

индекс 3624



ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЕФИ-742(57)-84

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ИНФОРМАЦИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПО АТОМНОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Р.Р.АТАБЕКЯН, В.А.ГЕВОРКЯН, Р.К.ЕЗОЯН,
Г.Н.ЕРИЦЯН, В.Х.САРКИСОВ

ДЕФЕКТЫ И ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ, НАВОДИМЫЕ В КОРУНДЕ
И РУБИНЕ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

I. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУБИНА, ОБЛУЧЕННОГО
БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И γ - КВАНТАМИ

ЕРЕВАН-1984

В последние годы вопросы изучения физической природы, образования, накопления и отжига дефектов в кристаллах корунда и рубина привлекают пристальное внимание специалистов в связи с выявленными возможностями практического использования этих материалов (в термоядерных реакторах, космическом приборостроении, квантовой электронике и оптоэлектронике). Следует отметить, что среди большого количества имеющихся работ, посвященных этим вопросам, значительная часть принадлежит исследованиям свойств корунда. Это объясняется тем, что интерпретация результатов, получаемых при изучении свойств рубина, усложняется из-за наличия в нем контролируемой примеси хрома. С другой стороны, данные, накопленные по свойствам корунда, помогают в понимании процессов, происходящих в рубине.

В данной серии, состоящей из трех работ, авторы на основании собственных многочисленных экспериментов и имеющихся литературных данных попытались объяснить некоторые стороны вышеупомянутых вопросов.

В работах [1-7], посвященных изучению дефектообразования в рубине при облучении быстрыми электронами, жесткими лучами и мощным оптическим светом, наблюдаемое количество полос ДП колеблется от 4 до 8. Предполагаемыми центрами окраски (ЦО), с которыми связываются эти полосы, являются ионы Cr^{2+} и Cr^{4+} , ионы O и O^- и вакансии кислорода с локализованным одним

электроном.

В данной работе представлены результаты измерений спектров ДП рубина, облученного быстрыми электронами и γ - квантами, исследована кинетика накопления и отжига наведенных полос поглощения. Сделано предположение о природе генерируемых в рубине ЦО при облучении быстрыми электронами малых и больших доз.

Методика эксперимента

Исследованные монокристаллы рубина ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr^{3+}) были выращены по методу Вернейля и подвергнуты термообработке в вакууме под давлением $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 1950°C . Оптическая ось кристаллов направлена под углом 60° к геометрической. Образцы были изготовлены в виде плоскопараллельных полированных пластинок с размерами $0,6 \times 10 \times 15$ мм, вырезанных так, чтобы большая сторона была параллельна оптической оси. Концентрация хрома в образцах рубина составляла $0,03\%$ по весу.

Кристаллы облучались электронами с энергиями 2; 7,5 и 50 МэВ. При облучении образцы охлаждались интенсивным потоком паров жидкого азота. Их температура не превышала 10°C . Источником γ - квантов служил Co^{60} с интенсивностью 250 рад/с.

Время отжига кристаллов на воздухе при каждой температуре составляло 15 мин. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-8.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры ДП рубина, облученного мощным оптическим светом, жесткими лучами и малыми дозами быстрых электронов, качественно совпадают и состоят из 4 полос с максимумами 5,77; 4,43; 3,35 и 2,64 эВ. На рис. 1(а,б) приведены дозовые зависимости полос ДП рубина, облученного соответственно электронами и

γ - квантами. Как видно из рисунков, интенсивности всех полос вначале возрастают и довольно быстро достигают насыщения, оставаясь без изменения до дозы $\sim 10^{16}$ эл/см². Это указывает на то, что при малых дозах электронного облучения в процессе образования ЦО не принимают участие возникающие радиационные дефекты, представляющие собой вакансии и выбитые из узлов решетки ионы. По всей видимости, концентрация радиационных дефектов при таких дозах меньше концентраций дефектов, а также контролируемой примеси Cr^{3+} , присутствующих в исходном кристалле. Следовательно, можно утверждать, что ЦО, ответственными за эти полосы, являются дорадиационные дефекты, которые изменяют свое зарядовое состояние в процессе облучения.

