

индекс 3624



ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЕФИ-770(85)-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, НАВЕДЕННЫЕ В
КОРУНДЕ И РУБИНЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ
ЭЛЕКТРОНАМИ

П. О ЦЕНТРАХ ОКРАСКИ РУБИНА, ОБЛУЧЕННОГО
ЭЛЕКТРОНАМИ МАЛЫХ ДОЗ

ЕРЕВАН-1984

В работе [1] нами было показано, что при облучении рубина как γ -квантами, так и высокоэнергетичными электронами малых доз ($< 10^{15}$ эл/см²) возникающие спектры дополнительного поглощения (ДП) идентичны и обусловлены ионами Cr^{2+} .

В настоящей работе приводятся дополнительные экспериментальные результаты по оптическому обесцвечиванию рубина, которые подтверждают выводы работы [1].

Методика эксперимента

Методики изготовления и облучения образцов, а также измерения спектров ДП рубина аналогичны описанным в [1]. Обесцвечивание облученных кристаллов производилось ксеноновой лампой ДКСШ-1000 с применением светосильного осветителя, описанного в [2]. Вместо параболической оптики в осветителе использовалась короткофокусная оптика, изготовленная из высококачественного КУ-кварца. Свет из осветителя при помощи сферического зеркала направлялся на входную щель монохроматора от спектрофотометра СФ-26. Оптическая схема установки была собрана таким образом, что свет после дисперсии фокусировался на выходной щели.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что спектр ДП рубина, облученного высокоэнергетичными электронами малых доз и γ -квантами имеет четыре полосы [1, 3, 4]. Нами были измерены спектры ДП многочисленных образцов рубина, облученных электронами с энергиями 2; 7,5 и 50 МэВ, а также γ -квантами Co^{60} . В большинстве случаев в коротковолновой области наблюдается полоса 5,77 эВ, иногда кроме нее проявляется еще одна полоса 5,64 эВ (рис. 1, кривая 1). "Провал", который наблюдается на рисунке, обнаружен также в спектре ДП γ -облученного рубина [5]. Этот "провал" становится заметным при обесцвечивании окрашенного рубина квантами света с энергией 2,64 эВ. При этом в спектре ДП появляется полоса в области $\sim 6,05$ эВ (кривая 2-4) и более отчетливо выделяется полоса 5,64 эВ (кривая 5). Как видно из рисунка, уменьшение интенсивности обеих полос при обесцвечивании происходит неравномерно, тогда как интенсивности полос 5,64; 4,43; 3,35 и 2,64 эВ уменьшаются равномерно (рис. 2, 3). Из приведенных рисунков 1, 2 следует, что при обесцвечивании рубина, облученного быстрыми электронами, в спектре ДП новые полосы не появляются, что наблюдается в спектре γ -облученного рубина [5].

Тот факт, что ЦО рубина разрушаются и окрашенный кристалл практически восстанавливается до первоначального состояния после длительной подсветки квантами 5,64; 4,43; 3,35 и 2,64 эВ показывает, что все полосы спектра ДП обусловлены центрами либо электронного, либо дырочного типа. Можно также предположить, что за все четыре полосы, за исключением полосы 6,05 эВ,* ответстве-

* Эту полосу не следует путать с полосой 6,05 эВ F-центра корунда

нен один и тот же центр. В пользу такого предположения говорит равномерное уменьшение коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ полос 5,64; 3,35; 4,43 и 2,64 эВ. Это хорошо видно из рис. 3, где $\Delta\alpha'$ представляет собой разницу коэффициентов поглощения соответствующих полос облученного кристалла после и до подсветки квантами 2,64 эВ. Такая же линейная зависимость наблюдается при подсветке квантами 5,64 эВ.

В работе [1] мы пришли к выводу, что полосы ДП при облучении рубина высокоэнергетичными электронами малых доз обусловлены ионами хрома. Допустим, что за все четыре полосы ответственен центр только одного типа [6]. Тогда, если центр разрушается квантами с минимальной энергией, то он должен разрушаться и при энергиях, соответствующих энергиям любой из этих полос. При таком условии из уравнения Смакулы следует соотношение

$$\frac{\Delta\alpha'_0}{\Delta\alpha'_i} = A_i \frac{f_0}{f_i},$$

где f - сила осциллятора соответствующей полосы, A_i - постоянный коэффициент, определяемый параметрами этих полос и не зависящий от концентрации ЦО.

