

НАВЕДЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ТЕРМОВЫСВЕЧИВАНИЕ ЛЕЙКОСАПФИРА И РУБИНА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

*Т. С. Бессонова, М. П. Станиславский,
В. И. Туманов и В. Я. Хаимов-Мальков*

Исследована кинетика накопления наведенных центров окраски в лейкосапфире и рубине при облучении быстрыми электронами, приведены дозовые зависимости кривых термовысвечивания и рассмотрена связь пиков термовысвечивания с наведенным поглощением.

Вопросам влияния ионизирующего излучения на оптические характеристики кристаллов лейкосапфира и рубина посвящено довольно большое количество работ, сопоставление результатов которых позволяет сделать вывод, что облучение ионизирующей радиацией приводит в основном к изменению зарядовых состояний дефектов, присущих исходным кристаллам. Однако Арнольд и Комптон [1-3] обнаружили в сапфире, облученном электронами с энергией 2 Мэв, полосу наведенного поглощения (НП) $\sim 49\ 000\ \text{см}^{-1}$, которая создается при нейтронном облучении [4-10] и приписывается смещенным ионам основной кристаллической решетки. Данных, связанных с изучением воздействия электронов больших энергий на оптические свойства рубина, в литературе не имеется.

В работе [2] указывается, что электроны вызывают смещения в кристаллах Al_2O_3 , если их энергия превышает 0.43 Мэв. Мы предприняли исследование наведенного поглощения (НП) и термовысвечивания (ТВ) образцов лейкосапфира и рубина, облученных электронами с энергией ~ 0.24 и 8 Мэв, что соответственно ниже и выше порога смещения, рассчитанного в [2]. Источником электронов с энергией ниже порога смещения служил радиоактивный изотоп со средней энергией 0.24 Мэв. Максимальная энергия испускаемого изотопом частиц составляла 0.76 Мэв. Путем подбора алюминиевых фильтров между источником и изучаемым образцом верхняя граница была снижена до 0.5 Мэв, так что интенсивность электронов с энергией ниже 0.43 Мэв составила $\sim 98\%$ от полной интенсивности пучка. За счет поглощения в фильтрах электронов малых энергий средняя энергия, соответствующая максимуму интенсивности электронов, осталась после фильтрации практически без изменения (спектр электронов, падающих на образец, был определен экспериментально). В случае облучения электронами с энергией 8 Мэв использовался монохроматический источник излучения.

Образцы лейкосапфира и рубина синтезировались на основе одного исходного материала в близких условиях роста и проходили идентичные обработки как при отжиге в вакууме, так и при отжиге в кислороде. Характеристики исследованных кристаллов, режимы их облучения и термообработки приведены в [11]. Изучение НП и ТВ производилось на тех же образцах, на которых изучались различные характеристики радиолюминесценции (РЛ) [11]. Кроме того, производилось определение коэффициента поглощения в R -линиях рубина до и после облучения, а также после

термического обесцвечивания облученного образца. Регистрация коэффициента поглощения осуществлялась на спектрофотометре «Спекорд» при четырехкратном увеличении шкалы интенсивности. В канале сравнения устанавливался необлученный эталон, вырезанный из того же кристалла рубина, что и исследованный образец. Для повышения точности измерений использовались образцы толщиной 1 см, причем применялась многократная дифференциальная запись регистрируемого сигнала. С учетом статистической обработки полученных данных, стабильности и воспроизводимости показаний прибора, величина экспериментальной ошибки составила не более 3%.

1. **Наведенное поглощение.** При облучении электронами в рубине, обработанном в вакууме, возникают дополнительные четыре полосы поглощения в областях: 46 500, 35 700, 27 300 и 21 370 см^{-1} , причем спектры НП идентичны при воздействии электронов с энергиями ~ 0.24 и 8 Мэв. Эти полосы наблюдались ранее многими авторами при воздействии на рубин других видов ионизирующего излучения. Полученные нами спектры НП наиболее близки к данным Маруямы и Матсуды [12], облучавших рубин гамма-лучами.

Коэффициенты поглощения для указанных выше полос растут с дозой одинаково и стремятся к насыщению при дозе около 10^6 рад (рис. 1, кривые $a-g$). Интенсивность НП в рубине при насыщении превышает исходное поглощение хрома. У образцов лейкосапфира насыщение НП наступает при меньших дозах, само поглощение значительно слабее, а спектр при насыщении похож на спектр НП рубина, облученного малыми дозами. В спектре НП лейкосапфира практически заметна только полоса в районе 46 500 см^{-1} , которая в рубине является наиболее интенсивной. Следует указать, что различные образцы лейкосапфира имеют гораздо больший разброс в коэффициентах НП, чем рубин (рис. 1, кривая d).

