

Заключение

Представленные результаты поисковых экспериментальных исследований показывают широкие возможности способа нанесения различных функциональных покрытий на металлические поверхности с использованием гибридного магнитоплазменного ускорителя. Он обеспечивает предельно прочное соединение покрытий с поверхностью подложки за счет образования граничного слоя взаимного перемешивания материалов толщиной несколько десятков мкм. Толщина покрытий может составлять от десятков до сотен мкм и более. Покрытия имеют плотность монолитного материала и не содержат сквозных пор.

- Покрытия из меди и ее сплавов могут использоваться для улучшения контактных электрических соединений и при изготовлении вкладышей подшипников скольжения.
- Покрытия состава нержавеющей стали могут наноситься на любые металлы, в том числе медь,

сталь, алюминий, и использоваться для повышения коррозионной, электроэрозионной, термической и механической стойкости рабочих поверхностей электродов в электроразрядных устройствах. Такое покрытие может обеспечить повышение ресурса и критических параметров рабочих поверхностей поршней двигателей внутреннего сгорания и лопаток газовых турбин.

- Композиционные покрытия на основе синтезированного сверхтвердого материала обеспечивают значительное повышение механических свойств поверхности и могут использоваться при изготовлении металлообрабатывающего инструмента.
- К уникальным возможностям рассмотренного способа следует отнести обеспечение условий сверхглубокого проникновения вещества гиперзвуковой струи в металлические поверхности и модификацию ее свойств: повышение твердости, жаропрочности, электроэрозионной стойкости, механической износостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. — М.: Наука, 1977. — 184 с.
2. Козорезов К.И., Миркин Л.И. Получение и импульсная рентгенография высокоскоростного потока частиц при сверхглубоком проникании ускоренных микрочастиц в металлы // Физика и химия обработки материалов. — 2000. — № 1. — С. 77–80.
3. Школьников Э.Я., Гузев М.Ю., Масленников С.П., Чеботарев А.В. Ускорение макрочастиц в электротермическом ускорителе с мультиразрядной схемой разрядного узла // Приборы и техника эксперимента. — 2000. — № 6. — С. 130–135.
4. Сивков А.А., Корольков Л.В., Сайгаш А.С. Нанесение медного покрытия на алюминиевые контактные поверхности с помощью магнитоплазменного ускорителя // Электротехника. — 2003. — № 3. — С. 41–46.
5. Сивков А.А., Ильин А.П., Громов А.М., Бычин Н.В. Сверхглубокое проникание вещества высокоскоростного плазменного потока в металлическую преграду // Физика и химия обработки материалов. — 2003. — № 1. — С. 42–48.

УДК 535.34:599.216

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ХРОМА И ОТЖИГА

А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов*

Томский политехнический университет

E-mail: kabyshev@hvd.tpu.ru

*Федеральное государственное научное учреждение НИИ высоких напряжений. г. Томск

E-mail: konusov@hvd.tpu.ru

Исследованы параметры оптического поглощения поликристаллического оксида алюминия (поликора) после облучения ионами хрома и последующего отжига в вакууме. Установлено влияние дефектов замещения, междоузельных ионов хрома и алюминия, комплексов с их участием на характеристики поглощения, на характер оптических переходов между локализованными состояниями и разрешенными зонами. Выделены вклады в изменение свойств от отдельных дефектов замещения, их кластеров и комплексов на основе дефектов замещения и собственных вакансионных дефектов. Оценено влияние на поглощение дефектообразования и химического взаимодействия имплантированных атомов хрома с атомами решетки. Установлена наиболее вероятная природа кластеров дефектов замещения и комплексов примесно-дефектного типа.

Облучение неорганических диэлектриков ионами и последующая термообработка создают в приповерхностном слое новое неравновесное состояние, отличающееся по структуре и свойствам от исходного. Модификация поверхностной электро-

проводности σ (10^{-15} ... 10^{-4} См) обусловлена введением радиационных дефектов (РД), формированием комплексов на их основе, формированием неупорядоченных твердых растворов. В восстановительной атмосфере наблюдается коагуляция им-

планируемого элемента в кластеры и образование новых проводящих фаз. Наведенные при облучении ионами дефекты создают в запрещенной зоне (ЗЗ) диэлектриков локализованные состояния (ЛС), меняют оптические свойства [1–4] и электропроводность [5]. Состояния, наведенные РД, хорошо проявляются в поликристаллическом оксиде алюминия (поликоре) и лейкосапфире, содержащих минимальную концентрацию примесных элементов [1–4]. Оптические и фотоэлектрические свойства моно- и поликристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученных ионами, позволяют определить влияние строения материала на дефектообразование и на преобразование дефектов в комплексы. Исследование влияния на поглощение ионов, обладающих различной способностью замещать катионы решетки и формировать твердые растворы при накоплении дефектов замещения [4], позволяет идентифицировать стабильные к отжигу комплексы дефектов, оценить их роль в изменении свойств.

Цель работы – исследование характеристик оптического поглощения поликора после облучения ионами хрома и последующей термообработки в вакууме, определение влияния РД, имплантированной примеси и комплексов на их основе на оптические свойства.

