

ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КОРУНДАХ С ПРИМЕСЬЮ НИКЕЛЯ

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

Приведены результаты исследования оптических спектров, радиолюминесценции и термовысвечивания образцов корунда с никелем, термообработанных в различных средах и облученных электронами.

В работах [1, 2], посвященных исследованию оптических спектров корундов, легированных никелем, было обнаружено, что валентность никеля может изменяться в зависимости от окислительно-восстановительных условий выращивания кристаллов или их последующей термообработки. Мюллер и Гюнтхард [1] наблюдали в кристаллах, отожженных в кислороде, полосы поглощения 42 550, 35 710, 25 000, 19 640 и 16 130 см^{-1} , которые авторы приписали ионам Ni^{3+} (6). После отжига в водороде спектр поглощения корунда с никелем изменился и возникли полосы 38 460, 25 000 и 18 020 см^{-1} , присущие, по мнению авторов, ионам Ni^{2+} (6). Бокша и др. [2] исследовали спектры кристаллов корунда с примесью никеля, выращенных в окислительной среде, и указали на наличие полос поглощения трехвалентного никеля 37 030 и 24 990 см^{-1} .

Целью настоящей работы является исследование различных оптических явлений в кристаллах корунда с никелем, отожженных в вакууме и кислороде, при воздействии ионизирующей радиации. Объектами для исследования служили образцы корунда с номинальной концентрацией никеля от 0.03 до 0.2 вес.%, синтезированные методом Вернейля. С готовыми кристаллами проводились последовательно следующие обработки:

1) отжиг в вакууме (2220 К, 40 час., 10^{-5} тор),
2) облучение электронами (8 МэВ, мощность дозы $\sim 10^4$ рад·с $^{-1}$, доза — 10^8 рад, ~ 300 К),

3) отжиг в кислороде (1820 К, 150 час., 760 тор),

4) повторное облучение электронами при тех же условиях. До облучения указанными дозами у образцов изучались спектры и кинетика радиолюминесценции (РЛ) при возбуждении электронами с энергией 0.24 МэВ (мощность дозы ~ 0.3 рад·с $^{-1}$), после облучения — кривые термовысвечивания (ТВ) при нагреве до ~ 650 К. Спектры поглощения для обыкновенной волны регистрировались в области 13 000—52 000 см^{-1} после каждой термической обработки, после облучения и после измерения ТВ.

С п е к т р ы п о г л о щ е н и я

Спектры поглощения для образца с 0.07 вес.% Ni после каждой из перечисленных обработок представлены на рис. 1. В исследованном интервале концентраций интенсивности всех полос находятся в прямой зависимости от содержания никеля.

Как видно из полученных данных, в спектрах образцов, подвергнутых различной обработке, наблюдается несколько групп полос поглощения. Спектры облученных образцов и образцов, отожженных в кислороде,

содержат ряд общих полос: $\sim 43\,000$, $35\,400$, $24\,900$ и $\sim 16\,000$ см^{-1} . Кроме того, после облучения кристаллов, отожженных в вакууме, обнаружены три характерные полосы поглощения: $\sim 47\,500$, $28\,700$ и $19\,000$ см^{-1} . Следует отметить, что в спектрах некоторых образцов после отжига в вакууме имеется общий «серый» фон, исчезающий после отжига в кислороде.

Радиолуминесценция и термовысвечивание

В спектрах РЛ образцов, содержащих примесь никеля, не имеется никаких новых полос и линий по сравнению со спектром номинально

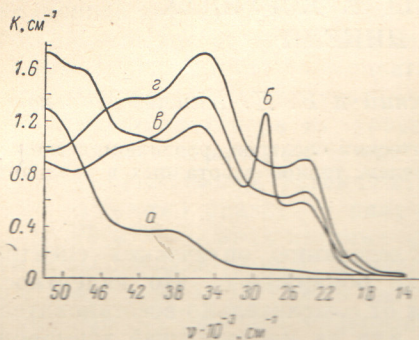


Рис. 1. Спектры поглощения образца корунда с 0.07 вес. % Ni, термообработанного в вакууме (а), облученного после вакуумного отжига (б), термообработанного в кислороде (в), облученного после отжига в кислороде (г).

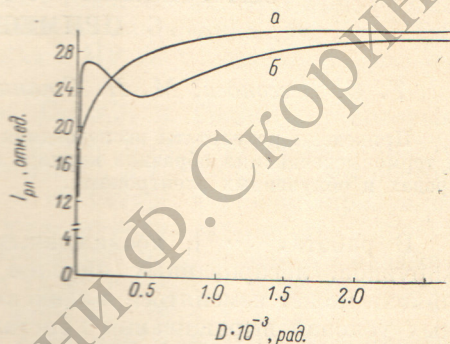


Рис. 2. Зависимость выхода радиолуминесценции от дозы облучения для образца корунда с 0.07 вес. % Ni, термообработанного в вакууме (а) и кислороде (б).

