

УДК 535.37 + 539.184.52

## РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В САПФИРЕ

<sup>1,2</sup>Лазарева Н.Л., <sup>1</sup>Ракевич А.Л., <sup>1,2</sup>Мартынович Е.Ф.

<sup>1</sup>Иркутский филиал ФГБУН «Институт лазерной физики» Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, e-mail: post@ilph.irk.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», Иркутск, e-mail: decanat@physdep.isu.ru

Для создания центров окраски образец облучался быстрыми нейтронами в центральном канале активной зоны исследовательского ядерного реактора ИР-8 НИЦ «Курчатовский институт». Созданные в кристаллах центры окраски изучались с помощью абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с пикосекундным временным разрешением методом время-коррелированного счета фотонов с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime-200, спектрофлюориметра Ocean Optics QE65000, спектрометра СФ-56. В данной работе наибольшее внимание уделено центру окраски с интенсивной полосой оптического поглощения с максимумом 358 нм. Большинство авторов считают этот центр  $F_2^+$ -центром, другие полагают, что это центр  $F_2^{2+}$ . В результате исследований определена схема энергетических уровней и квантовых переходов этого центра. Вероятности излучательных переходов равны: для перехода  $2 \rightarrow 1 - 1,03 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ ,  $3 \rightarrow 1 - 0,85 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ . Вероятность безызлучательного перехода  $3 \rightarrow 2$  при 300 К равна  $2,5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** люминесценция, сапфир нейтроны, облучение, центр окраски, температура, лазер, кинетика, счет фотонов, спектр, схема энергетических уровней

## RELAXATION OF THE EXCITED COLOR CENTERS IN SAPPHIRE

<sup>1,2</sup>Lazareva N.L., <sup>1</sup>Rakevich A.L., <sup>1,2</sup>Martynovich E.F.

<sup>1</sup>Irkutsk Branch of Institute of Laser Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, e-mail: filial@ilph.irk.ru;

<sup>2</sup>Irkutsk State University, Irkutsk, e-mail: decanat@physdep.isu.ru

To create a color centers a sample was irradiated by fast neutrons in the central channel at core of research nuclear reactor IR-8 of Research Center «Kurchatov Institute». The created color centers in the crystals been studied by absorption and luminescence spectroscopy with a picosecond time resolution by the method of time-correlated photon counting with confocal scanning fluorescent microscope MicroTime-200, spectrofluorimeter Ocean Optics QE65000, spectrometer SF-56. In this work most attention is given to the color center with intensive optical absorption band with a maximum at 358 nm. Most authors considered this center as  $F_2^+$  centers, another consider that it is the center  $F_2^{2+}$ . As a result of research the scheme of energy levels and quantum transitions was identified. The probability of radiative transitions are: for transition  $2 \rightarrow 1 - 1,03 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ , and  $3 \rightarrow 1 - 0,85 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . The probability of nonradiative transition  $3 \rightarrow 2$  at 300 K is equal to  $2,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

**Keywords:** luminescence, sapphire, neutrons, irradiation, color center, temperature, laser, kinetics, photon counting, spectrum, energy-level diagram

Кристаллы сапфира (корунда,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) нашли широкое применение как в ювелирном деле, так и в технике, оптике, микроэлектронике, медицине. Такой широкий спектр областей применения сапфира обусловлен удачным сочетанием его термических, электрических, механических, оптических и других свойств. В этих кристаллах под действием жесткой радиации или в ходе термохимических реакций образуются многочисленные центры окраски (ЦО). Спектры их поглощения и люминесценции занимают всю ультрафиолетовую (УФ), видимую и частично ближнюю инфракрасную (до  $\sim 2700$  нм) области спектра. Оптические спектры носят электронно-колебательный характер и уже при температуре кипения жидкого азота в большинстве случаев отчетливо наблюдаются бесфононные (БФЛ)

линии в люминесценции и поглощении, что способствует интерпретации спектральных полос и квантовых переходов.

ЦО в сапфире представляют практический интерес, благодаря различным возможностям их применения. На ЦО в сапфире были созданы высокочувствительные термолюминесцентные детекторы гамма-излучения [8]. Были продемонстрированы возможности создания детекторов для регистрации частиц, а также смешанных полей гамма-нейтронного излучения [4, 9]. Предложены оптические носители информации [10]. Еще в 1981 г. на ЦО в сапфире были реализованы лазерные элементы и пассивные насыщающиеся затворы [6, 7].