Методика измерений

Облучение пластин поликора толщиной 0,5 мм ионами хрома проводилось в частотно-импульсном режиме (энергия ионов 50...150 кэВ, флюенс $\Phi=0,1...2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, плотность тока в импульсе $10^{-2}...10^{-3} \text{ А/см}^2$, температура облучения не превышала 350 К, давление $P \leq 0,1 \text{ Па}$). Концентрация примесных элементов в поликоре не превышает $10^{-1} \text{ мас. \%}$. По оценочным расчетам глубина проникновения ионов не более 200 нм, а распределение имплантированных ионов по глубине подчинено гауссовой функции. Постимплантационный отжиг выполнялся в температурном интервале $T_{\text{отж}}=300...2000 \text{ К}$ при остаточном давлении $P \leq 10 \text{ Па}$ в течении 30 мин. Измерение спектров диффузного отражения проводилось на спектрофотометре Specord-M40. Рассчитанный из полученных спектров коэффициент поглощения $\alpha(h\nu)$ аппроксимировался правилом Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(h\nu/E_u), \quad (1)$$

где E_u – энергия Урбаха, α_0 – предэкспоненциальный множитель, и законами, описывающими межзонное поглощение:

$$\alpha \cdot h\nu = B \cdot (h\nu - E_g)^m. \quad (2)$$

Здесь $m=1/2$ и 2 соответствуют прямому и непрямому разрешенным переходам, B – определяется комбинированной плотностью состояний, связываемых прямыми и непрямыми переходами через ширину запрещенной зоны E_g . Относительная концентрация радиационных дефектов N_i/N (N_i и N – концентрация центров поглощения до и после облучения) оценена из отношения коэффициентов поглощения до и после облучения.

Результаты и их обсуждение

В оксиде алюминия замещаемость катионов кристаллической решетки внедренными атомами хрома составляет 0,5...0,6 и увеличивается после отжига до 0,95...0,98 [1, 4]. Введение ионов Cr^{n+} и взаимодействие отвечающих им состояний с биографическими дефектами (БД) определяют параметры оптического поглощения [1–3, 6–9]. Энергии центров ε_i полос поглощения, обусловленных $d-d$ -переходами в дефектах замещения $\text{Cr}_{\text{Al}}^{n+}$, расположены в интервалах: $\varepsilon=2,2...2,3$ и $2,5...2,7 \text{ эВ}$ для дефектов с $n=2...4$ [6–10]; $3,1...3,2 \text{ эВ}$ ($n=2,3$) [6, 10]; $4,7...4,9 \text{ эВ}$ ($n=3$) [6, 10]; $3,7...3,9 \text{ эВ}$ ($n=4$) [8]; $4,4...4,5 \text{ эВ}$ и $5,0...5,1 \text{ эВ}$ ($n=2,4$) [6, 8]. Междоузельным ионам хрома $\text{Cr}_{\text{Al}}^{0+}$ отвечает полоса поглощения с $\varepsilon_i=3,9...4,0 \text{ эВ}$ [7]. Имплантация ионов нарушает стехиометрический состав соединения, что проявляется в накоплении ЛС, наведенных не только дефектами замещения, но и анионными вакансиями V_o и междоузельными Al_i -центрами [1–5].

Влияние облучения на оптическое поглощение.

После облучения $\Phi \leq 10^{17} \text{ см}^{-2}$ на спектрах поглощения поликора $\alpha(h\nu)$ проявляются полосы с $\varepsilon_i=1,9, 2,52$ и $3,25 \text{ эВ}$ (рис. 1). Сопоставление с литературными данными [6–9] позволяет связать эти полосы с переходами электронов в дефектах замещения. После облучения $\Phi \geq 10^{17} \text{ см}^{-2}$ формируется непрерывный спектр ЛС, наведенных дефектами и имплантированной примесью, что отражается на спектрах поглощения. Проявляются интервалы энергии $\Delta(h\nu)$, в которых $\ln \alpha \sim h\nu$, т.е. выполняется правило Урбаха (табл.). Это свидетельствует об экспоненциальном характере распределения по энергии плотности ЛС, наведенных дефектами. С увеличением Φ , несмотря на высокие значения концентрации ЛС, энергия Урбаха E_u ниже, чем после имплантации в Al_2O_3 ионов C^+ , Mo^{n+} и Ti^{n+} [5], табл.. Дозовые зависимости параметров $\Delta(h\nu)$, N_i/N , $E_u(\Phi)$ обусловлены скорее доминирующим влиянием электронных переходов между ЛС дефектов замещения, которым отвечают полосы с $\varepsilon_i=2,5...2,6, 3,1...3,3, 3,4...3,8$ и $4,6...4,8 \text{ эВ}$ [6–10], чем переходов между уровнями собственных РД и их комплексов [3, 5]. Корреляция между дозовыми зависимостями концентрации дефектов замещения и параметров локализованных при $\varepsilon=1,5...4,5 \text{ эВ}$ состояний позволяет низкие значения E_u и сдвиг интервалов локализации уровней от $\Delta(h\nu)=2,0...3,1$ и $4,9...5,3 \text{ эВ}$ до $1,5...3,1$ и $2,3...3,8 \text{ эВ}$ связать с перезарядкой дефектов замещения $\text{Cr}_{\text{Al}}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_{\text{Al}}^{2,4+}$. При этом заселенность собственных дефектов V_o и Al_i , имеющих глубокие уровни с $\varepsilon \geq 3,8 \text{ эВ}$, сильно подавляется (табл.).