Сила осциллятора 2,64 эВ полосы равна $\sim 5 \cdot 10^3$ [7]. Используя полуширины полос из работы [4] и вычисляя их коэффициенты преломления [8], можно определить коэффициенты A_i , которые слабо зависят от параметров полос поглощения. Результаты вычислений приведены в таблице, где $\frac{\Delta\alpha'_0}{\Delta\alpha'_i} = \text{tg} \alpha$ определены из рис. 3. Из кривой 3 рис. 1 и уравнения Смакулы определены концентрации ЦО и силы осциллятора f_i полос поглощения.

Полосы E, эВ	$f_i \times 10^2$	f_0/f_i	$\text{tg} \alpha$
5,64	3,92	1	1
4,43	1,21	3,24	3,12
3,35	0,40	9,80	8,17
2,64	0,50	7,81	5,80

Концентрация ЦО равна $\sim 3,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Концентрация ионов Cr^{3+} в необлученных образцах рубина составляла $1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Уменьшение концентрации ионов хрома равно $\Delta \text{Cr}^{3+} \approx 22\%$, что хорошо совпадает с результатами, полученными методами ЭПР [9] и химсдвига K_α -линий [10] при облучении рубина γ -квантами дозами, при которых наблюдается насыщение накопления ЦО.

Из рис. 1 и таблицы видно, что чем больше $\Delta \alpha$, тем больше сила осциллятора полос ДЛ. Кроме того, отношения f_0/f_i по величине близки к тангенсу угла соответствующей полосы. Все эти результаты говорят в пользу одного типа центра. Это подтверждается также результатами, приведенными на рис. 4. Как видно из рис. 4, при обесцвечивании кристалла квантами 2,64 эВ уменьшение концентрации ЦО (ΔN_i) полос 4,43; 3,35 и 2,64 эВ по времени линейно зависит от уменьшения концентрации ЦО (ΔN_0) полосы 5,64 эВ, причем тангенс угла наклона равен 1.

Возникает вопрос, какова природа этого центра: электронный (Cr^{2+}) или дырочный (Cr^{4+})? Известно, что причиной образования ЦО при облучении рубина жесткими лучами является изменение валентности части ионов Cr^{3+} , переходящих в ионы Cr^{2+} и Cr^{4+} [5].

В последние годы появился ряд работ, где авторы показывают, что основной причиной возникновения ЦО в рубине являются ионы Cr^{4+} [6, 10, 11]. Для обоснования своих выводов они приводят результаты исследований химсдвига K_α -линий [10], термостимулированного тока и термовысвечивания [11], а также идентичность спектров ДЛ Mg-рубина, отожженного в кислороде, и чистого рубина, облученного γ -квантами [6, 7].

При облучении жесткими лучами в кристалле рубина возникают электронно-дырочные пары. Согласно [10] дырки захватываются ионами Cr^{3+} , что приводит к смещению K_α -линий в сторону меньших энергий и уменьшению концентрации ионов Cr^{3+} примерно на $33 \pm 8\%$. Результаты интерпретируются по схеме $\text{Cr}^{3+} + \text{O}^- \rightarrow \text{Cr}^{4+} + \text{O}^{2-}$. Окрашенный кристалл восстанавливается при подсветке УФ-светом [10].

