

## РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛЕЙКОСАПФИРА И РУБИНА ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

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

Приведены результаты исследований спектров радиolumинесценции лейкосапфира и рубина при возбуждении быстрыми электронами, рассмотрена кинетика свечения в разных областях спектра, дана интерпретация наблюдавшихся явлений на основе зонной теории люминесценции кристаллофосфоров.

Количество опубликованных в настоящее время работ по радиolumинесценции (РЛ) лейкосапфира и рубина очень невелико, а их данные в ряде случаев противоречат друг другу. Отдельные характеристики РЛ сапфира изучались в [1], рубина — в [1-10]. При этом возбуждение производилось рентгеновскими, гамма- и катодными лучами, а также быстрыми электронами. Большинство авторов указывает на отсутствие разницы в спектрах фотолюминесценции и РЛ. Лишь в работе [10] отмечается, что в спектрах гамма-люминесценции рубина появляется дополнительная синяя полоса свечения, отсутствующая при фотовозбуждении. Кроме того, Митчелл и Таунсенд [2], исследуя спектр свечения рубина при возбуждении электронами с энергией 2 Мэв, нашли, что *R*-линии хрома смещены в длинноволновую область и лежат при 13 960 и 13 850 см<sup>-1</sup>. Авторы [2] полагают, что смещение линий эмиссии хрома происходит из-за появления при облучении сильно ионизованного окружения вокруг излучающего иона. В связи с имеющимися в литературных данных расхождениями мы предприняли более подробное исследование радиolumинесцентных свойств лейкосапфира и рубина, изучив одновременно спектральный состав и кинетику изменения выхода свечения указанных материалов при возбуждении быстрыми электронами.

### Методика эксперимента и объекты для исследования

В некоторых работах [8, 9] указывается на существенное влияние температуры на положение линий РЛ и форму спектров излучения. Поэтому мы вели эксперименты по РЛ с очень малыми интенсивностями электронов (мощность дозы ~0.3 рад·сек.<sup>-1</sup> при средней энергии 0.24 Мэв), используя большие коэффициенты усиления измерительной аппаратуры. Экспозиция, необходимая для получения спектров РЛ, составляла ~4000 сек. Температура образцов при этом не отличалась от комнатной. Радиolumинесцентные характеристики измерялись сначала у исходных образцов, а затем у тех же образцов, предварительно облученных разными дозами электронов с энергией 8 Мэв, благодаря чему образцы имели различную концентрацию наведенных центров окраски. Облучение электронами с энергией 8 Мэв проводилось при мощностях 10<sup>4</sup> рад·сек.<sup>-1</sup> с использованием принудительного охлаждения образцов, так что их температура не превышала 310° К. Исследуемые кристаллы лейкосапфира и рубина были синтезированы методом Вернейля из одного и того же исходного материала. При выращивании рубина в шихту добавлялась окись хрома,



концентрация которого в готовых образцах составила 0.03 вес.%. С помощью различных методов анализа в образцах лейкосапфира обнаружены следы хрома с концентрацией  $10^{-5} \div 10^{-6}$  вес.%. Общая концентрация других примесей не превышала  $5 \cdot 10^{-4}$  вес.%. Готовые образцы, вырезанные перпендикулярно оптической оси, проходили поочередную термическую обработку в вакууме (48 час.,  $2220^\circ \text{K}$ ,  $10^{-5}$  тор) и кислороде (150 час.,  $1820^\circ \text{K}$ , 760 тор) с целью выяснения влияния различных окислительно-восстановительных условий отжига на радиoluminesцентные характеристики исследованных образцов. Образцы рубина имели толщину 2 мм, лейкосапфира 5 мм. При изучении РЛ падающий поток электронов полностью поглощался в кристаллах, так что толщина возбуждаемого слоя была одинаковой для обоих типов образцов.

### С п е к т р ы РЛ.

При возбуждении электронным пучком образцы рубина и лейкосапфира, термообработанные в вакууме, интенсивно люминесцируют, причем их спектры имеют одинаковый вид в красной части (рис. 1). Помимо основного

