

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЕЙКОСАПФИРА И РУБИНА, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И γ -ЛУЧАМИ

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

Изучены спектры поглощения сапфира и рубина, облученных электронами с энергиями 7,5 и 50 МэВ и γ -лучами. Обнаружены новые полосы поглощения 49000, 42100 и 38400 см^{-1} , появление которых связывается со смещением катионов или анионов решетки кристалла в междоузлии под действием облучения, что приводит к появлению новых центров окраски. Приводятся две модели для объяснения природы центров окраски.

В настоящее время изучению изменения оптических характеристик лейкосапфира и рубина под действием облучения посвящено много работ [1—15]. Однако полученные в них результаты недостаточно полно описывают физическую природу создаваемых радиационных центров. Часто эти результаты носят противоречивый характер. Между тем детальное изучение радиационных оптических характеристик лейкосапфира и рубина имеет не только научное, но и большое практическое значение.

В работах [1—8] было обнаружено, что при облучении рентгеновскими лучами, γ -лучами и при мощном оптическом воздействии в лейкосапфире и рубине возникают центры окраски, обуславливающие дополнительное поглощение (ДП) в ультрафиолетовой и видимой частях спектра. Авторы работ [1, 2, 4] показали, что при рентгеновском и γ -облучении в лейкосапфире появляются центры окраски с полосами ДП 43478 и 25000 см^{-1} . В работе [1] обнаружена также слабая полоса поглощения 15380 см^{-1} . Однако, согласно [3], облучение рентгеновскими и γ -лучами чистого лейкосапфира не вызывает окрашивания кристалла. Мощное оптическое возбуждение в рубине образует такие же центры окраски, как и при γ -облучении [7]. Авторы этой работы, исследуя спектральный ход ДП и изменение относительного квантового выхода люминесценции окрашенного кристалла рубина, обнаружили 8 полос поглощения в области спектра 45000—28000 см^{-1} . В то же время в работах [5, 11] при тех же условиях обнаружены всего 4 полосы.

Центры окраски возникают в кристаллах лейкосапфира и рубина также при нейтронном и электронном облучениях. В работах [2, 9, 10] авторы выявили в лейкосапфире, облученном нейтронами, ряд полос ДП в области спектра 50000—14000 см^{-1} , причем наиболее интенсивными оказались полосы 48685, 43215 и 39154 см^{-1} . Они полагают, что при облучении в решетке кристалла возникает смещение ионов алюминия или кислорода. Аналогичное смещение наблюдается и при облучении кристалла лейкосапфира электронами с энергией 2 МэВ [11, 12]. Частота полосы

ДП, связанная со смещением ионов решетки, равна 48780 см^{-1} . Однако авторы работы [13], изучая оптические свойства лейкосапфира и рубина при облучении электронами с энергией как ниже, так и выше порога смещения, указанного в [11, 12], полосы поглощения в области 49000 см^{-1} не наблюдали. Они показали, что при облучении электронами в рубине, обработанном в вакууме, появляются дополнительные 4 полосы поглощения, причем спектры ДП, полученные при облучении электронами с энергиями 0,24, 8 и 26 МэВ, идентичны. Исходя из этих экспериментальных данных авторы заключают, что быстрые электроны с энергией до 26 МэВ не образуют в решетке Al_2O_3 устойчивых дефектов смещения.

Как следует из цитируемой литературы, результаты экспериментов по ДП лейкосапфира и рубина крайне противоречивы. В связи с этим в настоящей работе сделана попытка на основе анализа литературных данных и собственных измерений объяснить природу ДП в лейкосапфире и рубине, появляющегося в этих кристаллах в результате облучения γ -квантами и электронами различных энергий.

Приготовление образцов и методика эксперимента

Исследованные нами кристаллы лейкосапфира и рубина были выращены по методу Вернейля и подвергнуты термообработке в вакууме под давлением $\sim 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ при температуре 1950°C . Кристаллы рубина с примесью Ti были обработаны при температуре 1250°C в кислороде. Оптическая ось кристаллов направлена под углом 60° к геометрической. Концентрация хрома в готовых образцах рубина составляла 0,03%, концентрация Ti — 10^{-4} и $10^{-3} \%$ по весу.