Мы полагаем, что возникновение ЦО рубина не может осуществляться по этой схеме по следующим причинам. Во-первых, известно, что в необлученных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ никакие парамагнитные центры не наблюдаются кроме центров, связанных с Cr^{3+} и Fe^{3+} . После γ -облучения образуются дополнительные парамагнитные центры. Суммарная концентрация парамагнитных центров в γ -облученном корунде при температуре 300 К составляет $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [12]. Из результатов кинетики накопления F^+ и F^- -центров [13] следует, что концентрация F^- -центров при облучении корунда электронами 50 МэВ дозой, соответствующей насыщению ЦО, обусловленных дорациационными дефектами, равна $\sim 2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что хорошо совпадает с [12]. Во-вторых, концентрация дорациационных O^- -центров в рубине согласно вышеприведенной схеме должна быть $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Хотя O^- -центры в рубине легче образуются, чем в чистом корунде [14], концентрация этих центров

не может быть столь большой. В-третьих, из рис. I видно, что обесцвечивание кристаллов квантами 2,64 эВ столь же эффективно, как и УФ-светом. И, наконец, известно, что для ионизации O^{2-} и O^- ионов кристалла корунда необходима энергия 8,2 эВ [15], которая значительно больше, чем энергия обесцвечивания.

Как уже было показано выше, авторами работ [6, 10, 11] ЦО рубина приписываются только ионам Cr^{4+} . Спектр ДП Mg- рубина, отожженного в вакууме, имеет полосу 6,3 эВ [6], связанную с F^+ - центром [16]. На наш взгляд, существование полосы 6,3 эВ, приведенной в [16], неубедительно. Более того, в последней работе [17] этих авторов о полосе 6,3 эВ вообще не упоминается. С F^+ - центром связываются только полосы 4,85 и 5,4 эВ, а с F^- центром - полоса 6,05 эВ.

Для выяснения существования полосы 6,3 эВ кристаллы корунда, выращенные методами горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) и Вернейля, были облучены электронами 50 МэВ дозой $3,10^{17}$ эд/см². В спектре ДП кристаллов появились полосы, приведенные выше [17]. При освещении светом квантами 6,05 эВ (спектральная ширина $\sim 0,05$ эВ) интенсивность поглощения полосы F^+ - центра увеличивается, а F^- центра уменьшается. При освещении квантами 4,86 эВ наблюдается обратная картина. Изменение интенсивности поглощения на максимуме 6,05 эВ и 6,3 эВ кристалла ГНК корунда происходит равномерно, а в области меньших энергий - неравномерно. Кроме того, при освещении кристалла квантами 2,64 эВ обесцвечивание ЦО не наблюдается, в то время, как для вернейлевских кристаллов картина обесцвечивания аналогична картине рубина (рис. 2). С другой стороны хорошо известно, что кристаллы ГНК корунда содержат значительно меньше примесей,

чем вернейлевские. Например, содержание хрома в кристаллах ГНК на два порядка меньше, чем в вернейлевских.

На основе этих исследований можно сказать, что полоса 6,05 эВ в рубине связана не с F^- центром, а с ионом хрома. Действительно, полоса 6,05 эВ, которую мы наблюдаем, по-видимому, в спектре ДП рубина всегда существует. Полоса 5,77 эВ является результатом наложения полос 5,64 и 6,05 эВ (точному определению максимума последней полосы мешает сильное поглощение иона Cr^{3+}).

Тот факт, что полосы 6,05 и 5,64 эВ не всегда проявляются в спектре ДП облученного рубина, говорит о том, что концентрация ЦО, обуславливающих эти полосы, в разных образцах разная, т.е. зависит от дефектности кристаллов рубина.

Уменьшение интенсивности полосы 6,05 эВ при освещении квантами 2,64 эВ показывает, что центр, который ответствен за эту полосу, способен эффективно захватывать электроны после ионизации других центров. Этот центр не может быть F^- центром, так как время жизни F^- центра очень мало [18]. ЦО, обуславливающие полосы в области 6,05 эВ спектра, могут являться дырочными Cr^{4+} центрами. Действительно, в вакуумных кристаллах Mg- корунда при замещении ионов Al^{3+} на Mg^{2+} должны образоваться F^- центры [15] и F^- , F^+ центры [19, 20] для компенсации заряда в анионной подрешетке. Если такой кристалл отожжен в среде O_2 , тогда образуются дырки [15], часть которых локализуется на узельных анионах, соседствующих с катионами и зарядово-дефицитными узлами (Mg^{2+}) [19, 20] (все ска-

* Максимум наблюдаемой полосы 6,05 эВ, может быть, находится в 6,3 эВ.

