

PACS 78.20.-e; 78.40-q; 68.35.B-; 73.63.Bd; 78.67.Bf; 78.70.En; 68.37.Hk

Центры окраски и наноструктуры на поверхности лазерных кристаллов

Н.А.Кулагин

*Приведены результаты исследования структурных и радиационных центров окраски в объеме и упорядоченных наноструктур на поверхности примесных лазерных кристаллов сапфира, алюмоиттриевого граната и титаната стронция. Рассмотрены изменения спектральных свойств образцов как высокой очистки, так и с примесью ионов Ti, V и Sr после воздействия термического отжига, ионизирующего излучения или плазмы. Методами оптической, ЭПР и рентгеновской спектроскопии, а также электронной сканирующей и атомной-силовой микроскопии исследованы центры окраски, возникающие вследствие изменения электронного состояния примесей и модификации поверхности монокристаллов под действием плазмы. Методом валентного сдвига рентгеновских линий зафиксировано изменение электронного состояния части примесных и регулярных ионов оксидных кристаллов в объеме и в приповерхностном слое. Рассмотрены условия образования одно- и двухуровневых систем упорядоченных кристаллитов с размерами 10^{-7} – 10^{-10} м на поверхности кристаллов с примесью ионов группы железа или лантана. Спектральные свойства кристаллов рассматриваются в рамках оригинального *ab initio* метода самосогласованного поля для кластеров $Me^{n+}:[O^{2-}]_k$.*

Ключевые слова: оксиды, примесные ионы, спектры, кластеры, наноструктуры.

1. Введение

Изучению структуры, а также спектральных и диэлектрических свойств оксидных монокристаллов, таких как сапфир (α - Al_2O_3), образцы со структурой граната ($A_3B_2C_3O_{12}$) и перовскита (ABO_3), посвящено множество исследований, результаты небольшой части которых приведены в работах [1–7]. Широкий диапазон изменения свойств оксидных соединений, зависящих от условий синтеза и концентрации примесных ионов, а также от воздействия термического отжига и облучения, связан с изменением фундаментальных свойств кристаллов и с образованием значительных концентраций кислородных вакансий [3–13].

Сапфир (пример простого монокристаллического оксида) при введении окиси хрома становится рубином – α - $Al_2O_3:Cr$ – первым лазерным кристаллом и объектом детального исследования [1, 3, 14]. Достаточно изучаемым лазерным объектом является и тикор – α - $Al_2O_3:Ti$. Большое внимание к кристаллам со структурой граната вызвано их широким использованием в лазерной технике, а к перовскитам – их применением в системах управления лазерным лучом и возможностью целенаправленного изменения ряда свойств материалов и расширением области их использования [14–20].

Внедрение ионов групп железа или лантана, ионов с достраивающейся электронной 3d- или 4f-оболочкой изменяет спектральные, электрические, диэлектрические и другие свойства оксидов и позволяет создавать новые, например лазерные и фотонные материалы [1, 3–6, 16–19].

Н.А.Кулагин. Украинско-немецкое совместное предприятие «Фирма СИФА», Украина, 61045 Харьков, ул. Шекспира, 6-48; e-mail: nkulagin@bestnet.kharkov.ua

Поступила в редакцию 25 мая 2012 г., после доработки – 11 июля 2012 г.

Воздействие на оксиды плазмы или ионизирующего излучения, термического отжига в окислительной, восстановительной или нейтральной атмосфере также изменяет электронную структуру и свойства беспримесных и активированных кристаллов [1, 18–22]. Подобное воздействие на сапфир (α - Al_2O_3), алюмоиттриевый ($Y_3Al_5O_{12}$, АИГ), гадолиний-скандий-галиевый ($Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, ГСГГ), гадолиний-скандий-алюминиевый ($Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$, ГСАГ) и другие сложные гранаты, а также на ортоалюминат иттрия ($YAlO_3$) и титанат стронция ($SrTiO_3$) приводит к существенному изменению электронной и кристаллографической структуры и к изменению свойств этих кристаллов [19–26].

Большой объем информации, полученный при исследовании образцов различного примесного состава, а также синтезированных в различных условиях, затрудняет выявление фундаментальных закономерностей образования дефектов и центров окраски в кристаллах.

В работах [5, 27–29] показано, что воздействие ионизирующего излучения при определенных условиях приводит к изменению электронного состояния (валентности) примесных ионов группы железа в образцах сапфира, граната и перовскита. Данные исследований [5, 21, 30] подтверждают образование во многих образцах $Sr^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$ значительных концентраций регулярных ионов Ti^{3+} в катионных узлах кристаллической решетки. Изменение электронного состояния части регулярных ионов в кристаллах титаната стронция связано с нарушением стехиометрии образцов и с образованием в процессе синтеза и термической обработки значительных концентраций кислородных вакансий. При этом параметр кристаллической решетки a может изменяться от 3.9051 Å для эталона до 3.8954 Å для образцов с концентрацией ионов Ti^{3+} около 20% [31].

Воздействие ионизирующих и плазменных потоков на поверхности некоторых оксидных монокристаллов (как беспримесных, так и активированных ионами групп же-

леза или лантана) привело к образованию точечных центров окраски и к изменению спектральных свойств образцов. Первые эксперименты по исследованию влияния высокоэнергетичной плазмы показали возможность создания на поверхности оксидов сложных квазиупорядоченных систем пирамидоподобных кристаллитов с размерами от 10^{-6} до 10^{-10} м [31–33].

Целью настоящей работы является исследование основных закономерностей образования центров окраски в объеме и на поверхности кристаллов под действием ионизирующего излучения, высокотемпературного отжига, а также изменения морфологии поверхности и спектральных свойств неактивированных и примесных оксидных монокристаллов при воздействии плазмы. В качестве объектов исследования выбраны монокристаллы сапфира, граната и титаната стронция, изученные, в основном, при помощи экспериментальных спектральных методов и теоретических расчетов в рамках развитого *ab initio* метода самосогласованного поля для кластеров и примесных кристаллов.

В статье приведены результаты исследования спектральных свойств беспримесных и активированных ионами групп железа (лантана) кристаллов сапфира и рубина, алюмоиттриевого, гадолиний-скандий-галлиевого и гадолиний-скандий-алюминиевого гранатов, титаната стронция и ортоалюмината иттрия, синтезированных в различных условиях, как до, так и после воздействия термического отжига, ионизирующего излучения и плазмы. Образцы получены в различных условиях синтеза и активированы ионами групп железа или лантана, например ионами Ti, V, Cr, Sm, Nd. Изучено воздействие γ -облучения дозами 10^2 – 10^4 Гр, а также условия образования упорядоченных структур с размерами 10^{-7} – 10^{-10} м при воздействии высокоэнергетичной плазмы.

2. Образцы и экспериментальные методики

Как показали многочисленные исследования, спектральные свойства оксидов зависят от технологии синтеза, включая их последующую термическую обработку, и от содержания неконтролируемых примесей [4–6, 34–35]. Поэтому на первом этапе мы рассмотрели радиационно-спектральные характеристики образцов, выращенных различными методами.

2.1. Образцы

Как и в работах [27–29, 34–35], изученные монокристаллы сапфира, граната и титаната стронция были выращены методами Вернейля, Чохральского, горизонтальной и вертикальной направленной кристаллизации, а также другими методами. Технология получения кристаллов сапфира и титаната стронция методами Чохральского и Вернейля хорошо известна и подробно описана в [5, 21–22, 34]. Кристаллы граната и ортоалюмината иттрия выращены основными расплавленными методами [5, 21–22, 34]. Беспримесные образцы, используемые в качестве эталонов, не содержали парамагнитных примесей в суммарной концентрации $C_{\text{им}}$, превышающей 10^{-5} ат. %.

В качестве примера в работе приведены результаты исследования монокристаллов с примесью ионов Ti, V, Cr, концентрация которых по данным химического и спектрального анализов составляла $(0.1–7) \times 10^{-2}$ ат. %. Суммарное содержание других (неконтролируемых) примесей в стандартных образцах по данным спектрального ана-

лиза не превышало $\sim 10^{-4}$ ат. %. Кристаллы, активированные редкоземельными ионами (Sm или Nd), содержали примесь в концентрации 0.005–0.01 ат. %, а также «неконтролируемые» примеси ионов группы железа с $C_{\text{им}} \sim 10^{-4}$ ат. %. Образцы для спектральных исследований, а также для рентгеноспектрального анализа, определения стехиометрии и электронного состояния регулярных и примесных ионов представляли собой таблетки диаметром 6–10 мм и толщиной 0.8–4 мм.

Для ряда образцов проводился специальный, в том числе многоступенчатый, термический отжиг в окислительной (O_2), восстановительной (CO, вакуум, H_2) и нейтральной (H_2 – Ar_2) средах при $T = 77, 600, 1400$ и 1600 К. Термическая обработка как исходных образцов, так и образцов, содержащих дополнительно введенные примесные ионы (соактивирование), в ряде случаев приводит к появлению спектра дополнительного поглощения (ДП). Для некоторых образцов спектры наведенного оптического поглощения (НП) и ДП могут быть подобными.

Ряд сводных данных для изученных образцов приведен ниже в табл. 1–3. Отметим, что образцы титаната стронция с примесью неодима обладали значительной проводимостью, что затрудняло их изучение методом ЭПР.

2.2. Спектральные методы

При исследовании оптических спектров поглощения и люминесценции в диапазоне 100–7500 нм ($T = 77$ и 300 К) использовались спектрофотометры Specord M40 и M80, BM2, СДЛ1, СДЛ2 и ДФС24. Спектры катодолюминесценции регистрировались при помощи цифровой камеры HS 101H ($\lambda = 200$ – 1100 нм) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeis-Ultra A55. Спектры электронного парамагнитного резонанса получены на спектрометре Varian ($\lambda = 0.8$ и 3 см) при $T = 77$ и 300 К.

Атомно-силовой микроскоп (АСМ-NP 206) и сканирующие электронные микроскопы Jeol 840 и Zeis-Ultra A55 использовались для изучения морфологии поверхности образцов до и после облучения, воздействия плазмы или термического отжига. Кристаллографические параметры образцов были измерены на рентгеновском дифрактометре ДРОН ЗУМ при $T = 80$ и 300 К.

2.3. Ионизирующее и γ -облучение, плазменное воздействие

В данной работе доза γ -облучения (^{60}Co , $E = 1.25$ МэВ) составляла 10^2 – 10^4 Гр при $T = 320$ К. Ряд образцов подвергался облучению электронами ($E = 6$ МэВ) при плотности пучка $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$ и $T = 80$ и 320 К.