«чистых» кристаллов лейкосафира. Кристаллы люминесцируют в основном в сине-голубой области, где имеется широкая полоса с максимумом при $24\,000$ см^{-1} , а также в области R-линий излучения неконтролируемой примеси Cr^{3+} .

При регистрации интенсивности свечения во всем спектре излучения выяснилось, что кинетика изменения выхода РЛ зависит от типа термообработки образцов. У кристаллов, отожженных в вакууме, наблюдалось плавное увеличение выхода РЛ от некоторой начальной величины до насыщения (рис. 2, а), причем интенсивность РЛ тем меньше, чем больше концентрация никеля. После отжига в кислороде разгорание РЛ стало «аномальным», т. е. на кривой зависимости выхода РЛ от дозы облучения возник спадающий участок (рис. 2, б).

При нагреве облученных образцов наблюдалось несколько очень слабых пиков ТВ, количество, положение и интенсивность которых не коррелирует с концентрацией никеля. Причем во время измерения ТВ наведенная облучением окраска уменьшилась лишь на $\sim 20\%$. При нагреве до температуры ~ 750 К наведенная окраска полностью исчезла, но этот процесс не сопровождался термолуминесценцией.

Обсуждение результатов

Сравнение полученных нами спектров поглощения с имеющимися литературными данными [1, 2] показывает, что в кристаллах, отожженных в вакууме, никель находится в основном в двухвалентном состоянии. Можно полагать, что с наличием двухвалентного никеля связана и полоса $\sim 52\,000$ см^{-1} , концентрационная зависимость которой такая же, как и у полос $38\,500$ и $26\,000$ см^{-1} . Во время отжига в кислороде, а также в результате облучения двухвалентный никель частично переходит в трехвалентный.

Три полосы $\sim 47\,500$, $28\,700$ и $19\,000\text{ см}^{-1}$, возникающие только после облучения образцов, могут быть связаны с изменением зарядового состояния никеля, расположенного либо в междоузлии, либо вблизи какого-то определенного дефекта решетки (например, около кислородной вакансии). Такой «дефектный» никель после отжига кристаллов в кислороде, по-видимому, как и Ni^{2+} (6), почти полностью превращается в Ni^{3+} (6). Возможно также, что эти полосы возникают при локализации заряда на ближайшем окружении двухвалентного никеля.

«Серый» фон в спектрах поглощения некоторых кристаллов, отожженных в вакууме, связан с выпадением фазы металлического никеля, декорирующего дислокации и границы блоков. В радиационных процессах металлический никель участия не принимает.

Общую картину состояний никеля и их изменений при различных обработках кристаллов корунда можно представить себе следующим образом (см. таблицу).

Различные состояния никеля и соответствующие им полосы поглощения

Вид обработки	Наблюдавшиеся состояния никеля, их изменение в процессе обработки	Полосы поглощения после обработки, ν , см^{-1}
Отжиг в вакууме	Ni^{2+} (6) «Дефектный никель» Возможен $\text{Ni}_{\text{мет.}}$, декорирующий дислокации и границы блоков	~ 52000 , 38500 , 26000 — «Серый» фон во всей регистрируемой области
	Облучение образцов, отожженных в вакууме	Частичный переход Ni^{2+} (6) в Ni^{3+} (6) Изменение зарядового состояния «дефектного» никеля $\text{Ni}_{\text{мет.}}$ без изменений
Отжиг в кислороде		Почти полный переход Ni^{2+} (6) в Ni^{3+} (6) Почти полный переход «дефектного» никеля в Ni^{2+} (6) Встраивание $\text{Ni}_{\text{мет.}}$ в узлы решетки с превращением в Ni^{3+} (6)
	Облучение образцов, отожженных в кислороде	Частичный переход остатков Ni^{2+} (6) в Ni^{3+} (6) Изменение зарядового состояния остатков «дефектного» никеля

Полученные результаты свидетельствуют о том, что двухвалентный никель при облучении ионизирующей радиацией является дырочным центром захвата. Причем этот дырочный центр не является центром люминесценции, о чем говорят данные по спектральному составу РЛ. Незначительное обесцвечивание образцов после снятия кривой ТВ позволяет утверждать, что введение никеля в решетку корунда сопровождается также образованием и глубоких электронных уровней, которые не освобождаются при нагреве до 650 К . Захваченные электроны и дырки рекомбинируют безызлучательно при более высоких температурах. Наблюдавшиеся пики ТВ связаны с наличием случайных неконтролируемых примесей в кристаллах и сопутствующих им дефектов. Образование в корундах с примесью никеля глубоких электронных и дырочных ловушек изменяет кинетику разгорания и уменьшает интенсивность РЛ в полосах свечения, присущих исходным кристаллам лейкосапфира.

Литература

- [1] R. Müller, Hs. N. Günthard. J. Chem. Phys., **44**, 365, 1966.
[2] О. Н. Бокша, С. В. Грум-Гржимайло, Л. Б. Пастернак, А. А. Попова, Э. Ф. Смирнова. Сб. «Спектроскопия кристаллов», **295**. Изд. «Наука», М., 1970.

Поступило в Редакцию 29 апреля 1974 г.