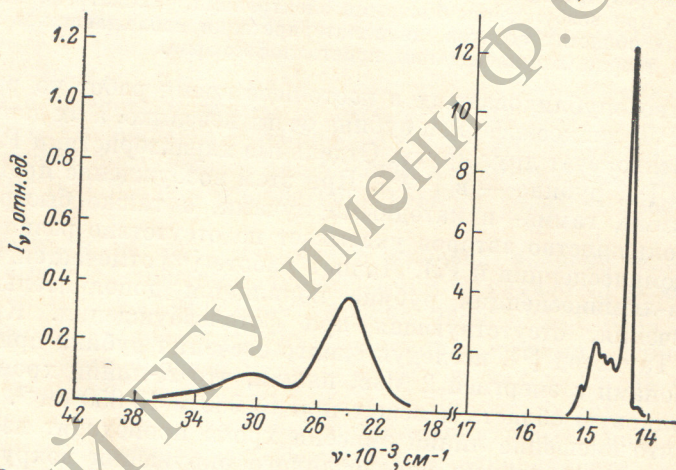


Рис. 1. Спектр РЛ лейкосапфира, термообработанного в вакууме (в рубине полоса при  $24\ 000\ \text{см}^{-1}$  отсутствует).

пика в области  $14\ 420\ \text{см}^{-1}$ , совпадающего с положением *R*-линий при фотoluminesценции, наблюдается несколько сателлитов ( $15\ 150$ ,  $14\ 920$ ,  $14\ 800$ ,  $14\ 700$  и  $14\ 200\ \text{см}^{-1}$ ), которые, очевидно, не связаны с парным взаимодействием ионов хрома, так как интенсивность всех линий спектра в красной области у рубина и лейкосапфира одинакова. В рубине и лейкосапфире замечена также очень слабая полоса в районе  $30\ 000 \div 32\ 000\ \text{см}^{-1}$ . Кроме того, в синей области у лейкосапфира имеется широкая бесструктурная полоса с максимумом при  $24\ 000\ \text{см}^{-1}$ , аналогичная наблюдавшейся при гамма-люминесценции [10]. Никаких дополнительных полос и линий не появляется в образцах, облученных дозами  $10^3 \div 10^8$  рад. электронов с энергией 8 Мэв. При этих условиях облучения не обнаружено и какое-либо смещение *R*-линий.

Аналогичные исследования тех же образцов, термообработанных в кислороде, показали, что заметных изменений в форме спектров РЛ не происходит, однако соотношение интенсивностей полос несколько меняется.

### К и н е т и к а изменения выхода РЛ

Здесь и в дальнейшем под выходом РЛ мы будем подразумевать интенсивность свечения во всем спектре излучения. Если измерение выхода производилось только для какой-то определенной области спектра, то этот случай будет оговариваться особо.



Как показал эксперимент, выход РЛ термообработанных в вакууме образцов во время облучения изменяется. У рубина имеется две стадии свечения: начальная очень быстрая (десятых долей секунд) и медленная инерционная, выходящая на насыщение через несколько суток при дозах  $10^5 \div 10^6$  рад. (рис. 2, кривая *a*). Практически происходит «разгорание» РЛ от некоторого исходного уровня до равновесного, превышающего исходный примерно в 4 раза. После прекращения облучения наблюдается длящаяся также несколько суток фосфоресценция, начальная интенсивность которой составляет  $\sim 15\%$  от равновесного значения. Закон затухания сложен и не поддается элементарной расшивке. Форма кривой разгорания для данного образца полностью воспроизводится после его нагревания до  $700^\circ \text{K}$ .

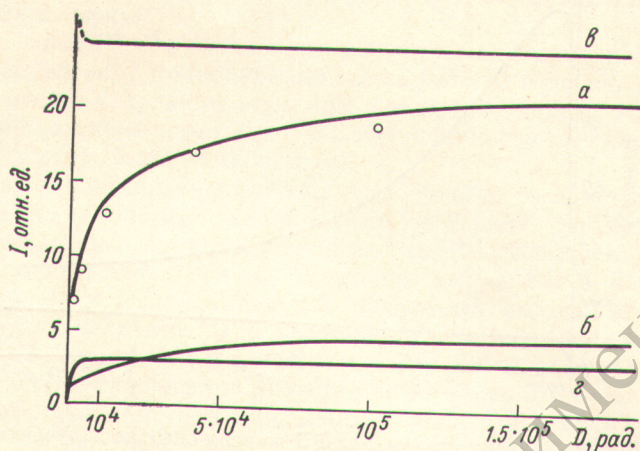


Рис. 2. Зависимость выхода РЛ образцов, термообработанных в вакууме, от дозы облучения (кривые приводятся без поправки на спектральную чувствительность приемника).

*a* — для рубина во всем спектре излучения; *б* — для рубина в области *R*-линий (пропускание интерференционного фильтра в максимуме — 46.5%, полуширина — 6 нм); *в* — для лейкосапфира во всем спектре излучения; *г* — для лейкосапфира в области *R*-линий (интерференционный фильтр тот же).

