

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1975.4.09>

УДК 535.343.2: 535

А. КУЗНЕЦОВ

## О ПРИРОДЕ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ 7 эВ ЛЕЙКОСАПФИРА

Исследуется поглощение искусственных кристаллов лейкосапфира ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) в области, прилегающей к коротковолновой границе прозрачности ( $4,5 < h\nu < 8,75$  эВ). Из полос поглощения при 5,4; 6,2; 7,0; 8,0 эВ основное внимание уделяется полосе 7,0 эВ, проявления которой наблюдаются в кристаллах, выращенных различными способами. На основе результатов термообработки с привлечением других данных делается вывод о связи полосы 7,0 эВ с собственными дефектами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обсуждается роль анионных вакансий в поглощении и люминесценции лейкосапфира.

В спектрах поглощения кристаллов лейкосапфира ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) наблюдается полоса, расположенная при 7,0 эВ (рис. 1, см. также [1-4]). Знание природы этой полосы очень важно, в частности, для повышения прозрачности лейкосапфира при использовании его в качестве оптического материала в ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой областях спектра [5,6]. Механизмы поглощения света в области, прилегающей к коротковолновой границе прозрачности лейкосапфира ( $\sim 8,75$  эВ), в литературе обсуждались очень мало, и в настоящее время единого мнения по этому вопросу не существует.

Полоса поглощения при 7,0 эВ авторами работы [7] была приписана непрямым междузонным переходам, возникающим вследствие смещения в пространстве квазинпульса минимума зоны проводимости относительно максимума валентной зоны, расположенного в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Такая интерпретация вызывает возражения. Величина коэффициента поглощения, обусловленного непрямыми переходами, достигает обычно сотен и более  $\text{см}^{-1}$ , в то время как у лучших образцов лейкосапфира в области  $6,0 < h\nu < 8,5$  эВ она может составлять менее 3  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 1) и даже принимать более малое значение, поскольку поглощение в этой области зависит от качества кристаллов.

Отметим, что по приведенной в [8] схеме минимум зоны проводимости  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  расположен в  $\Gamma$ -точке.

Е. Лоу [4] полоса поглощения 7,0 эВ была интерпретирована как полоса переноса заряда (сила осциллятора  $f = 0,3$ ) около ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , очень часто присутствующего в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как примесь. Вопрос о том, является ли эта полоса обязанной хрому и только хрому, остался, однако, открытым.

В настоящей работе с помощью термообработки номинально чистых кристаллов лейкосапфира были получены дополнительные данные о природе полосы 7,0 эВ.

### Экспериментальная часть

Производилась закалка кристаллов путем их нагрева в течение 1—10 ч при 1300° и 1700°С и последующего быстрого охлаждения до комнатной температуры. При 1700°С закалка производилась в вакууме

$\sim 10^{-4}$  тор, а при  $1300^\circ\text{C}$  — в атмосферах аргона, водорода или кислорода. Использовались кристаллы, выращенные методами Вернейля и Чохральского. Некоторые из кристаллов были отожжены до наших опытов. Измерялось пропускание полированных пластинок лейкосапфира в области  $1,75\text{--}8,75$  эв до и после закалки. Измерения проводи-

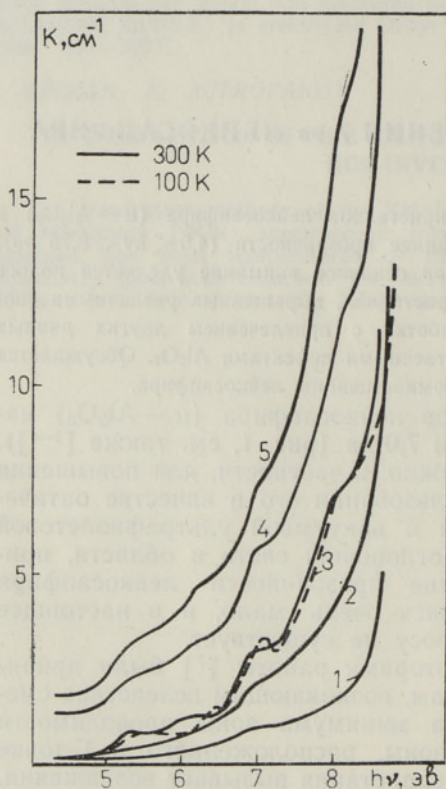


Рис. 1. Спектры поглощения лейкосапфира, выращенного методом Вернейля (1, 4, 5), Чохральского (2), направленной кристаллизации (3). Спектры 4, 5 получены без учета поправок на отражения.