При дальнейшем увеличении дозы ($D > 10^{16}$ эл/см²) облучения быстрыми электронами интенсивность всех полос ДП снова начинает возрастать (рис. 1а). В случае же облучения рубина γ - квантами (рис. 1б) увеличения интенсивности полос ДП не замечено вплоть до доз 10^8 рад. С увеличением дозы электронного облучения также обнаруживается смещение максимума самой интенсивной полосы 5,77 эВ в сторону больших энергий. При дозе $2,6 \cdot 10^{17}$ эл/см² этот максимум находится на 6,0 эВ. Эти два факта, а также данные по изохронному отжигу (см. ниже), дают основание предположить, что при облучении рубина большими дозами быстрых электронов так же, как и в "чистом" корунде, облученном электронами [7] или нейтронами [8-10], начинают играть заметную роль полосы ДП "новых" ЦО, обусловленных смещением ионов из узлов решетки. При этом с увеличением дозы облучения роль этих ЦО возрастает. В отличие от "чистого" корунда, в спектре ДП рубина (рис. 2, кривая 1) облученного быстрыми электронами, полосы ДП, соответствующие "новым" ЦО, явно не наблюдаются из-за наличия полос, обусловленных дорадиационными дефек-

тами.

Для выяснения этого вопроса были исследованы процессы изохронного и изотермического отжига кристаллов рубина, облученных разными дозами ($D=10^{13} - 2,6 \cdot 10^{17}$ эл/см²) быстрых электронов и γ -квантов. На рис. 2 приведены спектры ДП облученного электронами рубина при разных температурах отжига. С увеличением температуры интенсивность всех полос ДП уменьшается. Начиная с температур 300–325°C полосы, обусловленные дорадиационными дефектами кристалла, отжигаются и проявляются новые полосы 6,05; 5,4 и 4,8 эВ (рис. 2, кривая 3). Эти полосы наблюдаются только в образцах, облученных большими дозами быстрых электронов. Характеристики новых полос рубина совпадают с характеристиками полос ДП "чистого" корунда [7–10]. Следовательно, предположение о возникновении в облученном быстрыми электронами рубине ЦО, обусловленных смещениями ионов из узлов, экспериментально подтверждается. Такие же ЦО должны наблюдаться и в рубине, облученном γ -квантами Co^{60} , так как энергия одного γ -кванта, равная 1,25 МэВ, больше, чем пороговая энергия смещения ионов в решетке корунда 0,43 МэВ [11]. Однако при достигнутых нами дозах γ -облучения 10^8 рад такие ЦО не наблюдались. Вероятно, для их проявления необходимо достижение больших доз $10^9 - 10^{10}$ рад.

На рис. 3(а,б) приведены кривые изохронного отжига полос ДП рубина, облученного соответственно электронами и γ -квантами. Из рис. 3б видно, что в облученном γ -квантами рубине полосы, а следовательно и ответственные за них ЦО, полностью отжигаются при температуре 325°C. Эти же ЦО в случае электронного облучения также должны полностью отжигаться, что и наблюдается в экспериментах для образцов рубина, облученных малыми дозами. Наличие высокотемпературной ($t > 325^\circ C$) части от-

жига на максимумах тех же полос ДП у образцов рубина, облученных большими дозами электронов (рис. 3а), объясняется существованием в таких кристаллах ЦО, обусловленных смещением узельных ионов, характерные полосы которых перекрываются с максимумами полос отжигаемых ЦО. Это является дополнительным подтверждением образования в облученном быстрыми электронами рубине радиационных термоустойчивых дефектов, которые отжигаются при значительно высоких температурах ($t > 900^\circ C$) [7].

