

УДК 535.34:549.517.1

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В Ni-РУБИНЕ

Т. С. Бессонова, А. И. Собко, М. П. Станиславский

(НИИЯФ)

В ранее опубликованных нами работах (см., например, [1]) сообщалось о том, что по своему влиянию на радиационно-оптические эффекты в легированном рубине (т. е. кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr} + \text{Me}$, где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) дополнительные примеси (Me) можно разбить на три группы, к одной из которых относятся Co и Ni. В настоящей статье излагаются подробные сведения о влиянии никеля на наведенное ионизирующей радиацией поглощение (НП), радио- и термостимулированную люминесценцию (РЛ и ТЛ) рубина и выясняется физическая сущность обнаруженных явлений.

Объектами для исследований служили образцы рубина, выращенные методом Вернейля и подвергнутые высокотемпературной обработке в вакууме или кислороде. Концентрация трехвалентного хрома во всех образцах была одной и той же ($\sim 0,02$ вес. %). Было изучено 6 групп кристаллов Ni-рубина с номинальной концентрацией никеля от 0,01 до 2 вес. %.

Каждая группа содержала 4 образца (два — толщиной 5 мм и два — толщиной 1 мм).

При изучении НП и ТЛ образцы облучались до насыщения окраски γ -излучением ^{60}Co (доза 10^6P), РЛ измерялась при возбуждении электронными радиоактивного источника ^{204}Tl

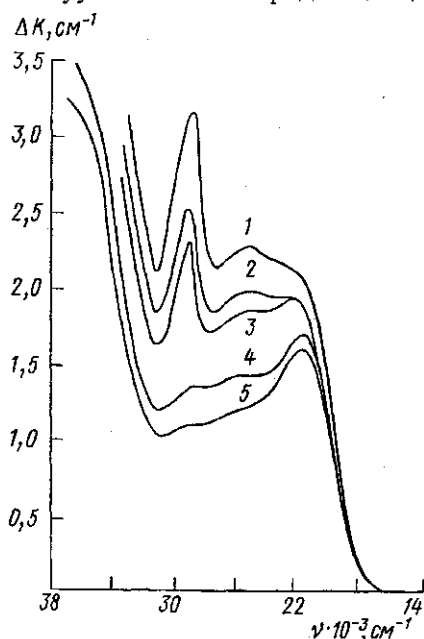


Рис. 1. Спектры наведенного поглощения образцов Ni-рубина, термообработанных в вакууме. Содержание никеля в вес. %: 0,3 (1); 0,1 (2); 1 (3); 0,03 (4) и 0,01 (5)

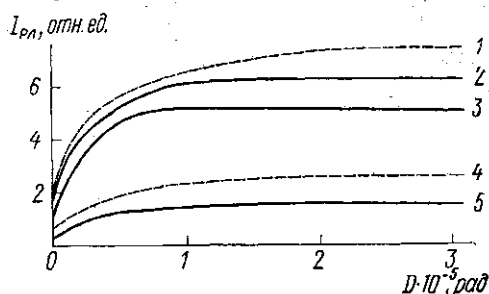


Рис. 2. Зависимость интенсивности радиолюминесценции от дозы облучения для образцов Ni-рубина, термообработанных в вакууме (сплошные кривые) и в кислороде (пунктир). Содержание никеля в вес. %: 0,01 (1 и 2); 0,1 (1 и 3) и 2 (4 и 5)

(мощность дозы $\sim 3 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$). Облучение во всех случаях производилось при комнатной температуре.

Как известно, спектр НП чистого рубина состоит из четырех полос [2]; он обусловлен захватом вторичных зарядов на дырочные ловушки,

образованные хромом [3]. Этот спектр в дальнейшем будем обозначать как НП_{Cr}. Пик термолюминесценции, возникающий при разрушении наведенных центров окраски (~580 К), обозначим через ТЛ_{Cr}, а радиолюминесценцию хрома, возбуждаемую в процессе облучения, назовем РЛ_{Cr}.

