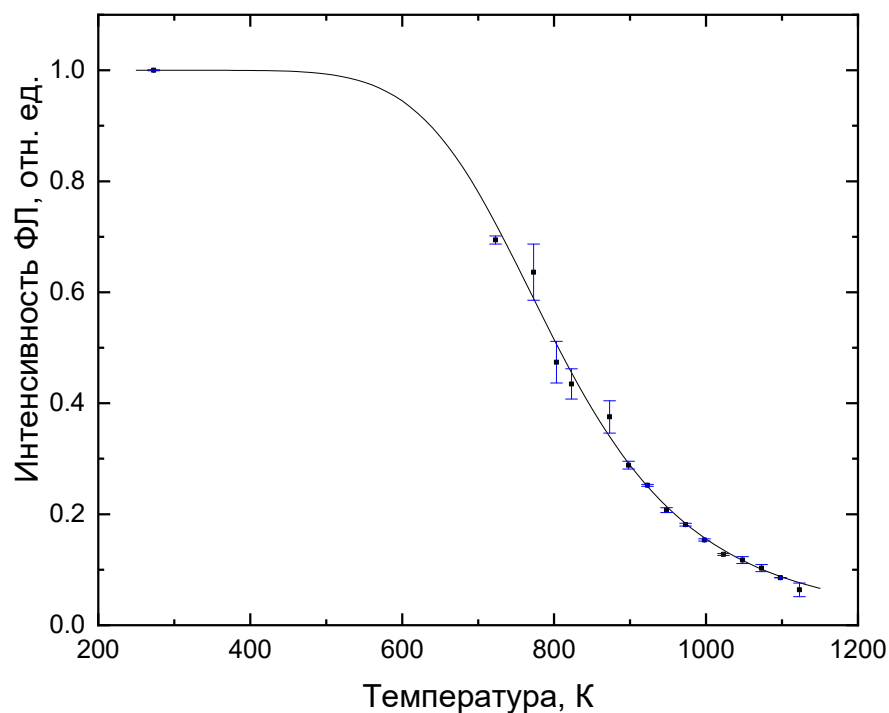


Рисунок 4.20 – Кинетика отжига F^+ -центров по данным ФЛ в полосе 3,8 эВ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученном импульсным ионным пучком ($W = 1,1 \text{ Дж/см}^2$): символы - экспериментальные данные, линия - аппроксимация по формуле (4.5)

4.6 Термолюминесценция [255]

Исследования ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были проведены для оценки возможности их использования для дозиметрии ионных пучков. Обнаружено, что облучение импульсным пучком ионов C^+/N^+ приводит к появлению ТЛ в исследуемых кристаллах. На рисунке 4.21 приведены кривые ТЛ, измеренные в спектральном диапазоне 200–400 нм, в кристаллах, облученных ионным пучком с различной плотностью энергии. Видно, что ТЛ наблюдается в диапазоне 350–750 К, кривые имеют сложную форму и состоят из нескольких элементарных пиков. Максимум ТЛ располагается при 450 К, что совпадает с известным дозиметрическим пиком ТЛ для термохимически окрашенного анион-дефектного кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [273]. Интенсивность ТЛ максимальна при наименьшей плотности энергии облучения ($0,4 \text{ Дж/см}^2$). С ростом плотности энергии интенсивность ТЛ уменьшается. Указанный эффект может быть результатом термического разрушения ловушек, ответственных за ТЛ, во время ионного облучения. Облучение ИИП сопровождается сильным нагревом приповерхностного слоя кристаллов, что может вызывать, наряду с образованием радиационных дефектов, их одновременное разрушение при температурном воздействии. Как было показано ранее, облучение ионным пучком с плотностью энергии $0,5 \text{ Дж/см}^2$ и выше приводит не только к нагреву кристалла, но и к частичному плавлению облучаемого приповерхностного слоя, что может приводить к отжигу

дефектов, являющихся ловушками носителей заряда. Таким образом, отжиг ловушек при плавлении кристалла может являться причиной падения интенсивности ТЛ при плотностях энергии ионного пучка выше $0,5 \text{ Дж/см}^2$. При $W > 1,1 \text{ Дж/см}^2$ в дополнение к отжигу дефектов вклад в уменьшение интенсивности ТЛ может вносить падение концентрации центров свечения (F^+ -центров), вероятно связанное с процессами образования более сложных дефектов F_2 -типа, как обсуждалось ранее (Рисунок 4.11). Полоса свечения указанных центров (330 нм) совпадает со спектральным диапазоном чувствительности ФЭУ-142 (200–400 нм), используемого при измерении ТЛ.

Обнаруженное нами падение интенсивности ТЛ с ростом плотности энергии ионного пучка делает затруднительным использование исследуемых кристаллов для дозиметрии ИИП C^+/H^+ (300 кэВ) в диапазоне плотности энергии $0,4\text{--}2,0 \text{ Дж/см}^2$. Оценка возможностей применения кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для измерения ИИП в других диапазонах требует дополнительных исследований.

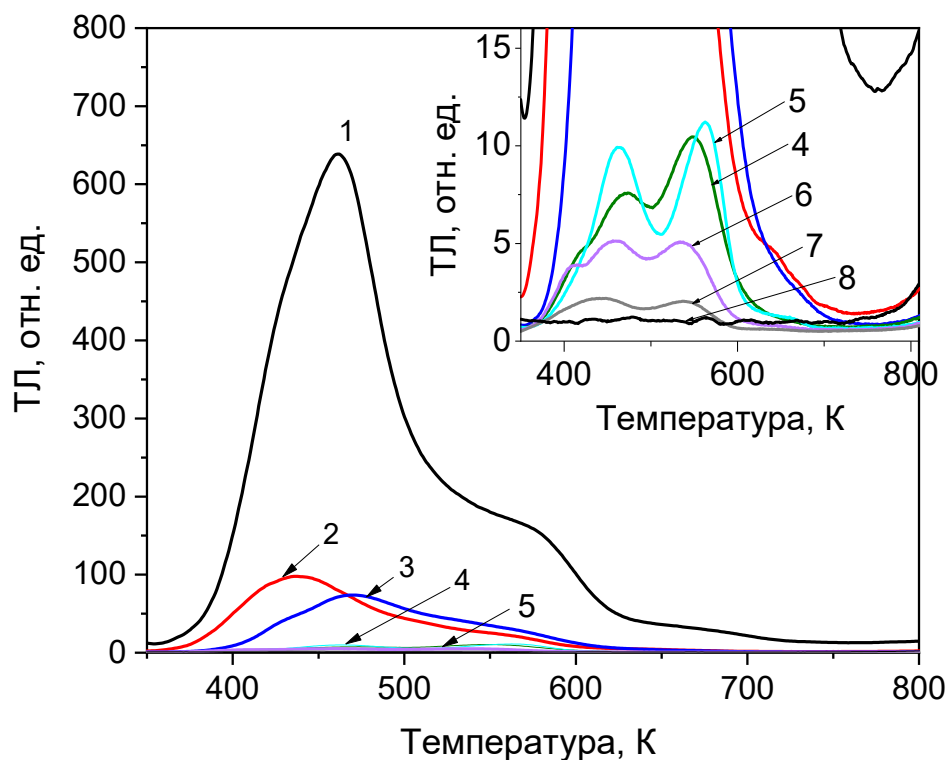


Рисунок 4.21 – ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых облучению ИИП с плотностью энергии $W = 0,4 \text{ Дж/см}^2$ (1), $0,5 \text{ Дж/см}^2$ (2), $0,75 \text{ Дж/см}^2$ (3), 1 Дж/см^2 (4), $1,25 \text{ Дж/см}^2$ (5), $1,5 \text{ Дж/см}^2$ (6), 2 Дж/см^2 (7) и необлученных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8)

С целью определения кинетических параметров ловушек, ответственных за ТЛ, было произведено разложение кривых ТЛ на элементарные пики для монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,

облученных импульсным ионным пучком с различной плотностью энергии. Для моделирования теоретических кривых использовалось уравнение ТЛ общего порядка кинетики [282]:

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \cdot \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (4.6)$$

$$\Delta = 2kT/E, \Delta_m = 2kT_m/E, Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m, \quad (4.7)$$

где $I(T)$ - интенсивность ТЛ, T (K) - температура, k - постоянная Больцмана, b - порядок кинетики, E (эВ) - энергия активации, T_m (K) - температура максимума, I_m - интенсивность максимума. Величины b , E , T_m и I_m являлись варьируемыми параметрами уравнения (4.6).

Частотный фактор рассчитывался по формуле:

$$S = \frac{\beta E}{kT_m^2 Z_m} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (4.8)$$

где $\Delta_m = 2kT_m/E$, $Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$, k - постоянная Больцмана, b - порядок кинетики, E (эВ) - энергия активации, T_m (K) - температура максимума.

Погрешность разложения кривых ТЛ на элементарные пики оценивали по значению FOM-фактора [283] по формуле:

$$FOM = \frac{\sum_i |I_{exp}(T_i) - I_{fit}(T_i)|}{\sum_i I_{exp}(T_i)} \cdot 100\%, \quad (4.9)$$

где $I_{exp}(T_i)$ - множество значений интенсивности кривой ТЛ, полученной экспериментальным путем, $I_{fit}(T_i)$ - множество значений интенсивности кривой ТЛ, полученной теоретически по формуле (4.6).

В результате разложения были выделены 7 элементарных пиков ТЛ для кристаллов, облученных ИИП с разной плотностью энергии (0,4 - 2 Дж/см²), кривые ТЛ представлены на рисунках 4.22 – 4.28. Также получены параметры соответствующих ловушек: энергия активации E , частотный фактор S , порядок кинетики b (Таблица 4.4).

Значения FOM-факторов для разложения ТЛ монокристаллов, облученных ИИП с разной плотностью энергии (0,4 - 2 Дж/см²), также приведены в таблице 4.4. Поскольку полученные значения FOM-фактора не превышают 3%, можно сделать вывод, что разложение кривых ТЛ на компоненты характеризуется высокой точностью.

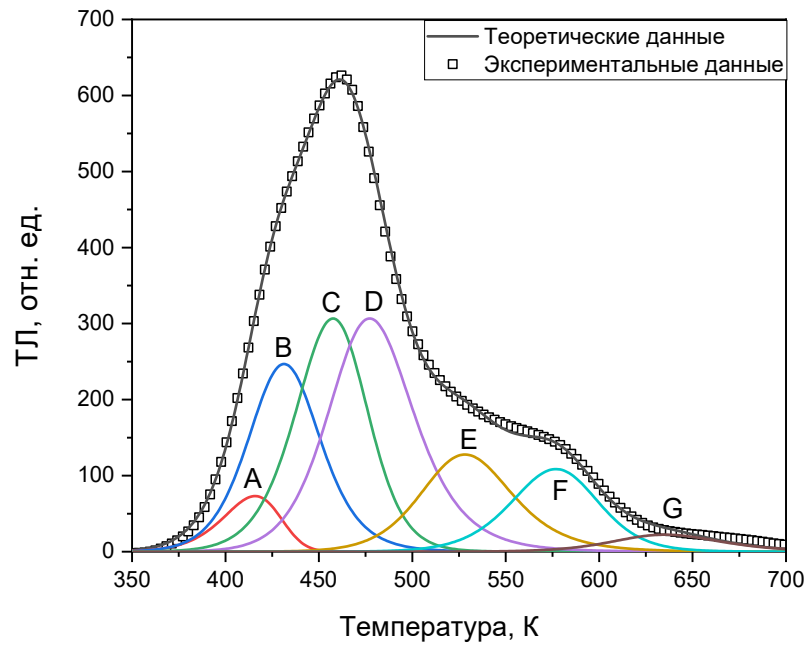


Рисунок 4.22 – Разложение экспериментальных кривых ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых облучению ИИП с плотностью энергии $W = 0,4 \text{ Дж/см}^2$, на элементарные компоненты

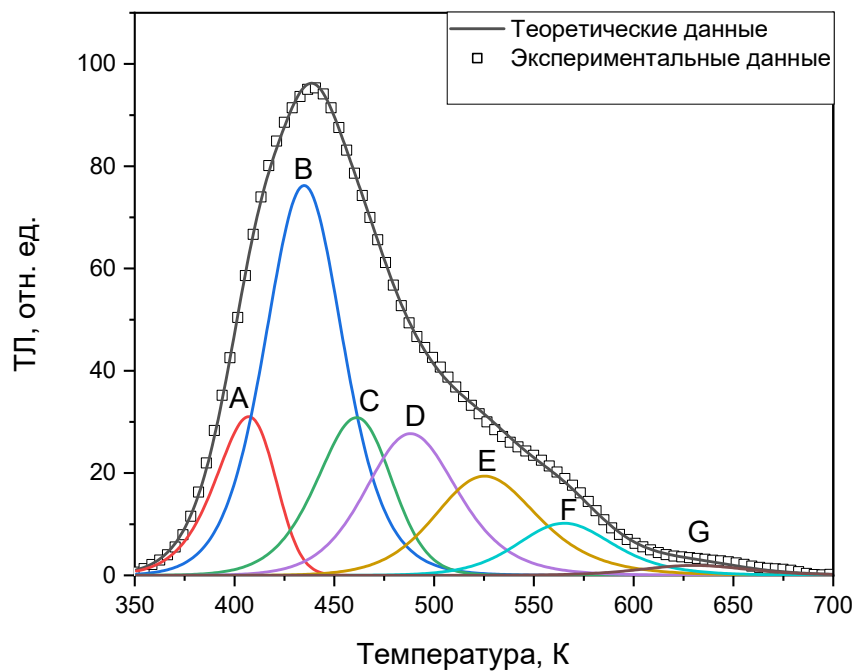


Рисунок 4.23 – Разложение экспериментальных кривых ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых облучению ИИП с плотностью энергии $W = 0,5 \text{ Дж/см}^2$, на элементарные компоненты

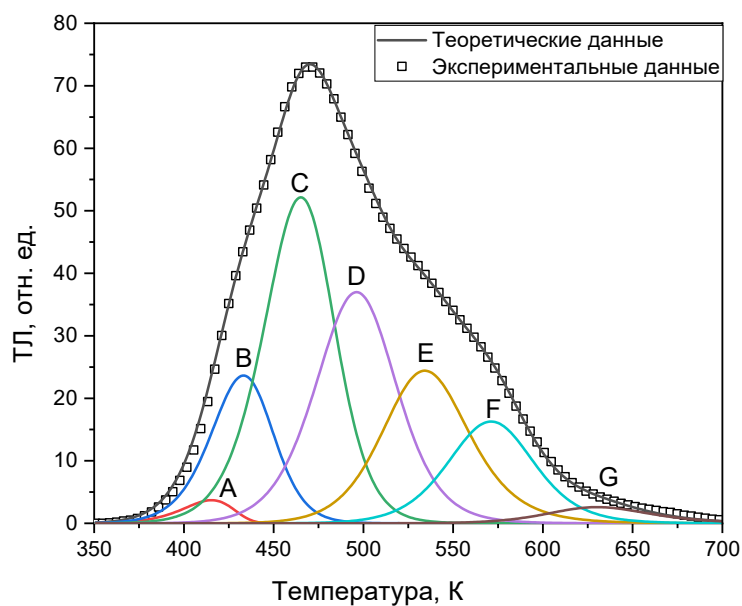


Рисунок 4.24 – Разложение экспериментальных кривых ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых облучению ИИП с плотностью энергии $W = 0,75 \text{ Дж/см}^2$, на элементарные компоненты

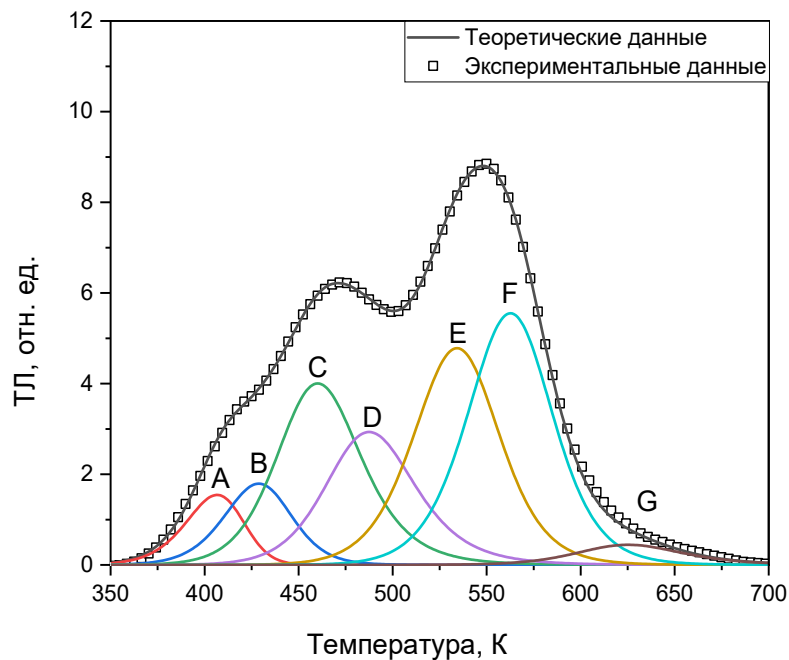


Рисунок 4.25 – Разложение экспериментальных кривых ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых облучению ИИП с плотностью энергии $W = 1 \text{ Дж/см}^2$, на элементарные компоненты