Образцы лейкосапфира облучались электронами с энергиями 7,5 и 50 МэВ. При облучении быстрыми электронами образцы охлаждались интенсивным потоком паров жидкого азота так, чтобы их температура не превышала $\sim 10^\circ \text{C}$. Образцы рубина без примесей и с добавками Ti облучались γ -лучами. Источником γ -лучей служил Co^{60} . Спектры поглощения кристаллов снимались на спектрофотометре СФ-8.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектральный ход ДП лейкосапфира, облученного электронами с энергией 7,5 МэВ. Как видно из рисунка, спектр ДП простирается от 50000 см^{-1} до 20000 см^{-1} и представляет собой сложную кривую, которая является наложением ряда полос поглощения. Если предположить, что каждая полоса ДП удовлетворяет гауссовскому распределению, то весь спектр можно представить в виде суперпозиции различных таких полос [5, 8]. Принимая это предположение и тот факт, что экспериментальные точки в районе 48590 см^{-1} хорошо накладываются на гауссовскую кривую, можно последовательно разложить весь спектр на гауссовские компоненты. Из рис. 1 видно, насколько хорошо согласуются длинноволновая часть спектра и последняя гауссовская компонента 20833 см^{-1} , что указывает на правильность выбора распределения. С уве-

личением дозы облучения интенсивность всего спектра поглощения возрастает, а интенсивность полосы 48591 см^{-1} растет гораздо быстрее (рис. 1).

В табл. 1 приведены величины коэффициента поглощения, частоты и полуширины полос ДП. Из таблицы видно, что наиболее интенсивной является самая коротковолновая полоса 48591 см^{-1} , которая совпадает с полосой, наблюдавшейся в работах [2, 9—12]. Вторая полоса, которая у нас наиболее слабая, наблюдалась у рубина также в ряде работ [1, 5, 7], в которых она самая интенсивная. Вероятно в нашем случае эта полоса обусловлена наличием в кристалле изоморфно входящей в решетку посто-

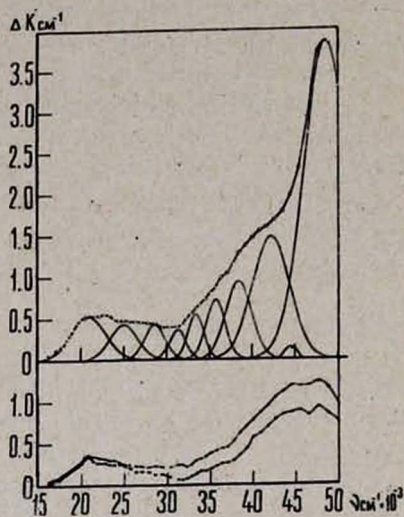


Рис. 1. Спектры ДП лейкосапфира, облученного электронами с энергией 7,5 МэВ: ● — доза облучения $3 \cdot 10^{15}$ эл/см²; X — $6 \cdot 10^{15}$ эл/см²; O — $1,5 \cdot 10^{17}$ эл/см²; толщина образца $d = 0,2 \text{ см}$.

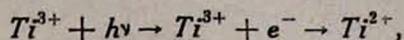
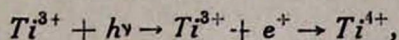
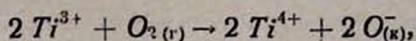
Таблица 1
Положение, полуширина и величина коэффициента поглощения (в см^{-1}) полос ДП лейкосапфира, облученного электронами с энергией 7,5 МэВ

ν_m	$\Delta\nu$	ΔK	ν_m	$\Delta\nu$	ΔK
48591	5900	3,85	33400	2200	0,54
44504	1600	0,14	31250	2200	0,34
42194	5100	1,47	28596	2750	0,42
38402	3560	0,93	25000	3700	0,42
35702	2600	0,72	20833	4700	0,53

ронней примеси. По нашему предположению такой примесью может быть неконтролируемый Ti.