В данной работе изучается один из основных центров окраски в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученных быстрыми нейтрона-

ми, который обладает интенсивной полосой оптического поглощения с максимумом 360 нм (по другим работам – 357 и 358 нм), имеющий при 78 К БФЛ с длиной волны 368 нм. Квантовые переходы, формирующие эту полосу, а также сопряженную с нею полосу люминесценции с максимумом на длине волны 379 нм, являются электродипольными. В обзоре Эванса [5] этот центр определен как  $F_2^+$ -центр, а Сюрдо с соавторами считают его центром  $F_2^{2+}$  [3].

В работе [1] кратко были приведены некоторые данные о связи полосы поглощения 360 нм с другой полосой поглощения ЦО сапфира, которая имеет максимум на длине волны 680 нм, бесфонную линию 756 нм, а также сопряженную спектральную полосу люминесценции с максимумом 830 нм. В этой работе была предложена энергетическая схема данного центра, включающая три энергетических уровня и, соответственно, два квантовых перехода, формирующих две названных выше полосы поглощения и две сопряженные с ними полосы люминесценции и их бесфонные линии. Однако не были приведены исчерпывающие доказательства этой схемы, поэтому в данной работе продолжается изучение этого центра.

### Эксперимент

Если исследуемый центр окраски действительно имеет трехуровневую энергетическую схему и соответствующие ей квантовые переходы, как предлагалось в [1], то это найдет отражение в наблюдаемых спектрально-временных характеристиках люминесценции. При импульсном возбуждении в переходе  $1 \rightarrow 3$  разгорание люминесценции, обусловленное переходом  $2 \rightarrow 1$ , должно определяться полным временем жизни на уровне 3, которое в свою очередь будет определяться временем затухания свечения в переходе  $3 \rightarrow 1$ . Время затухания свечения в полосе 830 нс для данной схемы должно быть одинаковым при двух способах возбуждения, соответствующих воздействию в коротковолновой (360 нм) и длинноволновой (680 нм) полосах поглощения. Для регистрации времени затухания в переходе  $3 \rightarrow 1$  необходимо использовать достаточно короткие импульсы возбуждающего излучения. Поскольку полоса поглощения с длиной волны максимума 357 нм, связанная с переходом  $1 \rightarrow 3$ , относится к числу наиболее интенсивных в сапфире, очевидно, что данный переход является разрешенным и характеризуется высокой вероятностью, что сопровождается малым временем жизни на уровне 3. Дополнительно это время еще снижается за счет безызлу-

чительного перехода  $3 \rightarrow 2$ . Попытка измерения постоянной времени затухания свечения в коротковолновой полосе совершалась и ранее, однако из-за недостаточного временного разрешения установки фактически была определена лишь верхняя граница времени затухания, равная 0,4 нс [2]. Поэтому нами исследования были проведены с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200 фирмы PicoQuant GmbH, работающего в режиме время-коррелированного счета фотонов. В его состав входят пять пикосекундных лазерных источников возбуждения люминесценции. Для нашего эксперимента были использованы два из них. Первый, с длиной волны 375 нм, – для возбуждения в переходе  $1 \rightarrow 3$ . Как следует из вида записанного спектра поглощения исследуемого образца (рис. 1), на этой длине волны поглощение составляет примерно четверть от поглощения в максимуме полосы 357 нм, следовательно, лазер с такой длиной волны вполне можно использовать для описанных экспериментов. Второй лазер, имеющий излучение с длиной волны 640 нм, был использован для прямого возбуждения люминесценции в переходе  $1 \rightarrow 2$ , т.е. в полосе поглощения с максимумом 680 нм.

Исследуемый монокристалл лейкосапфира был выращен методом горизонтальной направленной кристаллизации. Для создания центров окраски образец облучался быстрыми нейтронами в канале активной зоны исследовательского ядерного реактора ИР-8 Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». Для выделения быстрых нейтронов из общего потока реакторного излучения внутри контейнера использовался кадмиевый фильтр. Флюенс быстрых нейтронов составлял  $6 \cdot 10^{18}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. Исследуемый образец был дополнительно термообработан после облучения.