Спектры поглощения облученного поликора в интервалах энергии $\Delta(h\nu)$ аппроксимируются и степенными законами (2). Интервалы межзонного поглощения $\Delta(h\nu)$ перекрываются с интервалами $\Delta(h\nu)$. Изменение характеристик межзонного поглощения B , $\Delta(h\nu)$ параметров Урбаха α_0 , E_u , $\Delta(h\nu)$ и спектров $\alpha(h\nu, \Phi)$ (рис. 1; табл.) позволяет заклю-

чить, что ЛС, определяющие поглощение в интервалах $\Delta(h\nu)$, вследствие накопления дефектов замещения и их кластеризации объединяются в подзоны. Увеличение концентрации уровней дефектов замещения с $\varepsilon=2,5, 3,2$ и $3,7$ эВ до $N_i=2\cdot 10^{20}$ см⁻³ и их кооперация расширяют область непрямых разрешенных переходов от $2,1\ldots 3,5$ до $1,5\ldots 4,2$ эВ, повышению их вероятности, а также способствуют реализации прямых переходов в интервале $\Delta'(h\nu)=2,5\ldots 4,6$ эВ (табл.). Эффективное накопление уровней с $\varepsilon=1,5\ldots 3,1, 2,3\ldots 3,8, 4,1\ldots 4,5$ эВ и их кооперация в подзону обуславливает расширение интервалов непрямых переходов от $1,5\ldots 3,7$ эВ до $1,5\ldots 4,2$ и $1,5\ldots 4,7$ эВ, повышение их вероятности и увеличение E_g на $0,2\ldots 1,0$ эВ (табл.). Это сопровождается подавлением заселенности уровней с $\varepsilon=4,4\ldots 4,9$ эВ, обусловленных БД (рис. 1).

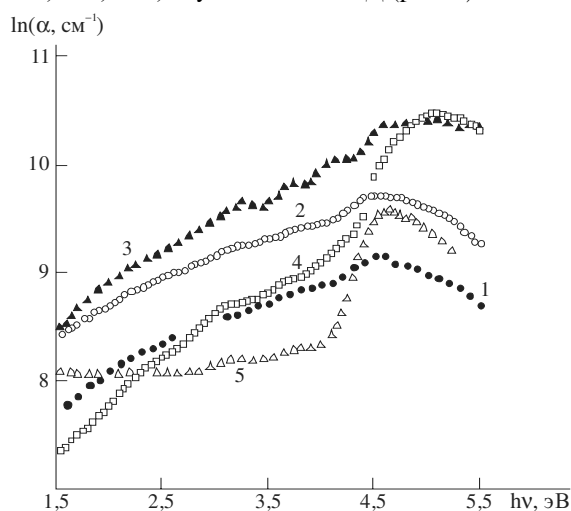


Рис. 1. Спектры поглощения поликристалла после облучения ионами хрома (1) и отжига при 1000 К (2), 1200 К (3), 1470 К (4), 1700...1800 К (5). Флюенс ионов 10^{17} см⁻² (1, 3), $10^{16}\ldots 10^{17}$ см⁻² (2, 4, 5)

Таблица. Параметры оптического поглощения и электропроводность облученного ионами хрома поликристалла ($\Phi=10^{17}$ см⁻²)

$T_{отж},$ К	$\sigma,$ См	$\Delta(h\nu),$ эВ	$E_g,$ эВ	$\alpha_0,$ см ⁻¹	$\Delta'(h\nu),$ эВ	$\lg B,$ отн. ед.	$E_g,$ эВ	$N_i/N,$ отн. ед.
300	$1\cdot 10^{-9}$	1,5...2,3 2,5...4,2 4,1...4,5	1,12 2,13 0,97	750 2100 203	1,5...4,2 2,5...3,7* 3,9...4,6*	3,67 4,31 4,60*	0,60 2,34 2,47*	200...160 190...3 10...1
1000	$3\cdot 10^{-7}$	1,6...2,6 3,2...4,2 4,2...4,4	1,85 3,45 1,35	2000 4100 630	2,8...3,6 4,1...4,6* 3,4...4,0*	4,13 4,89* 4,67*	1,06 3,61* 2,81*	460...360 160...10 10...1
1470	$1\cdot 10^{-16}$	1,5...3,1 3,1...4,0	1,15 1,44	416 670	2,7...3,8 4,1...4,6	3,69 5,26	1,18 3,58	140...60 60...50
1600	$1\cdot 10^{-17}$	1,5...3,1 3,0...4,0	1,22 1,6	337 590	1,8...2,7 2,7...3,7	3,29 3,45	0,65 1,01	100...40 45...37
1800	$1\cdot 10^{-17}$	4,1...4,6	0,34	—	4,1...4,6	4,87	3,62	3...0,5