При измерении выхода РЛ в области *R*-линий характер наблюдаемого явления не изменился: начальная яркость с ростом дозы облучения растет и выходит на насыщение (рис. 2, кривая *б*). Образцы, облученные различными дозами электронов с энергией 8 Мэв, имеют начальную РЛ, соответствующую полученной ими предварительной дозе (точки вблизи кривой *a* на рис. 2).

У изученного нами лейкосапфира, термообработанного в вакууме, также имеется несколько стадий свечения, однако изменение выхода РЛ носит иной характер (рис. 2, кривая *в* и рис. 3, кривая *a*). В начале облучения РЛ близка к нулю, затем быстро достигает максимума и начинает медленно падать, стремясь к равновесному значению, которое наступает при дозе около  $10^4$  рад. После прекращения облучения начальная фосфоресценция составляет  $\sim 90\%$  от интенсивности свечения и длится несколько часов. При повторном облучении после затухания фосфоресценции наблюдается обычное разгорание без аномального максимума. И только после отжига до  $700^\circ \text{K}$  первоначальный вид кривой восстанавливается.

Кривая изменения выхода РЛ лейкосапфира в области *R*-линий имеет тот же вид, что и у рубина, причем интенсивность РЛ на *R*-линиях у лейкосапфира и рубина при установлении равновесия сравнима по абсолютной величине (рис. 2, кривая *г*).

Аномальность же разгорания лейкосапфира связана с синей полосой свечения, интенсивность которой при дозах  $\sim 10^4$  рад. в несколько раз ниже, чем при дозе  $\sim 10$  рад.



После термообработки в кислороде у кристаллов рубина наблюдалась подобная же картина кинетики РЛ, как и у образцов, обработанных в вакууме. В лейкосапфире характер изменения РЛ в области  $R$ -линий остался прежним, однако исчез максимум на кривой разгорания (рис. 3, кривая б). Изменилась и кинетика РЛ в синей полосе: в процессе облучения стало происходить увеличение ее интенсивности приблизительно от нуля до уровня насыщения, близкого по порядку величины к равновесному значению РЛ этой полосы у образцов, термообработанных в вакууме. Причем возникновение и исчезновение аномального максимума разгорания свечения лейкосапфира обратимо при термообработке в вакууме или кислороде.

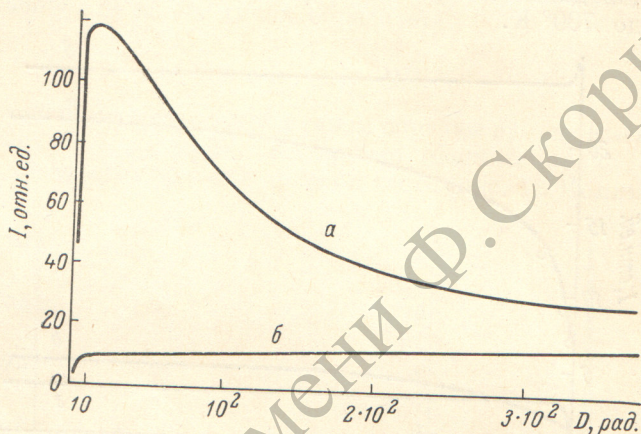


Рис. 3. Зависимость выхода РЛ во всем спектре излучения от дозы облучения.

$a$  — для лейкосапфира, термообработанный в вакууме;  $b$  — для лейкосапфира, термообработанный в кислороде.

### Обсуждение результатов

Полученные данные по РЛ рубина и лейкосапфира можно объяснить в рамках зонной теории люминесценции кристаллофосфоров с учетом специфического характера поглощения энергии ионизирующей радиации. Если при оптическом возбуждении поглощение света носит селективный характер и определяется произведением эффективного сечения взаимодействия на число поглощающих центров, каковыми обычно являются примеси, дефекты и т. п., то поглощение энергии ионизирующей радиации зависит в основном от полной концентрации ионов в рассматриваемом материале независимо от того, являются они центрами окраски или нет.