Для записи спектров люминесценции конфокальный микроскоп MicroTime 200 был дополнительно укомплектован спектрофлуориметром Ocean Optics QE65000. Чтобы спектры люминесценции не искажались в результате ее перепоглощения в окрашенном кристалле, возбуждающее излучение фокусировалось на малой глубине от поверхности образца, порядка 100 мкм. Из возбуждаемого объема образца люминесценция собиралась объективом микроскопа и направлялась в спектрофлуориметр. Для низкотемпературных исследований использовался специальный сопряженный с микроскопом азотный криостат Microstat N фирмы Oxford Instruments.

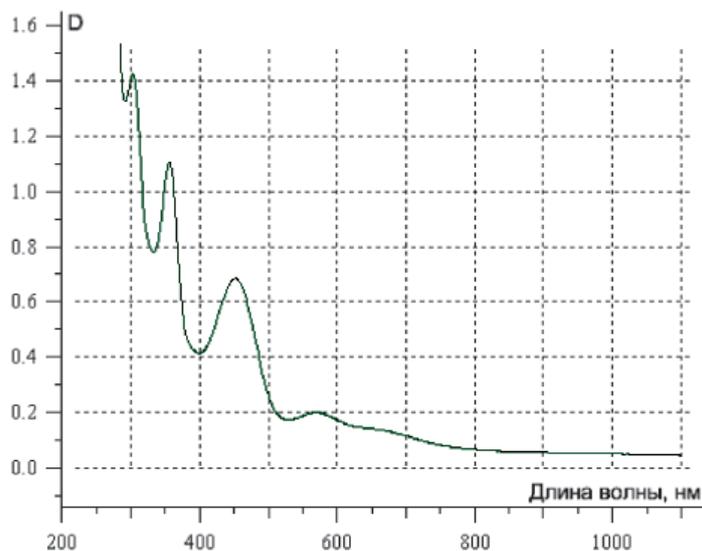


Рис. 1. Спектр оптического поглощения исследуемого образца сапфира

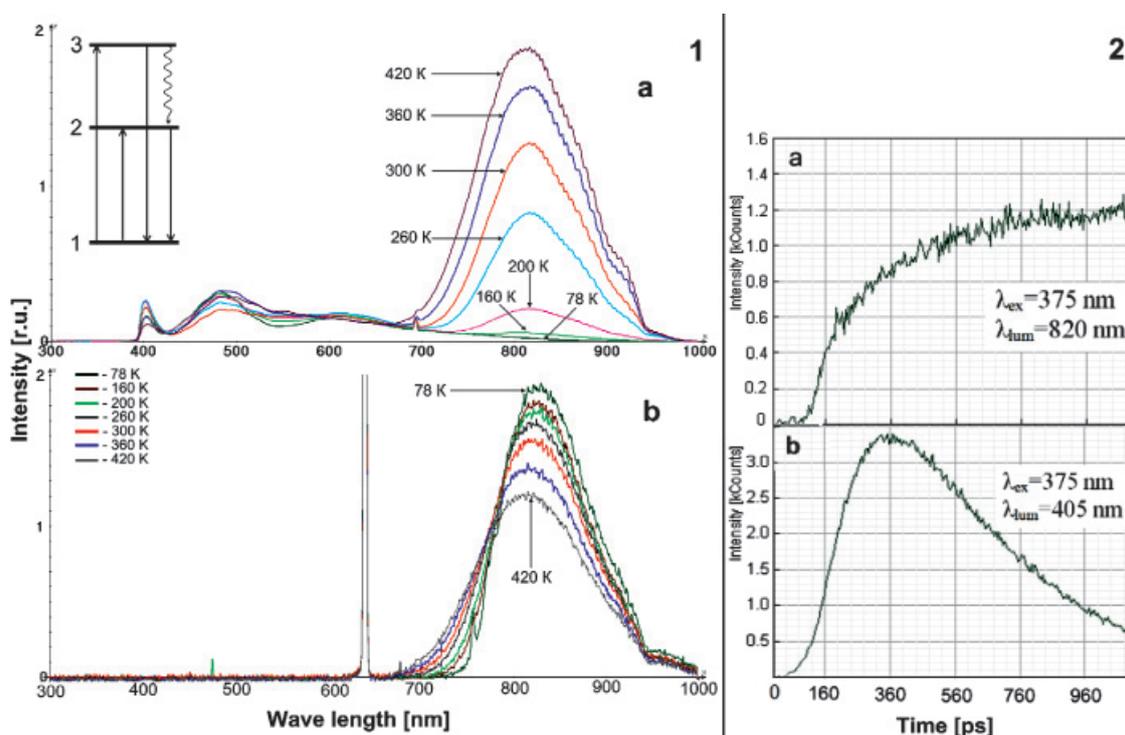


Рис. 2. Спектры люминесценции кристалла сапфира при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 640 нм (а) и 375 нм (б) при различных температурах. На вставке – трёхуровневая энергетическая схема (1) и кинетика разгорания и затухания люминесценции в полосах 380 нм (а) и 830 нм (б) при возбуждении на 375 нм.  $T = 300\text{K}$  (2)