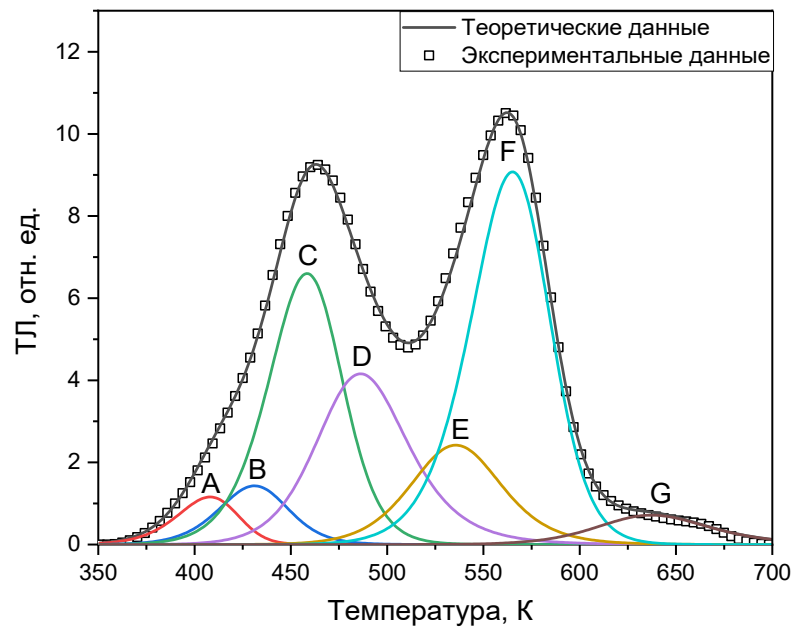


Рисунок 4.26 – Разложение экспериментальных кривых ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых облучению ИИП с плотностью энергии $W = 1,25 \text{ Дж/см}^2$, на элементарные компоненты

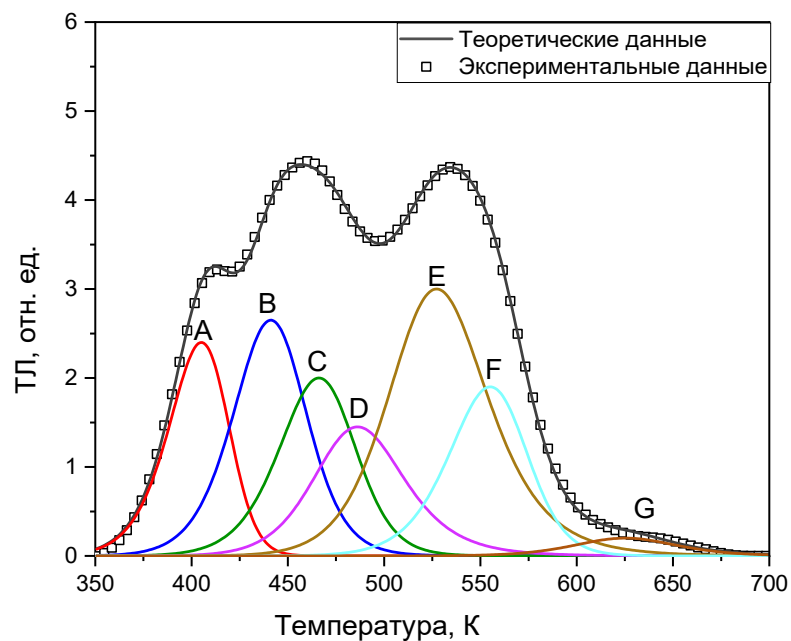


Рисунок 4.27 – Разложение экспериментальных кривых ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых облучению ИИП с плотностью энергии $W = 1,5 \text{ Дж/см}^2$, на элементарные компоненты

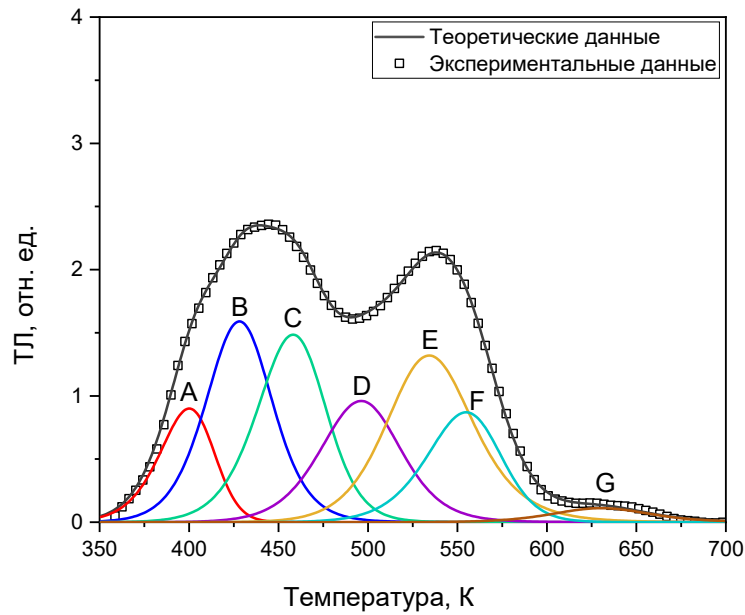


Рисунок 4.28 – Разложение экспериментальных кривых ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых облучению ИИП с плотностью энергии $W = 2,0 \text{ Дж/см}^2$, на элементарные КОМПОНЕНТЫ

Таблица 4.4 – Параметры разложения кривых ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ облученных импульсным ионным пучком ($W = 0,4 - 2,0 \text{ Дж/см}^2$), на элементарные пики

Пик	Параметр	Плотность энергии ионного пучка, Дж/см ²						
		0,4	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0
А	Е, эВ	1,01	1,01	1,03	1,03	1,01	1,01	1,01
	S, с ⁻¹	4·10 ⁹	4·10 ⁹	4·10 ⁹	4·10 ⁹	4·10 ⁹	4·10 ⁹	4·10 ⁹
	b	1,14	1,08	1,01	1,29	1,29	1,28	1,29
	T _m , К	415	407	415	406	407	405	401
В	Е, эВ	1,11	1,09	1,12	1,11	1,11	1,10	1,10
	S, с ⁻¹	4·10 ⁹	4·10 ⁹	5·10 ⁹	4·10 ⁹	5·10 ⁹	5·10 ⁹	4·10 ⁹
	b	1,80	1,75	1,50	1,60	1,60	1,60	1,70
	T _m , К	432	434	433	428	431	442	428

Продолжение таблицы 4.4

Пик	Параметр	Плотность энергии ионного пучка, Дж/см ²						
		0,4	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0
C	E, эВ	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
	S, с ⁻¹	5·10 ⁹	5·10 ⁹	5·10 ⁹	5·10 ⁹	5·10 ⁹	5·10 ⁹	5·10 ⁹
	b	1,52	1,39	1,50	1,98	1,50	1,50	1,50
	T _m	458	461	465	460	458	466	458
D	E, эВ	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
	S, с ⁻¹	6·10 ⁹	6·10 ⁹	7·10 ⁹	6·10 ⁹	6·10 ⁹	6·10 ⁹	7·10 ⁹
	b	1,99	1,88	1,67	2,00	2,00	1,99	1,67
	T _m	478	488	496	487	486	486	496
E	E, эВ	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
	S, с ⁻¹	8·10 ⁹	8·10 ⁹	9·10 ⁹	9·10 ⁹	9·10 ⁹	8·10 ⁹	9·10 ⁹
	b	2,00	2,00	1,89	1,70	1,80	1,43	1,91
	T _m	528	527	534	534	535	527	534
F	E, эВ	1,55	1,59	1,55	1,58	1,58	1,56	1,52
	S, с ⁻¹	1·10 ¹⁰	1·10 ¹⁰	1·10 ¹⁰	1·10 ¹⁰	1·10 ¹⁰	1·10 ¹⁰	1·10 ¹⁰
	b	1,6	1,94	1,74	1,72	1,44	1,44	1,42
	T _m	576	565	571	563	566	555	555
G	E, эВ	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
	S, с ⁻¹	2·10 ¹⁰	2·10 ¹⁰	2·10 ¹⁰	1·10 ¹⁰	2·10 ¹⁰	2·10 ¹⁰	2·10 ¹⁰
	b	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,80	1,80
	T _m	635	631	630	625	636	625	630
FOM-фактор, %		1,80	1,78	1,44	1,19	1,99	1,27	1,67

Количество элементарных пиков ТЛ в кристаллах, облученных импульсным ионным пучком с разной плотностью энергии, остается неизменным. Формирование новых пиков ТЛ в образцах, облученных ионным пучком с высокой плотностью энергии, не обнаружено. В кристаллах, облученных ионным пучком с разной плотностью энергии, параметры кинетики каждого из элементарных пиков А–G близки: разница в энергии активации не превышает 0,07 эВ, частотный фактор принимает значения одного порядка. Вышеперечисленное указывает на то, что в кристаллах, облученных ионным пучком C^+/H^+ с разной плотностью энергии, вклад в ТЛ вносят одни и те же ловушки носителей заряда.

Диапазон значений энергии активации (1,01–1,70 эВ), полученный при разложении ТЛ на элементарные пики, близок к значениям (1,03 до 1,58 эВ) полученным для стехиометрического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученного быстрыми электронами (16 МэВ) [187]. В работе [187] в кристаллах, облученных рентгеновским излучением, наблюдалась кривая ТЛ сложной формы, разложение которой выявило 7 элементарных пиков ТЛ в температурном интервале 350–600 К.

Близкие значения энергии активации E (1,00–1,51 эВ) ТЛ и значения частотного фактора S (10^9 – 10^{11} с⁻¹), характерны и для термохимически окрашенного анион-дефектного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19]. Сравнительный анализ кинетических параметров, рассчитанных в данной работе, и работах [19, 165, 181, 187] позволяет предположить, что в исследуемом температурном диапазоне 350–700 К могут присутствовать пики ТЛ, связанные с примесью титана (пик А и Е) и хрома (пик F). Образцы, исследуемые в диссертационной работе, действительно содержат небольшое количество примеси титана (<0,5 ppm). Известно, что титан может находиться в решетке оксида алюминия в двух состояниях: Ti^{3+} и Ti^{4+} [181]. Трехзарядные ионы создают в запрещенной зоне оксида алюминия дырочные уровни захвата, в то время как ионы Ti^{4+} , наоборот, являются центрами захвата электронов. Пик F, согласно [165, 181], может быть связан с примесными ионами хрома. Захват зарядов на ловушки происходит с изменением валентности ионов Cr^{3+} : при захвате электронов образуются центры Cr^{2+} , при захвате дырок Cr^{4+} . Стоит отметить близость значений энергии активации (1,11–1,21 эВ) для пиков В, С и D, располагаемых в температурном диапазоне 431–477 К, со значениями энергии активации (1,19 эВ [19], 1,24 эВ [165]) основного дозиметрического пика ТЛ в термохимически окрашенном анион-дефектном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако природа ловушки, ответственной за дозиметрический пик ТЛ, на настоящий момент окончательно не выяснена.

Выводы к главе 4

1. Значения неупругих потерь энергии в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные с помощью TRIM, для ионов C^+ и H^+ (300 кэВ) составляют 82 кэВ/мкм и 144 кэВ/мкм соответственно, что значительно

меньше порогового значения (20 МэВ/мкм) образования треков в данном материале. Это означает, что эффект образования треков при облучении импульсным ионным пучком C^+/H^+ не имеет места в исследуемых нами образцах $\alpha-Al_2O_3$.

2. Проведена расчетная оценка термического воздействия ИИП C^+/H^+ (300 кэВ) на $\alpha-Al_2O_3$. Установлено, что температура поверхности монокристалла $\alpha-Al_2O_3$ достигает точки плавления при плотности энергии ИИП $W = 0,6$ Дж/см², а испарения при $W \sim 1,0$ Дж/см². Максимальная глубина расплава при плотности энергии ионного пучка $1,5$ Дж/см² достигает $0,8$ мкм.
3. Методом рентгеновской дифракции установлено, что облучение монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$ ИИП с плотностью энергии $1,25$ Дж/см² не приводит к заметному изменению кристаллической структуры, сформировавшейся на поверхности при рекристаллизации расплавленного при облучении слоя, по сравнению с исходной.
4. Методами ОП, ФЛ, ИКЛ доказано, что облучение импульсным ионным пучком C^+/H^+ (энергия 300 кэВ) приводит к образованию в стехиометрических монокристаллах $\alpha-Al_2O_3$ одиночных F- и F⁺-центров, а также агрегатных центров F₂-типа.
5. Увеличение плотности энергии ионного пучка от $0,4$ до 2 Дж/см² приводит к монотонному росту ФЛ F-центров. Интенсивность ФЛ F⁺-центров изменяется немонотонно: растет в диапазоне $0,4 - 0,8$ Дж/см², а при дальнейшем увеличении до $2,0$ Дж/см² падает. Данная закономерность может быть обусловлена образованием при больших плотностях энергии ИИП агрегатных центров F₂-типа.
6. В спектре ФЛ облученных ИИП монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$ обнаружено появление новой полосы свечения при $2,85$ эВ с максимумом возбуждения при $4,3$ эВ. Ее природа может быть связана с образованием агрегатных F₂²⁺ центров либо более сложных вакансионно-примесных комплексов.
7. Термическая стабильность радиационно-индуцированных дефектов, связанных с кислородными вакансиями, образуемых под воздействием импульсного ионного пучка в оксиде алюминия, сравнима с термической стабильностью тех же дефектов в нейтронно-облученных кристаллах. Установлено, что отжиг F⁺-центров происходит в результате их рекомбинации с подвижными межузельными атомами кислорода O_i.
8. Импульсное облучение ионным пучком C^+/H^+ приводит к возникновению ТЛ в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$. Увеличение плотности энергии от $0,4$ до 2 Дж/см² приводит к уменьшению интенсивности ТЛ. Данный эффект может быть связан как с частичным отжигом ловушек, ответственных за ТЛ, в процессе нагрева и плавления кристалла при облучении ИИП, так и с процессами агрегации одиночных центров F-типа.

9. Произведено разложение кривых ТЛ кристаллов, облученных импульсным ионным пучком, на элементарные пики, описываемые кинетикой ТЛ общего порядка. Полученные значения кинетических параметров показали, что ТЛ кристаллов, облученных ионным пучком с разной плотностью энергии, обусловлена одними и теми же ловушками носителей заряда.

5 Термическая ионизация возбужденных состояний F-центров в термохимически окрашенном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [284]

Как уже неоднократно упоминалось выше, центры F-типа определяют люминесцентные свойства кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и активно участвуют в процессах ТЛ, являясь центрами свечения. Вместе с тем некоторые детали процессов переноса заряда с участием F-центров изучены недостаточно. В частности, нет единого мнения о существовании процесса термической ионизации их возбужденного состояния, несмотря на многочисленные исследования [172, 173]. Настоящая глава посвящена получению новых экспериментальных доказательств возможности протекания указанного процесса.

5.1. Анализ литературных данных и методика проведения исследования

5.1.1 Модель термической ионизации F-центров [284]

Энергетическая зонная схема, описывающая механизм люминесценции F-центров с учетом процесса термической ионизации, представлена на рисунке 5.1 [284]. Основное состояние F-центра характеризуется уровнем 1S . Существуют также два возбужденных состояния (1P и 3P). Оптическое возбуждение F-центра соответствует переходу f_1 (полоса поглощения с максимумом при 6,1 eV). Возбужденное синглетное состояние 1P расположено вблизи дна зоны проводимости. Переход P_F иллюстрирует процесс термической ионизации возбужденного триплетного состояния (3P) F-центра. В результате оптической (переход W_1) или термической (переход P_F) ионизации образуется F^+ -центр ($F^* - e \rightarrow F^+$), который при захвате электрона (переход γ) может снова превращаться в возбужденный F-центр ($F^+ + e \rightarrow F^*$). Люминесценция F-центра (3 eV) соответствует переходу W_3 . Свободные электроны, образующиеся в зоне проводимости при термической ионизации F-центров, могут захватываться на глубокие электронные ловушки (DET) (переход P).