Измерение коэффициента поглощения образца рубина показало, что его значение в R -линиях после облучения до насыщения электронами с энергией 8 Мэв уменьшается на величину, не превышающую экспериментальную ошибку ($\pm 3\%$).

Обращает на себя внимание тот факт, что полоса поглощения 49 000 см^{-1} на образование которой указывается в работах [1-3], в спектрах НП наших образцов отсутствует. Эта полоса наблюдалась в некоторых необлученных образцах рубина, причем увеличения ее интенсивности не происходило даже при облучении максимальными дозами 10^8 рад электронов с энергией 8 Мэв.

Термическая обработка образцов рубина и лейкосапфира в кислороде привела к некоторым изменениям исходных спектров: по сравнению с вакуумными образцами произошло увеличение поглощения в районе 46 000 см^{-1} и уменьшение поглощения в районе 32 000 см^{-1} .

Исследование облученных образцов после кислородной обработки показало, что если изменений в спектрах НП рубина не происходит, то интенсивность добавочного поглощения лейкосапфира при насыщении в среднем уменьшилась вдвое.

2. **Термовысвечивание.** Нагрев облученных электронами образцов до температур $\sim 700^\circ \text{K}$ снимает наведенную окраску как у рубина, так и у лейкосапфира, причем обесцвечивание сопровождается термолюминесценцией. Кривая зависимости ТВ от температуры для рубинов, прошедших предварительную термовакуумную обработку, имеет один максимум в районе $560 \div 670^\circ \text{K}$. Форма и положение этого максимума зависят от дозы: чем больше доза облучения, тем ниже температура максимума T_m и тем меньше его полуширина δ (рис. 2). В лейкосапфире также имеется максимум в этой же области — около 580°K с полушириной $\sim 50^\circ$, положение которого стабильно в использованном интервале доз. Однако T_m разных образцов лейкосапфира колеблется в пределах 10° . Кроме этого основного максимума наблюдаются еще два слабо разрешенных пика при ~ 390 и $\sim 420^\circ \text{K}$, соотношение интенсивностей которых меняется с ростом дозы облучения (рис. 3). Возможно, что подобные

Рис. 1. Зависимость интенсивности полос наведенного поглощения от дозы облучения у рубина (*a* — для полосы 46 500 см⁻¹, *b* — 35 700 см⁻¹, *c* — 27 300 см⁻¹, *d* — 21 370 см⁻¹), и у лейкосапфира (*d* — для полосы 46 500 см⁻¹).

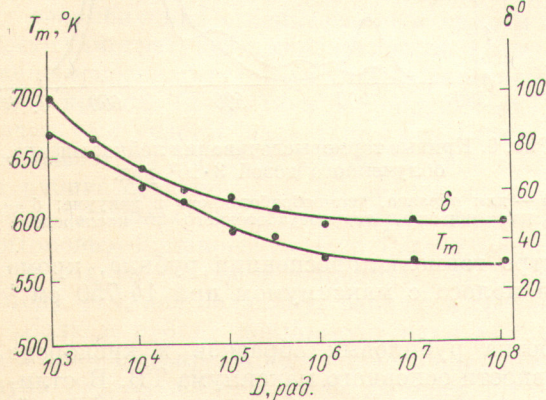
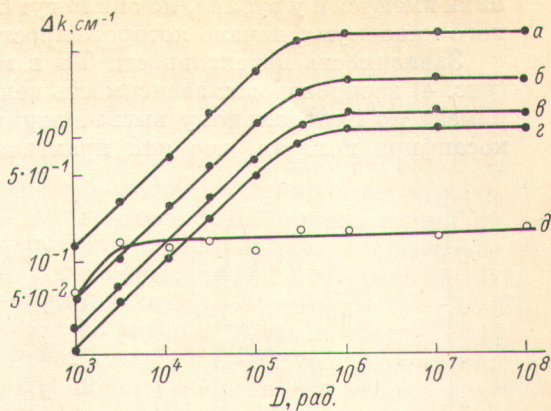


Рис. 2. Зависимость температуры максимума и полуширины пика термовысвечивания у рубина от дозы облучения.

Рис. 3. Кривые термовысвечивания лейкосапфира, термообработанного в вакууме и облученного разными дозами.

a — 10³ рад., *b* — 10⁴ рад., *c* — 10⁸ рад.