занное относится к малым концентрациям Mg^{2+} , а при больших (картина более сложная). Если в кристалле $\alpha-Al_2O_3:Mg^{2+}$ существуют следы ионов хрома, тогда в вакуумных образцах для компенсации заряда образуются и Cr^{4+} - центры. В этом случае в спектре ДП проявляется в основном коротковолновая часть. При увеличении концентрации хрома в кристалле Mg - корунда вакуумного образца увеличивается также число электронных Cr^{2+} - центров, а компенсация зарядов осуществляется $F_{Mg, Cr}$ - центрами (анионная вакансия с двумя электронами, соседствующими с ионами Cr^{2+} и Mg^{2+}). При отжиге в O_2 освобожденные дырки локализуются на узельных анионах и на неконтролируемых примесях, имеющих нехватку зарядов. В этом случае должно наблюдаться увеличение интенсивности спектра ДП [6]. При облучении кристалла Mg - рубина дырки локализуются также на Cr^{2+} - центрах, что и приводит к уменьшению интенсивности ДП [6]. Наше предположение подтверждается измерениями, проведенными dilatометрическим методом [21], которые показывают, что при облучении рубина γ - квантами 5% ионов Cr^{3+} превращаются в Cr^{2+} .

Механизм обесцвечивания рубина, облученного электронами, можно объяснить либо по зонной схеме [5], либо перескоками электронов из возбужденного состояния Cr^{2+} - центра на Cr^{4+} - центры [22, 23].

Резюмируя вышеизложенное можно сделать следующие выводы: при облучении жесткими лучами и высокоэнергетичными электронами малых доз возникающие ЦО в рубине обусловлены ионами Cr^{2+} и Cr^{4+} , за полосу в области 6,05 эВ ответствен Cr^{4+} , а за остальные четыре полосы - Cr^{2+} , концентрация центров Cr^{2+} и Cr^{4+} может быть и неодинаковой, но по порядку величин они близки.