Для плазменной обработки были использованы два различных источника плазменных потоков. Детальное описание установок приведено в [36–38]. Отметим, что каждая из них представляет собой квазистационарный плазменный компрессор с различной плотностью пучка (до 10^{22} см $^{-2}$) и с импульсами разной длительности: короткими, $\tau \sim 5 \times 10^{-6}$ с, и длинными, $\tau \sim 1.5 \times 10^{-4}$ с. Образцы подвергались воздействию водородной или гелиевой плазмы с плотностью энергии в импульсе 5–40 Дж/см 2 . Согласно оценке, наиболее вероятная температура на поверхности образца $T \approx 2300$ К, что достаточно для модификации приповерхностного слоя. Измеренная после плазменной обработки толщина дефектного (поликристаллического) слоя составила 10^{-7} – 10^{-6} м.

2.4. Локальная рентгеновская спектроскопия

Локальный метод валентных сдвигов рентгеновских линий (ВСРЛ), подробно описанный в работах [4–6, 30], использовался для исследования стабильности электронного состояния регулярных и примесных ионов в кристаллах при изменении условий синтеза и/или облучения.

Стабильность валентного состояния регулярных и примесных ионов в кристаллах, а также стехиометрии образцов изучались на рентгеновском микроанализаторе Camebax и двухкристальном монохроматоре [15, 30].

Порог чувствительности методики при определении суммарной концентрации примесных ионов (с учетом соответствующих поправок [39]) составлял $\sim 10^{-4}$ ат.%, а при определении стабильности электронного состояния $\sim 10^{-3}$ ат.%. Результаты, полученные для различных точек поверхности образцов, различались на 1%–3%.

Упрощенная схема рентгеновского микроанализатора показана на рис.1. Электронный пучок диаметром менее 10^{-6} м с энергией $E \sim 10^4$ эВ и током $I = 10^{-10} - 10^{-9}$ А возбуждает в образце рентгеновское излучение, разлагаемое и направляемое кристаллом-анализатором в систему регистрации. Для уменьшения погрешности эксперимента сигнал регистрируется при каждом значении угла поворота кристалла-анализатора (кварц 1010). Профиль рентгеновских линий (РЛ) описывался функцией Лоренца. Точность определения энергии максимума РЛ $\varepsilon = \pm (60 - 130)$ мэВ.

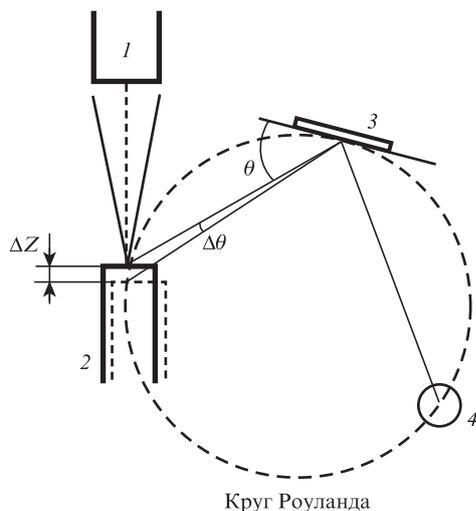


Рис.1. Упрощенная схема рентгеновского микроанализатора: 1 – электронная пушка, 2 – образец, 3 – кристалл-анализатор, 4 – система регистрации.

Детальный анализ методики проведения экспериментов и измерений величины валентного сдвига РЛ приведен в работах [5–6, 28]. Для экспериментального определения величин смещения РЛ (ΔE_x) измерялось смещение максимума интенсивности $K_{\alpha 1}$ -линий ионов Ti, V, Cr, Sr и Nd ($L_{\alpha 1}$ -линия).

3. Экспериментальные результаты

Основные спектральные свойства номинально неактивированных и примесных кристаллов сапфира, граната и титаната стронция хорошо известны [1–4].

Коротковолновый край фундаментального поглощения для эталонных образцов сапфира соответствует $\lambda = 142$ нм [1, 34], для АИГ – 152 нм [5, 27]. Совершенные кристаллы титаната стронция прозрачны в области $\lambda = 390 - 7500$ нм [3].

3.1. Влияние облучения и термической обработки на спектральные свойства кристаллов

Сапфир. Радиационно-спектральные характеристики сапфира, выращенного методами Вернейля (V), Чохральского (Cz), направленной кристаллизации (DC), Киропулоса (C) и Степанова (S) из шихты различного качества – стандартной (s), специальной (sp) и химической (p) очистки и после рекристаллизации (r) приведены в табл. 1. Из ее данных можно сделать вывод о наличии в кристаллах сапфира однотипных центров окраски, следуя терминологии [40, 41] – F(V)-центров, т.е. кислородных (катионных) вакансий, захвативших электрон (дырку), и о присутствии неконтролируемых примесей в различной концентрации. Естественно, концентрация и тип центров окраски зависят как от условий синтеза, так и от примесного состава образца.

Гранаты. Результаты изучения спектральных свойств беспримесных образцов граната, выращенных методами Чохральского, горизонтальной и вертикальной направленной кристаллизации и др., приведены во многих работах (см., напр., [1, 3, 5, 20, 29, 42, 43]).

В спектрах неактивированных эталонных образцов алюмоиттриевого граната, как и других гранатов, после воздействия ионизирующей радиации или высокоэнергетичных электронов регистрируется набор полос поглощения (люминесценции), термолюминесценции и термопроводимости, определяемый захватившими электрон или дырку анионными и катионными вакансиями [21, 27]. Различия в типах центров захвата и в их концентрациях проявляются в спектрах термопроводимости (ТП) и термолюминесценции (ТЛ). В качестве примера в табл.2 приведены пики ТП и ТЛ для кристаллов АИГ, прошедших термическую обработку в вакууме и азоте. Данные таб-

Табл.1. Спектральные характеристики кристаллов сапфира, выращенных различными методами.

| Метод синтеза | Край поглощения (нм) | Центры полос поглощения (нм) | Центры полос НП (нм) | Пики ТЛ (нм) | Относительная интенсивность ТЛ | Пики термопроводимости (К) |
|---------------|----------------------|------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------------|
| V_s | 195 | 206*, 225*, 260*, 400*, 570 | 206, 225, 280, 475 | 690 | 0.01 | 388, 578 |
| V_p | 142 | 175, 206, 230, 400* | 206, 225, 280, 475* | 320, 690 | 4 | 385, 560, 507 |
| V_{sp} | 142 | 185*, 206*, 230* | – | 420, 690 | 0.1 | 430, 507*, 560 |
| DC_s | 145 | 175, 206*, 235* | 206, 230 | – | 0.001 | 398*, 507* |
| DC_r | 142 | 175, 206, 235 | 206, 230, 280*, 470* | 320, 420, 690 | 8 | 373, 506, 565 |
| Cz_r | 143 | 180*, 206 | 206, 475 | 320, 420, 420, 690 | 2 | 430, 580 |
| C_r | 142 | 198, 225* | – | – | 0.001 | 387*, 426*, 485* |
| S_r | 142 | 175, 206, 230 | 206, 230 | 420 | 1 | 390, 418, 430, 506* |

Примечание: * – полосы малой интенсивности

Табл.2. Температурные положения пиков термолюминесценции T_{TL} , теплопроводности T_{TC} и энергии активации E центров захвата в образцах АИГ после термической обработки в вакууме и азоте.

| Параметр | Вакуум | Азот |
|--------------|----------|--------------------------|
| T_{TL} (К) | 425, 555 | 377, 420, 490, 547, 602 |
| T_{TC} (К) | 428, 560 | 380, 423, 495, 552, 607 |
| E (эВ) | 0.95, – | 0.86, –, 1.05, 1.51, 2.1 |

лицы свидетельствует о существенном влиянии технологии отжига (получения) кристаллов на их свойства [42, 43].

Титанат стронция. Совершенные беспримесные кристаллы SrTiO₃ прозрачны в области 390–7500 нм. Соответствующий спектр поглощения показан на рис.2 (кривая 1). Полосы люминесценции для совершенных образцов не зарегистрированы. Измеренные значения диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 = 365 \pm 5$ ($\nu = 10^3$ Гц) и показателя преломления $n = 2.4149$ ($\lambda = 5.76 \times 10^{-7}$ м) при плотности эталонного образца $\rho = 5080$ кг/м³ и параметре кристаллической решетки $a = 3.9051 \times 10^{-10}$ м соответствуют данным работ [45–47]. Значения ряда параметров для изученных образцов, как и данные, полученные разными авторами (см., напр., [23, 35]), заметно различаются. Основные характеристики изученных образцов титаната стронция приведены в табл.3.

Спектры наведенного поглощения после облучения эталонных образцов титаната стронция любым видом ионизирующей радиации не зарегистрированы.

Ряд выращенных образцов, так называемых буль, полученных при высокой скорости синтеза, имел три области: внешнюю (прозрачная), промежуточную («желтая») и внутреннюю («синее пятно») [4, 5]. Внешняя область имеет слабое поглощение в области 430 и 520 нм (рис.2, кривая 2), которое наблюдается и в образцах с примесью неодима (кривая 3). Внутренняя область легко механически отделяется от остальной части кристалла и имеет спектр поглощения, соответствующий кривой 4 на рис.2 (интенсивные полосы поглощения на $\lambda = 430, 520$ и 620 нм). Промежуточной области кристалла соответствует спектр поглощения, содержащий полосы с максимумом на 520 и 620 нм (рис. 2, кривая 5).

Ортоалюминат иттрия YAlO₃ по своим оптическим свойствам близок к кристаллам АИГ, и интенсивное поглощение в нем начинается на $\lambda > 190$ нм [48].

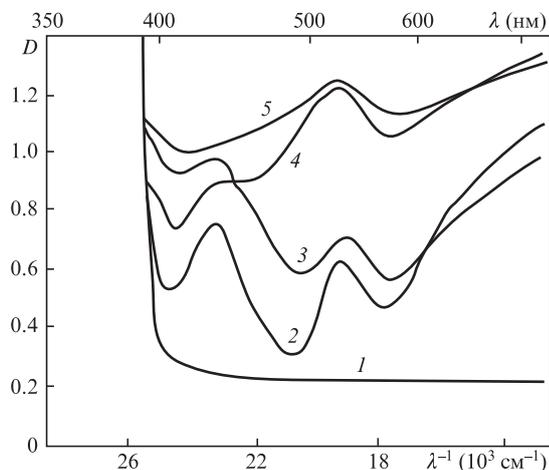


Рис.2. Спектры оптического поглощения кристаллов SrTiO₃: 1 – эталонный образец; 2 – стандартный образец; 3 – SrTiO₃:Nd; 4 – «синее пятно»; 5 – «желтая» область.