Спектры НП «вакуумных» и «кислородных» образцов Ni-рубина содержат полосы, обусловленные как хромом, так и никелем. Соответствующие кривые для кристаллов, термообработанных в вакууме, приведены на рис. 1. Как в «вакуумных», так и в «кислородных» образцах изменение интенсивности НП_{Cr} за счет изменения зарядовых состояний

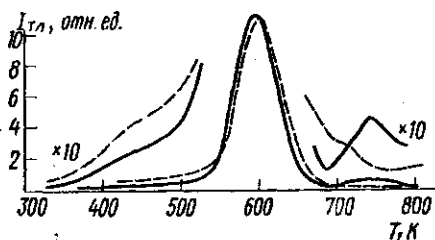


Рис. 3. Кривая термолюминесценции для образца Ni-рубина, содержащего 0,3 вес. % никеля и термообработанного в вакууме (сплошные кривые) и кислороде (пунктир)

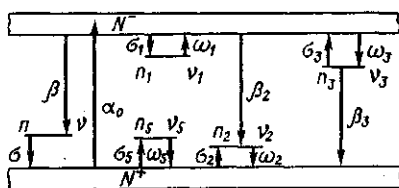


Рис. 4. Зонная схема Ni-рубина

ионов никеля приблизительно согласуется с интенсивностью НП в Ni-корунде при соответствующих концентрациях примеси. Другими словами, концентрация центров наведенной окраски, обусловленных хромом, практически не зависит от содержания никеля в Ni-рубине.

Кривые разгорания РЛ Ni-рубина имеют плавно нарастающий вид (рис. 2), причем по мере увеличения содержания Ni (C_{Ni}) интенсивность начальной и конечной РЛ убывает. В вакуумном Ni-рубине проявляется тенденция к увеличению степени разгорания РЛ с ростом C_{Ni} . Спектр РЛ Ni-рубина идентичен спектру РЛ чистого рубина.

На кривых ТЛ Ni-рубина кроме основного пика ~580 К, связанного с хромом, обнаруживаются дополнительные слабые пики: ~730 К в «вакуумных» образцах и 690 К в «кислородных» (рис. 3). Все характеристики пика ТЛ_{Cr}, кроме интенсивности этого пика (I_m) в «кислородных» образцах, практически не зависят от наличия никеля. Величина I_m в образцах, термообработанных в кислороде, незначительно падает при увеличении C_{Ni} без изменения типа кинетики ТЛ.

Таким образом, никель не влияет на интенсивность НП_{Cr} в рубине ни после вакуумной, ни после кислородной термообработки. Остается неизменной кинетика (a в «вакуумных» образцах и интенсивность) ТЛ_{Cr}. Различные валентные состояния никеля привносят лишь аддитивную добавку к спектрам поглощения рубина до и после облучения. Следовательно, система электронно-дырочных ловушек в Ni-рубине, обусловленных никелем, при облучении до насыщения является замкнутой относительно системы электронно-дырочных ловушек, обусловленных хромом.

Физическую сущность обнаруженных явлений можно выяснить в рамках зонной модели твердого тела, применявшейся нами ранее для интерпретации радиационно-оптических эффектов в нелегированном рубине [4, 5]. В работе [4] изложены основные предположки соответствующей модели применительно к нелегированному рубину, приведена

его зонная схема и указан смысл используемых в настоящей статье терминов и обозначений.

Согласно [6], зонная схема Ni-рубина (рис. 4) по сравнению с зонной схемой рубина должна содержать в общем случае четыре дополнительных уровня, принадлежащих $Ni^{2+}(\nu_2)$, компенсатору заряда двухвалентного никеля (ν_3), $Ni^{3+}(\nu_4)$ и некоторому дефекту (ν_5), формально идентифицированному как «дефектный никель» [6] (ему соответствует ряд полос НП, наиболее четкая из которых $\sim 28700 \text{ см}^{-1}$).

Поскольку на уровне ν_4 , обусловленном Ni^{3+} , локализация свободных зарядов не происходит [6], то в дальнейшем он из рассмотрения исключается. Приведенная зонная схема не учитывает некоторых процессов (например, делокализации захваченных зарядов ионизирующим излучением), вкладом которых на основании результатов работ [4, 5] можно пренебречь. Уровень ν_5 мы условно считаем дырочным, однако физическая сущность полученных дальше выводов не изменится, если этот уровень окажется электронным.

В процессе облучения ионизирующей радиацией Ni-рубина происходит заполнение как системы ловушек (ν, ν_1), обусловленных хромом, так и системы ловушек (ν_2, ν_3, ν_5), обусловленных никелем.

Согласно [6], двухвалентный никель при облучении ионизирующей радиацией является дырочным центром захвата. Следовательно, полосы НП в Ni-рубине, принадлежащие никелю, обусловлены дырками, локализованными на уровнях ν_2 , и зарядами, локализованными на уровне ν_3 (в рассматриваемой схеме это также дырки). Очевидно, что степень заполнения ловушек (ν_2, ν_5) в стационарном состоянии не зависит от параметров системы ловушек (ν, ν_1) только в том случае, когда ловушки ν_2 и ν_5 заполняются полностью, т. е. $n_2 = \nu_2$, $n_5 = \nu_5$. Такая ситуация, по-видимому, имеет место. Действительно, вероятность тепловой делокализации дырок, захваченных ловушками ν_2 и ν_5 , пренебрежимо мала ввиду значительной глубины последних. С другой стороны, поскольку время выхода РЛС_г на насыщение в рубине и Ni-рубине примерно одно и то же, можно сделать вывод, что сечения рекомбинации $\beta_2, \beta_3, \beta_5$ пренебрежимо малы по сравнению с β .