*параметры прямых разрешенных переходов

Между дозовыми зависимостями параметров $N_i/N, E_g, \alpha_0, B$ и характеристиками локальных полос дефектов наблюдается корреляция. Это по-

зволяет изменение межзонного поглощения и поглощения с участием ЛС объяснить различиями в кинетике накопления дефектов $Cr_{Al}^{3+}, Cr_{Al}^{2,4+}$ и формированием кластеров $Cr_{Al}^{n+}\ldots Cr_{Al}^{n+}$ с переменным зарядовым состоянием. С ростом флюенса возрастает вклад в поглощение от $Cr_{Al}^{2,3+}$ -центров при $\varepsilon=1,5\ldots 3,1$ эВ и от дефектов $Cr_{Al}^{2,4+}$ в интервалах $\varepsilon=2,8\ldots 4,0$ эВ и $4,0\ldots 5,0$ эВ. Доминирует перезарядка дефектов $Cr_{Al}^{3,4+}\rightarrow Cr_{Al}^{2,3+}$ для уровней с $\varepsilon=1,5\ldots 3,1$ эВ и $Cr_{Al}^{3+}\rightarrow Cr_{Al}^{2+}$ для ЛС с $\varepsilon=4,0\ldots 5,0$ эВ. Заселенность радиационных Al_i, F^+ -центров ($\varepsilon=4,0\ldots 4,1$ эВ и $5,2\ldots 5,4$ эВ [3, 5]) и дефектов Cr_{Al}^{3+} подавляется (табл.). Увеличение оптической активности пар ионов хрома по сравнению с отдельными ионами вследствие накопления их концентрации ($N\geq 10^{20}$ см⁻³), наблюдаемое в [1, 2, 10–12] по изменению люминесцентных свойств, косвенно подтверждает определяющее влияние кластеров ионов хрома на оптическое поглощение в интервалах $\Delta(h\nu)=1,5\ldots 3,1, 2,3\ldots 3,8$ эВ и $\Delta'(h\nu)=1,5\ldots 4,0$ эВ.

В поликристе изменение параметров поглощения обусловлено формированием кластеров дефектов замещения, аналогичных образующимся в лейкосапфире, но подверженным большему влиянию БД типа F^+, Al_i^{0+} [5] и междоузельных радиационных дефектов Cr_i^{n+} [7]. С ростом Φ накопление дефектов Cr_{Al}^{3+} ($\varepsilon_i=4,8$ эВ) реализуется эффективнее, чем дефектов Cr_{Al}^{2+} ($4,5\ldots 4,6$ эВ) и Cr_{Al}^{4+} ($3,5\ldots 3,7$ эВ), рис. 1. Захват электронов на уровни дефектов $Cr_{Al}^{3,4+}$ ограничивает заселенность биографических и радиационных F^+ -центров. Анализ характеристик локальных полос поглощения, параметров Урбаха и межзонного поглощения показал, что в области энергии $\varepsilon=3,2\ldots 5,6$ эВ доминирует изменение зарядового состояния дефектов $Cr_{Al}^{2,4+}\rightarrow Cr_{Al}^{3+}$. Определенный вклад в параметры прямых разрешенных переходов в интервалах $\Delta(h\nu)=2,5\ldots 3,7$ эВ и $3,9\ldots 4,6$ эВ вносят радиационные Al_i^{0+} - и Cr_i^{n+} -центры (табл., рис. 1). Увеличение вероятности непрямых переходов в интервале $\Delta(h\nu)=1,5\ldots 4,2$ эВ обусловлено кооперацией в подзону донорных уровней кластеров дефектов замещения, изменением зарядового состояния дефектов $Cr_{Al}^{2,4+}\rightarrow Cr_{Al}^{3+}$ и $Cr_{Al}^{2,3+}\rightarrow Cr_{Al}^{2,4+}$. Это проявляется в увеличении интенсивности полос с $\varepsilon_i=3,5\ldots 3,6$ и $2,9\ldots 3,0$ эВ и в подавлении интенсивности полос с $\varepsilon_i=2,6\ldots 2,7$ и $3,2\ldots 3,3$ эВ, рис. 1.

Влияние термообработки на оптическое поглощение.

Воздействие термообработки определяется дальнейшим замещением ионами хрома катионов решетки от $0,5\ldots 0,6$ до $0,95\ldots 0,98$, накоплением и дальнейшим объединением дефектов замещения в кластеры, перезарядкой дефектов замещения и отжигом РД [1–5]. Происходит перераспределение междоузельных ионов и стабилизация заселенности уровней кластеров. Нельзя исключить формирование комплексов между имплантированными ионами и собственными дефектами V_0 и Al_i [4, 5]. Изменение спектров и доминирующего механизма поглощения коррелирует с изменением параметров межзонного поглощения (табл.). Выделяется три стадии изменения оптических параметров $T_{отж}=300\ldots 1000, 1000\ldots 1500$ и $1500\ldots 1800$ К (рис. 1–3).