Табл.3. Основные характеристики монокристаллов SrTiO₃.

| Кристалл | C_{im} (ат.%) | ϵ | Центры полос оптического поглощения (нм) | $C_{Ti^{3+}}$ (%) |
|---------------------------------------|------------------------------|-------------|--|-------------------|
| SrTiO ₃ (эталон) | 10^{-5} | 360 | – | – |
| SrTiO ₃ (стандарт) | $(1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 320 ± 5 | – | 8 ± 5 |
| SrTiO ₃ («синее пятно») | $(1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 120 ± 5 | 430, 520, 620 | 22 ± 6 |
| SrTiO ₃ («желтая область») | $(1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ | 220 ± 5 | 520, 620 | 10 ± 5 |
| SrTiO ₃ :V | $(3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ | 200 ± 5 | 620 | 10 ± 5 |
| SrTiO ₃ :Cr | $(4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ | 220 ± 5 | – | 8 ± 5 |
| SrTiO ₃ :Ni | $(3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ | 220 ± 5 | – | 15 ± 5 |
| SrTiO ₃ :Pr | $(1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ | 200 ± 5 | 430, 520, 620 | 20 ± 6 |
| SrTiO ₃ :Sm | $(1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ | 200 ± 5 | 520, 620 | 20 ± 6 |
| SrTiO ₃ :Nd | $(1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ | 150 ± 5 | 430, 520, 620 | 28 ± 6 |

Примесные сапфиры. Примесные ионы титана, ванадия и хрома в кристаллической решетке оксида алюминия замещают ионы Al³⁺ и находятся в деформированных октаэдрах с локальной симметрией C₃ в окружении шести ионов кислорода (координационное число $k = 6$) [3, 14].

Спектр оптического поглощения кристаллов сапфира с примесью Ti³⁺ (электронная конфигурация 3d¹) состоит из интенсивной полосы поглощения вблизи 480 нм и широкой полосы 700–1100 нм, которые определяются переходами 3d(2T) → 4s(2E) и 3d ↔ 3d(2T → 2E). Отметим, что интенсивную полосу в УФ области спектра поглощения кристаллов с примесью ионов группы железа часто считают полосой переноса заряда O²⁻ → Meⁿ⁺ [1, 3].

Спектр оптического поглощения кристаллов α-Al₂O₃:V³⁺ (конфигурация 3d²) состоит из трех интенсивных полос, соответствующих d ↔ d-переходам ³T₁(t₂^g) → ³T₂(t₂e), ³T₁(t₂e) и ³A₂(e^g) с максимальными значениями коэффициента поглощения на $\lambda = 570, 400$ и 323 нм [3].

Спектр оптического поглощения каждого из изученных кристаллов с примесью ионов Cr³⁺ (электронная конфигурация 3d³) включает три широкие интенсивные U-, Y- и V-полосы в видимой и УФ областях спектра, соответствующие переходам ⁴A₂(t₂^g) → ⁴T₂(t₂e)(U), ⁴T₁(t₂e)(Y), T₁(t₂e²)(V) (в приближении кристаллического поля кубической симметрии) на $\lambda = 256, 405$ и 555 нм (рубин).

Учет тригонального искажения приводит к расщеплению ряда энергетических уровней [3]. Электронно-колебательный переход с поглощением в УФ области спектра в ряде кристаллов сапфира и граната слабо проявляется из-за их сильного поглощения, что вызвано присутствием неконтролируемых примесей. Данный переход не проявляется в титанате стронция из-за фундаментального поглощения.

Примесные гранаты. Кристаллическая решетка граната (A₃B₂C₃O₁₂) содержит три катионных узла, которые обычно замещаются редкоземельными ионами (А-узлы) и ионами группы железа с образованием центров с октаэдрической и тетраэдрической симметрией (В- и С-узлы).

Спектр поглощения кристаллов граната с примесью ионов Ti³⁺ содержит две полосы: интенсивную полосу в области 250 нм, соответствующую переходу 3d(2T₂) → 4s(2E), и широкую малоинтенсивную полосу в области 500–700 нм, соответствующую электронному ²D → ²E-переходу 3d-конфигурации ионов Ti³⁺ в АИГ. В кристаллах сложных гранатов подобная полоса смещается в ИК область спектра.

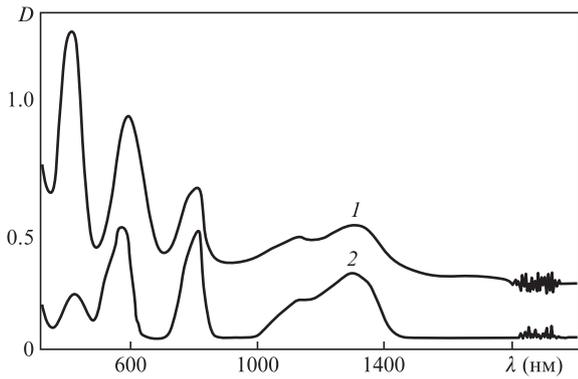


Рис.3. Спектры поглощения кристаллов АИГ:V в исходном состоянии (1) и после отжига в атмосфере Ar–H₂ (2).

Ионы V³⁺ (конфигурация 3d²) образуют центры как октаэдрической, так и тетраэдрической симметрии. Например, спектр оптического поглощения кристаллов Y₃Al₅O₁₂:V³⁺ (рис.3), содержит пять полос, соответствующих переходам с уровня ³T₁(t₂²) на уровни ³T₂(t₂e), ³T₁(t₂e) и ³A₂(e²) с максимумами поглощения для октаэдрических позиций ванадия при λ = 425 и 625 нм (АИГ). Для узлов с тетраэдрической симметрией основным состоянием является уровень ³A₂(e²). Спектры поглощения в этом случае определяются переходами с уровня ³A₂(e²) на уровни ³T (триплеты) и ¹A₁(e²) (синглет) с максимумами поглощения на λ = 820 и 1280 нм [43].

Известно, что ионы Cr³⁺, как и другие ионы с конфигурацией 3d³, в кристаллах граната образуют центры только октаэдрической симметрии [1, 3]. Максимумы двух широких интенсивных U- и Y-полос в видимой и УФ областях спектра (переходы ⁴A₂(t₂³) → ⁴T₂(⁴T₁) (в приближении кристаллического поля кубической симметрии)) регистрируются при λ = 588 и 431 нм, а V-полосы (АИГ:Cr) – при 268 нм. Подобный спектр наблюдается и для образцов YAlO₃:Cr [48].

Важным для всех представленных кристаллов и примесных ионов является отсутствие в спектрах поглощения, люминесценции, термолюминесценции и термопроводимости примесных кристаллов сапфира и граната полос, регистрируемых для беспримесных образцов. Это относится и к кристаллам ортоалюмината иттрия, активированным ионами хрома и ванадия [5, 21, 48].

Воздействие ионизирующей радиации на образцы сапфира, рубина или гранатов, в том числе ортоалюмината иттрия, с содержанием примеси не более 5×10⁻² ат.% приводит к появлению интенсивного спектра НП, полосы и пики которого не соответствуют полосам, приведенным в табл.1–3, для беспримесных образцов.

При облучении примесных кристаллов сапфира, граната и ортоалюмината иттрия γ-квантами (дозы до 10⁴ Гр) или электронами с флюэнсом ~10¹⁹ частиц/см², интенсивность полос оптического поглощения, соответствующих примесным ионам Ti³⁺, V³⁺ или Cr³⁺, уменьшается на 10%–25% в зависимости от условий синтеза образцов. Отметим наличие особенностей радиационно-спектральных свойств, исследованных в образцах титаната стронция [21, 30].

Радиационно-спектральные свойства (спектры НП) кристаллов сапфира и, в особенности, граната в ряде случаев оказываются подобными характеристикам образцов, прошедших специальную термическую обработку и/или

соактивирование ионами Ca (Mg), – спектрам так называемого дополнительного поглощения.

Спектры НП и ДП кристаллов АИГ:V³⁺ содержат пять полос поглощения с максимумами интенсивности на λ = 438, 590, 830, 1150 и 1300 нм (рис.3, кривая 2). Подобные спектры НП регистрируются также для других оксидных кристаллов, активированных ионами ванадия и содержащих октаэдрические и тетраэдрические позиции катионов [3].

Под действием ионизирующей радиации кристаллы рубина и гранатов с примесью ионов хрома образуют спектр НП, состоящий из четырех полос различной интенсивности с максимумами на длинах волн 217, 270, 360 и 460 нм (α-Al₂O₃:Cr), 253, 282, 417 и 488 нм (АИГ:Cr), 410, 505, 670 и 1050 нм (ГСАГ:Cr и ГСГГ:Cr). Как следует из этих данных, спектр НП кристаллов рубина и кристаллов, имеющих структуру граната (с примесью ионов хрома), состоит из четырех полос поглощения, смещающихся в ИК область спектра при увеличении параметра кристаллической решетки. Спектры кристаллов АИГ и ГСАГ с примесью ионов Cr и соактивированные ионами Mg (Ca) (выращены методом вертикальной направленной кристаллизации, рис.4, 5) демонстрируют разные возможности создания НП и ДП в образцах. Подобные спектры НП (ДП) регистрируются для всех кристаллов рубина и граната (с примесью хрома) при содержании хрома 5×10⁻³–5×10⁻² ат.% независимо от технологии их синтеза.

Дополнительное активирование кристаллов граната (АИГ, ГСГГ, ГГГ и YAlO₃) ионами Mg или Ca может не приводить к изменению спектра поглощения образцов, но существенно влияет на их радиационно-спектральные свойства. Спектры оптического поглощения образцов, дополнительно активированных ионами магния (АИГ:Cr:Mg), как и исходных образцов АИГ:Cr, до и после γ-облучения и термического отжига показаны на рис.4, 5. На рис.4 (кривая 1) представлен стандартный спектр интенсивных УФ и видимых полос поглощения ионов Cr³⁺ в октаэдрическом окружении в кристаллах граната до облучения или термической обработки [8, 43]. После высокотемпературного окислительного отжига образцов АИГ:Cr:Mg наблюдаются полосы НП с максимумами на 253, 282, 417, 488 нм (рис.4, кривая 2), подобные полосам НП в кристаллах АИГ:Cr после воздействия ионизирующего излучения. После высокотемпературного отжига наблюдается спектр ДП, включающий дополнительные полосы с максимумами на 640, 965 и 1100 нм (АИГ:Cr:Mg) и 505,

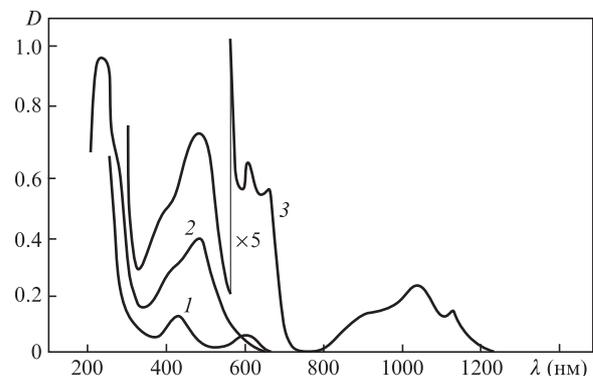


Рис.4. Спектры оптического поглощения кристаллов АИГ:Cr:Mg: 1 – исходный образец; 2 – НП; 3 – ДП после термической обработки (T = 1400 К, τ = 2.88×10⁴ с).