Кривые отжига полосы 5,77 эВ рубина, облученного электронами и γ -квантами (рис. 3(а,б), кривая 1), отличаются количеством температурных стадий. При электронном облучении можно выделить 4 стадии отжига: 25–100°C, 100–175°C, 200–300°C и 300°C и выше, а при γ -облучении – 2 стадии: 25–100°C и 200 – 325°C. Как видно, две стадии совпадают. Это указывает на то, что эти стадии в обоих случаях обусловлены разрушением одного и того же центра.

Следует особо отметить, что все полученные результаты для рубина, облученного электронами с энергией 50 МэВ, качественно воспроизводятся и при облучении электронами с энергиями 2 и 7,5 МэВ, причем в случае облучения электронами с 7,5 МэВ они мало отличаются и количественно.

Из приведенных в этой работе результатов по накоплению и отжигу полос ДП следует, что в рубине, облученном малыми дозами быстрых электронов и γ -квантами, образуются одни и те же ЦО, обусловленные изменением зарядового состояния дорадиационных дефектов. Относительно природы этих ЦО в литературе высказываются различные мнения. Наиболее вероятным представляется предположение о том, что такими ЦО являются, в основном, перезаряженные ионы хрома $-Cr^{2+}$ и Cr^{4+} . Этот факт был установлен для рубина, облученного ионизирующим излучением [1, 12, 13]. Изучение

низкотемпературной термолуминесценции окрашенного рубина, спектр излучения которой состоит, главным образом, из R - линий ионов Cr^{3+} , позволило авторам [2-4, 6] заключить, что ЦО являются ионы Cr^{2+} . Мы придерживаемся такого же мнения - при облучении рубина малыми дозами быстрых электронов, образующимися ЦО, являются ионы Cr^{2+} . Дополнительным доказательством нашего предположения являются результаты экспериментов по оптическому обесцвечиванию полос ДП рубина, которые будут представлены в следующей работе.

Как утверждалось выше, спектр ДП рубина, облученного большими дозами быстрых электронов, представляет собой сложную кривую. В процессе отжига нам удалось выделить 3 полосы: 6,05; 5,40 и 4,86 эВ, идентичные полосам, наблюдаемым в "чистом" корунде. Природа ЦО, ответственных за эти полосы, считается установленной в корунде [7, 10]. Мы полагаем, что проявленные в спектре ДП рубина полосы 6,05; 5,40 и 4,86 эВ обусловлены теми же центрами, что и в корунде, т.е. полоса 6,05 эВ - F - центром (вакансия кислорода с двумя локализованными электронами), 5,40 и 4,86 эВ - F^+ - центром (вакансия кислорода с одним локализованным электроном).

Перекрытием именно полос 6,05 и 4,86 эВ соответственно полосами 5,77 и 4,43 эВ можно объяснить дополнительные две стадии отжига в рубине, облученном электронами (рис. 3а).

Разложение спектра ДП "чистого" корунда, облученного большими дозами ($D \approx 10^{18}$ эл/см²) быстрых электронов, на гауссовские компоненты показывает, что помимо вышеприведенных полос присутствуют еще 4 полосы с максимумами: 4,10; 3,50; 2,85 и 2,75 эВ. Какими центрами обусловлены эти полосы пока не выяснено. Однако уже очевидно, что эти центры должны быть продуктом радиа-

ционного дефектообразования, а следовательно, они образуются и в рубине. Существованием последних трех полос можно объяснить возрастание (после насыщения) интенсивности полос 3,35 и 2,64 эВ в рубине (рис. 1а), так как они должны хорошо перекрываться.