Для выяснения этого вопроса нами были изучены кристаллы рубина без примесей и с добавками Ti, термообработанные в вакууме и кислороде. Из рис. 2 видно, что при концентрации титана $10^{-4} \%$ в образце, обработанном в вакууме, полоса поглощения 44500 см^{-1} не проявляется. Однако при обработке того же образца в кислороде она наблюдается. Под воздействием γ -облучения и при повышении концентрации титана интенсивность поглощения этой полосы увеличивается. Из этих экспериментальных данных можно заключить, что центром окраски, ответственным за полосу 44500 см^{-1} , в кристалле лейкосапфира является неконтролируемая примесь титана, которая при отжиге в кислороде или при облучении меняет свою валентность. Так как в кристалл лейкосапфира, обработанный в вакууме, титан входит изоморфно в трехвалентном состоянии, что характеризуется полосой поглощения 55600 см^{-1} [12], то при термообработке в кислороде часть ионов титана может потерять еще один электрон и проявиться теперь уже в четырехвалентном состоянии. При облучении кристалла γ -лучами или электронами трехвалентный титан может захватить дырку или электрон. В этом случае в кристалле могут присут-

ствовать одновременно Ti^{3+} , Ti^{2+} и Ti^{1+} . Эти процессы можно описать реакциями



где (г) — газовое состояние, (к) — в решетке кристалла.

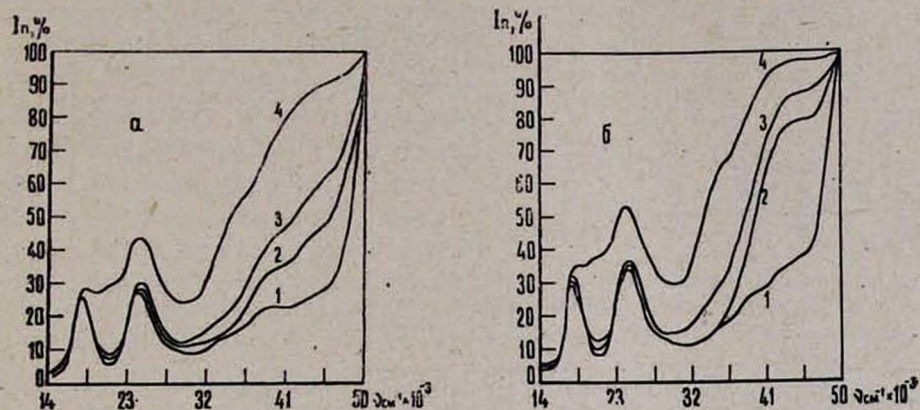


Рис. 2. Спектры поглощения рубина с примесью титана, облученного γ -лучами: а) концентрация Ti — 10^{-4} %, б) концентрация Ti — 10^{-3} %; 1—термообработанный в вакууме, 2—термообработанный в кислороде, 3—термообработанный в кислороде и облученный до дозы 10^4 р, 4—термообработанный в кислороде и облученный до дозы 10^7 р, $d_a = 0,085$ см, $d_o = 0,104$ см.

Таким образом, полоса 44500 см^{-1} обусловлена ионами Ti^{4+} . К такому же выводу пришли и авторы работы [7], но коротковолновую полосу они частично приписывают Ti^{3+} .

Часть полос, приведенных в табл. 1, можно приписать ионам хрома, присутствующим в кристалле лейкосапфира. Действительно, спектральный анализ образца обнаружил следы хрома $\sim 10^{-5}$ %. Мы предполагаем, что ионы Cr^{4+} ответственны за полосы 33400 и 31250 см^{-1} , а ионы Cr^{2+} — за полосы 28596 и 20833 см^{-1} , что согласуется с результатами работ [5, 7]. Полосы 35700 и 25000 см^{-1} обусловлены соответственно ионами O^- или O [5] и центрами V_{OH}^- [4].

Возникновение полос 48591 , 42194 и 38402 см^{-1} связывается с новыми центрами окраски, образующимися в кристалле лейкосапфира в результате взаимодействия быстрых электронов с ионами решетки. Это видно из рис. 3, где также предполагается, что полосы ДП удовлетворяют распределению Гаусса. Результаты анализа спектра ДП приведены в табл. 2.