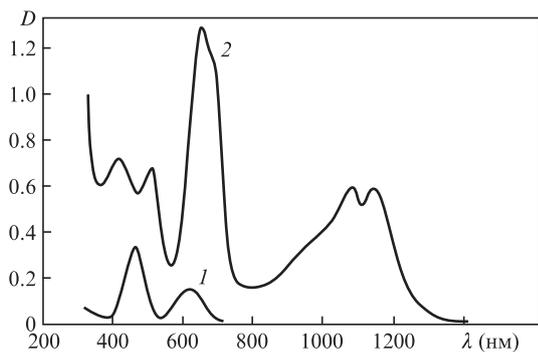


Рис.5. Спектры поглощения кристаллов ГСАГ:Cr:Ca: 1 – исходный образец; 2 – ДП после термической обработки ($T = 1400$ К, $\tau = 2.88 \times 10^4$ с).

600 и 1055 нм (ГСГГ:Cr:Ca). Подобная картина наблюдается для образцов $YAlO_3$ Cr:Ca [48].

Зависимость интенсивности полос НП от концентрации примесных ионов (прежде всего, ионов Cr^{3+}) в образцах при облучении различными дозами γ -квантов и электронов была детально изучена в работах [5, 43] и носит нелинейный характер. Подобное поведение наблюдается в спектрах ЭПР, чувствительных к изменению концентрации ионов Cr^{3+} . Пример такой зависимости показан на рис.6. Интенсивность линии ЭПР $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ линейно зависит от концентрации ионов Cr^{3+} , и ее изменение можно связать с изменением при облучении кристалла валентности части ионов хрома с ростом концентрации примеси и дозы облучения. Из рис.6 следует, что изменение $S_{Cr^{3+}}$ в наибольшей степени проявляется при небольших концентрациях примеси и больших дозах радиации (кривая 3). Из анализа спектров НП следует, что при $S_{Cr^{3+}} < 10^{-3}$ ат.‰ и $S_{Cr^{3+}} > 2 \times 10^{-1}$ ат.‰ полосы НП как в сапфире, так и в гранатах проявляются слабо или не проявляются вовсе и имеют максимальную интенсивность при содержании примеси порядка 10^{-2} ат.‰. Существенно нелинейная зависимость интенсивности линии ЭПР $1/2 \leftrightarrow -1/2$ от концентрации ионов хрома и дозы облучения может являться свидетельством двух- или многоступенчатого механизма распада радиационных дефектов в кристаллах граната. Подобная картина изучена в образцах $YAlO_3$:Cr при более быстром, чем для АИГ:Cr, распаде радиационных дефектов [48].

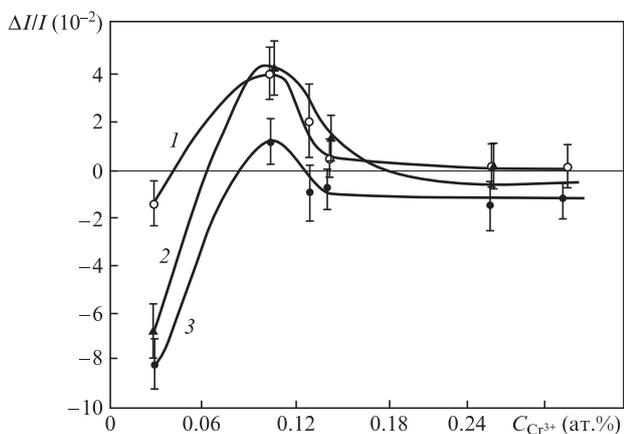


Рис.6. Зависимости интенсивности ЭПР-линии перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ иона Cr^{3+} в АИГ:Cr от концентрации примеси и дозы облучения 10^2 (1), 10^3 (2) и 10^4 Гр (3).

После термической обработки облученных образцов рубина и граната на воздухе при $T = 900$ К в течение 600 с наблюдается исчезновение всех линий спектра НП и возвращение интенсивности и полуширины линий ЭПР к исходному значению.

Отметим, что подобная обработка образцов в восстановительных условиях (вакуум, водород) при $T \geq 600$ К всегда приводит к значительному уменьшению или полному исчезновению спектров ДП для всех изученных кристаллов сапфира и граната [42].

Примесный титанат стронция. Спектры поглощения кристаллов титаната стронция с примесью ионов группы железа достаточно хорошо известны [3]. Изученные в работе спектры кристаллов с примесью ионов V, Cr, Mn, Co получены при $T = 4.2$ и 77 К. Валентность примеси определена как Me^{3+} (за исключением ионов марганца, небольшая часть которых находилась в состоянии Mn^{4+}) по характерным спектрам поглощения и ЭПР [30, 45].

Слабоинтенсивное примесное поглощение в образцах титаната стронция с примесью редких земель регистрируется только при низких температурах. Интенсивное поглощение в широких полосах на $\lambda = 430$ и 520 нм и слабое в области $\lambda \sim 620$ нм характерно для образцов с примесью Nd^{3+} и Tm^{3+} . Для образцов с примесью Sm^{2+} максимумы соответствующих полос оптического поглощения зарегистрированы на $\lambda = 520$ и 620 нм.

Облучение стандартных и ряда примесных образцов ионизирующим излучением приводит к появлению полос поглощения или увеличению их интенсивности на $\lambda = 430$, 520 и 620 нм на 6%–8%; при нагревании до $T = 400$ К на воздухе поглощение быстро исчезает.

Исследование спектров люминесценции было проведено для образцов «синего пятна» и $SrTiO_3$:V (Cr, Mn, Co) до и после низкотемпературной обработки при $T = 77$ К в течение 600 с. Для образцов $SrTiO_3$:Mn, прошедших многоступенчатую термическую обработку, в [46–47] была обнаружена температурная аномалия. В этом случае охлаждение образца до $T = 77$ К в течение 60 с сопровождается появлением стандартного спектра ЭПР иона Mn^{4+} в тригональном окружении, который, однако, не исчезает при последующем нагревании образца до комнатной температуры и остается стабильным при $T = 300$ К в течение нескольких часов. Спектр ЭПР примесных ионов в кубическом окружении появляется после выдержки образца при $T = 600$ К в течение 600 с.

Отметим, что для этих образцов зарегистрирован значительный дихроизм в области 700 нм и небольшой рост дисперсии оптического поглощения в области 620 нм, ранее изученные в работах [49, 50, 52].

3.2. Результаты, полученные с помощью сканирующей и атомно-силовой микроскопии

Известно, что воздействие ионизирующего излучения не приводит к качественным изменениям поверхности оксидных материалов [5, 21]. Первые работы по исследованию влияния высокоэнергетичной плазмы на поверхность кристаллов титаната стронция [51, 52] выявили образование единичных кристаллитов с размерами 10^{-7} – 10^{-9} м или их систем.

Часть наиболее интересных результатов исследования поверхности образцов сапфира, рубина, алюмоиттриевого граната и титаната стронция после воздействия плазменных потоков показана на рис.7, 8.

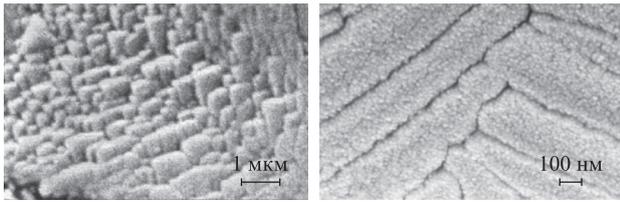


Рис.7. СЭМ-изображения поверхности образцов SrTiO₃ после воздействия плазмы на эталонный образец ($W = 10$ Дж/см²) (а) и образец с примесью ионов неодима ($W = 20$ Дж/см²) (б).

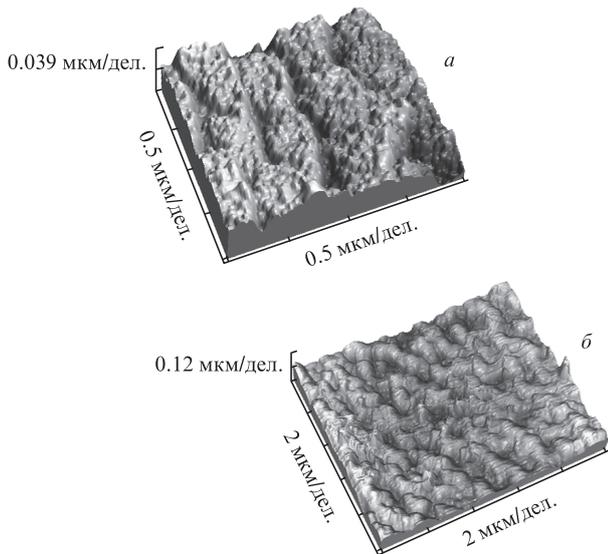


Рис.8. АСМ-изображения поверхности образцов SrTiO₃ (а) и рубина (б) после воздействия плазмы с $W = 10$ Дж/см².

На рис.7 представлены СЭМ-изображения поверхности эталонного образца титаната стронция и образца с примесью ионов неодима (рис.7,б) после воздействия плазмы. СЭМ-изображения других образцов титаната стронция с примесью других ионов после воздействия плазмы с плотностью энергии до 40 Дж/см² приведены в работах [31–33, 51, 52].

На рис.8 представлены АСМ-изображения поверхности образцов примесных кристаллов SrTiO₃:Nd и рубина после воздействия плазмы с $W = 10$ Дж/см². Подобные изображения были получены и для кристаллов АИГ:Се. В отличие от кристаллов титаната стронция и рубина, плотность наблюдаемых кристаллитов на поверхности граната после воздействия плазмы с $W = 10$ Дж/см² на пять порядков меньше.