Отжиг при 300...1300 К стимулирует рост плотности локализованных при 1,5...5,5 эВ состояний, дальнейшее расширение интервалов их локализации и перекрытие ЛС (рис. 1–3; табл.). Локальные полосы с $\varepsilon_i \sim 1,8, 2,5, 3,5$ и $4,7$ эВ, наведенные переходами в дефектах замещения, размываются (рис. 1), что свидетельствует о дальнейшей кластеризации дефектов и формировании дополнительных состояний, экспоненциально распределенных по энергии. Эффективность накопления при отжиге ЛС кластеров возрастает с увеличением глубины их локализации в 33 (рис. 1, 2). Это способствует повышению интенсивности межзонных не прямых переходов и появлению интервалов $\Delta(h\nu) = 3,4...4,0$ и $4,1...4,6$ эВ, в которых доминируют прямые переходы (табл.).

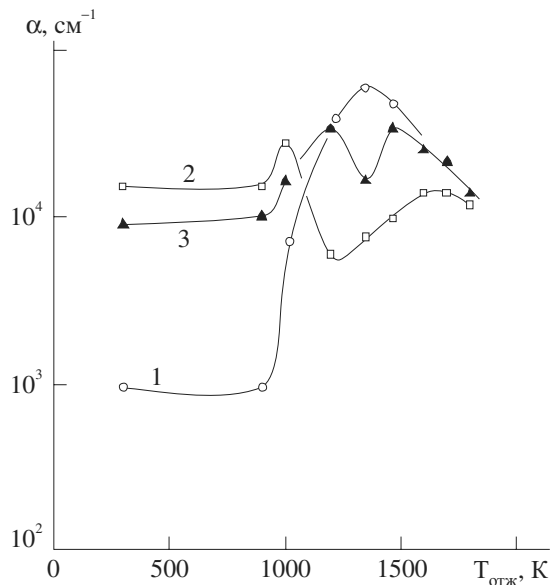


Рис. 2. Влияние отжига на коэффициент поглощения полимера после облучения ионами хрома. Флюенс ионов 10^{16} см^{-2} (1), $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2) и 10^{17} см^{-2} (3); $h\nu = 4,5...4,8$ эВ

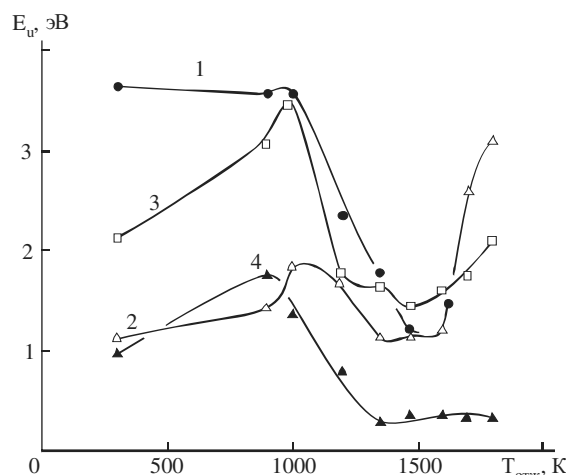


Рис. 3. Влияние отжига на энергию Урбаха в поликоре после облучения ионами хрома: $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (1), 10^{17} см^{-2} (2–4); $\Delta(h\nu) = 2,5...4,0$ эВ (1), $1,5...2,5$ эВ (2), $3,1...4,0$ эВ (3), $4,0...4,5$ эВ (4)

Происходит увеличение E_g и расширение интервалов реализации прямых переходов от

$\Delta(h\nu) = 2,5...3,7, 3,4...4,2$ эВ к $3,3...4,0, 4,1...4,6$ эВ (табл.). Стабилизация оптических свойств наступает при $T_{отж} = 1000...1500$ К (рис. 1–3). После отжига при 300...1200 К наблюдается рост проводимости от $10^{-11}...10^{-9}$ до $10^{-7}...10^{-5}$ См, что свидетельствует о сильном влиянии на электроперенос состояний хромсодержащих дефектов и их кластеров, определяющих поглощение. Анализ температурных зависимостей σ и фотопроводимости, наличие корреляции между энергиями их активации и параметрами поглощающих ЛС показали, что транспорт электронов осуществляется аналогично [5] прыжковым механизмом по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми, и/или по состояниям подзоны, сформировавшейся при кооперации донорных состояний кластеров дефектов замещения.