Представляют интерес полосы 42105 и 38402 см^{-1} , наблюдавшиеся при обеих энергиях облучения. Относительная интенсивность и полуширина этих полос в обоих случаях различны: если при облучении электрона-

ми с энергией 50 МэВ интенсивность и полуширина первой полосы меньше интенсивности и полуширины второй, то при облучении электронами с энергией 7,5 МэВ — наоборот. Такое различие можно объяснить, если предположить, что гауссовская компонента 42194 см^{-1} в спектре ДП кри-

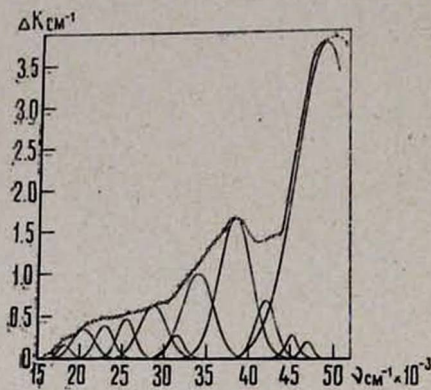


Рис. 3. Спектр ДП лейкосапфира, облученного электронами с энергией 50 МэВ; доза облучения — $2 \cdot 10^{17}$ эл/см², $d = 0,177$ см.

Таблица 2

Положение, полуширина и величина коэффициента поглощения (в см⁻¹) полос ДП лейкосапфира, облученного электронами с энергией 50 МэВ

ν_m	$\Delta\nu$	ΔK	ν_m	$\Delta\nu$	ΔK
48996	8000	3,78	28703	3820	0,62
46992	1414	0,20	25602	2250	0,46
45208	1719	0,27	22999	3000	0,38
42105	2842	0,67	20500	2500	0,35
38402	4500	1,66	18252	1750	0,15
34002	4400	0,99	16499	1300	0,07
31496	2200	0,27			

сталла, облученного электронами с энергией 7,5 МэВ, состоит из двух полос, которые сильно перекрываются и в пределах экспериментальных ошибок не разлагаются. Из этих двух предполагаемых полос коротковолновая полоса обусловлена ионами хрома и должна располагаться близко к полосе, обусловленной Ti^{4+} . Действительно, такая полоса отчетливо наблюдается в спектре рубина, облученного малыми дозами. Наше предположение также подтверждается изучением процессов изохронного и изотермического отжига облученных кристаллов рубина и сапфира.

Из сравнения двух спектров следует, что они не совсем идентичны. Полоса 48996 см^{-1} аналогична коротковолновой полосе поглощения кристалла, облученного электронами с энергией 7,5 МэВ. Некоторое различие в частоте можно объяснить, по-видимому, экспериментальными ошибками и неидентичностью образцов.

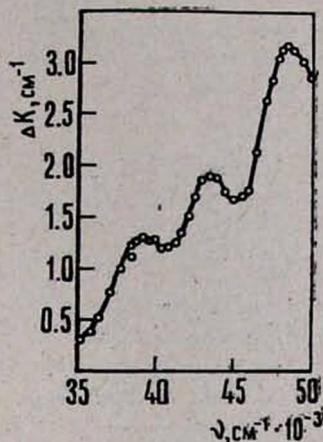
Вероятно образование полос 48591 , 42194 и 38402 см^{-1} связано со смещением ионов решетки. В пользу этого предположения говорят и проведенные измерения по изохронному отжигу. При нагревании до 1200°K эти три полосы не исчезают, что хорошо видно на рис. 4.

Возникновение указанных трех полос поглощения можно объяснить следующими двумя моделями центров окраски. При смещении ионов из узлов решетки в кристалле образуются междоузельные ионы и вакансии катионов и анионов. Как показано в работе [11], для смещения ионов алюминия и кислорода необходимая пороговая энергия равна соответственно 50 и 90 эВ.

Рассмотрим модель дефекта, предложенную в работе [16] на основании спектров ЭПР кристаллов лейкосапфира, облученных нейтронами. Согласно этой модели, смещенные ионы алюминия располагаются в окта-

эдрических пустотах между ионами кислорода, образуя с одним из ближайших катионов решетки дефектную пару, ось которой составляет угол примерно 10° с осью c_2 («наклонная пара»). Зарядовое состояние такой

Рис. 4. Спектр ДП лейкосапфира, облученного электронами с энергией 50 МэВ и отожженного при температуре 1200°K; доза облучения — 10^{18} эл/см²; $d = 0,133$ см.