Предварительный анализ СЭМ- и АСМ-изображений выявил образование сложного рельефа поверхности образцов после воздействия плазмы. На поверхности кристаллов титаната стронция и рубина образуются упорядоченные (квазиупорядоченные) структуры единичных кристаллитов, размерами 10^{-7} – 10^{-9} м, имеющих в первом приближении пирамидоподобную форму.

3.3. Рентгеноспектральные исследования

Метод ВСРЛ использован для определения стабильности электронного состояния примесных и регулярных ионов в кристаллах, в том числе после γ -облучения, термического отжига и воздействия плазмы. Основой метода является зависимость энергии К-, L- и иных линий рент-

геновского характеристического излучения от электронного состояния (валентности) иона. Рассмотренные в работе РЛ, например ионов группы железа (MeK _{α 1}-линии), соответствуют переходам между состояниями высоковозбужденных $1s_{1/2}n^N$ и $2p_{3/2}^5n^N$ -конфигураций, которые включают электроны остова (1s, 2p) и N внешних (оптических) 3d-электронов. Энергия, соответствующая MeK _{α 1}-линии, определяется как разность энергий состояний $1s_{1/2}n^N$ и $2p_{3/2}^5n^N$ иона Me ^{n +},

$$E_X^{n+} = E(2p_{3/2}^5n^N) - E(1s_{1/2}^1n^N), \quad (1)$$

и выражается через валентность иона Me ^{n +}, непосредственно связанную с числом оптических электронов N .

Изменение энергии максимума интенсивности РЛ при изменении числа оптических электронов для ионов групп железа ($3d^N$ -конфигурация) или лантана ($4f^N$ -конфигурация) составляет около 1 эВ [3–6, 39, 53]. При этом знак смещения профиля MeK _{α 1}-линии однозначно свидетельствует об уменьшении (увеличении) валентности части ионов, а величина смещения (валентный сдвиг) позволяет рассчитать относительную и абсолютную концентрации ионов, изменивших электронное состояние.

Величина ВСРЛ определяется как разность энергий РЛ иона в состояниях Me ^{n +} и Me ^{n ±1} [4, 6]:

$$\Delta E_X = E_X^{n+} - E_X^{n\pm 1}. \quad (2)$$

Корректность использования рентгеновского микроанализатора для определения валентности ионов группы железа и лантана была показана при тестовом сравнении результатов определения химического сдвига TmL _{α 1}- и YbL _{α 1}-линий для фторидов редкоземельных металлов со значениями валентного сдвига K _{α 1}-линий, полученных для этих образцов на спектрометре высокого разрешения [53, 54].

Исследование методом ВСРЛ стабильности электронного состояния ионов хрома при облучении рубина проведено при концентрации примеси от 5×10^{-2} до 0.86 вес.%. Результат такого эксперимента для образца рубина с концентрацией ионов хрома $(0.08–0.11) \pm 0.02$ вес.% до и после γ -облучения дозой 10^4 Гр показан на рис.9. Облучение рубина приводит к смещению CrK _{α 1}-линии в область меньших энергий на $\Delta E = -(0.56 \pm 0.13)$ эВ. Для других образцов с концентрацией ионов хрома вплоть до $\sim 2 \times 10^{-1}$ вес.% получены подобные результаты с меньшими, но близкими значениями ΔE .

Несмотря на известное влияние высокотемпературной термической обработки на эффективность образования радиационных дефектов в рубине или гранате, наши эксперименты не выявили существенной зависимости величины сдвига линии CrK _{α 1} от режима термической обработки образцов. Линии CrK _{α 1}, полученные до и после облучения кристаллов граната с примесью ионов хрома, имели близкие профили. Подобные результаты получены для различных кристаллов граната, активированных ионами хрома [8, 42]. Близкими (в пределах погрешности эксперимента) оказались данные для смещения линий CrK _{α 1} в кристаллах АИГ, ГСГГ, ГСАГ, активированных ионами хрома с примерно равными концентрациями.

Относительная концентрация ионов хрома $C_{Cr^{4+}}$, определяется по формуле

$$C_{Me^{n\pm 1}} = (\Delta E_X^{exp} / \Delta E_X^{theor}) \times 100\%, \quad (3)$$

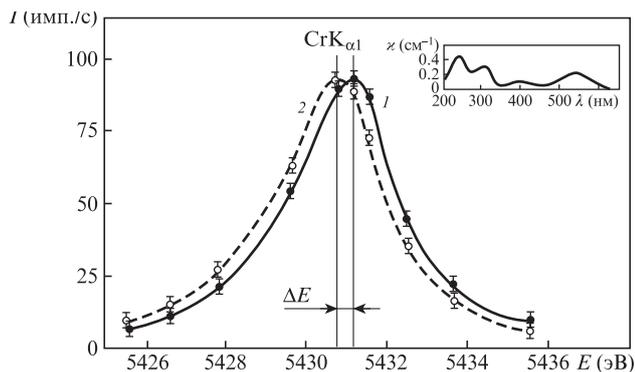


Рис.9. Профиль $\text{CrK}_{\alpha 1}$ -линии до (1) и после (2) γ -облучения рубина (АИГ) дозой 10^4 Гр. На вставке – спектр НП рубина.

где ΔE_X^{exp} и $\Delta E_X^{\text{theor}}$ – экспериментальное и теоретическое значения ВСПЛ. Максимальная концентрация $C_{\text{Cr}^{3+}}$ изменяется от 9% до 25% (при погрешности $\pm 7\%$) в зависимости от содержания примеси и технологии получения рубина (граната). При этом интенсивность ЭПР-линии $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ионов Cr^{3+} после облучения кристаллов рубина уменьшается на 15%–20%. Данные рентгеноспектральных и ЭПР-исследований не противоречат друг другу. Отметим, что термическая обработка γ -облученного рубина при $T = 900$ К в течение 600 с приводит к исчезновению спектра НП и уменьшению интенсивности линии ЭПР до исходного значения. При этом происходит «обратное смещение» максимума $\text{CrK}_{\alpha 1}$ -линии в рубине к исходному положению. Смещение $\text{CrK}_{\alpha 1}$ -линии зарегистрировано в кристаллах граната и ортоалюмината иттрия с примесью хрома при $C_{\text{Cr}} \approx (5-8) \times 10^{-2}$ ат.%.

Исследование радиационных дефектов в кристаллах $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}(\text{V})$ не выявило изменения спектров поглощения или ЭПР, что свидетельствует о стабильности электронного состояния примеси в совершенных кристаллах. Вместе с тем, как отмечено выше, при термической обработке наблюдается появление интенсивных линий оптического поглощения, не связанных с примесными ионами. Исследование таких образцов показало зависимость энергии максимума $\text{TiK}_{\alpha 1}$ -линии от типа кристалла. Профили $\text{TiK}_{\alpha 1}$ -линии для изученных образцов титаната стронция представлены на рис.10. Видно, что при переходе от образца к образцу интенсивность $\text{TiK}_{\alpha 1}$ -линии изменяется, и наблюдается ее смещение в область больших значений энергии. Отметим, что интенсивность $\text{SrK}_{\alpha 1}$ -линии изменяется в пределах 2%–5%, и ее положение одинаково для всех образцов в пределах точности эксперимента.

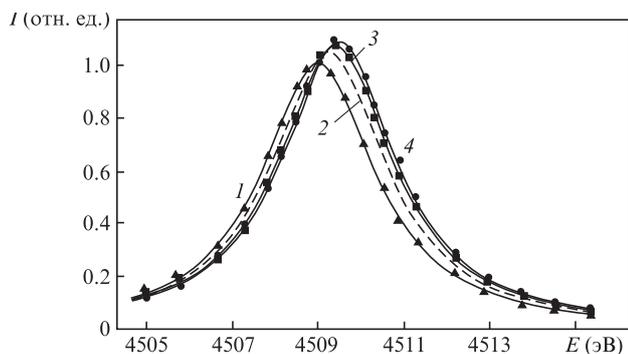


Рис.10. Профили $\text{TiK}_{\alpha 1}$ -линии в титанате стронция: эталонный образец (1), $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ (2), $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ в исходном состоянии (3) и после плазменной обработки (4).

Для расчета теоретических значений E_X^{n+} и ΔE_X использовался ab initio метод расчета электронной структуры кластеров, развитый в работах [4–6, 53–54] и рассмотренный в следующем разделе.

Рассчитанные значения валентного сдвига $\text{TiK}_{\alpha 1}$ -линии для образцов $\text{SrTiO}_3:\text{Ni}$ и $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ относительно эталона таковы: $\Delta E(\text{TiK}_{\alpha 1}) = 0.32 \pm 0.09$ эВ для $\text{SrTiO}_3:\text{Ni}$ и $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$; для $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ $\Delta E(\text{TiK}_{\alpha 1}) = 0.50 \pm 0.09$ эВ до плазменной обработки и 0.62 ± 0.09 эВ после нее.

Оценка значений относительной концентрации ионов Ti^{3+} по формуле (3) дает следующие результаты: $C_{\text{Ti}^{3+}} = 18 \pm 6\%$ в образцах $\text{SrTiO}_3:\text{Ni}$; $C_{\text{Ti}^{3+}} = 28 \pm 6$ в $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ (см. табл.3). Отношение интенсивностей $\text{TiK}_{\alpha 1}$ - и $\text{SrK}_{\alpha 1}$ -линий изменяется от 1 для эталона до 1.0 и 1.33 для изученных образцов. Отметим, что плазменная обработка титаната стронция приводит к еще большему увеличению интенсивности $\text{TiK}_{\alpha 1}$ -линии на поверхности образца.

Смещения $L_{\alpha 1}$ -линии для примесных редкоземельных элементов в кристаллах граната, титаната стронция и ортоалюмината иттрия в пределах точности измерений не обнаружено.

4. Результаты теоретических расчетов

Для уточнения идентификации спектров оптического поглощения и смещения рентгеновских линий характеристического излучения в примесных кристаллах сапфира, граната, ортоалюмината иттрия и титаната стронция методом самосогласованного поля для кластеров были проведены ab initio расчеты энергий, соответствующих РЛ и $3d \leftrightarrow 3d$ ($4s \leftrightarrow 3d$)-переходам ионов металлов в кластерах. Особое внимание уделено ионам Ti^{n+} , V^{n+} , Cr^{n+} в кластере $\text{Me}^{n+}:[\text{O}^{2-}]_k$. Примесный ион в кластере находится в окружении k ионов лигандов (например, кислорода). Симметрия кластера соответствует симметрии ближайшего окружения примесного иона в решетке кристалла [4–6].