основном в области полосы  $7,0$  эв. Величина дополнительного поглощения растет с увеличением максимальной температуры и времени нагрева. Знак эффекта — увеличение поглощения — не зависит от атмосферы, в которой производится закалка. На рис. 2 изображены спектры поглощения выращенного методом Чохральского лейкосапфира до и после закалки при  $1700^\circ\text{C}$  (температура измерений комнатная). Видно, что без закалки (кривая 1) эти лейкосапфиры не имеют четкой полосы поглощения при  $7,0$  эв (см. также рис. 1, кривая 2), однако после термической обработки (кривая 2) она появляется и, кроме того, обнаруживается полоса при  $8,0$  эв, которая в спектрах вернейлевских кристаллов проявляется часто как особенность на спаде основного поглощения (рис. 1, кривые 4, 5). Поскольку пересчет пропускания на поглощение осуществлен без учета поправок на отражения, значения коэффициента поглощения получились завышенными. Измерения в видимой и ближней

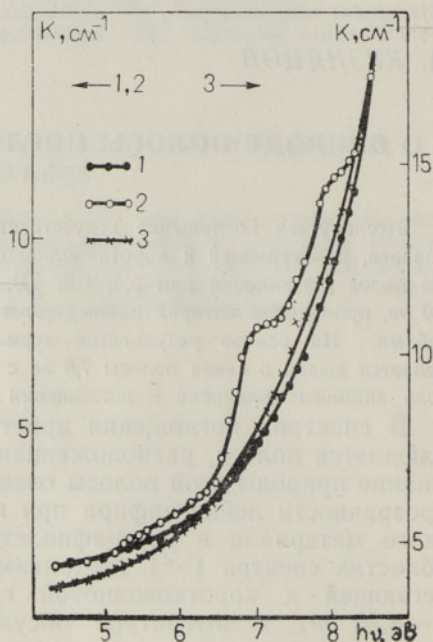


Рис. 2. Спектры поглощения лейкосапфира до закалки (1), после закалки при  $1700^\circ\text{C}$  (2) и после снятия слоя  $0,25$  мм (3).

лишь на вакуумном монохроматоре СП-68 и спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Опыты показали, что после закалки в случае отсутствия полос при  $5,4$ ;  $6,2$ ;  $8,0$  эв поглощение лейкосапфира увеличивается в

ультрафиолетовой областях не дали полос поглощения и поэтому эта часть спектра на рис. 2 не показана.

После получения спектра 2 (рис. 2) пластинка лейкосапфира была сошлифована на 0,125 мм с каждой грани, отполирована, и вновь измерено ее пропускание. Новый спектр поглощения представлен кривой 3 (рис. 2). Видно, что, как и в спектре 1, структура из полос поглощения при 7,0 и 8,0 эв отсутствует. Это говорит о том, что образование центров поглощения во время закалки происходило только в приповерхностной области кристалла. Общее повышение коэффициента поглощения, особенно в коротковолновой области, обусловлено рассеянием света из-за более низкого качества повторной полировки.

### Обсуждение результатов

Полученные данные о прокалке кристаллов в разных атмосферах свидетельствуют о том, что увеличение поглощения в области полосы 7,0 эв не связано с изменением валентного состояния примеси, вызывающей данное поглощение. В противном случае после закалки в водороде и кислороде должны были бы получаться противоположные по знаку изменения поглощения.