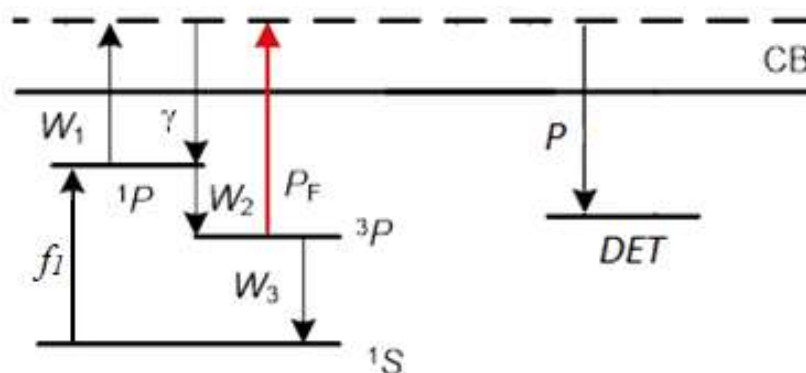


Рисунок 5.1 – Зонная схема F-центра с учетом его термической ионизации [284]

Рассмотрим известные на настоящий момент экспериментальные подтверждения существования процесса термической ионизации F-центров. Ряд доказательств был получен при исследовании люминесцентных и оптических свойств термохимически окрашенных кристаллов α -Al₂O₃. В работах [172, 173] было показано, что термическая ионизация приводит к уменьшению доли излучательных переходов внутри F-центров и является непосредственной причиной термического тушения фото- и радиolumинесценции в данных кристаллах. Еще одним доказательством существования термической ионизации F-центров является наличие температурной зависимости фотоконверсии F-центров в F⁺-центры [16].

В пользу существования термической ионизации F-центров свидетельствует также обнаруженные в работах [16, 174] рост выхода ТЛ с увеличением температуры УФ-возбуждения в полосе поглощения F-центров и его отсутствие при бета-возбуждении (т.е. в области межзонных переходов). Данные экспериментальные результаты показали, что увеличение вероятности заполнения ловушек основного дозиметрического пика при 450 К с ростом температуры связано не с температурной зависимостью сечения захвата (как предполагалось ранее в работе [164]), а обусловлено температурной зависимостью эффективности ионизации F-центров. Позже аналогичный эффект был обнаружен и в термохимически окрашенной ультрадисперсной керамике α -Al₂O₃ [285].

Рост выхода ТЛ основного дозиметрического пика с увеличением скорости нагрева в полосе свечения F⁺-центров и его одновременное падение в полосе F-центров, обнаруженное в работе [175], также может свидетельствовать в пользу существования термической ионизации F-центров.

Несмотря на достаточное количество публикаций, подтверждающих наличие указанного процесса в α -Al₂O₃, существуют также и данные, противоречащие ему [18, 19]. К ним относятся, в частности, результаты исследования термостимулированной проводимости. Согласно [124], ее выход не зависит от скорости нагрева. Вместе с тем, при наличии процесса термической ионизации F-центров должен наблюдаться рост выхода ТСП с увеличением скорости нагрева. В силу этого, требуется проведение дополнительных исследований, в частности, с использованием других эффектов, для подтверждения существования перехода P_F в модели рисунка 5.1.

5.1.2. Эффект разгорания ТЛ глубоких ловушек

Интересным и важным эффектом, предположительно связываемым с термической ионизацией F-центров, является изотермическое разгорание ТЛ – рост ее интенсивности во времени. Эффект разгорания ТЛ не объясняется с помощью стандартной двухуровневой модели. Его наличие указывает на то, что существуют более сложные процессы релаксации электронных возбуждений в оксиде алюминия, требующие дополнительных исследований.

Эффект разгорания ТЛ в термохимически окрашенных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ был обнаружен авторами [20] в пике ТЛ глубокой ловушки при 630–750 К. Авторы предполагали, что разгорание связано с термической ионизацией возбужденного состояния (^3P) F-центров, что приводит к избытку электронов в зоне проводимости. Такой избыток электронов в зоне проводимости и их дальнейшая рекомбинация на центрах люминесценции, согласно [20] и является причиной разгорания ТЛ.

Данная интерпретация эффекта разгорания ТЛ является косвенной, поскольку в работе [20] ТЛ регистрировалась без спектрального разрешения. Кроме того, разгорание ТЛ исследовалось только в высокотемпературном пике при 630–750 К. В этой связи интерес представляет исследование данного эффекта и в других высокотемпературных пиках ТЛ. Известно, что кривая ТЛ термохимически окрашенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит, кроме высокотемпературного пика при 630–750 К ловушки DT2, также пики ТЛ, связанные с опустошением глубоких ловушек при температурах 500–600 К (DT1) и 800–870 К (DT3) (Рисунок 5.2).

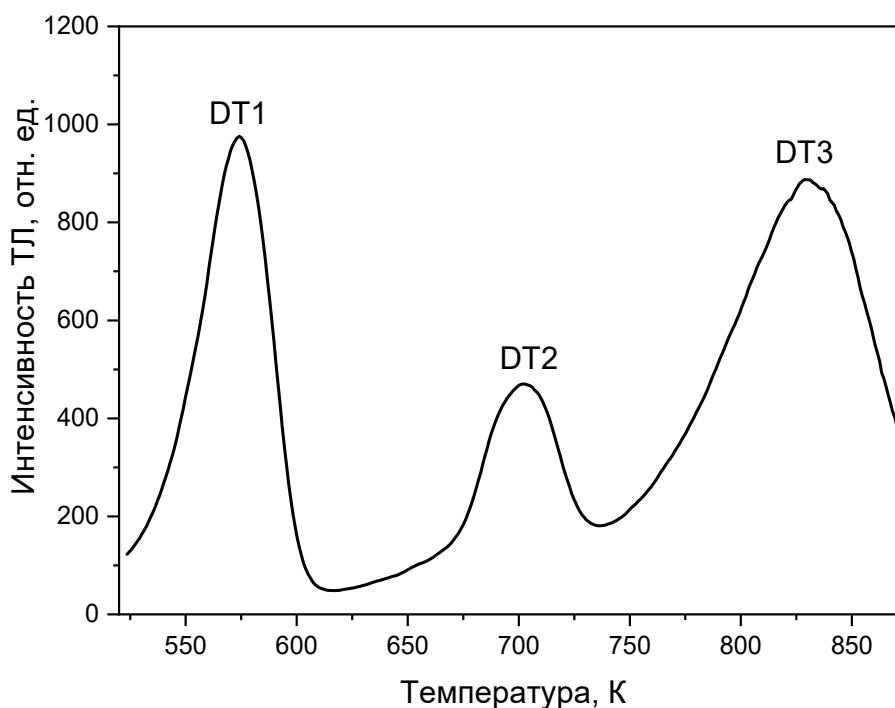


Рисунок 5.2 – ТЛ термохимически окрашенных монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных импульсным электронным пучком (15 кГр). Скорость нагрева 2 К/с

В настоящей диссертационной работе было исследовано затухание ТЛ глубоких ловушек DT1 и DT3 в термохимически окрашенных монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как и в работе [20], образцы облучали импульсным электронным пучком (длительность импульса 2 нс, энергия электронов 130 кэВ, доза 15 кГр). Дополнительно проводилось облучение этих же образцов УФ-светом ксеноновой лампы мощностью 150 Вт при комнатной температуре. Известно, что при облучении импульсным электронным пучком происходит заполнение как электронных, так и дырочных

ловушек за счет межзонных переходов. УФ облучение, в отличие от пучка, приводит к заполнению только электронных ловушек в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результате захвата ими электронов, образующихся в результате ионизации F-центров [155].

Исследование изотермического затухания ТЛ осуществляли согласно следующему алгоритму:

1) облучали монокристаллы импульсным электронным пучком или УФ при комнатной температуре;

2) нагревали монокристаллы линейно до заданной температуры изотермического измерения $T_{из}$;

3) температура $T_{из}$ поддерживалась в течение определенного времени (до 10 мин) с одновременной регистрацией кривых затухания ТЛ с использованием ФЭУ-142, преимуществом которого является отсутствие чувствительности к тепловому излучению;

4) кристаллы отжигали в печи при 1173 К в течение 15 мин для опустошения ловушек носителей заряда.

Для количественного описания эффекта разгорания ТЛ использовались два параметра: интенсивность и время разгорания (Рисунок 5.3). Интенсивность ($I_{разг}$) определялась как значение максимума ТЛ, нормированное на исходное значение в начале изотермического нагрева. Временем разгорания являлся интервал между начальным моментом стадии изотермического нагрева и временем достижения максимума ТЛ ($t_{разг}$).

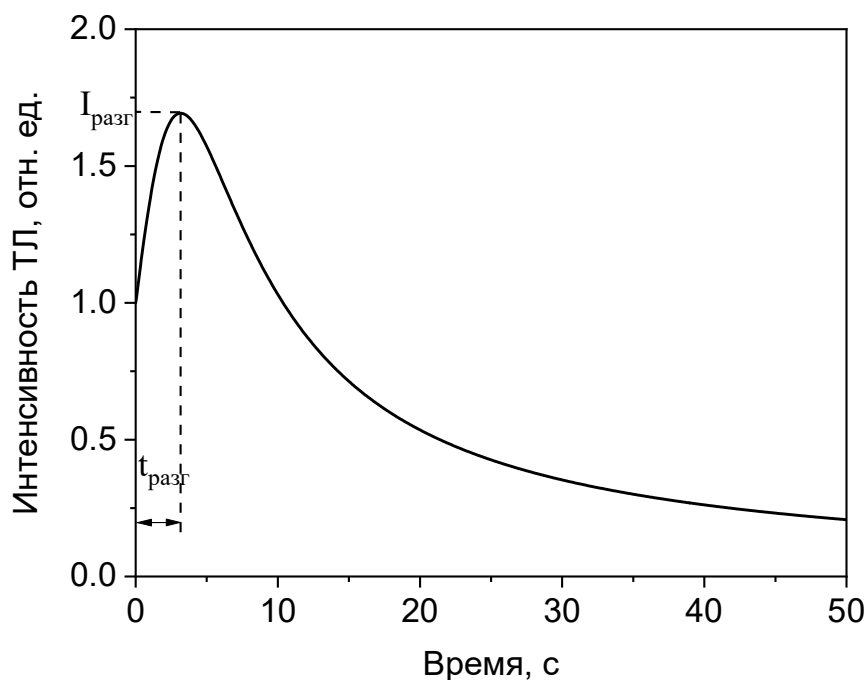


Рисунок 5.3 – Параметры эффекта разгорания ТЛ

5.2. Разгорание ТЛ в пике при 573 К [284]

Для пика ТЛ при 573 К (DT1) в термохимически окрашенном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были измерены кривые изотермического затухания после облучения импульсным электронным пучком и УФ-излучением. Кривые изотермического затухания ТЛ представлены на рисунке 5.4. Из рисунка 5.4а видно, что эффект разгорания ТЛ в образце, облученном импульсным электронным пучком, маловыражен. Иная картина процессов изотермического затухания ТЛ наблюдается при облучении кристаллов УФ-светом (Рисунок 5.4б). Интенсивность разгорания ТЛ после УФ-облучения максимальна ($I_{\text{разг}} = 2,0$ отн. ед.) при температуре изотермической выдержки 513 К, время разгорания при данной температуре составляет 18 с. Интенсивность и время разгорания уменьшаются с увеличением температуры изотермической выдержки от 513 до 553 К, как это ранее наблюдалось для ТЛ ловушки DT2 [20].

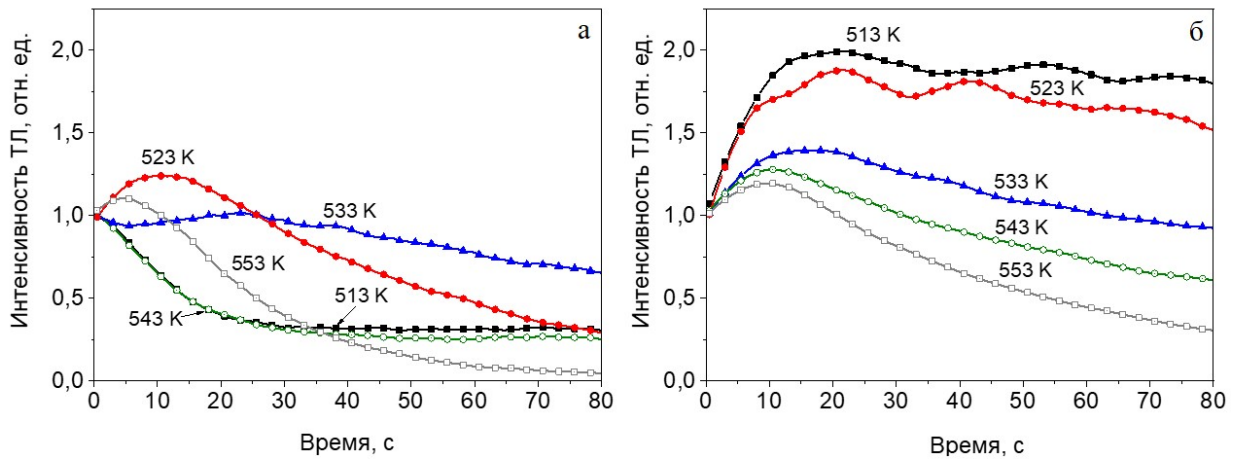
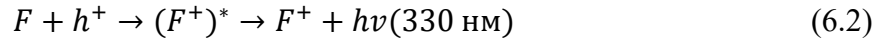


Рисунок 5.4 – Кривые изотермического затухания ТЛ для пика при 573 К при различных температурах для монокристаллов, облученных импульсным электронным пучком (15 кГр) (а) и УФ (б). Скорость нагрева 2 К/с.

Разницу в выраженности эффекта разгорания, наблюдаемого в образцах, облученных импульсным электронным пучком и УФ, можно объяснить, если принять во внимание данные о природе пика ТЛ при 573 К. Известно, что указанный пик связан с изменением зарядового состояния ионов хрома в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и содержит в себе как электронную, так и дырочную компоненты [169].

Таким образом, ТЛ пика 500–600 К после возбуждения импульсным электронным пучком может быть обусловлена как электронными, так и дырочными ловушками, заполняемыми за счет образования электронно-дырочных пар при межзонных переходах. При опустошении электронных ловушек в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ основными центрами свечения являются F-центры, с

термической ионизацией которых предположительно связан эффект разгорания ТЛ, а при опустошении дырочных ловушек — F^+ -центры:



В монокристаллах, облученных электронным пучком, результирующая кривая затухания будет являться суперпозицией разгорания ТЛ электронной ловушки и затухания ТЛ дырочной ловушки (Рисунок 5.4а). Именно поэтому при облучении электронным пучком эффект разгорания ТЛ менее выражен.

В случае облучения монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ УФ-излучением заполняются только электронные ловушки за счет ионизации F-центров [155]. Возбуждение F-центра УФ светом приводит к его переходу из основного состояния 1S в возбужденное 1P . Поскольку возбужденное 1P состояние F-центра находится вблизи дна зоны проводимости, происходит его ионизация, в результате которой образуется F^+ -центр и свободный электрон. Такой электрон может захватываться глубокими ловушками. Поскольку ТЛ электронных ловушек в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, как обсуждалось ранее, возникает в основном за счет свечения F-центров, эффект разгорания ТЛ после УФ облучения должен наблюдаться более выраженно, чем после возбуждения электронным пучком, так как эффект разгорания связан именно с особенностями релаксации F-центра.

5.3 Изотермическое затухание ТЛ в пике при 800–870 К [284]

Было проведено исследование затухания ТЛ в пике 800–870 К в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после облучения импульсным электронным пучком. Кривые изотермического затухания в температурном диапазоне нарастающей части пика ТЛ при 800–870 К (DT3) представлены на рисунке 5.5. Установлено, что в пике ТЛ, соответствующем глубокой ловушке DT3, не наблюдается эффект разгорания ТЛ. С увеличением температуры изотермической выдержки затухание происходит быстрее.

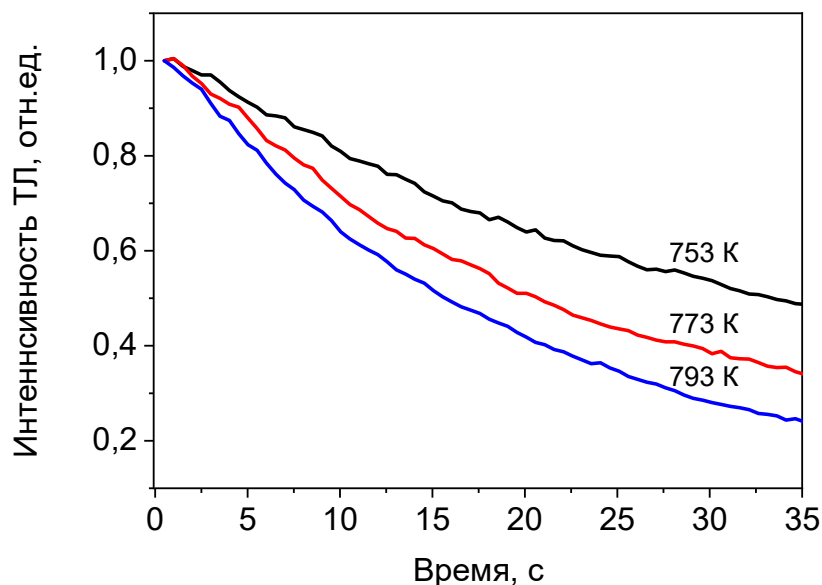


Рисунок 5.5 – Кривые изотермического затухания на нарастающей части пика ТЛ при 800–870 К (DT3) для монокристаллов, облученных импульсным электронным пучком (15 кГр). Скорость нагрева 2 К/с.