Теоретическое рассмотрение структуры кластера, включающего примесный ион и ионы лигандов, и проведение соответствующих расчетов возможны в рамках существующего упрощения модели [6]. Используя одноэлектронное приближение и функции центрального поля, а также нормированный и антисимметричный набор одноэлектронных волновых функций ионов кластера, выражение для энергии кластера можно записать в виде [25, 28, 33]

$$E(\text{Me}^{n+}:[\text{L}]_k) = E_0 + kE_1 + k'(E_Z + E_C + E_{\text{ex}}), \quad (4)$$

где E_0 (E_1) – полная энергия примесного иона (лиганда) в свободном состоянии, а члены E_Z , E_C и E_{ex} описывают взаимодействие ионов и электронов кластера. Точные выражения для E_Z , E_C и E_{ex} в уравнении (4) приведены в работах [6, 55]. Минимизация выражения (4) относительно радиальных частей волновых функций (орбиталей) ионов системы позволяет записать систему уравнений самосогласованного поля для кластера, подобную уравнениям Хартри–Фока [56] для свободного иона. В работах [6, 55–57] получены выражения для кулоновского ($Y(n|g)$) и обменного ($X(n|g)$) потенциалов, отличающихся от соответствующих потенциалов Хартри–Фока дополнительными членами, описывающими взаимодействие ионов кластера.

Как показано в работах [4–6], решения системы самосогласованных уравнений для кластера определяются и граничными условиями, заданными для свободного (еди-

ничного) кластера в виде $P(nl|r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ или в виде условий Вигнера–Зейтца $(\partial P(nl|r)/\partial r)|_{r \rightarrow r_0} \rightarrow 0$. Зависимость радиальных интегралов от типа граничных условий и параметра r_0 в условиях Вигнера–Зейтца детально рассмотрена в работах [4–6, 57–59].

Окончательное выражение для энергии штарковских компонент иона Me^{n+} в кластере (кристалле) можно записать в следующем виде:

$$E(nl^N | \alpha\alpha'LSJ) = E'_0 + \sum_i e_i(l^N, \alpha\alpha'LS) E_i(nl, nl) + \chi(LSL'S', J)\eta(nl) + \sum_{k,q,i} B_{kq} Y_{kq}(\Theta_i \Phi_i), \quad (5)$$

где E'_0 – энергия центра тяжести nl^N -конфигурации иона Me^{n+} в кластере; $\eta(nl)$ – константа спин-орбитального взаимодействия. $E_i(nl, nl)$ – радиальные интегралы Рака (интегралы B и C для ионов группы железа), записывающиеся в виде линейной комбинации интегралов Слэтера [56]. Классические выражения для угловых коэффициентов для энергии кулоновского ($e_i(l^N, \alpha\alpha'LS)$) и спин-орбитального ($\chi(LSL'S', J)$) взаимодействий, а также для штарковского расщепления B_{kq} (Dq для ионов металла ($Y_{kq}(\Theta_i \Phi_i)$ – сферические гармоники)) даны в монографиях [3, 59].

Используемая нами система уравнений Хартри–Фока–Паули для кластеров и соответствующие программы вычислений учитывают влияние основных релятивистских эффектов [59] и позволяют достаточно корректно определять изменение радиальных частей одноэлектронных орбиталей при переходе свободного иона в кристалл и от кристалла к кристаллу, что полностью игнорируется в теории кристаллического поля. Результаты численных расчетов изменения радиальных интегралов Рака (Слэтера) и их зависимости от типа лигандов и параметра решетки (нефелоксетического эффект), полученные с помощью программ [4–6], достаточно точно соответствуют экспериментальным данным [33, 58].

Численные расчеты показывают, что при переходе свободного иона Me^{n+} в кластер его полная энергия уменьшается на 0.2–0.5 а.е. (для редкоземельных ионов на 0.3–0.6 а.е.). Для иона Cr^{3+} , например, полная энергия изменяется от $E_0(Cr^{3+})^{free} = -1047.7132$ а.е. до $E_0(Cr^{3+})^{clust} = -1047.1939$ а.е. При этом значения интегралов $F^2(3d, 3d)$ для иона Cr^{3+} уменьшаются с 87080 см^{-1} до 72010 см^{-1} , что достаточно хорошо согласуется с экспериментом [3]. Отметим, что полученные в рамках данного приближения теоретические данные как для ионов групп железа, так и для лантана и актиния в окружении различных лигандов (ионов фтора, кислорода и хлора), достаточно хорошо соответствуют экспериментальным значениям [3, 14].

Для иона титана в возможных кластерах $Ti^{3+}:[O^{2-}]_k$ при расстоянии R_{Ti-O} , изменяющемся от 2.2 до 1.8 Å, и $k = 4, 5, 6$ для окто- и тетрагональных узлов теоретическое значение Dq изменяется от 1930 см^{-1} (титанат стронция, $k = 6$) до 1400 см^{-1} (сапфир, $k = 6$; титанат стронция, $k = 4$).

Для расчета энергии перехода $3d \rightarrow 4s$ иона Ti^{3+} проводился расчет электронной структуры кластера для двух конфигураций иона Ti^{3+} ($[Ar]3d$ и $[Ar]4s$) и при большем на 0.1 Å значении R_{Ti-O} для возбужденной конфигурации. Теоретическое значение энергии электронного перехода $3d_{5/2} \rightarrow 4s_{1/2}$ в ионах Ti^{3+} , разрешенного за счет нецентральной составляющей кристаллического поля, равно 2.8 эВ, что соответствует длине волны полосы поглощения 425 нм. Переходам $3d \leftrightarrow 3d$ между штарковскими уровнями $[Ar]3d$

конфигурации соответствует широкая полоса с максимальным значением коэффициента поглощения на $\lambda = 610 \text{ нм}$.

Как уже отмечалось ранее, спектр оптического поглощения АИГ: V^{3+} содержит пять полос, соответствующих переходам: ${}^3T_1(t_2^2) \rightarrow {}^3T_2(t_2e)$, ${}^3T_1(t_2e)$ и ${}^3A_2(e^2)$ с максимумами поглощения на 425 и 625 нм для октаэдрических позиций ванадия и на 820 и 1280 нм для его тетрагональных позиций. Расчет радиальных интегралов для $V^{3+}:[O^{2-}]_k$ -кластеров при $k = 6$ и 4 дает близкие к полуэмпирическим значения следующим параметрам: $Dq = 1780 \text{ см}^{-1}$, $B = 740 \text{ см}^{-1}$ для октаэдров и $Dq = 820 \text{ см}^{-1}$, $B = 480 \text{ см}^{-1}$ и $C = 2600 \text{ см}^{-1}$ для тетраэдров. Полосы НП, возникающие при облучении граната с примесью ионов ванадия в области 650 и 730 нм, обусловлены переходами в ионах V^{4+} в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении.

В табл.4–6 в качестве примера приведены результаты вычислений радиальных интегралов и энергии уровней для ионов Cr^{n+} в кластерах $Cr^{n+}:[O^{2-}]_k$ ($n = 3, 4$ и $k = 6, 4$ при $R = 1.5 - 2.1 \text{ Å}$). Тестовые расчеты радиальных интегралов и уровней энергии ионов хрома в разной координации и при различных межионных расстояниях достаточно хорошо соответствуют спектрам поглощения ионов Cr^{3+} как в гранате, рубине и перовскитах, так и в других оксидах (см. табл.4). Расчеты уровней энергии ионов Cr^{4+} в кластерах $Cr^{4+}:[O^{2-}]_{4,6}$ дают значения, соответствующие спектрам НП и ДП в кристаллах рубина, граната и перовскита (табл.5, 6). Сравнение теоретических и экспериментальных данных для спектров оксидных кристаллов с примесью ионов групп железа показывает их хорошее количественное соответствие и возможность адекватной трактовки последних.

В полуэмпирическом варианте расчета спектров ионов с $3d^2$ -конфигурацией (Cr^{4+} , V^{3+}) в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении параметр Dq соответствует расстоянию между уровнями 3A_2 и 3T_2 . Экспериментальное значение Dq оценивалось по расстоянию между максимумами (центрами тяжести) полос, соответствующих этим переходам в кристаллах АИГ и ГСАГ, при этом были

Табл.4. Полуэмпирические и теоретические значения параметров B , C и Dq ионов Cr^{3+} в различных кристаллах.

| Кристалл | B (см ⁻¹) | C (см ⁻¹) | Dq (см ⁻¹) |
|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 682 | 3120 | 1787 |
| $Y_3Al_5O_{12}$ | 725 | 3373 | 1650 |
| $Gd_3Sc_3O_{12}$ | 740 | 3578 | 1500 |
| $Gd_3Sc_3Ga_3O_{12}$ | 740 | 3578 | 1500 |
| $SrTiO_3$ | 690 | 3210 | 1760 |
| $Cr^{3+}:[O^{2-}]_6$ ($R = 2.0 \text{ Å}$) | 789 | 2829 | 1750 |

Табл.5. Теоретические значения энергии уровней иона Cr^{4+} (октоузлы) в кристаллах АИГ и ГСГГ с примесью ионов хрома и кальция (магния).

| Уровень | АИГ: Cr | | | ГСГГ: Cr | | |
|-----------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | ΔE (см ⁻¹) | λ_{max}^{theor} (нм) | λ_{max}^{exp} (нм) | ΔE (см ⁻¹) | λ_{max}^{theor} (нм) | λ_{max}^{exp} (нм) |
| 3T_1 | 0 | – | – | 0 | – | – |
| 1T_2 | 12549 | 797 | – | 12334 | 810 | – |
| 1E | 12737 | 785 | – | 12551 | 797 | – |
| 3T_2 | 20815 | 480 | 480 | 19318 | 517 | 520 |
| 1A_1 | 27332 | 365 | 380 | 26775 | 373 | 400 |
| 3T_1 | 31581 | 316 | 290 | 36536 | 327 | 300 |
| 1T_2 | 34968 | 285 | – | 33337 | 300 | – |
| 1T_1 | 37913 | 263 | 260 | 36346 | 275 | 268 |
| 3A_2 | 43315 | 230 | 231 | 40318 | 248 | 250 |

Табл.6. Теоретические и экспериментальные значения длин волн, соответствующих $d \leftrightarrow d$ -переходам кластера $\text{Cr}^{4+}:\text{[O}^{2-}]_4$ в образцах АИГ и ГСГГ.

