

- [4] Г. А. Аскарьян. ЖЭТФ, 48, 666, 1965.
 [5] С. И. Ветчинкин, В. Л. Бахрах. ТЭХ, 1976.
 [6] П. А. Браун, А. Н. Петелин. ЖЭТФ, 66, 1581, 1974.
 [7] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции, ч. III. Изд. «Наука», 1967.

Поступило в Редакцию 16 июня 1975 г.

УДК 535.34 : 533.65

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК И ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ Ti- И Si-КОРУНДА

Т. С. Бессонова, М. П. Станиславский и В. Я. Хаимов-Мальков

Легирование кристаллов корунда титаном и кремнием характерно тем, что данные примеси могут входить в решетку Al_2O_3 в четырехвалентном состоянии. Замещая в узлах решетки ионы Al^{3+} , четырехвалентные примеси стимулируют тем самым образование дефектов, необходимых для компенсации избыточного положительного заряда. Такая компенсация может осуществляться либо путем образования катионных вакансий, либо вакансий по алюминию и кислороду совместно [1, 2]. Следует отметить, что если кремний во всех соединениях проявляет себя как четырехвалентный ион, то валентность титана может меняться в зависимости от окислительно-восстановительных условий обработки кристаллов. Восстановительные условия способствуют внедрению титана в виде Ti^{3+} , окислительные — в виде Ti^{4+} [3-5]. Электронные переходы в незаполненных оболочках ионов Ti^{3+} приводят к возникновению неэлементарной полосы поглощения с максимумом в районе $20\ 500\text{ см}^{-1}$ [6, 7]. Ряд авторов [8-12] приписывает трехвалентному титану также полосу поглощения в УФ области при $\sim 45\ 000\text{ см}^{-1}$, которая часто регистрировалась в Ti-корунде. Кроме того, после облучения кристаллов с титаном ионизирующей радиацией в спектрах образцов наблюдалась полоса наведенного поглощения (НП) при $\sim 25\ 000\text{ см}^{-1}$. Вахидов [5] полагает, что эта полоса связана с захватом заряда либо ассоциатом из иона примеси и дефекта основы, либо неструктурным кислородом. Кванил и др. [13, 14] считают, что поглощение в этой области возникает в результате ионизации узельных ионов кислорода и превращения их в O^- .

Относительно роли ионов Ti^{3+} в радиационных процессах также имеются противоречивые сведения. Предполагается, что Ti^{3+} при облучении способен локализовать либо дырку [1, 12], либо электрон [12]. Данные по спектрам поглощения Si-корунда в литературе отсутствуют.

Нами было исследовано влияние облучения на кристаллы Ti- и Si-корунда, подвергнутых высокотемпературной обработке в различных средах, что позволило разделить радиационно-оптические явления, обусловленные наличием примесей, с одной стороны, и дефектами самой решетки Al_2O_3 , с другой. Изучались кристаллы, синтезированные методом Вернейля, с концентрацией вводных примесей от 0.01 до 0.1 вес.%. Из выращенных кристаллов вырезались пластины толщиной от 0.1 до 0.7 см, с которыми проводились последовательно следующие обработки:

- 1) отжиг в вакууме (2220 К, 40 ч, 10^{-5} тор);
- 2) облучение электронами (8 МэВ, мощность дозы $\sim 10^4$ рад·с $^{-1}$, доза 10^8 рад, температура при облучении ~ 310 К);
- 3) отжиг в кислороде (1820 К, 150 ч, 760 тор);
- 4) повторное облучение электронами (при тех же условиях).

Спектры поглощения для обыкновенной волны регистрировались после каждой из перечисленных обработок. На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения образцов Ti- и Si-корунда, подвергнутых высокотемпературному отжигу и облучению.

Судя по наличию двоякой полосы при $20\ 300\text{ см}^{-1}$, в образцах с титаном, отожженных в вакууме, примесь находится в трехвалентном состоянии. После отжига в кислороде эта полоса исчезает, что сопровождается значительным ростом поглощения в области $45\ 000\text{—}52\ 000\text{ см}^{-1}$. Поскольку Ti^{3+} при этой обработке окисляется, следует приписать поглощение в УФ области четырехвалентному титану (вопреки [8-12], где полагалось, что это поглощение принадлежит Ti^{3+}).