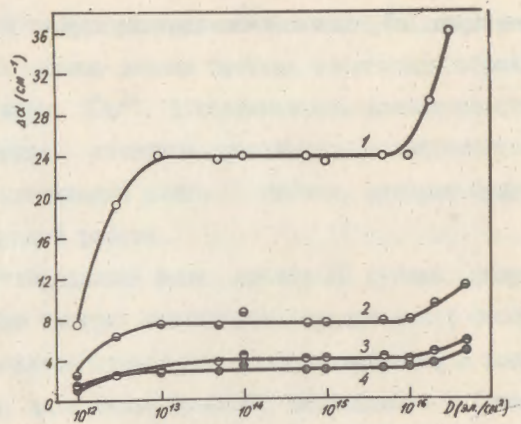


Рис. 1а

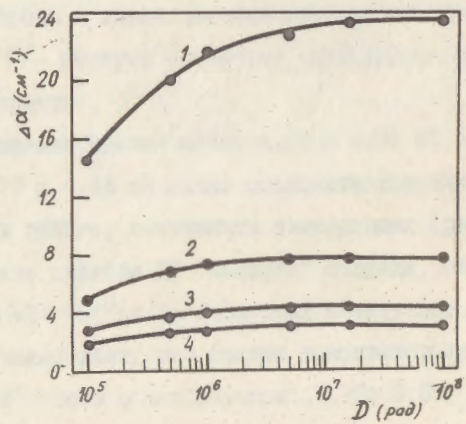


Рис. 1б

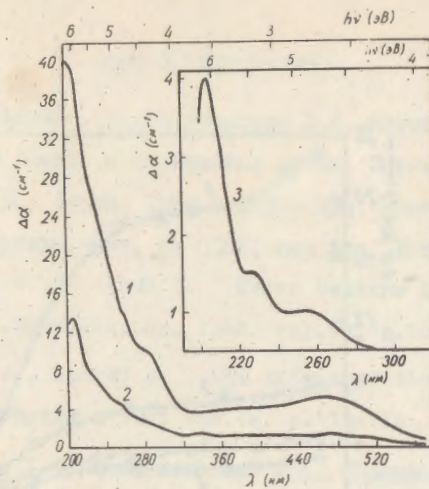


Рис. 2

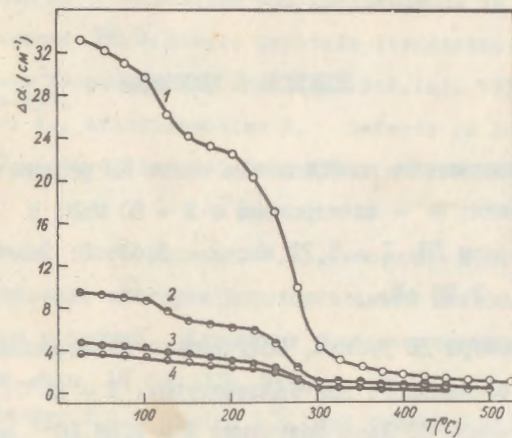


Рис. 3а

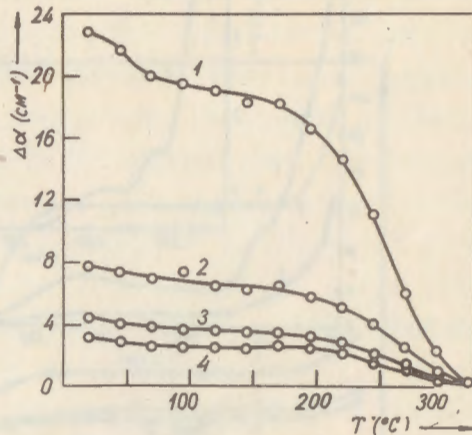


Рис.3б

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис.1 Зависимость коэффициента полос ДП рубина от дозы облучения: а - электронами с $E = 50$ МэВ; б - γ -квантами. Полосы ДП: 1 - 5,77 эВ; 2 - 4,43 эВ; 3 - 2,64 эВ; 4 - 3,35 эВ.

Рис.2 Спектры ДП рубина, облученного электронами с $E = 50$ МэВ и отожженного при температурах: 1 - 25°C; 2 - 280°C; 3 - 450°C. Доза облучения $D = 2,56 \cdot 10^{17}$ эл/см².