Для фиксации возможного фотообразования центров окраски в ходе измерения спектров исследования выполнялись в следующей последовательности. Вначале проводилось измерение исходного спектра, а также кинетики люминесценции при

комнатной температуре, после чего образец охлаждался до 78 К. Далее идентичные измерения проводились при температурах от 80 до 420 К с шагом в 20 градусов. В конце проводилось еще одно контрольное измерение при комнатной температуре.

В процессе измерения спектров для устранения рассеянного на образце возбуждающего излучения в канале регистрации использовался светофильтр с Г-образной спектральной характеристикой пропускания с длиной волны среза 400 нм (при возбуждении лазером с  $\lambda = 375$  нм). При возбуждении лазером с  $\lambda = 640$  нм использовалась комбинация из цветных стеклянных фильтров КС-15 и КС-17. При исследовании кинетики разгорания и затухания люминесценции в коротковолновой полосе использовался узкополосный перестраиваемый светофильтр, настроенный на спектральную область пропускания 390-405 нм.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны спектры люминесценции, возбуждаемой в двух изучаемых полосах поглощения. Рис. 2.1, а демонстрирует, что фотолюминесценция, возбуждаемая в полосе 680 нм, имеет слабую зависимость от температуры в интервале 78–420 К. При охлаждении кристалла ширина полосы фотолюминесценции уменьшается, ее максимум смещается в длинноволновую сторону. Температурное тушение не развито. При околоазотных температурах наблюдается БФЛ с длиной волны 756 нм.

Рис. 2.1, а показывает, что при возбуждении в полосе поглощения 360 нм наблюдается сопряженная с нею полоса фотолюминесценции. Ее форма на рис. 2.1, а искажена использованным светофильтром, обрезавшим ее коротковолновую часть. Данные рис. 2.1, а свидетельствуют о том, что основная доля люминесценции, возбуждаемой в полосе 360 нм, высвечивается в длинноволновой полосе 830 нм. Это является одним из аргументов в пользу того, что полоса люминесценции 830 нм принадлежит тому же центру, что и полоса поглощения 360 нм. Ход с температурой интенсивности полосы люминесценции 830 нм различный на рис. 2.1, а и б. Это тоже укладывается в рамки трехуровневой модели центра. Безызлучательный переход  $3 \rightarrow 2$  при понижении температуры замораживается. Поэтому интенсивность полосы 830 нм на рис. 2.1, а при охлаждении падает почти до нуля. На рис. 2.2 сопоставлены кинетики в коротковолновой и длинноволновой полосах люминесценции при возбуждении в коротковолновой полосе поглощения. Сопоставление рис. 2.2., а и б пока-

зывает, что по мере затухания свечения в коротковолновой полосе происходит разгорание свечения в длинноволновой полосе. Это подтверждает трехуровневую модель центра окраски и связь с этим центром полос поглощения 360 и 680 нм и люминесценции 380 и 830 нм. Совпадение времени затухания люминесценции в коротковолновой полосе с временем её разгорания в длинноволновой полосе естественно объясняется в трехуровневой модели тем, что уровень 2 действительно заселяется за счет безызлучательных переходов с уровня 3.

Сопоставляя решения балансных уравнений с экспериментальными данными, мы нашли вероятности как излучательных, так и безызлучательных переходов. Вероятности излучательных переходов равны: для перехода  $2 \rightarrow 1 - 1,03 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , а  $3 \rightarrow 1 - 0,85 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Вероятность безызлучательного перехода  $3 \rightarrow 2$  при 300 К равна  $2,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