Присутствие  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаруживается по его люминесценции, например, по  $R$ -линиям. Возбуждение свечения  $\text{Cr}^{3+}$  с высоким квантовым выходом можно производить в полосе поглощения при 7,0 эв (т. н.  $K$ -полосе) [3, 4]. Ранее мы обнаружили, что в области этой полосы возбуждается неизвестное для  $\text{Cr}^{3+}$  двухполосное свечение с  $\lambda_{\text{макс}} \approx 320$  и  $\approx 420$  нм, которое наблюдается и в случаях отсутствия свечения  $\text{Cr}^{3+}$  ( $R$ -линии). Оказалось также, что обычно отсутствующее свечение (с  $\lambda_{\text{макс}} = 320$  нм) порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может быть вызвано и усилено их механической прессовкой (деформацией). Эти факты говорят о том, что в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут существовать особые центры свечения (поглощения), которые по своей природе принадлежат не хрому, а скорее всего являются дефектами решетки или связаны с ними. Представляется обоснованной попытка объяснить результаты закалки, а также само существование полосы 7,0 эв проявлением собственных дефектов решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Как известно, в кристаллах при высокой температуре образуются дефекты Френкеля и Шоттки. Точечные дефекты возникают и при деформации.

В данной работе рассмотрим роль анионных дефектов Шоттки. Образование дефектов Френкеля в анионной подрешетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  затрудняет, по-видимому, плотнейшая упаковка анионов  $\text{O}^{2-}$ . Полоса поглощения при 7,0 эв и возбуждаемое в ней ультрафиолетовое свечение лейкосапфира очень напоминают  $\alpha$ -полосу поглощения и  $\alpha$ -свечение щелочногалоидных кристаллов [9, 10]. Предполагается, что в окисных ионных кристаллах  $\text{MgO}$  [11, 12],  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  [13] некоторые полосы поглощения дефектов также являются «греческими».

Коэффициент поглощения  $\alpha$ -полос определяется концентрацией анионных вакансий [14]. Предполагая, что полоса поглощения при 7,0 эв в лейкосапфире является  $\alpha$ -полосой, можно оценить концентрацию анионных вакансий, достигнутую закалкой при 1700°С, по формуле Смакулы [15]. Учитывая природу  $\alpha$ -полос — полос поглощения локализованных около анионных вакансий экситонов, за величину силы осциллятора в формуле Смакулы следует принять силу осциллятора для экситонной полосы, расположенной в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 9,1 эв [16]. Точное значение этой величины неизвестно. Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как ионного соединения, разумно принять  $f = 0,1$ . Значение коэффициента поглощения ( $k$ )  $\alpha$ -по-

лосы определяется разностью  $3(k_2 - k_1) = 3 \cdot 3 \text{ см}^{-1}$  в точке 7,0 эв. Тройка перед разностью  $k_2 - k_1$  появляется вследствие того, что образование центров поглощения происходило не во всей толщине кристалла (0,75 мм), а в слое  $\approx 0,25 \text{ мм}$ . Подставляя в формулу значения показателя преломления  $n = 1,77$  и полуширины  $\gamma = 0,5 \text{ эв}$ , получаем, что число анионных вакансий составляет  $27 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Их концентрация тогда равна  $2 \cdot 10^{-6}$ . Это значение по порядку величины совпадает со значением, полученным путем термодинамического расчета —  $0,4 \cdot 10^{-6}$  [17]. Образование анионных вакансий при закалке только в приповерхностной области кристалла можно рассматривать как свидетельство влияния диффузионного процесса, который характерен для механизма Шоттки. Этот факт также служит аргументом в пользу предлагаемой интерпретации полосы при 7,0 эв.

Для окончательного установления природы этой полосы требуются дополнительные исследования. В частности, нужно выяснить степень коагуляции анионных вакансий с другими дефектами структуры: примесями, катионными вакансиями. Остается неясным происхождение полосы при 8,0 эв. По-видимому, она также, как и полоса 7,0 эв, имеет «дефектную» природу. Однако между ними наблюдается существенное различие. Если полоса 7,0 эв в спектрах поглощения может быть единичной (рис. 1, кривые 1, 2), то полоса 8,0 эв наблюдается, как правило, вместе с полосами при 5,4 и 6,2 эв (рис. 1, кривые 3, 4, 5). В спектре поглощения подвергнутого закалке кристалла (рис. 2, кривая 2) появление полосы 8,0 эв сопровождалось увеличением поглощения также в области 5,1—6,2 эв. Эти факты могут свидетельствовать о комплексной природе центра, дающего полосу 8,0 эв.