Отсутствие эффекта разгорания в пике ТЛ при 800–870 К не противоречит модели, учитывающей термическую ионизацию возбужденного состояния F-центров. Ранее в работах [154, 286] обсуждалась дырочная природа ловушек, опустошаемых при 800–870 К. Вывод о дырочной природе данных ловушек был сделан на основе исследований эффектов сенситизации и десенситизации основного дозиметрического пика ТЛ [154, 286], а также изменения концентрации F и F⁺-центров при изохронном отжиге [154]. Таким образом при 800–870 К происходит опустошение дырочной ловушки, ТЛ которой не связана со свечением F-центров. Таким, образом, отсутствие эффекта разгорания ТЛ в пике при 800–870 К является подтверждением связи эффекта разгорания ТЛ с термической ионизацией возбужденного состояния F-центров.

5.4 Спектрально-разрешенные измерения разгорания ТЛ в пике при 573 К [284]

Для того, чтобы получить прямые доказательства связи разгорания ТЛ глубоких ловушек в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с термической ионизацией возбужденных состояний F-центров было исследовано изотермическое затухание ТЛ при 560–580 К в отдельных спектральных полосах. Монокристаллы предварительно облучали светом от дейтериевой лампы ДДС-400, проходящим через интерференционный светофильтр с центром полосы пропускания при 205 нм, в течение 15 минут при комнатной температуре. Далее были измерены спектры ТЛ УФ-облученных монокристаллов в температурном интервале при 560–580 К, что соответствует пику DT1.

Указанные спектры представлены на рисунке 5.6. Видно, что спектр ТЛ содержит три полосы свечения: 2,91, 2,25 и 1,78 эВ. Полоса при 2,91 эВ, связанная со свечением F-центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [125], является доминирующей. Также в ТЛ присутствует слабовыраженная люминесценция с максимумом при 1,78 эВ, соответствующая свечению примесных ионов Cr^{3+} [169]. Свечение при 2,25 эВ соответствует агрегатным F_2^{2+} - центрам [7]. Ранее полосы свечения агрегатных центров в высокотемпературных пиках ТЛ монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых термооптической обработке (облучение УФ при нагреве), наблюдали в работе [133].

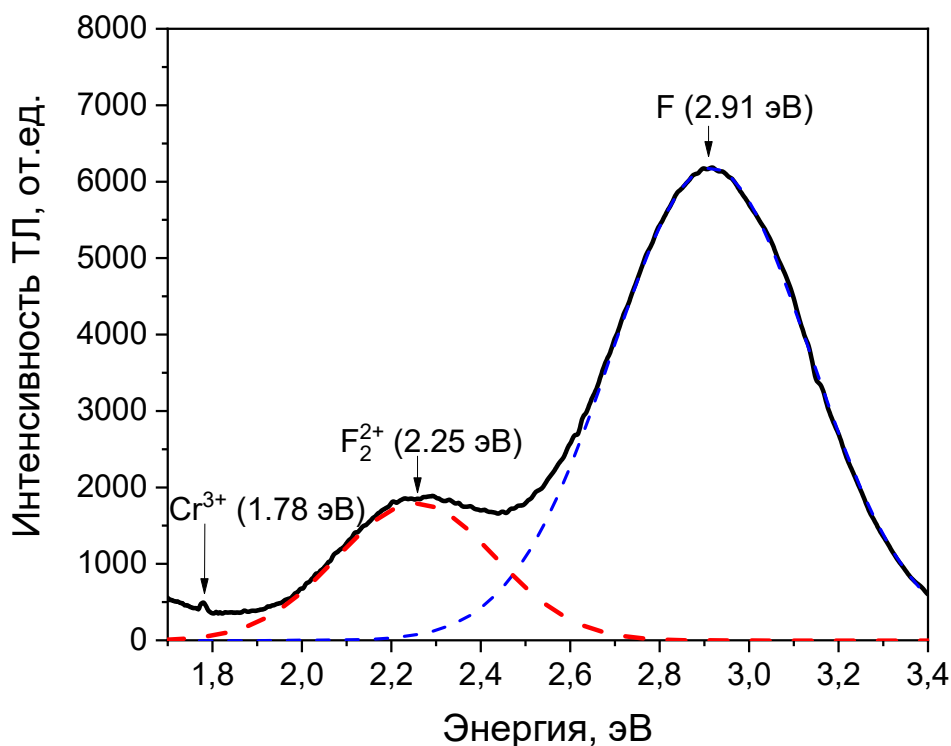


Рисунок 5.6 – Спектр ТЛ пика при 560–580 К (скорость нагрева 0,5 К/с) после УФ-облучения

Были измерены кривые затухания ТЛ при $T=532$ К, соответствующей нарастающей части пика DT1, в полосах свечения F (2,91 эВ), F_2^{2+} -центров (2,25 эВ) и ионов Cr^{3+} (1,78 эВ) (Рисунок 5.7). Видно, что ТЛ в полосах F_2^{2+} -центров и ионов Cr^{3+} характеризуется одинаковой кинетикой затухания. Небольшой рост интенсивности ТЛ в первые 30 с может быть связан с небольшими колебаниями температуры нагревательного элемента в процессе установления режима изотермической выдержки. В то же время кривая затухания ТЛ в полосе F-центров значительно отличается от кривых ее затухания в других полосах свечения. Из рисунка 5.7 видно, что наблюдается довольно длительное разгорание ТЛ в течение 200 с. Этот результат является прямым доказательством того, что разгорание ТЛ происходит за счет термической ионизации F-центров. Меньшая интенсивность разгорания ТЛ в полосе F-центров (Рисунок 5.7) по сравнению с интегральной интенсивностью разгорания (Рисунок 5.5б) связана с меньшей скоростью

предварительного линейного нагрева (0,5 K/c), используемой при спектральных измерениях разгорания ТЛ. Уменьшение скорости нагрева приводит к сдвигу ТЛ максимума в низкотемпературную область. Это в свою очередь ведет к меньшей заселенности ловушки электронами на момент начала изотермической выдержки, и, следовательно, к их меньшей концентрации в зоне проводимости, а значит падению интенсивности разгорания ТЛ.

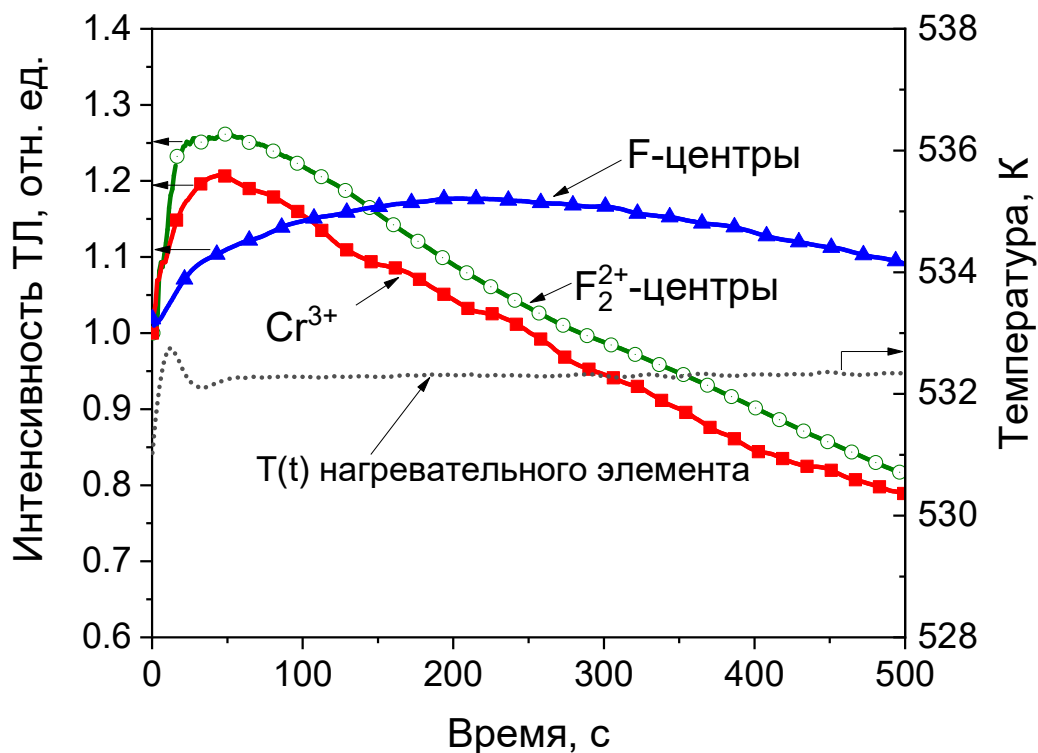


Рисунок 5.7 – Кривые изотермического затухания ТЛ пика DT1 (573 K) в полосах свечения F-центров, F₂²⁺-центров и ионов Cr³⁺ после УФ-облучения

Таким образом, полученные результаты исследования эффекта разгорания ТЛ в пике DT1, доказывают наличие процесса термической ионизации возбужденных состояний F-центров в анион-дефектном α -Al₂O₃.

5.5 Модель разгорания ТЛ, учитывающая термическую ионизацию F-центров

Наличие эффекта разгорания ТЛ глубоких ловушек в исследуемых кристаллах можно объяснить в рамках модели, представленной в [20]. На рисунке 5.8 изображена зонная схема энергетических уровней модели изотермического разгорания ТЛ с учетом термической ионизации F-центров, применительно к экспериментальным результатам, полученным в представленной диссертации. Схема включает F-центр и F⁺-центр, глубокую электронную (DET)

и дырочную ловушку (DHT), обуславливающие пик ТЛ при 573 К (DT1), а также дырочную ловушку, опустошение которой приводит к появлению пика ТЛ при 800–870 К (DT3). F^+ -центр изображен на схеме без учета возбужденных состояний, поскольку они не участвуют в процессах разгорания ТЛ. Переход P_F иллюстрирует, как и ранее (Рисунок 5.1), процесс термической ионизации триплетного (3P) возбужденного состояния F-центра.

Рассмотрим процессы, происходящие в глубоких ловушках, ответственных за ТЛ пик при 573 К. Измерение разгорания ТЛ включает в себя две стадии: линейного нагрева до определенной температуры и изотермической выдержки в течение определенного времени. При линейном нагреве происходит одновременное опустошение электронной и дырочной ловушек, ответственных за пик ТЛ при 573 К, что на схеме соответствует переходам P_1 и P_2 соответственно. Освобожденные из DET электроны (переход P_1), захватываются F^+ -центрами (переход γ) с образованием F-центров в возбужденном состоянии (1P). Нагрев также вызывает термическую ионизацию (переход P_F) возбужденного состояния (3P) F-центра:



Термическая ионизация приводит к значительному притоку электронов в зону проводимости на стадии завершения линейного нагрева и начала изотермической выдержки. Избыток электронов в зоне проводимости, которые далее могут быть захвачены F^+ -центрами с последующей люминесценцией в полосе F-центров, и является причиной разгорания ТЛ [20]. В свою очередь дырки, освобожденные из DHT (переход P_2), захватываются F-центрами (переход B_F), вызывая конверсию в F-центров в F^+ -центры, и не вносят вклад в разгорание ТЛ в пике при 573 К.

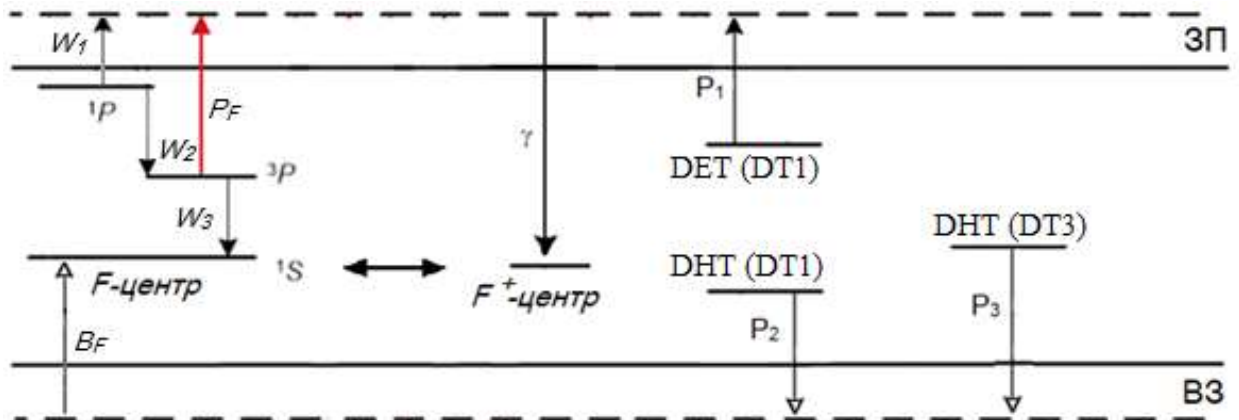


Рисунок 5.8 – Зонная схема энергетических уровней модели изотермического разгорания ТЛ с учетом термической ионизации F-центров

Для пика ТЛ при 800–870 К разгорание ТЛ не наблюдается, поскольку за него ответственны глубокие дырочные центры захвата. Линейный нагрев до указанных температур приводит к освобождению дырок из ловушек DHT (переход P_3), которые, как и в случае с пиком

при 573 К, захватываются F-центрами (переход B_F), вызывая их конверсию в F^+ -центры, с дальнейшей люминесценцией в полосе 3,8 эВ. Таким образом ТЛ ловушки при 800–870 К не связана со свечением F-центров. Таким, образом, отсутствие эффекта разгорания ТЛ в пике при 800–870 К является подтверждением связи эффекта разгорания ТЛ с термической ионизацией возбужденного состояния F-центров.

Выводы к главе 5

1. Заметное разгорание ТЛ в пике 500–600 К, наблюдаемое в полосе свечения F-центров, а также отсутствие этого эффекта в полосах люминесценции F_2^{2+} центров и ионов хрома является прямым доказательством связи эффекта разгорания с термической ионизацией возбужденных состояний F-центров.
2. Изотермическое разгорание ТЛ в пике при 573 К наблюдается в образцах, облученных УФ-излучением, и практически отсутствует после облучения образца импульсным электронным пучком. Это различие может быть объяснено тем, в образцах, облученных УФ, заполняются только электронные глубокие ловушки при ионизации F-центров. В случае импульсного облучения электронным пучком заполняются как электронные, так и дырочные ловушки, что приводит к менее выраженному разгоранию ТЛ.
3. Эффект разгорания ТЛ отсутствует в пике при 800–870 К, что согласуется с моделью разгорания ТЛ, учитывающей термическую ионизацию возбужденных состояний F-центров, и подтверждает дырочную природу ловушки, ответственной за данный пик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Исследованы парамагнитные свойства термохимически окрашенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых высокодозному облучению бета-, гамма-источником, импульсным электронным пучком (130 кэВ) и термооптической обработке при 573–773 К. Методом ЭПР установлено, что при вышеуказанных типах воздействия в исследуемых образцах происходит образование парамагнитных центров с $g = 2,008$. Доказана идентичность природы данных центров, формируемых при различных типах облучения.
2. С ростом дозы облучения происходит увеличение концентрации парамагнитных центров с $g = 2,008$, которое сопровождается возрастанием интенсивности полос ОП, ФЛ и ИКЛ, связанных с агрегатными центрами F_2 -типа.
3. Установлено, что радиационно-индуцированные центры с $g = 2,008$ отжигаются в интервале температур 773–973 К. Уменьшение интегральной интенсивности линии ЭПР с $g = 2,008$ в указанном температурном диапазоне сопровождается ростом ФЛ одиночных F- и F^+ -центров, а также падением ФЛ агрегатных центров F_2 -типа. Исчезновение ЭПР линии поглощения с $g = 2,008$ после отжига при 973 К может быть связано с разрушением агрегатного дефекта F_2 -типа и с конверсией зарядового состояния парамагнитного центра в результате высвобождения носителей заряда из глубоких ловушек при $T=773\text{--}973$ К.
4. Облучение ИИП C^+/H^+ с энергией 300 кэВ приводит к образованию в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ одиночных F- и F^+ -центров, а также агрегатных центров F_2 -типа.
5. В спектре ФЛ облученных ИИП монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаружено появление полосы свечения при 2,85 эВ неустановленной природы с максимумом возбуждения при 4,3 эВ. Ее происхождение может быть связано с образованием агрегатных F_2^{2+} -центров либо более сложных вакансионно-примесных комплексов.
6. Установлено, что термическая стабильность радиационно-индуцированных дефектов F-типа, формируемых в стехиометрических кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под воздействием импульсного ионного пучка, сравнима с термической стабильностью тех же дефектов в нейтронно-облученных кристаллах. Отжиг F^+ -центров происходит в результате их рекомбинации с подвижными межузельными атомами кислорода O_i .
7. Обнаружено, что в термохимически окрашенном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ разгорание ТЛ в пике при 573 К наблюдается в полосе свечения F-центров и отсутствует в полосах люминесценции F_2^{2+} -центров и ионов хрома. Данный результат доказывает, что эффект разгорания ТЛ связан с термической ионизацией возбужденных состояний F-центров.