Рис.3 Изохронный отжиг полос ДП рубина, облученного: а) электронами с $E = 50$ МэВ, $D = 2,56 \cdot 10^{17}$ эл/см²; б) γ -квантами, $D = 10^8$ рад. Полосы ДП: 1 - 5,77 эВ; 2 - 4,43 эВ, 3 - 2,64 эВ; 4 - 3,35 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архангельский Г.Е., Моргенштерн З.Л., Неуструев В.Б. Действие света на окрашенный рубин. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1970 с.273 - 280. Центры окраски в кристаллах рубина.-Изв. АН СССР, сер.физ., 1968, т.32, №1, с.2-5
2. Maruyama T., Matsuda Y. Color Centers in γ -Irradiated Ruby. J.Phys.Soc.Jap. 1964, vol.19, p.1096-1104.
3. Novotný J., Spurný Z. The Effect of X-Rays on Ruby.- Czech J.Phys.B, 1966, vol.16, p.119-124.
4. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Туманов В.И., Хаимов-Мальков В.Я. Оптические эффекты в рубине и лейкосапфире при электронном облучении.-Изв. АН СССР, сер.физ., 1974, т.38, №6, с 1201 -1204 .
5. Govinda S. Coloration and Luminescence in Pure and Chromium-Doped Al_2O_3 Single Crystals Irradiated with x-Rays at Room Temperature.- Phys.Stat.Sol.(a). 1976, vol.37, p.109-117.
6. Rehavi A., Kristianpoller N. Defects in X-Irradiated Al_2O_3 .-Phys.Stat.Sol.(a). 1980, vol.57, p.221-227.
7. Атабекян Р.Р., Воскаян Р.К., Геворкян В.А. и др. Исследование спектров дополнительного поглощения лейкосапфира и рубина, облученных быстрыми электронами и γ -лучами.-Изв. АН Арм ССР, Физика, 1981, т.16, с 64-71.
8. Mitchell E.W.J., Rigden J.D. and Townsend P.D. The anisotropy of optical absorption induced in sapphire by neutron and electron irradiation.-Philos.Mag., 1960, vol.5, p.1013-1027.
9. Levy P.W., Dienes G.J. Irradiation Induced Optical Absorption in Al_2O_3 - Phys.Rev., 1954, vol.94, p.1409-1410.

10. Lee K.H., Crawford J.H. Jr. Luminescence of the F-center in sapphire.- Phys.Rev.B, 1979, vol.19,p.3217-3221.
11. Arnold G.W., Compton W.D. Threshold Energy for Lattice Displacement in α - Al_2O_3 .-Phys.Rev.Lett., 1960,vol.4, p.66-68
12. Сидорова Е.А., Мусатов М.И., Никитичев П.И. Центры окраски в γ - облученном корунде, выращенном различными методами.- Опт.мех.пром., 1976, № 4, с 50-51.
13. Апанасенко А.Л., Забара А.С., Залобовский И.И., Кулагин И.А. О влиянии примеси хрома на дефектность корунда.-УФЖ, 1981, т.26 с 1559-1561.

Рукопись поступила 29 июня 1981 г.



Р.Р. АТАБЕКЯН, В.А. ГЕВОРКЯН, Р.К. ЕЗОЯН, Г.Н. ЕРИЦЯН, В.Х. САРКИСОВ
ДЕФЕКТЫ И ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ, НАВОДИМЫЕ В КОРУНДЕ И РУБИНЕ
БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ. I. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУБИНА, ОБЛУЧЕННОГО
БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И γ -КВАНТАМИ

Редактор Л.П. Мукаян
Технический редактор А.С. Абрамян

Подписано в печать 20/ХП-84г.
Офсетная печать. Уч. изд. л. 0,5
Зак. тип. № 940

ВФ-03002 Формат 60x84/16
Тираж 299 экз. Ц. 7 к.
Индекс 3624

Отпечатано в Ереванском физическом институте
Ереван 36, Маркаряна 2