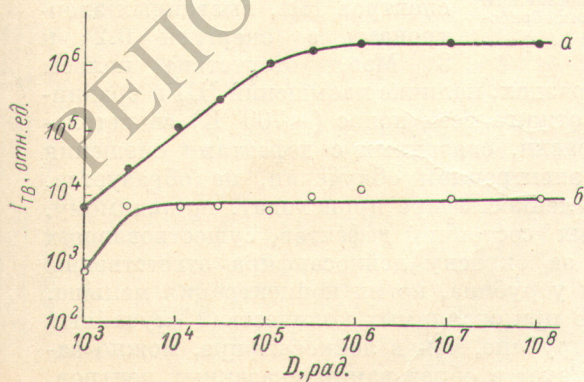
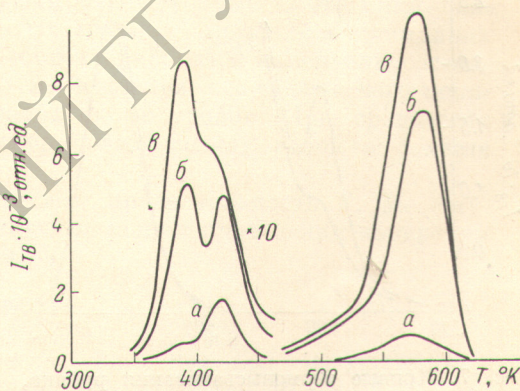


Рис. 4. Зависимость интенсивности основного пика термовысвечивания от дозы облучения у рубина (*a*) и лейкосапфира (*b*).

пики имеются и у рубина, но они могут быть «забиты» высвечиванием основного максимума, начало которого простирается до комнатных температур. Зависимость интенсивности ТВ в максимуме основного пика от дозы (рис. 4) воспроизводит зависимость величины НП от дозы (рис. 1). Эксперимент по парциальному высвечиванию низкотемпературных пиков лейкосапфира показал, что они практически не являются ответственными

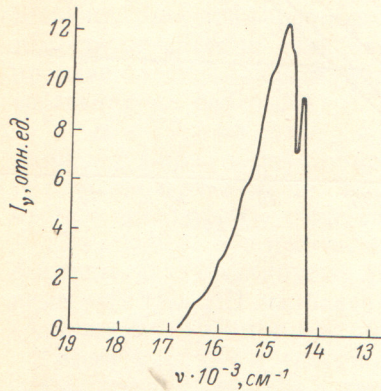


Рис. 5. Спектр термовысвечивания рубина при температуре $550 \div 560^\circ \text{K}$.

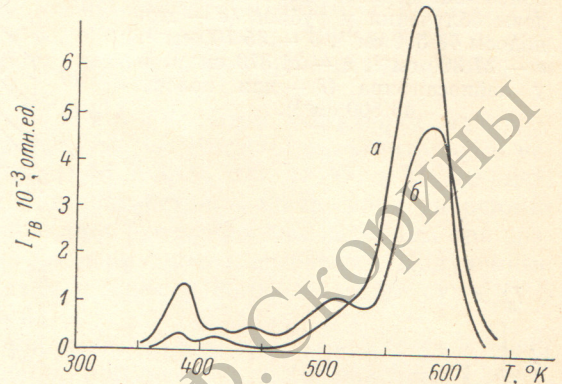


Рис. 6. Кривые термовысвечивания лейкосапфира, облученного дозой $3 \cdot 10^8$ рад.

a — для образца, термообработанного в вакууме; *b* — для образца, термообработанного в кислороде.

за его окрашиваемость. В спектре термолюминесценции рубина, кроме *R*-линий, присутствует широкая полоса с максимумом при $14\,750 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

Предварительная термообработка рубиновых образцов в кислороде не привела к изменению интенсивности основного максимума ТВ. В отличие от рубина кривые ТВ образцов лейкосапфира, прошедших кислородный отжиг, существенно изменились (рис. 6).

Приблизительно вдвое упала интенсивность основного пика при 580°K , в $3 \div 4$ раза возросла интенсивность пика при $\sim 390^\circ \text{K}$ и разрешился от основного пика пик при $\sim 510^\circ \text{K}$. Увеличение интенсивности первого пика при $\sim 390^\circ \text{K}$ проявляется и на кривой ТВ рубина (рис. 7).

Рис. 7. Кривые термовысвечивания рубина, облученного дозой 10^8 рад.

Сплошная линия — для образца, термообработанного в вакууме; штриховая — для образца, термообработанного в кислороде.

НП $49\,000 \text{ см}^{-1}$ в облученных образцах, наличие насыщения НП и сравнительно невысокая температура отжига всех полос ($\sim 700^\circ \text{K}$) свидетельствуют о том, что центров окраски, связанных с дефектами смещения ионов основной решетки при электронном облучении, не образуется. Возникновение НП в рубине и лейкосапфире происходит, по-видимому, благодаря изменению зарядовых состояний дефектов, существовавших в исходных образцах, причем за окраску лейкосапфира ответственны в основном те же центры, что и у рубина, но их концентрация меньше. Так как интенсивность НП и ТВ при сравнимых количествах случайных примесей значительно больше в рубине, чем в лейкосапфире, можно заключить, что именно хром участвует в образовании указанных центров.