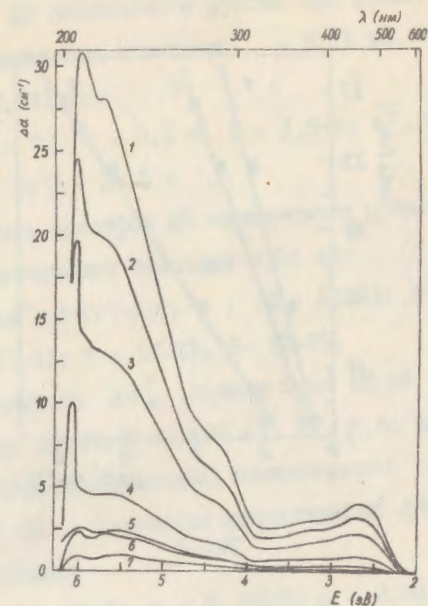


Рис. I

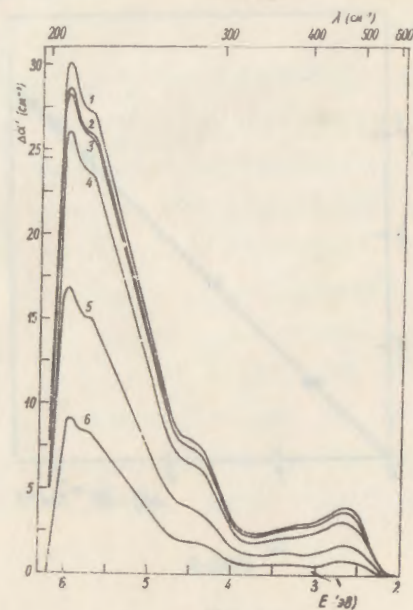


Рис. 2

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

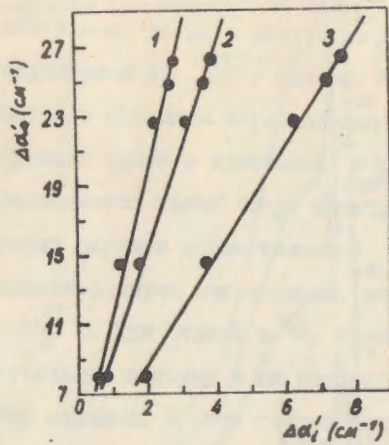


Рис.3

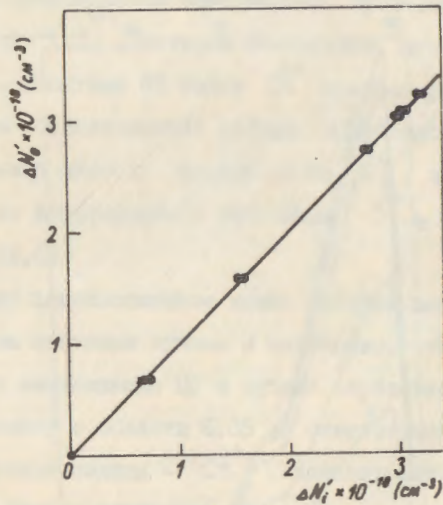


Рис.4

Рис.1 Спектр ДП окрашенного рубина при разных экспозициях обесцвечивания квантами $2,64 \text{ эВ}$. $\Phi = 10^{14} \text{ эл/см}^2$, $d = 0,141 \text{ см}$:
 1 - $t = 0$; 2 - 0,5 ч; 3 - 1,5 ч; 4 - 5 ч; 5 - 10 ч;
 6 - 14 ч; 7 - 28,5 ч.

Рис.2 Разность спектров ДП окрашенного рубина до и после обесцвечивания квантами $2,64 \text{ эВ}$:

1 - $\Delta\alpha' = \Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_7$; 2 - (1-6); 3 - (1-5);
 4 - (1-4); 5 - (1-3); 6 - (1-2).

Рис.3 Зависимость $\Delta\alpha_0'$ полосы $5,64 \text{ эВ}$ от $\Delta\alpha_i'$ соответствующих полос: 1 - $3,35 \text{ эВ}$; 2 - $2,64 \text{ эВ}$; 3 - $4,43 \text{ эВ}$.

Рис.4 Зависимость изменения концентрации $\Delta N_0'$ полосы $5,64 \text{ эВ}$ от изменения концентрации $\Delta N_i'$ соответствующих полос:

● - $4,43 \text{ эВ}$; × - $3,35 \text{ эВ}$; ○ - $2,64 \text{ эВ}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атабекян Р.Р., Геворкян В.А., Езоян Р.К., Ерицян Г.Н., Саркисов В.Х. Дефекты и центры окраски, наводимые в корунде и рубине быстрыми электронами. I. Оптические свойства рубина, облученного быстрыми электронами и γ -квантами. - Препринт ЕФИ, 742(57)-84, Ереван, 1984.
2. Гишпиус А.А., Паносян Ж.Р., Иванов Г.А. Светосильный осветитель с параболической оптикой. ПТЭ, 1970, № 2, с.212-214.
3. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Туманов В.И., Хаимов-Мальков В.Я. Наведенное поглощение и термовысвечивание лейкосапфира и рубина после электронного облучения. - Опт. и спектр. 1974, т.37, вып.4, с.701-705.
4. Maruyama T. and Matsuda Y. Color Centers in γ -Irradiated Ruby. - J.Phys.Soc.Jap. 1964, vol.19, p.1096-1104
5. Архангельский Г.Е., Моргенштерн З.Л., Неуструев В.Б. Действие света на окрашенный рубин. В кн. "Спектроскопия кристаллов". М.: Наука, 1970, с.273-280.
6. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Акуленок Е.М. Роль примеси магния в протекании радиационно-оптических процессов в лейкосапфире и рубине. В кн. "Пробл. ядерн. физ. и космич. лучей", № 17, Харьков, 1982, с.41-48.
7. Сидорова Е.А., Волынец Ф.К., Сцепуро Н.А. Об оранжевой окраске рубина. ЖПС, 1973, т.18, вып.5, с.829-833.
8. Грум-Гржимайло С.В., Классен-Неклядова М.В. Основные свойства монокристаллов рубина и лейкосапфира по литературным данным. В кн. "Рубин и сапфир" /Под ред. Л.М.Беляева и др. М.: 1974, с.11-17.
9. Архангельский Г.Е., Моргенштерн З.Л., Неуструев В.Б. Влияние центров окраски на спектр Cr^{3+} в рубине. Изв.АН СССР, Сер. физ. 1969, т.33, № 5: с.875-878,
10. Залобовский И.И., Кулагин Н.А., Литвинов Л.А., Подус Л.П. Изменение валентности ионов хрома при γ -облучении рубина. ФТТ, 1981, т.23, вып.3, с.846-849.
11. Апанасенко А.Л., Зафара А.С., Залобовский И.И., Кулагин Н.А. О влиянии примеси хрома на дефектность корунда. УФЖ, 1981, т.26, № 9, с.1559-1561.
12. Gamble F.T., Bartram R.H., Young S.G., Gilliam G.R. and Levy P.W. Electron-Spin Resonances in Gamma-Ray-Irradiated Aluminum Oxide. - Phys.Rev. 1964, vol.134, p.A589-A595
13. Атабекян Р.Р., Винецкий В.Л., Геворкян В.А., Езоян Р.К., Ерицян Г.Н. Оптический эффект малых доз в радиационной физике твердого тела. Письма в ЖТФ, 1983, т.9, вып.23, с.1448.
14. Kvapil J., Sulovsky J., Kvapil Jos., and Ferner B. The Influence of Dopants and Annealing on the Colour Stability of Ruby. - Phys.Stat.Sol.(a), 1972, vol.9, p.663-672.
15. Catlow C.R.A., James R., Mackrodt W.C. and Stewart R.F. Defect Energetics in α - Al_2O_3 and Rutile TiO_2 . - Phys.Rev. B, 1982, vol.25, p.1006-1026
16. Evans B.D. and Stapelbrock M. Optical Properties of the F^+ Center in Crystalline Al_2O_3 . - Phys.Rev.B., 1978, vol.18, p.7089-7098.
17. Evans B.D. and Stapelbrock M. Fusion/Fission Neutron Damage Ratio for Alumina. - J.Nucl.Mater. 1979, vol.89-96, p.497-502.

18. Валбис Я.А., Кулис П.А., Спрингис М.Е. О природе люминесценции аддитивноокрашенных кристаллов. Изв.АН Латв ССР, Сер.физ. и техн. наук, 1979: № 6, с.22-28.
19. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Vainer V.S. and Valbis J.A. Impurity-Associated Colour Centres in Mg- and Ca-Doped Al_2O_3 Single Crystals.- Phys.Stat.Sol. (b), 1981 vol. 104, p.719-725
20. Springis M.J. and Valbis J.A. Visible Luminescence in Colour Centres in Sapphire.-Phys.Stat.Sol. (b), 1984, vol.123, p.335-343.
21. Brown I.J., Brown M.A. The Observation of Cr^{2+} in Al_2O_3 by Low-Temperature Relative Thermal Expansion Measurements. -J.Phys.C: Solid State Phys., 1983, vol.16,N.6,p.1031-1037
22. Винецкий В.Л., Годенко Л.П., Машкевич В.С. Фотостимулированные перескоки электронов между локальными электронными центрами в неметаллических кристаллах. ФТТ, 1983, т.25, вып.9, с.2682-2687.
23. Винецкий В.Л., Годенко Л.П. Механизмы релаксации возбуждения системы локальных электронных уровней в кристалле при низких температурах. Физ.низ.темп. 1984, т.10, с.90-94.

Рукопись поступила 3 октября 1984 г.

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

ДЕФЕКТЫ И ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ, НАВЕДЕННЫЕ В КОРУНДЕ И РУБИНЕ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

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

Подписано в печать 29/ХП-84г. ВФ-03045 Формат 60x84/16
 Офсетная печать. Уч.изд.л, 1,0 Тираж 299 экз. Ц. 15 к.
 Зак.тип. № 963 Индекс 3624

Отпечатано в Ереванском физическом институте
Ереван 36, Маргаряна 2