| Уровень | $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | | $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ | |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|
| | λ^{theor} (нм) | λ^{exp} (нм) | λ^{theor} (нм) | λ^{exp} (нм) |
| $^3\text{A}_2$ | – | – | – | – |
| ^1E | 10950 | 11000 | 847 | – |
| $^3\text{T}_2$ | 964 | 964 | 1052 | 1052 |
| $^3\text{T}_1$ | 640 | 640 | 661 | 600 |
| $^1\text{A}_1$ | 627 | – | 507 | 504 |
| $^1\text{T}_2$ | 517 | – | 475 | 504 |
| $^1\text{T}_1$ | 453 | – | 407 | 410 |
| $^3\text{T}_1$ | 410 | – | 410 | 410 |

получены следующие значения: $Dq_{\text{oct}} = 2250 \text{ см}^{-1}$, $Dq_{\text{tet}} = 1033 \text{ см}^{-1}$ и $Dq_{\text{oct}} = 2100 \text{ см}^{-1}$, $Dq_{\text{tet}} = 950 \text{ см}^{-1}$. Для оценки значения параметра Рака B для тетраэдрической позиции иона Cr^{4+} был использован спектр дополнительного оптического поглощения при $T = 77 \text{ К}$. При этом предполагалось, что две узкие полосы в области 1080 и 1116 нм соответствуют переходу из основного состояния $^3\text{A}_2$ в расщепленное состояние ^1E (A и B). В первом приближении относительное положение уровня ^1E не зависит от параметра Dq и при $C/B = 4$ уровень ^1E отстоит от уровня $^3\text{A}_2$ на $\Delta E \approx 16 \text{ В}$ [5], что дает $B = 510 \text{ см}^{-1}$. В остальных случаях для полумпирического расчета энергии уровней задавался диапазон значений B и выбирался результат, наилучшим образом соответствующий экспериментальным данным по положению полос. На основе теории самосогласованного поля для кластеров проведены расчеты энергии РЛ изучаемых ионов в кластерах. Результаты расчетов энергии линий рентгеновского излучения для ионов титана, ванадия и хрома приведены в [60–61]. Отметим, что теоретические результаты достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным, приведенным в [39]: $E(\text{TiK}_{\alpha 1}) = 4511 \text{ эВ}$, $E(\text{VK}_{\alpha 1}) = 4952 \text{ эВ}$, $E(\text{CrK}_{\alpha 1}) = 5415 \text{ эВ}$.

Теоретические значения смещения энергии максимума интенсивности РЛ при переходе свободных ионов группы железа и лантана в кристалл сравнительно невелики: $\Delta E_{\text{X}} = 1\text{--}3 \text{ эВ}$. Валентный сдвиг РЛ составляет, к примеру, для иона хрома от 0.18 до 0.6 эВ (для $\text{MeK}_{\alpha, \beta}$ -линий).

5. Обсуждение результатов

В результате спектральных исследований беспримесных кристаллов корунда, граната и титаната стронция можно сделать вывод о существовании одного набора точечных дефектов и центров окраски для данных оксидных материалов. Это, прежде всего, кислородные вакансии, в том числе захватившие электрон (аналог F-центра в щелочно-галогенидных кристаллах), и катионные вакансии, захватившие дырки (V-центры). Центрам окраски соответствуют полосы оптического поглощения в области 160–230 нм, которые исчезают при внедрении в кристалл примесей ионов группы железа и/или лантана в концентрации более 10^{-3} ат.%. Другие полосы оптического поглощения в тестируемых кристаллах определяются наличием примесей, т.е. в активированных кристаллах сапфира, граната и ортоалюмината иттрия вероятность образования и захвата заряда структурными дефектами уменьшается с ростом концентрации примесных ионов.

В большинстве изученных образцов титаната стронция основным дефектом – центром окраски – является ион Ti^{3+} , образование которого стимулировано появлением в

кристалле кислородных вакансий. Концентрация последних на много порядков превышает долю примесных ионов, что и сводит их влияние в данных кристаллах на нет.

Основными центрами окраски в оксидных кристаллах, активированных ионами группы железа в концентрации до 10^{-1} ат.%, являются электронные (e^-) и/или дырочные (h^+) центры, связанные с изменением электронного состояния примесей в области больших или меньших значений валентности,



с последующим захватом электрона или дырки примесным кластером. Этим объясняется однотипность спектров наведенного поглощения в корунде, гранатах, ортоалюминате иттрия и титанате стронция, зависящих только от типа и электронного состояния активатора.

Для ионов первой половины группы железа (Ti, V, Cr) обычно реализуется левая часть схем (6) с увеличением эффективного заряда примеси и образованием электронного центра захвата. Для ионов второй половины группы железа (Co, Ni, Cu) более вероятным является образование дырочного центра с уменьшением валентности примеси [5, 6]. Изменение электронного состояния регулярных ионов титана в титанате стронция определяется интенсивным образованием кислородных вакансий в процессе синтеза и термической обработки кристаллов.

Подобный подход легко укладывается в классическую схему дефектообразования в кристаллах. Качественный и количественный вывод о стабильности электронного состояния примеси можно сделать при сравнении энергий ионизации иона металла $I_{\text{Me}^{n+}}$ с константой Маделунга α_{M} для соответствующего катионного узла кристаллической решетки [4–6]. Все возможные случаи, наблюдаемые в образцах, описываются соотношением $I_{\text{Me}^{n+}} < |\alpha_{\text{M}}| < I_{\text{Me}^{n\pm 1}}$, при помощи которого можно определить возможное электронное состояние примеси в любом узле (междоузлии) решетки.

К примеру, по данным работы [40] для катионного узла идеального кристалла сапфира $\alpha_{\text{M}} = -35.2 \text{ эВ}$. Для стабильного электронного состояния иона Me^{n+} необходимо выполнение условия $I_{\text{Me}^{n+1}} > |\alpha_{\text{M}}|$. В идеальном кристалле примесные ионы (Ti, V, Cr) могут присутствовать только в виде ионов Me^{3+} , поскольку потенциалы ионизации для ионов (в эВ) таковы: $I_{\text{Me}^{3+,4+}} = 27.49, 43.27$ (Ti); 29.31, 46.71 (V) и 30.96, 46.71 (Cr). Локализация электрона примеси, образующегося в результате ионизации, на второй координационной сфере кластера увеличивает α_{M} на 5.5 эВ, что при близких значениях $I_{\text{Me}^{n+}}$ и α_{M} приводит к изменению электронного состояния примеси; это и наблюдается для ионов титана и хрома в облученных кристаллах сапфира (рубина) или граната. При детальном рассмотрении следует учитывать изменение α_{M} , вызванное различием ионных радиусов примеси и регулярного иона решетки (Al^{3+} , Sc^{3+} и т.п.), а также изменение значений решеточной суммы (увеличение α_{M} приблизительно на 10%–15%) из-за уменьшения межионного расстояния $\text{Me}^{n+1}\text{--O}^{2-}$. С учетом этих поправок мы получаем $|\alpha_{\text{M}}| \approx 45 \text{ эВ}$. Двойной электрический слой, образованный смещенными ионами первой и второй координационных сфер кластера, определяет стабилизацию кластера $[\text{Me}^{n+1}:\text{[O}^{2-}]_k + e^-]$ для ионов первой половины группы железа. Нагревание образцов приводит к термоактивации электрона и его захвату примесным ионом.

Проведенные рентгеноспектральные исследования примесных кристаллов сапфира и граната [5, 21] показали эффективность перехода части (до 20%) примесных ионов Ti, V и Cr из трехвалентного состояния в четырехвалентное; переход вызван γ -облучением, окислительными условиями синтеза или термического отжига. В титанате стронция, в котором ион Ti^{4+} является структурным элементом, наблюдается его переход в состояние Ti^{3+} (конфигурация $3d^1$), вызванный необходимостью компенсации заряда кислородных вакансий.

Проведение расчетов в рамках оригинального ab initio метода симуляции электронной структуры примесных кластеров позволило получить значения радиальных интегралов, энергии уровней и электронных переходов в оптическом и рентгеновском диапазонах длин волн, близкие к экспериментальным. Результаты численных расчетов достаточно хорошо соответствуют наблюдаемым оптическим спектрам примесных кристаллов в видимой, ИК и рентгеновской областях спектра как до, так и после их термической обработки или облучения.

В спектрах оптического поглощения облученных кристаллов граната полосы НП наблюдаются на $\lambda \approx 232, 260, 290$ и 485 нм (АИГ:Cr) и на $\lambda \approx 270, 295, 400$ и 425 нм (смешанные гранаты). Последние несколько смещены относительно полос НП в образцах рубина ($\lambda \approx 217, 270, 360$ и 460 нм) и перовскита $YAlO_3:Cr$ ($\lambda \approx 295, 385, 425$ и 500 нм).

Спектры НП, возникающие при облучении рубина или гранатов (с примесью хрома), соответствуют энергии переходов в примесных ионах в кластерах $Cr^{4+}:[O^{2-}]_k$ при $k = 6, 4$ как до, так и после γ -облучения. Как показывают данные по смещению $CrK_{\alpha 1}$ -линии и данные расчета спектра НП, при облучении образцов сапфира, граната или ортоалюмината иттрия, активированных хромом, наблюдается переход части ионов Cr^{3+} в состояние Cr^{4+} и захват электрона кластером $Cr^{4+}:[O^{2-}]_6$ с образованием системы, подобной локализованному экситону, $Cr^{4+}:[O^{2-}]_6 + e^-$. Возникающий спектр НП, состоящий из четырех полос, определяется переходами в ионах Cr^{4+} кластера $Cr^{4+}:[O^{2-}]_6$ (три полосы). Природа четвертой полосы спектра НП требует дополнительного исследования и может быть связана с электронным переходом в водородоподобной системе: $[Cr^{4+}:[O^{2-}]_6]^+ + e^-$ или может определяться примесным экситоном. Термическая обработка облученных кристаллов при $T = 600$ К в течение 600 с приводит к термоактивации электрона и к захвату его ионом хрома ($Cr^{4+} + e^- \rightarrow Cr^{3+*}$) с излучением кванта света.

Комплексный анализ результатов показывает, что спектры НП и ДП (вызванного введением соактиватора Ca или Mg) образцов граната соответствуют переходам в ионах Cr^{4+} в кластерах как октаэдрической, так и тетраэдрической симметрии. Наличие полос оптического поглощения кристаллов граната в длинноволновой области спектра свидетельствует о присутствии слабого кристаллического поля, что характерно для полей тетраэдрической симметрии: $Dq_{tet} = 4/9 Dq_{oct}$. Результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные позволяют сделать вывод о принадлежности трех полос НП и ДП этих кристаллов переходам $d \leftrightarrow d$ в кластерах $Cr^{4+}:[O^{2-}]_k$ с тетра- и октосимметрией.