дефектной пары ионов Al может быть либо $+5$, либо $+3$. Так как в таком дефекте валентные электроны междоузельных ионов Al , образуя молекулярные орбитали с катионами решетки, входящими в дефектную пару, становятся общими, то и термы, соответствующие образованным дефектам, будут отличаться по энергии от термов «свободных» катионов Al^{2+} и Al^0 . Если предположить, что заряд дефектной пары равен $+3$, то состояния и переходы валентных электронов в ней такие же, как и в атомарном Al^0 , т. е. $^2P \rightarrow ^2D$, $^2P \rightarrow ^2S$ и $^2P \rightarrow ^2F$. Наблюдаемые в нашем эксперименте три полосы поглощения могут соответствовать этим переходам.

Другой возможной причиной образования полос поглощения в облученных быстрыми электронами кристаллах могут быть F^- и F^+ -центры. При смещении анионов из узлов решетки образованные вакансии могут захватить один или два электрона, образуя соответственно F^+ - и F^- -центры [17—20]. В $\alpha-Al_2O_3$, F^+ -центр имеет c_2 -симметрию. Вследствие этого $2p$ -состояние электрона F^+ -центра в анизотропном кристаллическом поле расщепляется на $1B$, $2A$ и $2B$ состояния, расположенные, как показывает теоретический расчет [17], соответственно на 18000, 27300 и 41500 cm^{-1} выше $1A$ основного состояния. Тогда можно предположить, что наблюдаемые в наших экспериментах полосы обусловлены переходами $1A \rightarrow 1B$, $1A \rightarrow 2A$ и $1A \rightarrow 2B$ [19]. Наиболее интенсивную полосу 49000 cm^{-1} можно также приписать переходу $^1S \rightarrow ^1P$ в F^- -центре [19, 20]. Если полосы поглощения 38400 и 42200 cm^{-1} обусловлены F^+ -центрами, а полоса 49000 cm^{-1} — F^- -центрами, тогда должна существовать корреляция между этими тремя полосами, которая и наблюдается в эксперименте [20].

Таким образом, вышеприведенные модели дают возможность объяснить возникновение центров окраски в кристаллах лейкосапфира, облу-

ченых быстрыми электронами. Для однозначного ответа на этот вопрос необходимо проведение дополнительного исследования.

Авторы выражают благодарность О. Б. Африкяну за предоставление возможности проведения спектрального анализа.

Ереванский физический институт
Кироваканский химический завод

Поступила 16. VII. 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Hunt, R. H. Schuler. Phys. Rev., 89, 664 (1953).
2. P. W. Levy. Phys. Rev., 123, 1225 (1961); Disc. Farad. Soc., 31, 118 (1961).
3. W. Flower, J. Jenney. Proc. IEEE, 51, 858 (1963).
4. T. J. Turner, J. H. Crawford. Jr. Sol. State Com., 17, 167 (1975).
5. T. Maruyama, J. Matsuda. J. Phys. Soc. Jap., 19, 1096 (1964).
6. J. Novotny, Z. Spurny. Czech. J. Phys., 16, 119 (1966).
7. Г. Е. Архангельский, Э. А. Моренштерн, В. Б. Неуструев. Спектроскопия кристаллов, Изд. Наука, М., 1970; Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 2 (1968); Phys. Stat. Sol., 22, 289 (1961).
8. A. Niklas, B. Sujak. Acta Phys. Polon., A39, 351 (1971).
9. P. W. Levy, G. J. Dienes. Phys. Rev., 94, 1409 (1954).
10. E. W. J. Mitchell, J. D. Rigden, P. D. Townsend. Phil. Mag., 5, 1013 (1960).
11. G. W. Arnold, W. D. Compton. Phys. Rev. Lett., 4, 66 (1960).
12. W. D. Compton. Disc. Farad. Soc., 31, 130 (1961).
13. Т. С. Бессонова и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 1201 (1974); Оптика и спектроскопия, 37, 701 (1974); ЖПС, 27, 238 (1977).
14. H. H. Tippins. Phys. Rev., B1, 126 (1970).
15. J. Knapil et al. Krist. und Tech., 8, 247 (1973).
16. R. T. Cox. Phys. Lett., 21, 503 (1966).
17. S. J. Li, R. H. Birtnan, R. T. Cox. J. Phys. Chem. Sol., 34, 1079 (1973).
18. B. D. Evans, M. Stapelbrock. Phys. Rev., B18, 7089 (1978).
19. K. H. Lee, J. H. Crawford. Phys. Rev., B15, 4055 (1977).
20. K. H. Lee, J. H. Crawford. Phys. Rev., B19, 3217 (1979).