8. Изотермическое разгорание ТЛ в пике при 573 К наблюдается в монокристаллах, облученных УФ-излучением, и практически отсутствует в монокристаллах, облученных импульсным электронным пучком. Это происходит по причине того, что в облученных УФ монокристаллах преимущественно заполняются электронные глубокие ловушки, а в случае импульсного облучения электронным пучком – как электронные, так и дырочные. Основными центрами свечения при опустошении электронных ловушек являются F-центры, с термической ионизацией которых связан эффект разгорания ТЛ.

Таким образом, в ходе диссертационной работы были исследованы закономерности образования и отжига радиационно-индуцированных дефектов в монокристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных различными видами излучения, и оценена роль данных дефектов в формировании парамагнитных и люминесцентных свойств исследуемых объектов.

Перспективным с точки зрения дальнейшей разработки темы является моделирование экспериментальных спектров ЭПР. Это позволит выделить отдельные компоненты линии ЭПР с $g = 2,008$, что в свою очередь поспособствует выяснению природы этой линии. Также пролить свет на природу радиационно-индуцированного дефекта с $g = 2,008$ способны исследования ЭПР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при оптической стимуляции. Известно, что облучение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ светом с определенной длиной волны способно вызывать взаимные преобразования центров F₂-типа [132]. Исследование ЭПР во время процессов такой конверсии позволит уточнить связь парамагнитного центра с $g = 2,008$ с определенным дефектом F₂-типа.

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

FOM – показатель или критерий достоверности

FWHM – полная ширина на половине высоты

W – плотность энергии ионного пучка

ИИП – импульсный ионный пучок

ИКЛ – импульсная катодлюминесценция

ОП – оптическое поглощение

ОСЛ – оптически-стимулированная люминесценция

РИОП – радиационно-индуцированное оптическое поглощение

ТЛ – термолюминесценция

ТОО – термооптическая обработка

ТСП – термостимулированная проводимость

ТСЭЭ – термостимулированная экзоэлектронная эмиссия

УФ – ультрафиолет

ФЛ – фотолюминесценция

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ЩГК – щелочно-галоидные кристаллы

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров П.А. Создание центров рекомбинации носителей зарядов в сапфировой подложке КНС-структур / Александров П.А., Белова Н.Е., Демаков К.Д., Шемардов С.Г. // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – № 8. – С.1124–1128.
2. Безродных И.П. Радиационные эффекты в космосе: Часть 3. Влияние ионизирующего излучения на изделия электронной техники / И. П. Безродных, А. П. Тютнев, В. Т. Семёнов. – М.: АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 2017.
3. Akselrod M.S. Highly Sensitive Thermoluminescent Anion-Defective Alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ Single Crystal Detectors / Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J., Gotlib V.I. // Radiation Protection Dosimetry. – 1990. – V. 32. – № 1. – P.15–20.
4. McKeever S.W.S. Recent advances in dosimetry using the optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ / McKeever S.W.S., Blair M.W., Bulur E., Gaza R., Gaza R., Kalchgruber R., Klein D.M., Yukihiro E.G. // Radiation Protection Dosimetry. – 2004. – V. 109. – № 4. – P.269–276.
5. Pells G.P. Radiation effects and damage mechanisms in ceramic insulators and window materials / Pells G.P. // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – V. 155–157. – № 1. – P.67–76.
6. Kruzhalov A. V. Ionoluminescence and formation of color centers in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystals under proton irradiation / Kruzhalov A. V., Milman I.I., Ryabukhin O. V., Revkov I.G., Litovchenko E.N. // Radiation Measurements. – 2010. – V. 45. – № 3–6. – P.362–364.
7. Izerrouken M. Absorption and photoluminescence study of Al_2O_3 single crystal irradiated with fast neutrons / Izerrouken M., Benyahia T. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – V. 268. – № 19. – P.2987–2990.
8. Tanabe T. Energetic particle induced luminescence of Al_2O_3 / Tanabe T., Masaaki F., Keiji M. // Journal of Nuclear Materials. – 1996. – V. 233–237. – № 2. – P.1344–1348.
9. Remnev G.E. Application of high-power ion beams for technology / Remnev G.E., Shulov V.A. // Laser and Particle Beams. – 1993. – V. 11. – № 4. – P.707–731.
10. Romanov I.G. High-power pulsed ion beam modification of the surface properties of alumina ceramics / Romanov I.G., Tsareva I.N. // Technical Physics Letters. – 2001. – V. 27. – № 8. – P.695–697.
11. Kortov V.S. Radiation-induced transformations of luminescence centers in anion-defective alumina crystals under high-dose irradiations / Kortov V.S., Pustovarov V.A., Shtang T. V. // Nuclear

Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2015. – V. 353. – P.42–45.

12. Gamble F.T. Electron-spin resonances in reactor-irradiated aluminum oxide / Gamble F.T., Bartram R.H., Young C.G., Gilliam O.R., Levy P.W. // *Physical Review*. – 1965. – V. 138. – № 2A. – P.A577

13. Cox R.T. Electron spin resonance studies of holes trapped at Mg^{2+} , Li^{+} and cation vacancies in Al_2O_3 / Cox R.T. // *Solid State Communications*. – 1971. – V. 9. – № 22. – P.1989–1992.

14. Galli A. An EPR study of reactor-irradiated polycrystalline $\alpha-Al_2O_3$ and defective aspects in $\alpha-Al_2O_3$ systems / Galli A. // *Il Nuovo Cimento*. – 1973. – V. 18. – № 1. – P.11–40.

15. Seeman V. Atomic, electronic and magnetic structure of an oxygen interstitial in neutron-irradiated Al_2O_3 single crystals / Seeman V., Lushchik A., Shablonin E., Prieditis G., Gryaznov D., Platonenko A., Kotomin E.A., Popov A.I. // *Scientific Reports* 2020 10:1. – 2020. – V. 10. – № 1. – P.1–14.

16. Кортгов В.С. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия / Кортгов В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В., Пеленев В.Е. // *Физика твердого тела*. – 2003. – Т. 45. – № 7. – С.1202–1208.

17. Nikiforov S. V. Thermal and optical ionization of F-centers in the luminescence mechanism of anion-defective corundum crystals / Nikiforov S. V., Milman I.I., Kortov V.S. // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – № 5. – P.547–551.

18. Pagonis V. Simulations of time-resolved photoluminescence experiments in $\alpha-Al_2O_3:C$ / Pagonis V., Chen R., Maddy J.W., Sapp B. // *Journal of Luminescence*. – 2011. – V. 131. – № 5. – P.1086–1094.

19. Chithambo M.L. Kinetic analysis of high temperature secondary thermoluminescence glow peaks in $\alpha-Al_2O_3:C$ / Chithambo M.L., Seneza C., Ogundare F.O. // *Radiation Measurements*. – 2014. – V. 66. – P.21–30.

20. Nikiforov S. V. Isothermal build-up of deep trap thermoluminescence of anion-defective alumina crystals / Nikiforov S. V., Kortov V.S., Oduyeva L.O., Merezchnikov A.S., Ponomareva A.I., Moiseykin E. V. // *Radiation Measurements*. – 2017. – V. 106. – P.519–524.

21. Дегтяренко Н.Н. Свойства дефектов и их ансамблей, радиационная физика твердого тела: Учебное пособие. / Н. Н. Дегтяренко, С. Дефектов, И. И. Х. Ансамблей. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2011. – 200с.

22. Kharisov B.I. Main ionizing radiation types and their interaction with matter CRC Press, 2013. – 1. – 25p.

23. Andreo P. Fundamentals of ionizing radiation dosimetry / P. Andreo, D. Burns, A. Nahum, J. Seuntjens, F. Attix. – Wiley, 2017. – 957p.
24. Turner J.E. Interaction of ionizing radiation with matter / Turner J.E. // Health Physics. – 2005. – Т. 88. – № 6. – С.520–544.
25. Огородников И.Н. Радиационные воздействия излучений на материалы электронной техники. Оксид бериллия / И. Н. Огородников, В. Ю. Иванов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 320с.
26. Никифоров С.В. Радиационно-индуцированные процессы в широкозонных нестехиометрических оксидных диэлектриках / С. В. Никифоров, В. С. Кортов. – Москва: Техносфера, 2017. – 273с.
27. Nikjoo H. Interaction of radiation with matter / H. Nikjoo, S. Uehara, D. Emfietzoglou. – CRC Press, 2012. – 361p.
28. Leroy C. Principles of radiation interaction in matter and detection / C. Leroy, P. G. Rancoita. – World Scientific, 2011. – 951p.
29. Lushchik A. Defect creation caused by the decay of cation excitons and hot electron–hole recombination in wide-gap dielectrics / Lushchik A., Lushchik C., Kirm M., Nagirnyi V., Savikhin F., Vasil'chenko E. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2006. – V. 250. – № 1–2. – P.330–336.
30. Rethfeld B. Electron dynamics and energy dissipation in highly excited dielectrics / Rethfeld B., Rämer A., Brouwer N., Medvedev N., Osmani O. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – V. 327. – № 1. – P.78–88.
31. Барышников В.И. Возбуждение собственных дефектов в ионных кристаллах мощными оптическими и электронными пучками / Барышников В.И., Колесникова Т.А. // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – № 6. – С.1030–1035.
32. Bonnelle C. Charge Trapping in Dielectrics / Bonnelle C. // Microscopy and Microanalysis. – 2004. – V. 10. – № 6. – P.691–696.
33. Куликов, В. Д. Электризация диэлектриков при импульсном электронном облучении : автореферат дисс. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Куликов Виктор Дмитриевич. – Томск, 2005. – 41 с.

34. Ивлиев С.В. О характерных временах термализации электронов в диэлектрических средах / Ивлиев С.В., Ляпидевский В.К., Рязанов М.И. // Журнал технической физики. – 1997. – Т. 67. – № 6. – С.41–45.
35. Lee C.-W. Hot-Electron-Mediated Ion Diffusion in Semiconductors for Ion-Beam Nanostructuring / Lee C.-W., Andréschleife A. // Nano Lett. – 2019. – V. 19. – P.59.
36. White C.W. Laser and electron beam processing of materials / C. W. White, P. S. Peercy. – Academic press, 1980. – 769p.
37. Annenkov Y.M. Physical foundations for high-temperature electron-beam modification of ceramics / Annenkov Y.M. // Russian Physics Journal. – 1996. – V. 39. – № 11. – P.1146–1159.
38. Averbach R.S. Radiation-annealing effects in energetic displacement cascades / Averbach R.S., Merkle K.L. // Physical Review B. – 1977. – V. 16. – № 9. – P.3860.
39. Адуев Б.П. Проводимость ионных кристаллов при облучении пикосекундными пучками электронов / Адуев Б.П., Швайко В.Н. // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – № 7. – С.1200–1203.
40. Куликов В.Д. Радиационно-индуцированная проводимость щелочно-галогидных кристаллов в сильных электрических полях при рентгено-и фотовозбуждении / Куликов В.Д., Лисюк Ю.В. // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – № 9. – С.44–49.
41. Chernov V.M. Investigations on radiation-induced processes in dielectric materials / Chernov V.M. // Journal of Nuclear Materials. – 1996. – V. 233–237. – № 2. – P.1304–1309.
42. Пустоваров В.А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – 115с.
43. Лущик Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик. – Москва: Наука, 1989. – 264с.
44. Dolgov S.A. Trapped-hole centers in MgO single crystals / Dolgov S.A., Kärner T., Lushchik A., Maaros A., Nakonechnyi S., Shablonin E. // Physics of the Solid State. – 2011. – V. 53. – № 6. – P.1244–1252.
45. Mil'man I.I. The role of deep traps in luminescence of anion-defective α -Al₂O₃: C crystals / Mil'man I.I., Moiseikin E. V., Nikiforov S. V., Solov'Ev S. V., Revkov I.G., Litovchenko E.N. // Physics of the Solid State. – 2008. – V. 50. – № 11. – P.2076–2080.

46. Nikiforov S. V. The contribution of hole traps to thermoluminescence of the dosimetric peak in anion-defect α -Al₂O₃ single crystals / Nikiforov S. V., Kortov V.S. // *Physics of the Solid State*. – 2017. – V. 59. – № 9. – P.1717–1724.
47. Lushchik C.B. Decay of electronic excitations into radiation defects in ionic crystals / Lushchik C.B., Vitol I.K., Élango M.A. // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 1977. – V. 122. – № 6. – P.223.
48. Lokesha H.S. A combined study of the thermoluminescence and electron paramagnetic resonance of point defects in ZrO₂:Er³⁺ / Lokesha H.S., Chithambo M.L. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – V. 172. – P.108767.
49. Watanabe S. TL, OSL and ESR studies on beryllium oxide / Watanabe S., Gundu Rao T.K., Page P.S., Bhatt B.C. // *Journal of Luminescence*. – 2010. – V. 130. – № 11. – P.2146–2152.
50. Kortov V.S. Specific features of luminescence of radiation-colored α -Al₂O₃ single crystals / Kortov V.S., Nikiforov S. V., Milman I.I., Moiseykin E. V. // *Radiation Measurements*. – 2004. – V. 38. – № 4–6. – P.451–454.
51. Evans B.D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in α -Al₂O₃: their relation to radiation-induced electrical degradation / Evans B.D. // *Journal of Nuclear Materials*. – 1995. – V. 219. – P.202–223.
52. Euler M. The influence of oxygen adsorption centres upon the exoelectron emission of BeO / Euler M., Kriegseis W., Scharmann A. // *physica status solidi (a)*. – 1973. – V. 15. – № 2. – P.431–440.
53. Chubaci J.F.D. Exoelectron emission from ion-implanted MgO single crystals / Chubaci J.F.D., Watanabe S. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1989. – V. 280. – № 2–3. – P.410–414.
54. Molnar G. Thermally Stimulated Luminescence and Exoelectron Emission Mechanism of the 430 K (D') Dosimetric Peak of α -Al₂O₃ / Molnar G., Papin E., Grosseau P., Guilhot B., Borossay J., Benabdesselam M., Iacconi P., Lapraz D. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – № 1–4. – P.253–256.
55. Iacconi P. Thermostimulated exoelectronic emission and thermoluminescence of various α -Al₂O₃ samples / Iacconi P., Petel F., Lapraz D., Bindi R. // *physica status solidi (a)*. – 1993. – V. 139. – № 2. – P.489–501.
56. Akselrod M.S. Thermoluminescent and exoemission properties of new high-sensitivity TLD α -Al₂O₃:C crystals / Akselrod M.S., Kortov V.S. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1990. – V. 33. – № 1–4. – P.123–126.

57. Fernando J. TSEE from MgO single crystal physically processed / Fernando J., Chubachi D., Kakiage T., Kawamoto J.I., Nakasaku S., Yamamoto T., Kawanishi M., Watanabe S. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1985. – V. 24. – № S24-4. – P.238–241.
58. Guckan V. Optically stimulated luminescence of MgO:Na,Li phosphor prepared using solution combustion method / Guckan V., Altunal V., Ozdemir A., Yegingil Z. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 835. – P.155253.
59. Oliveira L.C. MgO:Li,Ce,Sm as a high-sensitivity material for Optically Stimulated Luminescence dosimetry / Oliveira L.C., Yukihiro E.G., Baffa O. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – № 1. – P.1–12.
60. Altunal V. Three newly developed BeO-based OSL dosimeters / Altunal V., Guckan V., Ozdemir A., Zydachevskyy Y., Lawrence Y., Yu Y., Yegingil Z. // *Journal of Luminescence*. – 2022. – V. 241. – P.118528.
61. Munoz J.M. OSL response of α -Al₂O₃:C, Mg exposed to beta and UVC radiation: A comparative investigation / Munoz J.M., Lima L.S., Yoshimura E.M., Jacobsohn L.G., Trindade N.M. // *Journal of Luminescence*. – 2021. – V. 236. – P.118058.
62. Akselrod A.E. Correlation Between OSL and the Distribution of TL Traps in Al₂O₃:C / Akselrod A.E., Akselrod M.S. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2002. – V. 100. – № 1–4. – P.217–220.
63. Rodriguez M.G. Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and radioluminescence properties of Al₂O₃:C,Mg / Rodriguez M.G., Denis G., Akselrod M.S., Underwood T.H., Yukihiro E.G. // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – № 12. – P.1469–1473.
64. Andersen C.E. An algorithm for real-time dosimetry in intensity-modulated radiation therapy using the radioluminescence signal from Al₂O₃:C / Andersen C.E., Marckmann C.J., Aznar M.C., Bøtter-Jensen L., Kjær-Kristoffersen F., Medin J. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2006. – V. 120. – № 1–4. – P.7–13.
65. Lushchik C. Relaxation, self-trapping, and decay of electron excitations in wide-gap oxides / Lushchik C., Lushchik A., Kyarner T., Kirm M., Dolgov S. // *Russian Physics Journal*. – 2000. – V. 43. – № 3. – P.171–180.
66. Valbis J., Itoh N. Electronic excitations, luminescence and lattice defect formation in α -Al₂O₃ crystals // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 1991. – V. 116. – №. 1-2. – P. 171-189.
67. Rachko Z.A. Luminescence of Free and Relaxed Excitons in MgO / Rachko Z.A., Valbis J.A. // *physica status solidi (b)*. – 1979. – V. 93. – № 1. – P.161–166.