Выражаю благодарность М. И. Мусатову за предоставление лейкосапфиров, выращенных методом Чохральского. Автор глубоко признателен И. Мерилоо и А. Кильку за термообработку объектов исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Heath D. F., Sacher P. A., Appl. Opt., 5, 937 (1966).
2. Romand J., Vodar V., Spectrochim. Acta, 8, 229 (1956).
3. Моргенштерн З. Л., Неуструев В. Б., Опт. и спектр., 20, 837 (1966).
4. Loh E., J. Chem. Phys., 44, 1940 (1966).
5. Мусатов М. И., Корнева З. Н., Никитичев П. И., ЖПС, 21, 354 (1974).
6. Герасимова Н. Г., Панова И. В., Гусева И. Н., Багдасаров Х. С., Опт.-мех. пром-сть, № 5, 28 (1972).
7. Morgenstern Z. L., Neustruev V. B., Phys. Stat. Sol., 14, 303 (1966); см. также в сб.: Рубин и сапфир, М., 1974, с. 128.
8. Balzarotti A., Bianconi A., Burattini E., Grandolfo M., Habel R., Piacentini M., Phys. Stat. Sol. (b), 63, 77 (1974).
9. Delbeg G. J., Pringsheim P., Yuster P. H., J. Chem. Phys., 19, 574 (1951).
10. Onaka R., Fujita J., Fukuda A., J. Phys. Soc. Japan, 18, Suppl. 11, 263 (1969).
11. Kristianpoller N., Grawford J. H., Turner T., J. Intern. Conf. on Color Centers in Ionic Crystals, Sendai (Japan), 1974, abstr. 52.
12. Turner T. J., Murphy C., Schultheiss T., Phys. Stat. Sol. (b), 58, 843 (1973).
13. Turner T. J., Isenhowe N. N., Tse P. K., Solid State Commun., 7, 1661 (1969).
14. Bassani F., Inchauspe N., Phys. Rev., 105, 819 (1957).
15. Кюри Д., Люминесценция кристаллов, М., 1961, с. 78.
16. Loh E., Solid State Commun., 2, 269 (1964).
17. Jones T. P., Coble R. L., Mogab C. J., J. Amer. Ceram. Soc., 52, 331 (1969).

A. KUZNETSOV

## LEUKOSAFIIRI NEELDUMISRIBAST MAKSIMUMIGA 7,0 eV

Uuriti neeldumist leukosafiiri ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tehiskristallide optiliselt läbipaistva piirkonna lühilainelises osas ( $4,5 < h\nu < 8,75$  eV) ja leiti neeldumisribad maksimumidega 5,4; 6,2; 7,0 ja 8,0 eV. Põhilist tähelepanu pühendati neeldumisribale maksimumiga 7,0 eV. See riba esineb paljudel eri meetoditel kasvatatud kristallidel. Kristallide termilise töötuse tulemustest ja mõningatest lisaandmetest lähtudes järeldatakse, et see neeldumisriba on seoses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  omadefektidega. Arutletakse anioonvakantside osa leukosafiiri läbipaistvuses ja luminesentsis.

A. KUZNETSOV

## ON THE NATURE OF THE 7.0 eV ABSORPTION BAND IN SAPPHIRE

Absorption of sapphire ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) single crystals in the region  $4.5 < h\nu < 8.75$  eV has been investigated. Absorption bands peaking at 5.4; 6.2; 7.0; 8.0 eV are observed. Main attention is concentrated on the 7.0 eV band. It exists in crystals grown by different methods. Conclusions about connection of the 7.0 eV band with intrinsic defects in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are drawn. The role of anion vacancies in absorption and luminescence of sapphire is discussed.