При $T_{отж} = 300...1300$ К наблюдается корреляция между изменением оптической плотности локализованных при 1,5...4,0 эВ состояний $\alpha(h\nu, \Phi, T_{отж})$, степенью их перекрытия ($\sim E_u$) и изменением параметров межзонного поглощения $B, E_g(\Phi, T_{отж})$, (рис. 1–3, табл.). Это позволяет предположить, что сильное влияние на характеристики поглощения в интервалах $\Delta(h\nu) = 1,5...2,5, 2,5...4,0, 3,1...4,0$ эВ и $\Delta(h\nu) = 1,5...4,2, 3,4...4,0$ эВ оказывает накопление комплексов, сформированных при 300...1200 К на основе имплантированных атомов хрома, РД и БД. Уменьшение E_u при $T_{отж} \geq 1000$ К в интервалах $\Delta(h\nu) = 1,5...2,5, 2,5...4,0, 3,1...4,0$ эВ (рис. 3), рост вероятности межзонных переходов B и увеличение E_g на $0,3...0,7$ эВ (табл.) обусловлено повышением вкладов в поглощение от дефектов замещения $\text{Cr}_{\text{Al}}^{2...4+}$, их кластеров и от комплексов на основе анионных вакансий и дефектов замещения. Локализация в спектрах поглощения после $T_{отж} \geq 1200$ К полос с $\varepsilon_i \sim 2,5, 3,2$ и $3,6$ эВ, отнесенных к хромсодержащим дефектам, подтверждает это предположение (рис. 1, кривая 3). Увеличение E_u в интервале $\Delta(h\nu) = 4,0...4,5$ эВ (рис. 3, кривая 4) обусловлено изменением зарядового состояния дефектов $\text{Cr}_{\text{Al}}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_{\text{Al}}^{2...4+}$ или взаимодействием между уровнями радиационных Al_i^- и биографических F^{+0} -центров и уровнями атомов хрома. Дальнейшее понижение E_u при $T_{отж} \geq 900$ К и локализация в спектрах поглощения полос с $\varepsilon_i = 4,1...4,2, 4,6...4,7$ и $5,1...5,3$ эВ (рис. 1), наведенных собственными РД, свидетельствует о нестабильном характере связи между дефектами.

Уменьшение при отжиге $T_{отж} = 1200...1600$ К концентрации ЛС с $\varepsilon = 1,5...4,2$ эВ происходит быстрее, чем концентрации глубоких состояний, локализованных при $\varepsilon = 4,2...5,4$ эВ (рис. 1). Наблюдается дальнейшее снижение E_u , рост вероятности межзонных переходов, увеличение ширины 33. Происходит стабилизация параметров межзонного поглощения, реализуемого в интервалах $\Delta(h\nu) = 1,8...4,1$ эВ, $4,1...4,7$ эВ (рис. 3, табл.). Изменение параметров поглощения с отжигом обусловлено диссоциацией кластеров дефектов замещения и нестабильных примесно-дефектных комплексов, повышением заселенности уровней РД с $\varepsilon = 4,2...5,4$ эВ и формированием комплексов на их

основе. Локализация полос поглощения на спектрах α , $N_i/N(h\nu)$ в интервале $h\nu=4,2...4,8$ эВ и зависимости $\alpha(\Phi, h\nu, T_{отж})$ подтверждают, что в поликристаллическом материале формируются новые комплексы дефектов (рис. 1, 2). Высокая устойчивость характеристик ЛС с $\varepsilon \geq 4,2$ эВ к воздействию температуры свидетельствует о термической стабильности формирующихся комплексов.

При 1200...1600 К влияние на свойства уровней дефектов замещения и состояний их кластеров, непрерывно распределенных при $\varepsilon=4,4...4,8$ эВ, возрастает (рис. 1). Отжиговые зависимости параметров этой полосы свидетельствуют о перераспределении электронов от ЛС дефектов замещения с $\varepsilon=4,4...4,6$ эВ к уровням междоузельных дефектов с $\varepsilon=3,8...4,0$ эВ. С учетом идентификации полос, наведенных дефектами Al_i^{+0} , F^+ [5], Cr_i^{+0} [7], Cr_{Al}^{2+4+} [6–10], и наличия стадии быстрого роста концентрации Cr^{3+} при отжиге 1300...1600 К [1, 4] можно предположить, что полосы с $\varepsilon=3,7...3,9$ эВ и $4,4...4,6$ эВ вызваны переходами между состояниями комплексов на основе дефектов Al_i , F^+ , Cr_i^{+0} , Cr_{Al}^{n+} с концентрацией $N_i=2...3 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Изменение концентрации и степени перекрытия ЛС, отвечающих этим комплексам, обуславливает стабилизацию характеристик межзонных переходов в интервалах $\Delta(h\nu)=1,5...4,0$ и $4,1...4,7$ эВ (рис. 1–3).

В поликоре характеристики ЛС с $\varepsilon=4,0...5,5$ эВ и межзонное поглощение обусловлены комплексами с большим участием БД. С ростом флюенса при отжиге 1300...1500 К (рис. 1) происходит смещение центров полос в область высоких энергий от $\varepsilon=4,6...4,7$ до $4,8...5,0$ эВ и локализация при $\Phi \leq 10^{16}$ см⁻² в спектрах $\alpha(h\nu)$ полос с $\varepsilon=5,1...5,3$ эВ. В спектрах $N_i/N(h\nu)$ полоса с $\varepsilon=5,3...5,5$ эВ (наведенная переходами в F^+ -центрах [5]) локализуется при $\Phi \geq 5 \cdot 10^{16}$ см⁻². Это показывает, что в поликристаллах концентрация радиационных F^+ -центров в комплексах выше, чем Al_i -центров ($N_i=3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ против $0,4...1,2 \cdot 10^{20}$ см⁻³). Концентрация дефектов замещения $N_i=0,6...1,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ соизмерима с концентрацией собственных РД. Снижение электропроводности от 10^{-6} до 10^{-17} См обусловлено сменой носителей заряда ($n \rightarrow p$ -тип) и доминирующего механизма переноса на активационный, а также перераспределением электронов от уровней кластеров дефектов замещения $1,5...4,2$ эВ на уровни дефектов Cr_{Al}^{n+} . Последние играют роль глубоких центров захвата неравновесных носителей заряда.