68. Wong W.C. Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons / Wong W.C., McClure D.S., Basun S.A., Kokta M.R. // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – № 9 –P.5682.
69. Feldbach E. Excitons and edge luminescence in MgO / Feldbach E., Kuufmann I., Zimmerer G. // *Journal of Luminescence*. – 1981. – V. 24. – P.433–436.
70. Onuma T. Identification of free and bound exciton emission of MgO single crystal in vacuum ultraviolet spectral range / Onuma T., Kosaka W., Kudo K., Ota Y., Yamaguchi T., Kaneko K., Fujita S., Honda T. // *Applied Physics Letters*. – 2021. – V. 119. – № 13. – P.132105.
71. Namozov B.R. Luminescence of impurity-bound excitons in corundum / Namozov B.R., Vetrov V.A., Muradov S.M., Zakharchenya R.I. // *Physics of the Solid State*. – 2002. – V. 44. – № 8. – P.1459–1462.
72. Kulis P.A. Luminescence of autolocalized excitons in α -Al₂O₃ / Kulis P.A., Rachko Z.A., Springis M.E., Tale I.A., Yansons Y.L. // *Izvestiya Akademii Nauk Latvijas SSR, Seriya Fizicheskikh i Tehniceskikh Nauk*. – 1987. – № 2. – P.30–33.
73. Ivanov V.Y. Relaxation of electron excitations in beryllium oxide. Auto localized excitons / Ivanov V.Y., Pustovarov V.A., Gorbunov S.V., Kruzhalov A.V. // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1994. – V. 36. – № 9. – P.2634–2647.
74. Namozov B.R. Structure of the self-trapped exciton luminescence in α -Al₂O₃ / Namozov B.R., Fominich M.É., Zakharchenya R.I., Myurk V. V. // *Physics of the Solid State*. – 1998. – V. 40. – № 5. – P.837–838.
75. Varley J.B. Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides / Varley J.B., Janotti A., Franchini C., Walle C.G. Van De // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2012. – V. 85. – № 8. – P.081109.
76. Шендрик, Р. Ю. Механизмы переноса возбуждения в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных ионами церия и празеодима: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Шендрик Роман Юрьевич. – Иркутск, 2011. – 148 с.
77. Парфианович И.А. Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. – Иркутск: Восточно-сибирское книжное издательство, 1977. – 208с.
78. Ободовский И.М. Радиационные технологии. Применения в лабораторных исследованиях, материаловедении и нанотехнологиях, промышленности / И. М. Ободовский. – Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект,” 2015. – 296с.

79. Makhov V.N. Luminescence and radiation defects in electron-irradiated Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ / Makhov V.N., Lushchik A., Lushchik C.B., Kirm M., Vasil'chenko E., Vielhauer S., Harutunyan V. V., Aleksanyan E. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2008. – V. 266. – № 12–13. – P.2949–2952.
80. Lushchik A. Creation and clustering of Frenkel defects at high density of electronic excitations in wide-gap materials / Lushchik A., Lushchik C., Schwartz K., Savikhin F., Shablonin E., Shugai A., Vasil'chenko E. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2012. – V. 277. – P.40–44.
81. Мартынович Е.Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах / Е. Ф. Мартынович. – Иркутск: Издательство Иркутского университета, 2004. – 227с.
82. Бондаренко Г.Г. Радиационная физика, структура и прочность твердых тел / Г. Г. Бондаренко. – Москва: Лаборатория знаний, 2016. – 465с.
83. Пранявичус Л. Модификация свойств твердого тела ионными пучками / Л. Пранявичус, Ю. Дудонис. – Вильнюс: Мокса лас., 1980.– 245с.
84. Henderson B. Anion vacancy centers in alkaline earth oxides / Henderson B. // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. – 1980. – V. 9. – № 1. – P.1–60.
85. Hughes A.E. Color centers in simple oxide / под ред. J.H. Crawford Jr, L.M. Slifkin. Springer, Boston, MA, 1972. – 381–490p.
86. Stoneham A.M. Defects and Defect Processes / Stoneham A.M. // Materials Modification by High-fluence Ion Beams. – 1989. – P.217–230.
87. Hayes W. Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids. / W. Hayes, A. M. Stoneham. – Dover Publications, 2012. – 788p.
88. Шварц К.К. Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость / К. К. Шварц, Ю. А. Экманис. – Зинатне, 1989.
89. Zinkle S.J. Defect production in ceramics / Zinkle S.J., Kinoshita C. // Journal of Nuclear Materials. – 1997. – V. 251. – P.200–217.
90. Pells G.P. Radiation damage of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the HVEM: I. Temperature dependence of the displacement threshold / Pells G.P., Phillips D.C. // Journal of Nuclear Materials. – 1979. – V. 80. – № 2. – P.207–214.

91. Compton W. Radiation effects in fused silica and α -Al₂O₃ / Compton W., Arnold G. // *Discussions of the Faraday Society*. – 1961. – V. 31. – P.130–139.
92. Arnold G.W. Threshold energy for lattice displacement in α -Al₂O₃ / Arnold G.W., Compton W.D. // *Physical Review Letters*. – 1960. – V. 4. – № 2. – P.66–68.
93. Agnew A.P. Displacement thresholds in sapphire / Agnew A.P. // *Philosophical Magazine A*. – 1992. – V. 65. – № 2. – P.355–361.
94. Das G. Determination of the threshold-displacement energy in α -Al₂O₃ by high-voltage electron microscopy / Das G. // *Journal of Materials Science Letters*. – 1983. – V. 2. – № 8. – P.453–456.
95. Caulfield K.J. Point Defects in Electron-Irradiated Oxide Single Crystals / Caulfield K.J., Cooper R., Boas J.E. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78. – № 4. – P.1054–1060.
96. Effects G.P.-R. The temperature dependence of the threshold displacement energy in MgO / Effects G.P.-R. // *Taylor & Francis*. – 1982. – V. 64. – № 1–4. – P.71–75.
97. Grant J. L. et al. Time resolved luminescence spectroscopy of alkaline earth oxides after pulsed electron beam irradiation. II. Spectra and thresholds of MgO // *The Journal of chemical physics*. – 1989. – V. 90. – №. 2. – P. 807-812.
98. Locker D.R. Displacement thresholds in ZnO / Locker D.R., Meese J.M. // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1972. – V. 19. – № 6. – P.237–242.
99. Clinard Jr F. W., Hobbs L. W. Radiation effects in non-metals // *Modern problems in condensed matter sciences*. – Elsevier, 1986. – V. 13. – P. 387-471.
100. Skuratov V.A. Swift heavy ion-induced modification of Al₂O₃ and MgO surfaces / Skuratov V.A., Zinkle S.J., Efimov A.E., Havancsak K. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2003. – V. 203. – P.136–140.
101. Вяткин А.Ф. Взаимодействие лазерных, электронных и ионных пучков с поверхностью твердых тел / А. Ф. Вяткин. – МИСиС, 2001. – 60с.
102. Kharisov B.I. Radiation Synthesis of Materials and Compounds / B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, U. O. Mendez. – CRC Press, 2013. – 586p.
103. Zdorovets M. V. Influence of irradiation with heavy Kr¹⁵⁺ ions on the structural, optical and strength properties of BeO ceramic / Zdorovets M. V., Kozlovskiy A.L., Borgekov D.B., Shlimas D.I. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021. – V. 32. – № 11. – P.15375–15385.

104. Комаров Ф.Ф. Дефектообразование и трекообразование в твердых телах при облучении ионами сверхвысоких энергий / Комаров Ф.Ф. // *Успехи физических наук*. – 2003. – Т. 173. – № 12. – С.1287–1318.
105. Jheeta K.S. Effect of titanium ion irradiation on the surface and defect centre formation in sapphire / Jheeta K.S., Jain D.C., Ravi Kumar, Garg K.B. // *Solid State Communications*. – 2007. – V. 144. – № 10–11. – P.460–465.
106. Голубев Б.П. Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений / Б. П. Голубев / под ред. Е.Л. Столярова. – Москва: Энергоатомиздат, 1986.– 464с.
107. Itoh N., Stoneham A. M. Excitonic model of track registration of energetic heavy ions in insulators // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1998. – V. 146. – №. 1-4. – P. 362-366.
108. Moreira P. Atomistic simulation of track formation by energetic recoils in zircon / Moreira P., Devanathan R., Weber W.J. // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2010. – V. 22. – P.395008–395017.
109. Skuratov V.A. Surface defects in Al₂O₃ and MgO irradiated with high-energy heavy ions / Skuratov V.A., Zinkle S.J., Efimov A.E., Havancsak K. // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 196. – № 1–3. – P.56–62.
110. Skuratov V.A. Modification of the Al₂O₃ surface by high-energy bismuth ions / Skuratov V.A., Efimov A.E., Zagorskii D.L. // *Physics of the Solid State*. – 2002. – V. 44. – № 1. – P.171–175.
111. Baubekova G. About complexity of the 2.16-eV absorption band in MgO crystals irradiated with swift Xe ions / Baubekova G., Akilbekov A., Popov A.I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Zdorovets M., Lushchik A. // *Radiation Measurements*. – 2020. – V. 135. – P.106379.
112. Bachiller Perea D. Ion Beam Induced Luminescence in MgO / Bachiller Perea D. – 2018. – P.151–167.
113. Jheeta K.S. Effect of swift heavy ion irradiation on the optical properties of sapphire / Jheeta K.S., Jain D.C., Kumar R., Garg K.B. // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. – 2008. – V. 46. – № 6. – P.400–402.
114. Song Y. Color center formation in α -Al₂O₃ induced by high energy heavy ions / Song Y., Liu Q., Sun Y., Liu J., Zhu Z. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2007. – V. 254. – № 2. – P.268–272.

115. Ghamdi A. Al Ion beam excited luminescence of sapphire / Ghamdi A. Al, Townsend P.D. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1990. – V. 46. – № 1–4. – P.133–136.
116. Kruzhalov A. V. Metastable defects in beryllium oxide crystals / Kruzhalov A. V., Ivanov V.Y., Bautin K. V., Ryabukhin O. V., Korotaev A. V., Pustovarov V.A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2002. – V. 486. – № 1–2. – P.325–329.
117. Кортвов В.С. Спектроскопические характеристики анионных центров в облученных ионами Cu^+ и Ti^+ кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Кортвов В.С., Вайнштейн И.А., Вохминцев А.С., Гаврилов Н.В. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75. – № 3. – С.422–424.
118. Ghyngazov S. Ion processing of alumina ceramics by high-power pulsed beams / Ghyngazov S., Pavlov S., Kostenko V., Surzhikov A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – V. 434. – P.120–123.
119. Kostenko V. Influence of a high-power pulsed ion beam on the mechanical properties of corundum ceramics / Kostenko V., Pavlov S., Nikolaeva S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 289. – № 1. – P.012019.
120. Ghyngazov S. Ion modification of alumina ceramics / Ghyngazov S., Kostenko V., Shevelev S., Lysenko E., Surzhikov A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – V. 464. – P.89–94.
121. Белоус А.И. Космическая электроника / А. И. Белоус, В. А. Солодуха, С. В. Шведов. – Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2015. – 488с.
122. Dobrovinskaya E.R. Sapphire. Material, Manufacturing, Applications. / E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik. – Springer NY, 2009. – 481с.
123. Stashans A. Calculations of the ground and excited states of F-type centers in corundum crystals / Stashans A., Kotomin E., Calais J.L. // Physical Review B. – 1994. – V. 49. – № 21. – P.14859.
124. Akselrod M.S. Thermal Quenching of F-centre Luminescence in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ / Akselrod M.S., Agersnap Larsen N., Whitley V., McKeever S.W.S. // Radiation Protection Dosimetry. – 1999. – V. 84. – № 1–4. – P.39–42.
125. Evans B.D. Optical properties of lattice defects in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Evans B.D., Pogatshnik G.J., Chen Y. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1994. – V. 91. – № 1–4. – P.258–262.

126. La S.Y.Y. The F^+ center in reactor-irradiated aluminum oxide / La S.Y.Y., Bartram R.H.H., Cox R.T.T. – 1973. – V. 34. – № 6. – P.1079–1086.
127. Bartram R.H. Theory of F-center g values in divalent compounds / Bartram R.H., Swenberg C.K., La S.Y. // Physical review. – 1967. – V. 162. – № 3. – P.759–766.
128. Lee K.H. Luminescence of the F center in sapphire / Lee K.H., Crawford J.H. // Physical review B. – 1979. – V. 19. – № 6. – P.3217–3221.
129. Kotomin E.A. Calculations of the geometry and optical properties of F Mg-centers and dimer (F_2 -type) centers in corundum crystals / Kotomin E.A., Stashans A., Kantorovich L.N., Lifshitz A.I., Popov A.I., Tale I.A., Calais J.-L. // Physical Review B. – 1995. – V. 51. – № 14. – P.8770–8779.
130. Kotomin E.A. Radiation-induced point defects in simple oxides / Kotomin E.A., Popov A.I. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1998. – V. 141. – № 1–4. – P.1–15.
131. Ikeda S. Temperature and excitation energy dependence of the photoionization of the F_2 center in α - Al_2O_3 / Ikeda S., Uchino T. // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – № 8. – P.4346–4353.
132. Ito M. Reversible photoinduced interconversion of color centers in α - Al_2O_3 prepared under vacuum / Ito M., Fujiwara A., Uchino T. // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – № 49. – P.20949–20957.
133. Solov'ev S. V. Thermal- and photo-induced transformations of luminescence centers in α - Al_2O_3 anion-defective crystals / Solov'ev S. V., Milman I.I., Syurdo A.I. // Physics of the Solid State. – 2012. – V. 54. – № 4. – P.726–734.
134. Lee K.H. Additive coloration of sapphire / Lee K.H., Crawford J.H. // Applied Physics Letters. – 1978. – V. 33. – № 4. – P.273–275.
135. Kortov V. Manufacture of luminescent ceramics by vacuum sintering of nanopowder oxides / Kortov V., Kiryakov A., Nikiforov S., Ananchenko D., Zvonarev S. // Vacuum. – 2017. – V. 143. – P.433–437.
136. Muthe K.P. Melt processing of alumina in graphite ambient for dosimetric applications / Muthe K.P., Kulkarni M.S., Rawat N.S., Mishra D.R., Bhatt B.C., Singh A., Gupta S.K. // Journal of Luminescence. – 2008. – V. 128. – № 3. – P.445–450.

137. Kuzovkov V.N. Kinetics of the electronic center annealing in Al_2O_3 crystals / Kuzovkov V.N., Kotomin E.A., Popov A.I. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – V. 502. – P.295–300.
138. Draeger B.G. Defects in unirradiated Al_2O_3 / Draeger B.G., Summers G.P. // *Physical Review B*. – 1979. – V. 19. – № 2. – P.1172–1177.
139. Popov A.I. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites / Popov A.I., Kotomin E.A., Maier J. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2010. – V. 268. – № 19. – P.3084–3089.
140. Atobe K. Irradiation-Induced Aggregate Centers in Single Crystal Al_2O_3 / Atobe K., Nishimoto N., Nakagawa M. // *Physica Status Solidi (a)*. – 1985. – V. 89. – № 1. – P.155–162.
141. Gamble F. T. et al. Electron-spin resonances in gamma-ray-irradiated aluminum oxide // *Physical Review*. – 1964. – V. 134. – №. 3A. – P. A589.
142. Ramírez R. Optical properties of vacancies in thermochemically reduced Mg-doped sapphire single crystals / Ramírez R., Tardío M., González R., Muñoz Santiuste J.E., Kokta M.R. // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 101. – № 12. – P. 123520.
143. Bunch J.M. Damage of Single-Crystal Al_2O_3 by 14-MeV Neutrons / Bunch J.M., Clinard F.W. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1974. – V. 57. – № 6. – P.279–280.
144. Toshima R. Ion-induced Luminescence of Alumina with Time- resolved Spectroscopy Ion-induced Luminescence of Alumina with Time-resolved Spectroscopy / Toshima R., Miyamaru H., Asahara J., Murasawa T., Takahashi A. // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2002. – V. 39. – № 1. – P.15–18.
145. Lushchik A. Stabilization and annealing of interstitials formed by radiation in binary metal oxides and fluorides / Lushchik A., Lushchik C., Schwartz K., Vasil'chenko E., Kärner T., Kudryavtseva I., Isakhanyan V., Shugai A. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2008. – V. 266. – № 12–13. – P.2868–2871.
146. Popov A.I. Comparison of the F-type center thermal annealing in heavy-ion and neutron irradiated Al_2O_3 single crystals / Popov A.I., Lushchik A., Shablonin E., Vasil'chenko E., Kotomin E.A., Moskina A.M., Kuzovkov V.N. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2018. – T. 433. – P.93–97.
147. Chen Y. Radiation damage in Al_2O_3 crystals implanted with 3.8 MeV Fe^{2+} ions / Chen Y., Abraham M.M., Pedraza D.F. // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. – 1991. – V. 59–60. – P.1163–1166.