С учетом сказанного уравнения баланса свободных и локализованных электронов в рамках рассматриваемой модели примут вид (для стационарного случая)

$$\begin{aligned} \sigma(\nu - n)u^+N^+ - \beta nu^-N^- &= 0, \\ \sigma_1(\nu_1 - n_1)u^-N^- - \omega_1 n_1 &= 0, \\ \sigma_3(\nu_3 - n_3)u^-N^- - \omega_3 n_3 &= 0, \\ \sigma(\nu - n)u^+N^+ - \alpha_0 &= 0, \\ \nu_2 + \nu_5 + n &= n_1 + n_3. \end{aligned} \quad (1)$$

Из системы уравнений (1) получим уравнение для концентрации заполненных дырочных ловушек n , обусловленных наличием хрома в решетке Ni-рубина (согласно [4], интенсивность НП_г пропорциональна n):

$$\nu_2 + \nu_5 + n = \frac{\sigma_1 \nu_1 \alpha_0}{\beta n \omega_1 + \sigma_1 \alpha_0} + \frac{\sigma_3 \nu_3 \alpha_0}{\beta n \omega_3 + \sigma_3 \alpha_0}. \quad (2)$$

Так как сечение рекомбинации β и сечение захвата σ_3 характеризуют взаимодействие свободного заряда с притягивающим центром, можно утверждать, что σ_3 одного порядка с β . А поскольку при воз-

буждении ионизирующей радиацией поглощение энергии происходит преимущественно в основном веществе, то будет выполняться соотношение

$$\sigma_3 \alpha_0 \gg \beta n \omega_3. \quad (3)$$

Физический смысл неравенства (3) заключается в пренебрежении высвечивающим действием ионизирующей радиации, в результате чего ловушки v_3 оказываются почти полностью заполненными, т. е. $n_3 = v_3$. Из выражения (2) вытекает, что система ловушек «замкнута», если

$$v_3 = v_2 + v_5,$$

т. е. при легировании рубина никелем создаются электронные и дырочные ловушки в равном количестве. Такой вывод имеет важное значение, так как сужает круг возможных способов компенсации заряда двухвалентного никеля в решетке Ni-корунда.

Что касается снижения стационарной РЛ по мере роста содержания никеля в решетке (см. рис. 2), то основной причиной, по-видимому, является реабсорбция свечения на никелевых центрах поглощения. Однако, поскольку в высококонцентрированных «кислородных» образцах, которые в области излучения хрома являются более прозрачными, чем «вакуумные», снижается и интенсивность ТЛ_{ср} (без изменения ее кинетики), то можно предположить существование в «кислородных» образцах при высоких температурах какого-то механизма тушения. Природа такого тушения в настоящий момент пока не ясна.

Как следует из рис. 2, увеличение степени разгорания РЛ при увеличении количества никеля в образцах обусловлено резким уменьшением начальной интенсивности РЛ_{ср}. Этот факт объясняется тем, что на ранних стадиях облучения в связи с оттоком электронов и дырок на примесные никелевые ловушки количество зарядов, поступающих к хрому, ниже, чем в чистом рубине.

Таким образом, в результате настоящей работы получено, что система электронно-дырочных ловушек, обусловленных наличием никеля в рубине, в процессе стационарного облучения является замкнутой, т. е. не влияет на степень заполнения ловушек, принадлежащих хрому. Как следует из теоретического рассмотрения, такая ситуация возможна лишь в том случае, если существует определенная связь между концентрацией никеля в решетке корунда и количеством компенсирующих дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Бессонова Т. С. и др. Журн. прикл. спектр., 1979, 30, № 5, с. 829.
[2] Магцуама Т., Matsuda Y. J. Phys. Soc. Japan, 1964, 19, N 7, p. 1096.
[3] Бессонова Т. С., Ганапольский Е. М., Хаимов-Мальков В. Я. Журн. прикл. спектр., 1981, 34, № 4, с. 690. [4] Бессонова Т. С., Собко А. И. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1979, 20, № 6, с. 62. [5] Бессонова Т. С., Собко А. И. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1980, 21, № 1, с. 63. [6] Бессонова Т. С., Станиславский М. П., Хаимов-Мальков В. Я. Опт. и спектр., 1975, 39, с. 697.

Поступила в редакцию
26.07.82