В наших экспериментах наблюдались интересные явления, которые мы объясняем именно специфическим характером поглощения энергии электронов. Так, обращает на себя внимание относительно близкое значение выхода свечения  $Cr^{3+}$  в области насыщения РЛ у рубина и лейкосапфира при разнице в концентрациях хрома свыше трех порядков. Это указывает на то, что РЛ не столько связана с непосредственным возбуждением ионов хрома, сколько с передачей энергии, поглощаемой решеткой  $Al_2O_3$  этим ионам. В нашем эксперименте при использованных мощностях дозы  $\sim 0.3$  рад  $\cdot$  сек. $^{-1}$  (слабое возбуждение) максимально возможное число вторичных электронов, поступающих в зону проводимости, составляет около  $10^{13}$  см $^{-3}$   $\cdot$  сек. $^{-1}$ . Учитывая, что время жизни свободных носителей в диэлектриках  $\ll 1$  сек., можно утверждать, что концентрация вторичных электронов при облучении будет заведомо  $\ll 10^{13}$  см $^{-3}$ . В то же время концентрация ионов хрома как в рубине ( $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$ ), так и в лейкосапфире ( $\sim 10^{15}$  см $^{-3}$ ) значительно превышает эту величину. В идеальном случае, когда эффекты тушения пренебрежимо малы, все поступающие в зону проводимости электроны могут рекомбинировать с ионизован-



ным хромом и дать кванты света на  $R$ -линиях, а число этих рекомбинаций будет определяться концентрацией вторичных электронов.

Независимость интенсивности свечения от концентрации активатора можно получить аналитически из уравнений, выведенных Антоновым-Романовским [11] для случая слабого возбуждения в предположении, что основная доля энергии облучения поглощается решеткой, а вероятность тепловой деионизации центров свечения близка к нулю. Первое предположение для РЛ выполняется очевидно, второе предположение также является вполне реальным, так как основной уровень хрома расположен на высоте 2.55 эв над валентной зоной. При отсутствии существенной разницы в эффектах тушения и прочих потерях интенсивность РЛ, как следует из уравнений [11], в рассматриваемом случае будет одинаковой в рубине и лейкосапфире.

В ряде работ [12, 13] интенсивность люминесценции хрома в  $R$ -линиях принималась за меру концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . И если нет оснований считать этот метод неправомочным при фотовозбуждении, то в случае РЛ определение концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  по интенсивности  $R$ -линий излучения, очевидно, может быть ошибочным.

Далее из наших экспериментальных данных следует, что хотя при насыщении мы не видим большой разницы в РЛ  $\text{Cr}^{3+}$  у рубина и лейкосапфира, то начальные стадии изменения выхода РЛ существенно различаются. Из рис. 2 видно, что в начале облучения выход РЛ в  $R$ -линиях лейкосапфира близок к нулю, тогда как начальный выход РЛ рубина равен некой заметной величине. При увеличении дозы облучения интенсивность свечения в  $R$ -линиях как у рубина, так и у лейкосапфира растет, однако насыщение РЛ лейкосапфира достигается намного быстрее, чем у рубина. Это означает, что кинетика изменения выхода РЛ зависит от концентрации ионов хрома. Этот факт можно объяснить на основе общей зонной схемы РЛ. При поглощении энергии решеткой, электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости. Образовавшаяся дырка рекомбинирует с электроном, находящимся на  $4A_2$ -уровне  $\text{Cr}^{3+}$ , и при этом возникает ионизованный центр свечения  $\text{Cr}^{4+}$ . Электрон, попавший в зону проводимости, может быть либо захвачен ловушками, связанными с теми или иными дефектами кристалла, либо рекомбинировать с ионом  $\text{Cr}^{4+}$ , который переходит при этом в возбужденный ион  $\text{Cr}^{3+}$  с последующим испусканием характерных для трехвалентного хрома  $R$ -линий излучения. Эффекты непосредственного возбуждения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и рекомбинации электрона с  $\text{Cr}^{4+}$  без участия ловушек обуславливают начальную РЛ. Вероятность этих эффектов в лейкосапфире, очевидно, намного меньше, чем в рубине. Электроны, захваченные ловушками, лежащими вблизи дна зоны проводимости (уровнями прилипания), могут при комнатной температуре вновь вернуться в зону проводимости и затем взаимодействовать с  $\text{Cr}^{4+}$ , обуславливая наличие фосфоресценции. Кроме того, в рубине и лейкосапфире имеются также и глубокие ловушки, которые могут быть освобождены только при нагревании, о чем свидетельствует тот факт, что первичный ход кривых разгорания восстанавливается не после затухания фосфоресценции, а после отжига облученных образцов при температурах порядка 700° К. Причем, исходя из соотношения интенсивности и длительности фосфоресценции, можно заключить, что в рубине глубоких ловушек больше, чем в лейкосапфире. По мере роста дозы облучения все большее число ловушек оказывается занятыми электронами и все большее число поступающих в зону проводимости электронов рекомбинирует с ионами  $\text{Cr}^{4+}$ , что приводит к росту РЛ, а в дальнейшем и к ее равновесному насыщению. В пользу такого представления говорят и данные по предварительному облучению образцов, начальный выход РЛ которых выше, чем у необлученных, и соответствует дозе предварительного облучения.