3. Обсуждение результатов. Идентичность спектров НП, вызванных электронами с энергией 0.24 и 8 Мэв, отсутствие полосы

Однако наличие дозового насыщения НП при отсутствии заметных изменений коэффициента поглощения в R -линиях Cr^{3+} до и после облучения, увеличение (а не уменьшение) выхода РЛ хрома при облучении [11] заставляют сомневаться, что эти центры захвата образованы регулярным хромом, изоморфно входящим в решетку Al_2O_3 .

Сопоставление дозовых зависимостей радиолуминесценции рубина [11], полос НП и интенсивности основного максимума ТВ показывает, что эти процессы связаны с захватом или освобождением зарядов одними и теми же ловушками. Рекомбинация высвобождающихся при нагревании электронов происходит, по-видимому, на ионизованном хrome. Хотя спектр ТВ исследованного рубина имеет некоторые отличия от спектра РЛ [11], искажение спектра свечения хрома, судя по литературным данным [13, 14], может происходить из-за влияния повышенной температуры измерений.

Наблюдавшаяся зависимость T_m и δ от дозы облучения в рубине указывает на то, что вероятность повторных локализаций вторичных электронов на упомянутых выше центрах захвата много больше вероятности их рекомбинации с ионизованным хромом [15, 16]. Тот же эффект зависимости температурных характеристик ТВ от дозы может возникать и в случае немоноэнергетичности глубин рассматриваемых ловушек. При построении кривой ТВ рубина в координатах $\ln I = f(1/T)$ выяснилось, что начальный участок нарастания интенсивности ТВ нелинеен, а это также указывает на наличие набора ловушек с разной глубиной. В отличие от рубина основной пик ТВ лейкосапфира выглядит элементарным и хорошо укладывается на линейную теоретическую кривую, предложенную Антоновым-Романовским [17]. Расчет энергий активации ловушек, ответственных за основной максимум ТВ лейкосапфира, произведенный по методу [17], дал величину, равную в среднем 1.25 эв.

Если в рубине доминирует один тип упомянутых центров захвата, то в лейкосапфире, кроме аналогичных ловушек, наблюдается несколько групп разных центров, дающих пики ТВ при температурах ниже основного максимума. По-видимому, ловушки, ответственные за эти пики, связаны с наличием случайных неконтролируемых примесей в кристаллах Al_2O_3 . Различные условия термообработок приводят к изменению состояния этих примесей и сопутствующих им дефектов, вследствие чего меняются и вероятности захвата электронов на их уровни. При сравнимых концентрациях примеси могут конкурировать между собой в захвате вторичных электронов.

В заключение авторы выражают свою признательность Е. М. Акуленок и Г. И. Емельяновой за большую помощь в проведении измерений и обработке результатов экспериментов.

Литература

- [1] G. W. Arnold. Bull. Am. Phys. Soc., 5, 167, 1960.
- [2] G. W. Arnold, W. D. Compton. Phys. Rev. Lett., 4, 66, 1960.
- [3] W. D. Compton, G. W. Arnold. Disc. Farad. Soc., 31, 130, 1961.
- [4] P. W. Levy, G. J. Diens, Phys. Rev., 94, 1409, 1954.
- [5] P. W. Levy, G. J. Diens. Reports of the Conference on Defects in Crystalline Solids, London, Phys. Soc., 1955, стр. 256.
- [6] P. W. Levy. Bull. Am. Phys. Soc., 1, 136, 1956.
- [7] P. W. Levy. Bull. Am. Phys. Soc., 3, 116, 1958.
- [8] E. W. J. Mitchell, J. D. Ridgen, P. D. Townsend. Phil. Mag., 5, 1013, 1960.
- [9] P. W. Levy. Disc. Farad. Soc., 31, 118, 1961.
- [10] P. W. Levy. Phys. Rev., 123, 1226, 1961.
- [11] Т. С. Бессонова, М. П. Станиславский, В. И. Туманов, В. Я. Хаимов-Мальков. Опт. и спектр., 37, в. 1, 1974.
- [12] T. Maguyama, Y. Matsuda. J. Phys. Soc. Japan, 19, 1096, 1964.
- [13] Ю. В. Воронов, Ю. П. Тимофеев. Ж. прикл. спектр., 2, 126, 1965.
- [14] B. Sujak, A. Niklas. Acta Phys. Pol., 32, 711, 1967.
- [15] И. А. Парфианович. ЖЭТФ, 26, 696, 1954.
- [16] Ч. Б. Лушник. Тр. ИФА АН ЭССР, № 3, 35, 1955.
- [17] В. В. Антонов-Романовский. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров, 251. Изд. «Наука», М., 1966.