148. Kortov V.S. Photoluminescence dose dependences of F and F⁺-centers in TLD-500 detectors / Kortov V.S., Zvonarev S. V., Pustovarov V.A. // *Radiation Measurements*. – 2017. – V. 106. – P.52–54.
149. Kortov V.S. Luminescence and radiation-induced color centers in anion-defective alumina crystals after high-dose irradiation / Kortov V.S., Pustovarov V.A., Zvonarev S. V., Shtang T. V. // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 90. – P.90–93.
150. Tale I. Optical Properties of Complex Anion Vacancy Centres and Photo-Excited Electronic Processes in Anion Defective Alpha- Al₂O₃ / Tale I., Piters T.M., Barboza-Flores M., Perez-Salas R., Aceves R., Springis M. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – V. 65. – № 1–4. – P.235–238.
151. Surdo A.I. Non-radiation creation of complex centers in wide-gap oxide crystals / Surdo A.I., Abashev R.M., Milman I.I., Ivanov V.Y. // *Radiation Measurements*. – 2019. – V. 123. – P.74–77.
152. Кортгов В.С. Твердотельная дозиметрия / Кортгов В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2000. – Т. 303. – № 2. – С.35–45.
153. Colyott L.E. Phototransferred Thermoluminescence in Alpha-Al₂O₃:C / Colyott L.E., Akselrod M.S., McKeever S.W.S. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – V. 65. – № 1–4. – P.263–266.
154. Yukihiro E.G. The effects of deep trap population on the thermoluminescence of Al₂O₃:C / Yukihiro E.G., Whitley V.H., Polf J.C., Klein D.M., McKeever S.W.S., Akselrod A.E., Akselrod M.S. // *Radiation Measurements*. – 2003. – V. 37. – № 6. – P.627–638.
155. Summers G.P. Thermoluminescence in Single Crystal Alpha- Al₂O₃ / Summers G.P. // *Radiation protection dosimetry*. – 1984. – V. 8. – № 1–2. – P.69–80.
156. Springis M. Photo- and thermostimulated processes in α-Al₂O₃ / Springis M., Kulis P., Veispals A., Tale I. // *Radiation Measurements*. – 1995. – V. 24. – № 4. – P.453–456.
157. Chithambo M.L. Time-resolved optically stimulated luminescence and spectral emission features of α-Al₂O₃:C / Chithambo M.L., Nyirenda A.N., Finch A.A., Rawat N.S. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2015. – V. 473. – P.62–71.
158. McKeever S.W.S. Characterisation of Al₂O₃ for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry / McKeever S.W.S., Akselrod M.S., Colyott L.E., Agersnap Larsen N., Polf J.C., Whitley V. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – № 1–4. – P.163–166.

159. Gimadova T.I. On the thermoluminescence mechanism of non-doped corundum monocrystals with defect structure / Gimadova T.I., Bessonova T.S., Tale I.A., Avvakumova L.A., Bodyachevsky S. V. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1990. – V. 33. – № 1–4. – P.47–50.
160. Surdo A.I. Exciton mechanism of energy transfer to F-centers in dosimetric corundum crystals / Surdo A.I., Kortov V.S. // *Radiation Measurements*. – 2004. – V. 38. – № 4–6. – P.667–671.
161. Pelenyov V.E. The interaction of deep traps in anion-defective α -Al₂O₃ / Pelenyov V.E., Kortov V.S., Milman I.I. // *Radiation Measurements*. – 2001. – V. 33. – № 5. – P.629–631.
162. Вохминцев, А. С. Термолюминесценция в полосе 2,4 ЭВ облученных анионодефектных монокристаллов оксида алюминия: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Вохминцев Александр Сергеевич. – Екатеринбург, 2009. – 147 с.
163. Akselrod M.S. Deep traps in highly sensitive α -Al₂O₃:C TLD crystals / Akselrod M.S., Gorelova E.A. // *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. – 1993. – V. 21. – № 1. – P.143–146.
164. Мильман И.И. Интерактивный процесс в механизме термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов α -Al₂O₃ / Мильман И.И., Кортов В.С., Никифоров С.В. // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 2. – С.229–230.
165. Никифоров, С. В. Особенности термостимулированной люминесценции аниондефектных монокристаллов оксида алюминия: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Никифоров Сергей Владимирович. – Екатеринбург, 1998. – 151 с.
166. Kortov V.S. The effect of deep traps on the main features of thermoluminescence in dosimetric α -Al₂O₃ crystals / Kortov V.S., Milman I.I., Nikiforov S. V. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – № 1–4. – P.35–38.
167. Milman I.I. Luminescence properties of α -Al₂O₃ dosimetric crystals exposed to a high-current electron beam / Milman I.I., Moiseykin E. V., Nikiforov S. V., Mikhailov S.G., Solomonov V.I. // *Radiation Measurements*. – 2004. – V. 38. – № 4–6. – P.443–446.
168. Nikiforov S. V. Basic thermoluminescent and dosimetric properties of Al₂O₃:C irradiated by pulse intensive electron beam / Nikiforov S. V., Kortov V.S., Zvonarev S. V., Moiseykin E. V., Kazantseva M.G. // *Radiation Measurements*. – 2014. – V. 71. – P.74–77.
169. Lapraz D. Thermostimulated luminescence and fluorescence of alpha Al₂O₃:Cr³⁺ Samples (Ruby). Influence of the Cr³⁺ Concentration / Lapraz D., Iacconi P., Daviller D., Guilhot B. // *physica status solidi (a)*. – 1991. – V. 126. – № 2. – P.521–531.

170. Бессонова Т.С. Концентрационная зависимость радиационно-оптических эффектов в рубине / Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Собко А.И., Хаймов-Мальков В.Я. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1977. – Т. 27. – № 2. – С.238–243.
171. Klaffky R.W. Radiation-induced conductivity of Al_2O_3 : experiment and theory / Klaffky R.W., Rose B.H., Goland A.N., Dienes G.J. // Physical review B. – 1980. – V. 21. – № 8. – P.3610–3634.
172. Мильман И.И. Температурное тушение в люминесценции анионодефектных кристаллов альфа- Al_2O_3 / Мильман И.И., Кортон В.С., Кирпа В.И. // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37. – № 4. – С.1149–1159.
173. Kortov V.S. Some features of alpha- Al_2O_3 dosimetric thermoluminescent crystals / Kortov V.S., Milman I.I., Kirpa V.I., Lesz J. // Radiation Protection Dosimetry. – 1994. – V. 55. – № 4. – P.279–283.
174. Molnár G. Influence of the irradiation temperature on TL sensitivity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ / Molnár G., Benabdesselam M., Borossay J., Lapraz D., Iacconi P., Akselrod M. // Radiation Measurements. – 2001. – V. 33. – № 5. – P.619–623.
175. Vincellér S. Influence of Thermal Quenching on the Thermostimulated Processes in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Role of F and F^+ Centres / Vincellér S., Molnár G., Berkane-Krachai A., Iacconi P. // Radiation Protection Dosimetry. – 2002. – V. 100. – № 1–4. – P.79–82.
176. Lee K.H. Optical and ESR studies of hole centers in γ -irradiated Al_2O_3 / Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H. // physica status solidi (a). – 1977. – V. 39. – № 2. – P.669–674.
177. Turner T.J. V centers in single crystal Al_2O_3 / Turner T.J., Crawford J.H. // Solid State Communications. – 1975. – V. 17. – № 2. – P.167–169.
178. Molnár G. Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals / Molnár G., Benabdesselam M., Borossay J., Lapraz D., Iacconi P., Kortov V.S., Surdo A.I. // Radiation Measurements. – 2001. – V. 33. – № 5. – P.663–667.
179. Соломонов В.И. О механизме возбуждения и структуре полос импульсной катодолюминесценции примесных ионов Cr^{3+} и Mn^{2+} в минералах / Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Дейкун А.М. // Оптика и спектроскопия. – 1996. – V. 80. – № 3. – P.447–458.
180. Flerov V.I. Photoinduced thermoluminescence in corundum / Flerov V.I., Flerov A. V., Flerov S.I. // Radiation Measurements. – 1996. – V. 26. – № 2. – P.253–258.

181. Бессонова Т.С. Влияние примесей на радиационно-оптические процессы в рубине / Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Хаимов-Мальков В.Я., Собко А.И. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1979. – Т. 30. – № 5. – С.829.
182. Yoshimura E.M. Correlation of optically stimulated luminescence and thermoluminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe, Mg, Cr}$ crystals / Yoshimura E.M. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – V. 580. – № 1. – P.606–609.
183. Krivonosov E.V. Optical properties $\text{Al}_2\text{O}_3\text{: Ti}^{3+}$ single crystal grown in carbon-containing atmosphere / Krivonosov E.V., Litvinov L.A. // Functional Materials. – 1996. – V. 3. – № 1. – P.77–80.
184. Arkhangel'skii G.K. Colour centres in ruby crystals / Arkhangel'skii G.K., Morgenshtern Z.L., Neustruev V.B. // *physica status solidi* (b). – 1967. – V. 22. – № 1. – P.289–295.
185. Biasi R.S. de Measurement of small concentrations of Cr and Fe in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using electron spin resonance / Biasi R.S. de, Rodrigues D.C.S. // Journal of the American Ceramic Society. – 1985. – V. 68. – № 7. – P.409–412.
186. Krebs J.J. Effect of Applied Electric Fields on the Electron Spin Resonance of Fe^{3+} and Mn^{2+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Krebs J.J. // Physical Review. – 1964. – V. 135. – № 2A. – P.A404.
187. Kortov V.S. Thermally stimulated luminescence of dosimetric $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals / Kortov V.S., Milman I.I. // Russian Physics Journal. – 1996. – V. 39. – № 11. – P.1122–1134.
188. Bulyarskii S.V. Anomalous R-line behaviour in nanocrystalline $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ / Bulyarskii S.V., Kozhevnikov A.E., Mikov S.N., Prikhodko V.V. // *physica status solidi* (a). – 2000. – V. 180. – № 2. – P.555–560.
189. Пустоваров В.А. Времяразрешенная люминесценция дефектов и примесных Cr^{3+} -центров в наноструктурных кристаллах оксида алюминия при ВУФ-возбуждении / Пустоваров В.А., Кортков В.С. // Письма в журнал технической физики. – 2012. – Т. 38. – № 11. – С.31–39.
190. Свиридов Д.Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. – Москва: Наука, 1976. – 267с.
191. Carman C.J. Electron spin resonance of $\alpha\text{-chromia-alumina}$ solid solutions / Carman C.J., Kroenke W.J. // Journal of Physical Chemistry. – 1968. – V. 72. – № 7. – P.2562–2566.

192. Singh V. Electron paramagnetic resonance and photoluminescence properties of α - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphors / Singh V., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Al-Shamery K., Haase M., Jho Y.D. // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2012. – V. 107. – № 2. – P.489–495.
193. Patra A. Effect of crystal structure and dopant concentration on the luminescence of Cr^{3+} in Al_2O_3 nanocrystals / Patra A., Tallman R.E., Weinstein B.A. // *Optical Materials*. – 2005. – V. 27. – № 8. – P.1396–1401.
194. Macalik B. Blue emission in Ti-sapphire laser crystals / Macalik B., Bausa L.E., García-Solé J., Jaque F., Muñoz Santiuste J.E., Vergara I. // *Applied Physics A* 1992 55:2. – 1992. – V. 55. – № 2. – P.144–147.
195. Москвин Н.А. Центры окраски и люминесценции в кристаллах корунда с титаном / Москвин Н.А., Сандуленко В.А., Сидорова Е.А. // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1980. – Т. 32. – № 6. – С.1017–1022.
196. Blasse G. The luminescence of titanium in sapphire laser material / Blasse G., Vernweij J.W.M. // *Materials Chemistry and Physics*. – 1990. – V. 26. – № 2. – P.131–137.
197. Ryskulov A.E. The effect of Ni^{12+} heavy ion irradiation on the optical and structural properties of BeO ceramics / Ryskulov A.E., Kozlovskiy A.L., Ivanov I.A., Uglov V. V., Kislitsin S.B., Zdorovets M. V. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 4. – P.4065–4070.
198. Akselrod M.S. Modern trends in crystal growth and new applications of sapphire / Akselrod M.S., Bruni F.J. // *Journal of Crystal Growth* – 2012. – V. 360 – № 1 – P.134–145.
199. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х. С. Багдасаров. – Физматлиб, 2004. – 160с.
200. Мильман И.И., Термостимулированные процессы в облученных широкозонных оксидах с нарушенной стехиометрией: дисс. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Мильман Игорь Игоревич. — Екатеринбург, 1999.
201. Портнягин А.С., Нестационарные процессы и эффекты электрического поля в люминесценции кристаллов α - Al_2O_3 : дисс. ... канд. физ.-мат. наук.: 01.04.07 / Портнягин А.С. — Екатеринбург, 1989.
202. Моисейкин, Е. В. Интерактивное взаимодействие ловушек в кристаллах анион-дефектного оксида алюминия: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Моисейкин Евгений Витальевич. — Екатеринбург, 2011. – 126 с.

203. Page P.S. Role of Ti^{4+} in the luminescence process of $Al_2O_3:Si,Ti$ / Page P.S., Dhabekar B.S., Bhatt B.C., Dhoble A.R., Godbole S. V. // *Journal of Luminescence*. – 2010. – V. 130. – № 5. – P.882–887.
204. Zorenko Y. Comparative study of the luminescence of $Al_2O_3:Ti$ and Al_2O_3 crystals under VUV synchrotron radiation excitation / Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T., Nizhankovskiy S., Krivonosov E., Danko A., Puzikov V., Zoren Y., Zorenko T., Voznyak T., Nizhankovskiy S., Krivonosov E., Danko A., Puzikov V. // *Optical Materials*. – 2013. – V. 35. – № 12. – P.2053–2055.
205. Yamaga M. Optical and electron spin resonance spectroscopy of Ti^{3+} and Ti^{4+} in Al_2O_3 / Yamaga M., Yosida T., Hara S., Kodama N., Henderson B. // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 75. – № 2. – P.1111.
206. Trinkler L. UV-light induced luminescence processes in Al_2O_3 bulk and nanosize powders / Trinkler L., Berzina B., Jakimovica D., Grabis J., Steins I. // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32. – № 8. – P.789–795.
207. Bauer C.F. Characterization of paramagnetic hole-centers in Al_2O_3 and $Al_2O_3:Fe$ by optical and EPR absorption / Bauer C.F., Whitmore D.H. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1974. – V. 11. – № 1. – P.38–52.
208. Kulig D. Study of impurities in alpha- Al_2O_3 powders and crystals using EPR spectroscopy / Kulig D., Gieszczyk W., Stefaniuk I., Rogalska I., Marczewska B., Bilski P. // *Chinese Journal of Physics*. – 2017. – V. 55. – № 5. – P.2100–2105.
209. Winotai P. Heat treatments of tanzania ruby as monitored by ESR spectroscopy / Winotai P., Wichan T., Tang I.M., Yaokulbode J. // *International Journal of Modern Physics B*. – 2000. – V. 14. – № 16. – P.1693–1700.
210. Афанасьев В.Н. Параметры электронных пучков, генерируемых ускорителями РАДАН-220 и РАДАН-ЭКСПЕРТ / Афанасьев В.Н., Бычков В.Б., Ларцев В.Д., Пудов В.П., Соломонов В.И., Шунайлов С.А., Генералова В.В., Громов А.А. // *Приборы и техника эксперимента*. – 2005. – № 5. – С.88–92.
211. Weinstein I.A. $F^- \Rightarrow F^+$ -CENTERS transformations in mechanisms of sensitization of TLD-500 / Weinstein I.A., Pelenyov V.E. // *Radiation Measurements*. – 2004. – V. 38. – № 4–6. – P.421–425.
212. Voynov V.S. Non-radiation technology of creating complex color centers in anion-defective corund crystals / Voynov V.S., Milman I.I., Surdo A.I., Abashev R.M. // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2174. – P.020265.