При $T_{отж}=1300...1600$ К на спектрах поглощения поликора проявляются также локальные полосы при $\varepsilon=2,2...2,6$ и $3,1...3,3$ эВ (рис. 1). Дозовые и отжиговые зависимости характеристик этих полос и параметров Урбаха в интервалах $1,5...3,1$, $3,1...4,0$ и $4,1...4,5$ эВ (рис. 2, 3) определяются концентрацией дефектов Cr_{Al}^{3+} ($N_i=1...3 \cdot 10^{20}$ см⁻³) в кластерах $Cr_{Al}^{n+}-Cr_{Al}^{n+}$ и изменением в них зарядового состояния дефектов $Cr_{Al}^{2+4+} \rightarrow Cr_{Al}^{3+}$. Термическая устойчивость до 1600...1800 К полосы с центром $\varepsilon_i=3,1...3,3$ эВ в поликоре (рис. 1), сильное влияние

отвечающих этой полосе акцепторных уровней на параметры поглощения (табл.) и на фотопроводимость p -типа [5] свидетельствуют о формировании примесно-вакансионных комплексов с участием стабильных БД. Учитывая идентификацию полос поглощения, обусловленных переходами между уровнями V -центров [5, 7], а также полос, наведенных дефектами Cr_{Al}^{3+} [6, 9, 10], можно предположить, что эти комплексы формируются на основе катионных вакансий и дефектов замещения с полной концентрацией до $2...5 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Взаимосвязь изменений параметров поглощения с участием ЛС в интервалах $\Delta(h\nu)=1,5...2,5$, $2,0...3,1$ и $3,1...4,0$ эВ и параметров межзонных переходов в интервалах $\Delta(h\nu)=2,0...2,7$ и $2,7...3,8$ эВ проявляется на зависимостях $E_g(E_u, T_{отж}, \Phi)$ (табл.). Это подтверждает доминирующее участие в поглощении различного вида примесно-дефектных комплексов и кластеров дефектов замещения.

Отжиг при $T \geq 1700$ К изменяет свойства вследствие повышения доли замещенных ионами хрома катионов до 0,98, диссоциации кластеров $Cr_{Al}^{3+}-Cr_{Al}^{3+}$ и активации одиночных дефектов замещения [1–4]. Нестабильные комплексы, сформированные на основе дефектов V_o , Al_i , Cr_{Al}^{n+} , аннигилируют. Формируются термически стабильные комплексы, обладающие как непрерывным спектром уровней, так и локальными уровнями (рис. 1). Локальные полосы, наведенные $d-d$ -переходами в дефектах Cr_{Al}^{n+} , хорошо проявляются на спектрах $\alpha(h\nu)$ при $\varepsilon_i=2,4...2,6$, $3,2...3,3$ и $3,7...3,8$ эВ (рис. 1). Отношение величины коэффициента поглощения α при $h\nu=2,5$, $3,2$ и $4,7$ эВ (Cr_{Al}^{3+}) к α при $h\nu=3,7$ эВ (Cr_{Al}^{2+4+}) свидетельствует о дополнительной перезарядке дефектов $Cr_{Al}^{3+} \rightarrow Cr_{Al}^{2+4+}$. Свойственное поликору отличие в перезарядке (в лейкосапфире $Cr_{Al}^{2+4+} \rightarrow Cr_{Al}^{3+}$) обусловлено влиянием акцепторных комплексов, сформированных на основе РД с суммарной концентрацией $N_i=0,8...2,0 \cdot 10^{21}$ см⁻³ и с участием БД. Термически стабильные комплексы дефектов формируют экспоненциальное распределение ЛС по энергии в интервалах $1,5...3,6$ и $3,5...4,0$ эВ (рис. 1). Перекрытие состояний комплексов, локализованных при $\varepsilon=1,5...4,2$ эВ, обуславливает рост энергии Урбаха (рис. 3). При этом невысокие значения E_u для интервала $\Delta(h\nu)=4,1...4,6$ эВ свидетельствует о стабильном зарядовом состоянии и заселенности уровней дефектов замещения и анионных вакансий. Необратимое уменьшение концентрации и степени перекрытия уровней, локализованных при $\varepsilon=1,5...4,5$ эВ, обуславливает снижение вероятности межзонных не прямых ($\Delta(h\nu)=2,4...5,2$, $1,6...3,5$ и $4,1...4,6$ эВ) и прямых переходов ($\Delta(h\nu)=3,5...4,9$ и $4,1...4,6$ эВ), рис. 2, 3; табл.