Интересно, что, по данным [14, 15], выход фотолюминесценции у рубина после облучения ниже, чем до облучения. Авторы [14, 15] полагают, что на процесс фотолюминесценции существенное влияние оказывает



наличие наведенных центров окраски, поглощение света которыми конкурирует с процессом возбуждения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и является либо вовсе неактивным, либо менее активным для возбуждения люминесценции, чем основным поглощение ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Этот эффект не проявляется в нашем случае, так как поглощение решеткой энергии ионизирующей радиации практически не зависит от наличия дополнительных центров окраски, а вероятность излучательных рекомбинаций в облученных образцах возрастает.

Как показывают опыты, характер РЛ хрома не зависит от условий предварительной обработки образцов в вакууме и кислороде. В отличие от РЛ хрома, «синее» свечение и связанный с ним максимум на кривой разгорания лейкосапфира зависят от условий термообработки. По-видимому, этот аномальный максимум связан с наличием уровней рекомбинации особого рода, заполнение которых во время облучения сопровождается испусканием квантов света в синей области. Если предположить, что после вакуумной термообработки эти уровни являются в основном «пустыми», а после кислородной — заполненными, и что облучение приводит к установлению некоего равновесного соотношения между концентрацией свободных и заполненных уровней, то различие в кинетике изменения интенсивности синей полосы можно объяснить тем, что в первом случае концентрация свободных уровней падает, а во втором — растет. Возможно, что эти уровни рекомбинации имеются и в рубине, однако их люминесценцию мы не наблюдаем либо из-за реабсорбции, либо из-за большей вероятности захвата вторичных зарядов хромом.

Отсутствие новых полос или линий в спектрах РЛ облученных образцов и насыщение изменения выхода РЛ при облучении свидетельствует о том, что облучение даже максимальными дозами  $10^8$  рад. электронов с энергией до 8 Мэв не приводит к образованию новых центров РЛ или ловушек для вторичных электронов. Смещения положения  $R$ -линий люминесценции при этом также не происходит.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. В. Карелину и В. Е. Божевольнову за помощь в проведении спектральных исследований, а также В. В. Антонову-Романовскому за полезное обсуждение результатов экспериментов.

#### Литература

- [1] В. Н. Вишневецкий, Р. Г. Гнып, Н. С. Пидзырайло, Р. М. Толчинская. Укр. физ. ж., 11, 997, 1966.
- [2] E. W. J. Mitchell, P. D. Townsend. Proc. Phys. Soc., 81, 12, 1963.
- [3] A. K. Kamal, M. W. Levine, G. L. Fuller. Proc. IEEE, 52, 329, 1964.
- [4] W. Low. Bull. Am. Phys. Soc., 9, 499, 1964.
- [5] W. Low. Appl. Phys. Lett., 5, 35, 1964.
- [6] W. Low. Zeit. Angew. Math. und Phys., 16, 66, 1965.
- [7] C. R. Philbrick, W. R. Davis, M. K. Moss. Bull. Amer. Phys. Soc., 9, 499, 1964.
- [8] Ю. В. Воронов, Ю. П. Тимофеев, Ж. прикл. спектр., 2, 126, 1965.
- [9] B. Suja k, A. Niklas. Acta Phys. Pol., 32, 711, 1967.
- [10] С. В. Стародубцев, М. Юнусов, Ш. Вахидов, А. А. Попова. Сб. «Радиационные явления в диэлектриках и полупроводниках», 23. Ташкент, 1968.
- [11] В. В. Антонов-Романовский. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров, 48. Изд. «Наука», М., 1966.
- [12] И. И. Антипова-Каратаева, С. В. Грум-Гржимайло. Тр. Инст. Кристаллографии, вып. 8, 139, 1953.
- [13] A. Niklas, B. Suja k, Acta Phys. Pol., 439, 351, 1971.
- [14] G. E. Arkhangel'skii, Z. L. Morgenstern, V. B. Neustruev. Phys. Stat. Sol., 22, 289, 1967.
- [15] Г. Е. Архангельский, З. Л. Моргенштерн, В. В. Неуструев. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 4, 1968.