213. Моисейкин Е.В. Устройство термообработки люминесцентных детекторов ионизирующих излучений для радиационной дефектоскопии / Моисейкин Е.В., Никифоров С.В., Устьянцев Ю.Г., Хохлов К.О., Полякова К.А. // Дефектоскопия. – 2018. – № 11. – С.55–59.
214. LS 55 User's Guide. – PerkinElmer, 2007. – 202 p.
215. Lambda 25, 35, 45. User's Guide. – PerkinElmer, 2000. – 114 p.
216. Паспорт. Катодолюминесцентный анализатор веществ импульсный (спектрограф) “Клави”. – ЗАО Научно-производственный центр “РОСНА”, 2008. – 78 с.
217. Никифоров, С. В., Кильметов, А. К., Мильман, И. И., Кортов, В. С. Деп. в ВИНТИ, рег. N 2054-B96. – 1996.
218. Ziegler J.F. SRIM. – The stopping and range of ions in matter / Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – V. 268. – № 11–12. – P.1818–1823.
219. Баязитов Р.М. Наносекундный импульсный отжиг сильно легированных слоев Ge: Sb на Ge подложках / Баязитов Р.М., Новиков Г.А., Файзрахманов И.А., Шустов В.А., Ивлев Г.Д., Баталов Р.И. // Микроэлектроника. – 2018. – Т. 47. – № 5. – С.74–82.
220. Bayazitov R.M. Pulsed particle beam treatment of implanted silicon / Bayazitov R.M., Zakirzyanova L.K., Khaibullin I.B., Isakov I.F., Chachakov A.F. // Vacuum. – 1992. – V. 43. – № 5–7. – P.619–622.
221. Сведения о теплопроводности сапфира - Single crystal sapphire [Электронный ресурс]. URL: https://global.kyocera.com/prdct/fc/product/pdf/s_c_sapphire.pdf. (accessed: 27.05.2022).
222. Bayazitov R.M. Formation of heavily doped semiconductor layers by pulsed ion beam treatment / Bayazitov R.M., Zakirzyanova L.K., Khaibullin I.B., Remnev G.E. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1997. – V. 122. – № 1. – P.35–38.
223. Баязитов Р.М. Структурные и фазовые переходы в полупроводниках при импульсных лучевых воздействиях: специальность 01.04.07 “Физика конденсированного состояния”: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Баязитов Р.М. – 1999.

224. Пушкарев А.И. Диагностика импульсных пучков электронов, ионов и атомов (обзор) / Пушкарев А.И., Прима А.И., Егорова Ю.И., Ежов В.В. // Приборы и техника эксперимента. – 2020. – № 3. – С.5–24.
225. Kortov V.S. EPR and photoluminescence study of irradiated anion-defective alumina single crystals / Kortov V.S., Ananchenko D. V., Konev S.F., Pustovarov V.A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – V. 407. – P.191–196.
226. Kortov V.S. Effect of annealing on EPR of irradiated anion-defective alumina single crystal / Kortov V.S., Ananchenko D. V., Konev S.F. // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1886. – № 1. – P.020027
227. Ananchenko D. V. ESR and luminescent properties of anion-deficient α -Al₂O₃ single crystals after high-dose irradiation by a pulsed electron beam / Ananchenko D. V., Nikiforov S. V., Konev S.F., Ramazanova G.R. // Optical Materials. – 2019. – V. 90. – P.118–122.
228. Ananchenko D. V. ESR of anion-deficient alumina single crystal after UV irradiation / Ananchenko D. V., Ramazanova G.R., Nikiforov S. V., Konev S.F. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2174 – № 1. – P.020245
229. Kortov V.S. Defect evolution and photoluminescence in anion-defective alumina single crystals exposed to high doses of gamma-rays / Kortov V.S., Pustovarov V.A., Shtang T. V. // Radiation Measurements. – 2016. – V. 85. – P.51–56.
230. Galli A. The “13-lines” EPR spectrum in reactor-irradiated Al₂O₃ / Galli A. – 1976. – V. 17. – № 7. – P.250–252.
231. Блюменфельд Л.А. Электронный парамагнитный резонанс / Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н. // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 9. – С.91–99.
232. Вертц Д., Болтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР/Пер. с англ.; под ред. Л.А. Блюменфельда. – 1975. – 550с.
233. Chang T.T. An intensity standard for electron paramagnetic resonance using chromium-doped corundum (Al₂O₃: Cr³⁺) / Chang T.T., Foster D., Kahn A.H. // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1978. – V. 83. – № 2. – P.133.
234. Мейльман М.Л. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов / М. Л. Мейльман, М. И. Самойлович. – Москва: Атомиздат, 1977. – 272с.

235. Raoult G. Detection of $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Fe}^{2+}$ by EPR Relaxation-Time Measurements of Cr^{3+} Ions in Corundum / Raoult G., Gavaix A., Vasson A., Vasson A.M. // *Physical Review B*. – 1971. – V. 4. – № 11. – P.3849–3853.
236. Kazan S. The local environment of Cr^{3+} impurities in normal and x-rays irradiated carbon doped ruby: An electron paramagnetic resonance (EPR) study / Kazan S., Açıkgöz M., Yalçın O. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – V. 373. – P.244–249.
237. Wenzel R.F. Linewidth of the electron paramagnetic Resonance of $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$ / Wenzel R.F., Kim Y.W. // *Physical Review*. – 1965. – V. 140. – № 5A. – P.A1592–A1598.
238. Данчевская М.Н. Особенности Физико-Химических Свойств Корунда, Легированного Хромом В Суперкритических Условиях / Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Овчинникова О.Г. // *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. – 2003. – Т. 44. – № 5. – С.287–294.
239. Козьмин Г.В. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности / Козьмин Г.В., Санжарова Н.И., Кибина И.И., Павлов А.Н., Тихонов В.Н. // *Достижения науки и техники АПК*. – 2015. – Т. 29. – № 5. – С.87–92.
240. Pikaev A.K. Current state of radiation processing / Pikaev A.K. // *Russian Chemical Reviews*. – 1995. – V. 64. – № 6. – P.569–598.
241. Кортюв В. С. и др. Способ изготовления чувствительного вещества для термолюминесцентного твердотельного детектора ультрафиолетового излучения. – 1996.
242. Пул Ч. Техника эпр-спектроскопии: Пер. с англ.; под ред. Л.Л. Декабруна. – Мир, 1970. – 557с.
243. Springis M.J. Visible Luminescence of Colour Centres in Sapphire / Springis M.J., Valbis J.A. // *physica status solidi (b)*. – 1984. – V. 123. – № 1. – P.335–343.
244. Jonnard P. F^+ and F centers in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by electron-induced x-ray emission spectroscopy and cathodoluminescence / Jonnard P., Bonnelle C., Blaise G., Rémond G., Roques-Carmes C. // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 88. – № 11. – P.6413.
245. Shablonin E. Thermal annealing and transformation of dimer F centers in neutron-irradiated Al_2O_3 single crystals / Shablonin E., Popov A.I., Prieditis G., Vasil'chenko E., Lushchik A. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2021. – V. 543. – P.152600.
246. Pells G.P. Radiation damage in the cation sublattice of alpha- Al_2O_3 / Pells G.P., Stathopoulos A.Y. // *Radiation Effects*. – 1983. – V. 74. – № 1–4. – P.181–191.

247. Surdo A.I. Thermally stimulated transformations of luminescence centers in TLD-500 detectors and their correlation with TL properties / Surdo A.I., Abashev R.M., Milman I.I. // *Radiation Measurements*. – 2017. – V. 106. – P.40–45.
248. Lee K.H. Hole centers in γ -irradiated, oxidized Al_2O_3 / Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H. // *Solid State Communications*. – 1976. – V. 20. – № 3. – P.183–185.
249. Kiiko V.S. Paramagnetic defects in aluminum oxide nanopowders and ceramics based on these powders / Kiiko V.S., Zabolotskaya E. V., Zolotukhina L. V., Frolov N.M., Dmitriev I.A., Makurin Y.N. // *Glass and Ceramics*. – 2001. – V. 58. – № 3. – P.111–114.
250. Bartoll J. ESR signals from clusters of iron ions as indicators of the thermal history of fault gouge / Bartoll J., Rink W.J., Schwarcz H.P. // *Applied Magnetic Resonance*. – 2001. – V. 20. – № 4. – P.519–530.
251. Stößer R. Fe^{3+} -assisted formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, starting from sol–gel precursors / Stößer R., Nofz M., Feist M., Scholz G. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – V. 179. – № 3. – P.652–664.
252. Gesmundo F. An EPR study of solid solutions of ferric oxide in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Gesmundo F., Asmundis C. De // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1974. – V. 35. – № 8. – P.1007–1013.
253. Ananchenko D. V. Luminescence of sapphire single crystals irradiated with high-power ion beams / Ananchenko D. V., Nikiforov S. V., Ramazanova G.R., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A. // *Journal of Physics: Conference Series* – 2018. – V. 1115 – № 5 – P.052027.
254. Ananchenko D. V. Radiation-induced defects in sapphire single crystals irradiated by a pulsed ion beam / Ananchenko D. V., Nikiforov S. V., Kuzovkov V.N., Popov A.I., Ramazanova G.R., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* – 2020. – V. 466 – P.1–7.
255. Ананченко Д.В. Люминесценция дефектов F-типа и их термическая стабильность в сапфире, облученном импульсными ионными пучками / Ананченко Д.В., Никифоров С.В., Рамазанова Г.Р., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Новиков Г.А. // *Оптика и спектроскопия* – 2020. – Т. 128 – № 2 – С.211
256. Khalfaoui N. Damage creation threshold of Al_2O_3 under swift heavy ion irradiation / Khalfaoui N., Stoquert J.P., Haas F., Traumann C., Meftah A., Toulemonde M. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2012. – V. 286. – P.247–253.

257. Ramos S.M.M. Damage creation in α -Al₂O₃ by MeV fullerene impacts / Ramos S.M.M., Bonardi N., Canut B., Bouffard S., Della-Negra S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1998. – V. 143. – № 3. – P.319–332.
258. Плешивцев Н.В. Физика воздействия ионных пучков на материалы / Н. В. Плешивцев, А. И. Бажин. – Москва: Вузовская книга, 1998. – 392с.
259. Okubo N. Surface amorphization in Al₂O₃ induced by swift heavy ion irradiation / Okubo N., Ishikawa N., Sataka M., Jitsukawa S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2013. – V. 314. – P.208–210.
260. Kabir A. Structural disorder in sapphire induced by 90.3 MeV xenon ions / Kabir A., Meftah A., Stoquert J.P., Toulemonde M., Monnet I., Izerrouken M. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – V. 268. – № 19. – P.3195–3198.
261. Zirour H. Radiation damage induced in Al₂O₃ single crystal by 90 MeV Xe ions / Zirour H., Izerrouken M., Sari A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2015. – V. 365. – P.269–272.
262. Zirour H. Radiation damage induced in Al₂O₃ single crystal sequentially irradiated with reactor neutrons and 90 MeV Xe ions / Zirour H., Izerrouken M., Sari A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2016. – V. 377. – P.105–111.
263. Вайнштейн И. А., Кортюв В. С. Температурное поведение полосы 6.05 eV в спектрах оптического поглощения кислород-дефицитного корунда // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – №. 7. – С. 1223-1229.
264. Evans B.D. Optical properties of the F⁺ center in crystalline Al₂O₃ / Evans B.D., Stapelbroek M. // Physical review B. – 1978. – V. 18. – № 12. – P.7089–7098.
265. Бессонова Т.С. Топография свойств кристаллов корунда с дефектной структурой / Бессонова Т.С., Аввакумова Л.А., Гимадова Т.И., Тале И.А. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1991. – Т. 54. – № 2. – С.258.
266. Evans B.D. Ubiquitous blue luminescence from undoped synthetic sapphires / Evans B.D. // Journal of Luminescence. – 1994. – V. 60–61. – P.620–626.

267. Surdo A.I. Luminescence of Anion-Defective Corundum with Titanium Impurity / Surdo A.I., Kortov V.S., Sharafutdinov F.F. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – V. 84. – № 1–4. – P.261–263.
268. Luca M. Scintillating and optical spectroscopy of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ for dark matter searches / Luca M., Coron N., Dujardin C., Kraus H., Mikhailik V.B., Verdier M.A., Stefano P.C.F. Di // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2009. – V. 606. – № 3. – P.545–551.
269. Mikhailik V.B. Luminescence studies of Ti-doped Al_2O_3 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation / Mikhailik V.B., Kraus H., Wahl D., Mykhaylyk M.S. // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86. – № 10. – P.101909.
270. Chapoulie R. Cathodoluminescence and crystal growth of sapphire / Chapoulie R., Capdupuy C., Schvoerer M., Bechtel F. // *Physica Status Solidi (A) Applied Research*. – 1999. – V. 171. – № 2. – P.613–621.
271. Jardin C. The luminescence of sapphire subjected to the irradiation of energetic hydrogen and helium ions / Jardin C., Canut B., Ramos S.M.M. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1996. – V. 29. – № 8. – P.2066–2070.
272. Nagabhushana K.R. Luminescence studies on swift heavy ion irradiated nanocrystalline aluminum oxide / Nagabhushana K.R., Lakshminarasappa B.N., Revannasiddaiah D., Singh F. // *Journal of Luminescence*. – 2011. – V. 131. – № 4. – P.764–767.
273. Никифоров С.В. Термолюминесценция анион-дефектных монокристаллов оксида алюминия после высокодозного облучения наносекундными импульсами электронов / Никифоров С.В., Кортков В.С., Звонарев С.В., Моисейкин Е.В. // *Журнал Технической Физики*. – 2014. – Т. 84. – № 2. – С.92–97.
274. Kortov V.S. Thermal quenching of TL in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dosimetric crystals / Kortov V.S., Milman I.I., Kirpa V.I., Lesz J. // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – V. 65. – № 1–4. – P.255–258.
275. Кортков В.С. Особенности кинетики термостимулированной люминесценции кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с дефектами / Кортков В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В. – 1997. – P.1538–1543.
276. Lederer S. Thermal annealing behavior of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ scintillation screens / Lederer S., Akhmadaliev S., Forek P., Gütlich E., Lieberwirth A., Ensinger W. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2015. – V. 365. – P.548–552.

277. Izerrouken M. Annealing process of F- and F⁺-centers in Al₂O₃ single crystal induced by fast neutrons irradiation / Izerrouken M., Djouadi Y., Zirour H. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – V. 319. – P.29–33.
278. Townsend P.D. Optical effects of ion implantation / P. D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang. – Cambridge University Press, 1994. – 294с.
279. Monge M.A. Formation of anion-vacancy clusters and nanocavities in thermochemically reduced MgO single crystals / Monge M.A., Popov A.I., Ballesteros C., González R., Chen Y., Kotomin E.A. // Physical Review B. – 2000. – V. 62. – № 14. – P.9299.
280. Kuzovkov V.N. Theoretical analysis of the kinetics of low-temperature defect recombination in alkali halide crystals / Kuzovkov V.N., Popov A.I., Kotomin E.A., Moskina A.M., Vasil'chenko E., Lushchik A. // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2016. – V. 42. – № 7. – P.748–755.
281. Kotomin E. Modern aspects of diffusion-controlled reactions: Cooperative phenomena in bimolecular processes / E. Kotomin, V. Kuzovkov. – Elsevier, 1996.
282. Kitis G. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics / Kitis G., Gomez-Ros J.M., Tuyn J.W.N. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1998. – V. 31. – № 19. – P.2636–2641.
283. Balian H.G. Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks / Balian H.G., Eddy N.W. // Nuclear Instruments and Methods. – 1977. – V. 145. – № 2. – P.389–395.
284. Nikiforov S. V. Validation of the model of TSL isothermal decay in dosimetric α -Al₂O₃ crystals / Nikiforov S. V., Lushchik A., Nagirnyi V., Romet I., Ponomareva A.I., Ananchenko D. V., Moiseykin E. V. // Radiation Measurements. – 2019. – V. 122. – P.29–33.
285. Никифоров, С. В. Процессы переноса зарядов и люминесценция анион-дефектных оксидов с глубокими ловушками: дисс. ... д. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Никифоров Сергей Владимирович. – Екатеринбург, 2016. – 402 с.
286. Nikiforov S. V. Thermoluminescence of anion-deficient aluminum oxide single crystals after high-dose irradiation by nanosecond electron pulses / Nikiforov S. V., Kortov V.S., Zvonarev S. V., Moiseykin E. V. // Technical Physics 2014 59:2. – 2014. – V. 59. – № 2. – P.245–249.