В отличие от Ti-корунда в спектрах образцов с кремнием ни после отжига в вакууме, ни после отжига в кислороде характерных полос поглощения не наблюдается. Более того поглощение Si-корунда во всей области заметно ниже, чем у номинально чистого лейкосапфира, спектры которого измерялись параллельно с исследованными образцами. Это может быть обусловлено тем, что введение Si^{4+} в корунд способствует (в силу требований зарядовой компенсации) переводу случайных неконтролируемых примесей в более низкое валентное состояние. А это в свою очередь приводит к просветлению образцов, поскольку ионы примесей с низшей валентностью, по нашим данным, как правило, имеют меньшие силы осцилляторов, чем соответствующие ионы с более высокой валентностью.

Если спектры Ti- и Si-корунда после любой из проведенных термических обработок отличаются друг от друга, то в облученных образцах присутствует общая для обоих типов кристаллов полоса с максимумом в районе $24\ 250\text{--}24\ 400\ \text{см}^{-1}$, при разложении которой на гауссовы составляющие проявляются еще два слабых пика при $\sim 14\ 000$ и $\sim 33\ 000\ \text{см}^{-1}$. Причем после отжига в кислороде интенсивность этой полосы возрастает. Облучение же «чистого» лейкосапфира приводит к незначительному увеличению поглощения во всей регистрируемой области. Эти данные позволяют предположить, что указанная полоса связана с образованием одного и того же дефекта решетки,

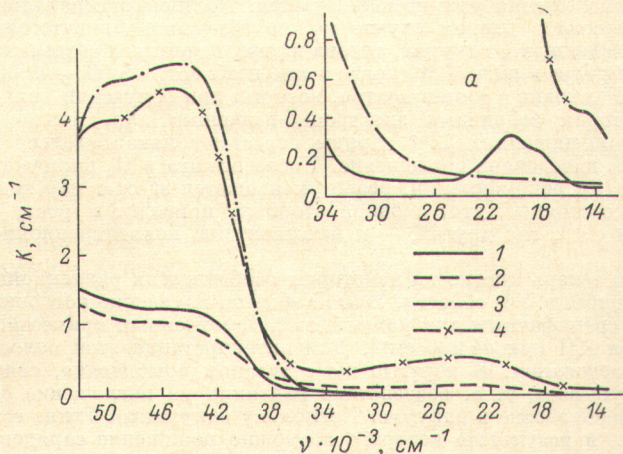


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов корунда с номинальной концентрацией титана 0.01 вес.% (a — для кристаллов с номинальной концентрацией 0.1 вес.%).

1 — после отжига в вакууме, 2 — после облучения, 3 — после отжига в кислороде, 4 — после повторного облучения.

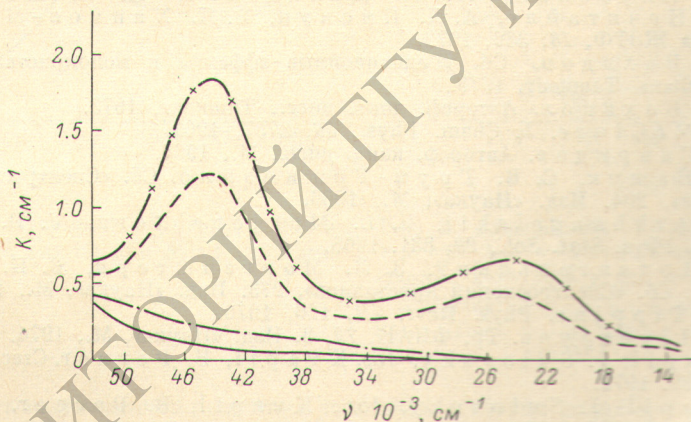


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов корунда с номинальной концентрацией кремния 0.1 вес.%.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

обусловленного наличием четырехвалентной примеси, но достаточно разделенного с ней пространственно. Согласно расчетам [15], поглощение в области $24\ 000\ \text{см}^{-1}$ связано с захватом дырки на ассоциат из вакансий алюминия и ближайшего к ней структурного иона кислорода. Очевидно, что вакансии по алюминию могут играть роль компенсаторов избыточного положительного заряда. В образцах с четырехвалентными примесями образуется, по-видимому, определенное количество изолированных катионных вакансий, вблизи которых при облучении могут локализоваться дырки. Внедрение в междоузлия при отжиге в O_2 неструктурного кислорода, как это полагает автор [9], кажется нам менее вероятным, поскольку ионный радиус кислорода значительно превышает размер междоузлий, в связи с чем диффузия кислорода внутри регулярной решетки Al_2O_3 сильно затруднена. Также, на наш взгляд, не может осуществляться захват дырки узельными анионами [13, 14], поскольку это означало бы наличие автолокализации дырок, которая при комнатной температуре в широконных диэлектриках не имеет места.