Таким образом, наведенные в поликоре после облучения ионами хрома дефекты и их комплексы создают непрерывный спектр ЛС и отдельные локальные уровни, определяющие изменение оптических свойств. Зарядовое состояние дефектов замещения, собственных РД и степень влияния де-

фектов на свойства определяются флюенсом ионов, содержанием дорадиационных дефектов и меняются после термообработки. При отжиге в интервале 300...1300 К образуются дополнительные кластеры дефектов замещения $\text{Cr}_{\text{Al}}^{n+}$ – $\text{Cr}_{\text{Al}}^{n+}$ и комплексы на основе междоузельных и вакансионных дефектов, которые определяют межзонное поглощение в интервалах 1,5...4,2, 3,3...4,1 и 3,5...4,8 эВ и рост электропроводности. Формирующиеся при 1300...1600 К комплексы дефектов образуют полосы локальных уровней и определяют поглощение с

участием состояний 1,9...2,7, 2,7...3,7, 1,5...4,0 и 4,1...4,6 эВ и межзонное поглощение в интервалах энергии 1,5...4,1, 3,5...4,7 и 4,0...4,7 эВ. Эти комплексы, захватывая неравновесные носители заряда, снижают электропроводность. Сильное влияние на оптическое поглощение в интервалах 1,5...3,1 и 3,1...4,0 эВ оказывают термостабильные до 1800 К примесно-вакансионные комплексы на основе дефектов замещения и катионных вакансий. После отжига выше 1700 К поглощение определяется одиночными дефектами замещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hensen T.M., de Dood M.J.A., Polman A. Luminescence quantum efficiency and local optical density of states in thin film ruby made by ion implantation // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88. – № 9. – P. 5142–5147.
2. Norman M.J., Morpeth L.D., McCallum J.C. Investigation of the environment of Cr ions implanted into sapphire // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. – 2002. – V. B190. – P. 533–537.
3. Kozakiewicz A.G., Davidson A.T., Derry T.E. VUV optical absorption in sapphire crystals following implantation with 100 keV O^+ , Al^+ and Cr^+ ions // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. – 2002. – V. B191. – P. 582–585.
4. Naramoto H., White C.W., Williams J.M., McHargue C.J., Holland O.W., Abraham M.M., Appleton B.R. Ion implantation and thermal annealing of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystals // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54. – № 2. – P. 683–698.
5. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. Влияние радиационных дефектов и их комплексов на оптическое поглощение поликристаллического оксида алюминия // Перспективные материалы. – 2002. – № 1. – С. 25–34.
6. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976. – 267 с.
7. Kvapil J., Sulovsky J., Kvapil J., Perner B. The influence of dopants and annealing on the colour stability of ruby // Phys. Stat. Sol.(a). – 1972. – V. 9. – P. 665–672.
8. Arkhangelskii G.E., Morgenshtern Z.L., Neustruev V.B. On the nature of the colour centres of ruby // Phys. Stat. Sol. – 1968. – V. 29. – № 3. – P. 831–836.
9. Валявко В.В., Мозго А.А. Спектры поглощения возбужденных кристаллов рубина // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69. – № 3. – С. 362–365.
10. Kazuyoshi Ogasawara, Takugo Ishii, Isao Tanaka, Hirohiko Adachi. Calculation of multiplet structures of Cr^{3+} and V^{3+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ based on a hybrid method of density – functional theory and the configuration interaction // Phys. Rev.(b) – 2000. – V. 61. – № 1. – P. 143–161.
11. Murotani H., Mituda T., Wakaki M., Kondou Y. Optical characteristics of Al_2O_3 doped with Cr at high concentrations prepared by extrusion molding process // Japan. J. Appl. Phys. – 2000. – V. 39. – Pt. 1. – № 5A. – P. 2748–2749.
12. Galanciak D., Legowski S., Meczynska H., Grinberg M. Luminescence of Cr^{3+} complexes in Al_2O_3 // Functional Materials. – 2003 – V. 10. – № 2. – P. 212–216.

УДК 539.12.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЪЕМНОГО РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Al} - 4 \text{ мас. \% Cu}$ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ Ar^+ С ЭНЕРГИЕЙ 20 кэВ

Н.В. Гущина, В.В. Овчинников, Б.Ю. Голобородский, Л.С. Чемеринская

Институт электрофизики УрО РАН. г. Екатеринбург
E-mail: guschina@iep.uran.ru

Исследованы изменения микротвердости и периода решетки твердого раствора сплава $\text{Al} - 4 \text{ мас. \% Cu}$ под воздействием облучения ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ, а также в процессе последующего старения. Установлено, что в ходе облучения, начиная с малых доз – $10^{15} \dots 10^{16}$ ион/см², происходит глубокий распад пересыщенного твердого раствора, минуя зонную стадию распада, с выделением частиц вторых фаз при предельно низких температурах (<60 °C), при которых в ходе обычного нагрева протекает лишь зонная стадия старения. Глубина, на которой происходит выделение фаз, превышает проективные пробеги ионов на несколько порядков величины. На несколько порядков возрастает также скорость распада (по сравнению с обычным термостимулированным старением при той же температуре). Все это, в сочетании с сильным влиянием малых доз облучения, является доказательством определяющей роли радиационно-динамического вклада в инициирование объемных процессов в метастабильных средах.

В настоящее время сведения о воздействии пучков ионов с энергиями от нескольких десятков до нескольких сотен кэВ на материалы ограничиваются в основном информацией об изменении состава и структуры очень тонкого поверх-

ностного слоя вещества, определяемого величиной пробега бомбардирующих частиц. Природа процессов, происходящих в этом слое, и его ближайшей окрестности подробно изучена и во многом понятна.