ԱՐԱԳ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐՈՎ ԵՎ γ -ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐՈՎ ՃԱՌԱԳԱՅԹՎԱՄ ԼՆՅՈՍԱՓՖԻՐԻ ԵՎ ՌՈՒՐԻՆԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԼՐԱՑՈՒՑԻՉ ԿԼԱՆՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Ռ. ԱԹԱՐԵԿՅԱՆ, Ռ. Ե. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Վ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,
Հ. Ն. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ռ. Կ. ԵԶՈՅԱՆ, Վ. Խ. ՍԱՐԿԻՍՈՎ

Աշխատանքում հետազոտված են 7,5 և 50 ՄէՎ էներգիաներով օժտված էլեկտրոններով և γ -ճառագայթներով ճառագայթված լեյկոսաֆֆիրի և ուրիների բյուրեղների լրացուցիչ կլանման սպեկտրները: Լրացուցիչ կլանման սպեկտրներն իրենցից ներկայացնում են բարդ կորեր, որոնք մի շարք կլանման շերտերի վերադրումն են հանդիսանում: Ենթադրելով, որ կլանման յուրաքանչյուր շերտը բավարարում է դառույան բաշխմանը, բոլոր լրացուցիչ կլանման սպեկտրները վերլուծված են դառույան առանձին կորերի: Կլանման սպեկտրներում հանդես եկող 44500 սմ⁻¹ հաճախության շերտը վերագրված է Ti^{+4} իոններին, 33400 և 31250 սմ⁻¹ Cr^{+4} -ին, 28596 և 20833 սմ⁻¹ Cr^{+2} -ին, 35700 սմ⁻¹ O^{2-} կամ O -ին, իսկ 25000 սմ⁻¹ VOH զուևալորման կենտրոնին: Ենթադրվում է նաև, որ 49000, 42200 և 38000 սմ⁻¹ հաճախականության կլանման շերտերը պայմանավորված են բյուրեղի ցանցի իոնների տեղաշարժմամբ: Այդ երեք շերտերը բացատրելու համար քննարկվում է բյուրեղային ցանցի արատների առաջացման հնարավոր երկու մոդելները:

INVESTIGATION OF ADDITIONAL ABSORPTION SPECTRA OF CORUNDUM AND RUBY IRRADIATED WITH FAST ELECTRONS AND γ -RAYS

R. R. ATABEKIAN, R. E. VOSKANIAN, V. A. GEVORKIAN,
G. N. ERITSIAN, R. K. EZOYAN, V. Kh. SARKISOV

Additional absorption spectra of corundum and ruby crystals irradiated with 7.5 and 50 MeV electrons and γ -rays are studied. The additional absorption spectra are complex curves which represent the superposition of a number of absorption bands. Assuming that each absorption band obeys the Gauss distribution, the additional absorption spectra are decomposed into Gauss components. The absorption band 44500 cm^{-1} is attributed to Ti^{3+} ions, 33400 and 31250 cm^{-1} bands — to Cr^{4+} ions, 28596 and 20833 cm^{-1} bands — to Cr^{2+} ions, 35700 cm^{-1} — to O^- or O , 25000 cm^{-1} band — to V_{OH}^- colour centres. It is also assumed that 49000 , 42200 and 38000 cm^{-1} bands are due to the ion displacements in the crystal lattice. Two models allowing to account for the rise of the latter three bands are considered.