Следует отметить еще одну интересную особенность возникновения полосы $\sim 24\ 000\ \text{см}^{-1}$ в исследованных нами образцах. Если в Si-корунде независимо от вида предварительной термообработки и в Ti-корунде, отожженном в O_2 , интенсивность этой полосы находится в прямой зависимости от концентрации примеси, то в Ti-корунде, термообработанном в вакууме, концентрационная зависимость наведенного поглощения имеет ярко выраженный экстремальный вид. Интенсивность полосы $\sim 24\ 000\ \text{см}^{-1}$ с ростом концентрации титана сначала увеличивается, достигает максимума, а затем резко падает, и в образцах с 0.1 вес. % Ti никаких радиационных изменений спектра поглощения уже не наблюдается. Наличие экстремальной концентрационной зависимости в данном случае можно объяснить присутствием в образцах Ti-корунда, отожженных в вакууме, титана в двух валентных состояниях: в виде Ti^{3+} (полоса $20\ 300\ \text{см}^{-1}$) и в виде Ti^{4+} (поглощение в области $45\ 000\text{--}52\ 000\ \text{см}^{-1}$). Предположив, что Ti^{3+} входит в состав центра, который при облучении является эффективным рекомбинатором вторичных электронно-дырочных пар, можно полагать, что при больших концентрациях Ti^{3+} заряды перестают накапливаться на ловушках, ответственных за наведенное поглощение. После отжига в O_2 количество ионов Ti^{3+} , образующих центры рекомбинации, резко уменьшается за счет перехода титана в четырехвалентное состояние, что, с одной стороны, приводит к росту интенсивности полосы $\sim 24\ 000\ \text{см}^{-1}$, а с другой, — к исчезновению концентрационного обесцвечивания НП.

Остановимся теперь кратко на некоторых особенностях радиационных изменений спектров поглощения в УФ области. В этой области изменение поглощения при облучении является специфичным для каждой из рассмотренных примесей. В Si-корунде возникает полоса НП при $44\ 200\ \text{см}^{-1}$. Для интерпретации этой полосы необходимы дальнейшие исследования. В корунде же с титаном поглощение, связанное с Ti^{4+} , при облучении убывает, т. е. воздействие радиации на поглощение в этой области аналогично термообработке в вакууме. Поскольку вакуумный отжиг есть восстановительный процесс, в результате которого возможно понижение зарядового состояния примеси, можно полагать, что облучение приводит к локализации электронов на Ti^{4+} .

Литература

- [1] Е. А. Сидорова, Ф. К. Волынец, Н. А. Сце́пуро. Ж. прикл. спектр., 18, 829, 1973.
- [2] J. J. Rasmussen, W. O. Kingery. J. Am. Ceram. Soc., 53, 436, 1970.
- [3] Е. М. Акуленок, Ю. К. Данилейко, А. А. Маненков, В. С. Нечитайло, А. Д. Пискун, В. Я. Хаимов-Мальков. Письма ЖЭТФ, 16, 336, 1972.
- [4] Ш. А. Вахидов. Сб. «Радиационные эффекты в монокристаллах», 169. Изд. «Фан», Ташкент, 1973.
- [5] Ш. А. Вахидов. Автореф. докт. дисс., Ташкент, 1973.
- [6] D. S. McClure. J. Chem. Phys., 36, 2757, 1962.
- [7] Д. Т. Свиридов. Автореф. канд. дисс., М., 1964.
- [8] Р. П. Башук, С. В. Грум-Гржимайло. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 204. Изд. «Наука», М., 1966.
- [9] G. E. Arkhangelskii, Z. L. Morgenshtern, V. B. Neustruev. Phys. Stat. Sol., 29, 831, 1968.
- [10] Г. Е. Архангельский, З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неуструев. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 273. Изд. «Наука», М., 1970.
- [11] H. H. Tippins. Phys. Rev., 1B, 126, 1970.
- [12] В. Б. Неуструев. Тр. ФИАН, 79, 3. Изд. «Наука», М., 1974.
- [13] J. Kvařil, J. Sulovsky, Jos. Kvařil, B. Pernert. Czech. J. Phys., B22, 236, 1972.
- [14] J. Kvařil, J. Sulovsky, Jos. Kvařil, B. Pernert. Phys. Stat. Sol. (a), 9, 665, 1972.
- [15] R. H. Vartram, C. E. Swenberg, J. T. Fournier. Phys. Rev., 139A, 944, 1965.

Поступило в Редакцию 7 июля 1975 г.