*Работа выполнена частично в рамках проекта СО РАН П.10.1.6.*

### Список литературы

1. Мартынович Е.Ф., Григоров В.А., Токарев А.Г., Зилов С.А., Назаров В.М., Люминесценция центров окраски в кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения; отв. ред. М.Д. Галанин. – Новосибирск: Изд-во «Наука» Сибирское отделение, 1985. – С. 132–136.
2. Мартынович Е.Ф., Центры окраски в лазерных кристаллах. – Иркутск: Изд-во иркутского университета, 2004.
3. Сюрдо А.И., Радиационно-оптические и эмиссионные свойства широкозонных аниондефектных оксидов с пониженной симметрией: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Екатеринбург, 2007. – 45 с.
4. Bartz J.A., Sykora G.J., Bräuer-Krisch E., Akselrod M.S. Imaging and dosimetry of synchrotron microbeam with aluminum oxide fluorescent detectors // Radiation Measurements. – 2011. – № 46. – P. 1936–1939.
5. Bruce D. Evans, A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : their relation to radiation-induced electrical degradation // Journal of Nuclear Materials. – 1995. – Vol. 219. – P. 202–223.
6. Martynovich E.F., Baryshnikov V.I., Grigorov V.A., Lasing in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  color centers at room-temperature in the visible // Opt. Commun. – 1985. – № 53. – P. 257–258.
7. Martynovich E.F., Tokarev A.G., Grigorov V.A.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  color center lasing in near infrared at 300 K // Opt. Commun. – 1985. – № 53. – P. 254–256.
8. Milman I.I., Kortov V.S., Nikiforov S.V. An interactive process in the mechanism of the thermally stimulated luminescence of anion-defective  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals // Radiat. Meas. – 1998. – Vol. 29, № 3–4. – P. 401–410.
9. Sykora G.J. and Akselrod M.S. Novel fluorescent nuclear track detector technology for mixed neutron-gamma fields, Radiation Measurements // Radiation Measurements. – 2010. – № 45 (3–6). – P. 594–598.
10. US PATENT № 6,846,434: Akselrod M.S. Aluminum oxide material for optical data storage. (January 25, 2005).

**References**

1. Martynovich E.F., Grigorov V.A., Tokarev A.G., Zilov S.A., Nazarov V.M., Ljuminescencija centrov okraski v kristallah  $Al_2O_3$ , Ljuminescenentnye priemniki i preobrazovately ionizirujushhego izlucheniya; otv. red. M.D. Galanin. Novosibirsk: Izd-vo «Nauka» Sibirskoe otdelenie, 1985. pp. 132–136.
2. Martynovich E.F., Centry okraski v lazernyh kristallah. Irkutsk: Izd-vo irkutskogo universiteta, 2004.
3. Sjurdo A.I., Radiacionno-opticheskie i jemissionnye svojstva shirokozonnih aniondefektnih oksidov s ponizhennoj simmetrijej: avtoref. dis. ... d-ra fiz.-mat. nauk. Ekaterinburg, 2007. 45 p.
4. Bartz J.A., Sykora G.J., Bräuer-Krisch E., Akselrod M.S. Imaging and dosimetry of synchrotron microbeam with aluminum oxide fluorescent detectors // Radiation Measurements. 2011. no. 46. pp. 1936–1939.
5. Bruce D. Evans, A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha-Al_2O_3$ : their relation to radiation-induced electrical degradation // Journal of Nuclear Materials. 1995. Vol. 219. pp. 202–223.
6. Martynovich E.F., Baryshnikov V.I., Grigorov V.A., Lasing in  $Al_2O_3$  color centers at room-temperature in the visible // Opt. Commun. 1985. no. 53. pp. 257–258.
7. Martynovich E.F., Tokarev A.G., Grigorov V.A.,  $Al_2O_3$  color center lasing in near infrared at 300 K // Opt. Commun. 1985. no. 53. pp. 254–256.
8. Milman I.I., Kortov V.S., Nikiforov S.V. An interactive process in the mechanism of the thermally stimulated luminescence of anion-defective  $\alpha-Al_2O_3$  crystals // Radiat. Meas. 1998. Vol. 29, no. 3–4. pp. 401–410.
9. Sykora G.J. and Akselrod M.S., Novel fluorescent nuclear track detector technology for mixed neutron-gamma fields, Radiation Measurements // Radiation Measurements. 2010. no. 45 (3–6). pp. 594–598.
10. US PATENT no. 6,846,434: Akselrod M.S. Aluminum oxide material for optical data storage. (January 25, 2005).

**Рецензенты:**

Раджабов Е.А., д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией физики монокристаллов, Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск;

Илларионов А.И., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики, Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 01.04.2015.