Высокая интенсивность полос НП, определяемых $d \leftrightarrow d$ -переходами ионов примеси, является следствием увеличения заряда остова иона Cr^{4+} и частичного «разрешения» $3d \leftrightarrow 3d$ -переходов из-за усиления несимметричной части кристаллического поля.

Отметим, что образование ионов Cr^{4+} в тетраэдрических кластерах связано не только с увеличением валентности примеси, но и с появлением кластеров с иной координацией, что происходит при достаточно низких температурах ($T \ll 1400$ К). Этот факт можно объяснить существованием обратной зависимости энергии активации перехода иона хрома из узла с октаэдрической координацией в тетраэдрическую с ростом концентрации кислородных вакансий в кристалле.

В табл. 4 приведены теоретические и полуэмпирические значения радиальных интегралов для ионов Cr^{3+} в различных кристаллах, которые достаточно хорошо согласуются между собой. В табл. 5, 6 включены теоретические и экспериментальные значения уровней энергии ионов Cr^{4+} в октаэдрических и тетраэдрических кластерах в гранатах, а также экспериментально наблюдаемые максимумы полос (λ_{max}) поглощения в «октаэдрических» ионах Cr^{4+} в кристаллах АИГ и ГСГГ, соактивированных ионами Mg и Cr, и соответствующие теоретические значения, полученные при $Dq = 2250$ cm^{-1} , $B = 830$ cm^{-1} , $C = 3569$ cm^{-1} (АИГ) и $Dq = 2100$ cm^{-1} , $B = 860$ cm^{-1} , $C = 3354$ cm^{-1} (ГСГГ). Как видно из табл. 5, между рассчитанными и наблюдаемыми максимумами полос основных переходов ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2, {}^3A_2, {}^3T_1(P)$ имеется хорошее соответствие. Вместе с тем надежное совпадение положения наблюдаемых полос в областях $380-400$ и $260-270$ нм, соответствующих переходам на 1A_1 - и 1T_1 -уровни, требует дополнительного рассмотрения в первую очередь с учетом их интенсивности. Для ионов Cr^{4+} в тетраэдрическом кластере получены следующие значения радиальных интегралов: $Dq = 1037$ cm^{-1} , $B = 590$ cm^{-1} , $C = 2301$ cm^{-1} (АИГ) и $Dq = 950$ cm^{-1} , $B = 730$ cm^{-1} , $C = 3134$ cm^{-1} (ГСГГ).

Спектр ДП, возникающий в гранатах при введении соактиватора Ca или Mg, может быть получен как после окислительного отжига, так и после воздействия ионизирующего излучения. Для кристаллов АИГ:Cr:Mg и $YAlO_3:Cr:Ca$, выращенных методом Чохральского, соответствующий спектр наблюдался в исходных образцах и, как в случае с ГСГГ:Cr, его интенсивность возрастала при окислительном отжиге. Облучение смешанных гранатов (ГСГГ, ИСГГ и ГСАГ) приводит к появлению спектра НП, аналогичного спектру γ -облученного АИГ. Полосы поглощения ГСАГ:Cr и ГСГГ:Cr сдвинуты в длинноволновую сторону по сравнению со спектром АИГ:Cr и имеют максимумы на $\lambda = 253, 282, 417$ и 488 нм (ГСАГ:Cr) и $\lambda \approx 410, 505, 670$ и 1050 нм (ГСГГ:Cr). Отметим, что по мере отжига образцов интенсивность всех полос изменяется синхронно, что свидетельствует об их принадлежности одному центру.

Расчет радиальных интегралов для $V^{n+}:[O^{2-}]_k$ -кластеров для октаэдрических и тетраэдрических позиций ванадия дает значения, близкие к полуэмпирическим параметрам: $Dq = 1700$ cm^{-1} и $B = 700$ cm^{-1} (октаэдр) и $Dq = 800$ cm^{-1} , $B = 480$ cm^{-1} и $C = 2500$ cm^{-1} (тетраэдр). Полосы НП вблизи $\lambda \approx 438$ и 590 нм, возникающие после γ -облучения АИГ:V, обусловлены переходами в ионах V^{3+} в октаэдрическом окружении, а полосы с максимумами вблизи $\lambda \approx 830, 1150$ и 1300 нм – в тетраэдрическом окружении. Полосы поглощения ионов V^{4+} в области 300 и 750 нм, по видимому, накладываются на соответствующие полосы V^{3+} в октаэдрическом окружении.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований кристаллов с примесью ионов ванадия и хрома, содержащих ионы Ca или Mg в качестве соактиватора,

свидетельствуют о вхождении ионов Cr^{4+} или V^{3+} с электронной конфигурацией $3d^2$ в октаэдрические и тетрагональные узлы кристаллической решетки граната. Это утверждение справедливо как для алюмоиттриевого, так и для гадолиний-скандий-галлиевого, гадолиний-скандий-алюминиевого и иттрий-скандий-галлиевого гранатов.

Результаты исследования валентного сдвига РЛ $\text{MeK}_{\alpha 1}$ подтверждают вывод об увеличении валентности примесных ионов хрома, титана и ванадия при облучении или высокотемпературном окислительном воздействии на кристаллы сапфира и граната.

В облученных кристаллах рубина, граната и ортоалюмината иттрия с примесью ионов хрома наблюдается смещение $\text{CrK}_{\alpha 1}$ -линии в область меньших энергий, что соответствует переходу части ионов хрома из состояния Cr^{3+} в состояние Cr^{4+} (см. рис.9).

Результаты исследования рентгеновских $\text{TiK}_{\alpha 1}$ -линий в кластерах $\text{Ti}^{n+} : [\text{O}^{2-}]_k$ однозначно свидетельствуют о переходе части ионов Ti^{4+} в кристаллах титаната стронция в трехвалентное состояние, что является следствием увеличения концентрации кислородных вакансий и вакансий ионов стронция, а также изменения стехиометрии образцов (см. рис.10). При этом ионы Ti^{3+} могут занимать как октаэдрические позиции ионов Ti^{4+} , так и узлы ионов стронция $\text{Ti}_{\text{Sr}^{2+}}^{3+}$ и катионные узлы с вакансией (вакансиями) ионов кислорода в ближайшем окружении ионов титана. Различные позиции ионов титана в кристаллической решетке титаната стронция можно описать кластерами $\text{Ti}^{n+} : [\text{O}^{2-}]_k$ при $k = 3-5$.

Анализ СЭМ- и АСМ-изображений показывает, что воздействие водородной и гелиевой плазмы на монокристаллы сапфира, алюмоиттриевого граната и титаната стронция приводит к появлению на их поверхности поликристаллического слоя толщиной $10^{-6}-10^{-7}$ м. Данный слой состоит из отдельных и расположенных вплотную друг к другу кристаллитов с размерами $10^{-6}-10^{-7}$ м, на поверхности которых при определенных условиях образуются нанокристаллиты с размерами $10^{-7}-10^{-9}$ м. На поверхности титаната стронция кристаллиты имеют пирамидоподобную геометрию и определенную ориентацию кристаллографических плоскостей [31]. У образцов сапфира и гранатов после воздействия плазмы происходит аморфизация поверхности. При этом в распределении кристаллитов на поверхности образцов наблюдаются элементы упорядочения. Результаты получены как для номинально чистых образцов, так и для образцов с примесью ионов групп железа или лантана. Вместе с тем имеет место явная зависимость геометрии, размеров кристаллитов и степени их упорядочения от стехиометрического и примесного состава. При воздействии плазмы на образцы титаната стронция регистрируется смещение $\text{TiK}_{\alpha 1}$ -линий в область больших значений энергии, что определяется дополнительным образованием ионов Ti^{3+} на поверхности образцов (рис.10). Можно предположить наличие градиента концентрации ионов Ti^{3+} по «высоте» нанокристаллитов и вызванный этим рост проводимости на «пиках».

В причинах образования систем пирамидоподобных кристаллитов с размерами $10^{-8}-10^{-10}$ м, в том числе квазиупорядоченных, на поверхности оксидных монокристаллов пока нет полного понимания. Данное явление можно легко объяснить распылением поверхностного слоя образцов в поле плазменного импульса и процессом кристаллизации в присутствии внешнего магнитного поля.

При этом на поверхности рубина и граната наблюдается аморфный, а на поверхности титаната стронция – поликристаллический слой с явной направленной ориентацией поверхности нанокристаллитов. Безусловно, одной из причин различия в структурах поверхностей сапфира (граната) и титаната стронция является существенно различная проводимость образцов, что также требует дальнейшего исследования.

На основе приведенных спектральных данных можно сделать естественный вывод о подобии спектров поглощения кристаллов сапфира, граната, ортоалюмината иттрия и титаната стронция, активированных ионами Ti, V и Cr. Эти спектры состоят исключительно из полос поглощения примесных ионов различной интенсивности, смещенных в красную область спектра вследствие увеличения параметра кристаллической решетки.

Изучение спектральных свойств титаната стронция, как совершенных, так и образцов с отклонениями стехиометрического состава, а также результаты теоретических расчетов энергии электронных переходов ионов Me^{n+} в тетраэдрических и октаэдрических узлах кристаллической решетки позволяют идентифицировать центры окраски и полосы оптического поглощения (люминесценции).

6. Заключение

К основным результатам исследования можно отнести следующие.

При воздействии плазмы на поверхность монокристаллов сапфира, граната и титаната стронция происходит образование одно-, двух- или многоуровневых квазиупорядоченных структур. Из СЭМ- и АСМ-изображений видно, что после такого воздействия рельеф поверхности образцов становится сложным. На поверхности монокристаллов титаната стронция образуются участки квазиупорядоченных структур кристаллитов с размерами $10^{-7}-10^{-9}$ м, имеющих пирамидоподобную форму. Концентрация отдельных кристаллитов достигает 10^{20} м⁻². Воздействие плазмы приводит к образованию на поверхности образцов сапфира и граната аморфного слоя с размерами частиц $10^{-6}-10^{-9}$ м и на несколько порядков меньшей концентрацией ($10^{10}-10^{18}$ м⁻²).

На поверхности ряда примесных кристаллов титаната стронция после воздействия плазмы с различной плотностью энергии обнаружены участки двухуровневых квазиупорядоченных структур с размерами $10^{-5}-10^{-7}$ м, на поверхности которых образуются системы плотноупакованных кристаллитов с размерами $10^{-8}-10^{-10}$ м. Образование микро- и наноструктур происходит в достаточно широком диапазоне плотностей энергии плазмы.

Спектры НП в облученных кристаллах с примесью ионов хрома содержат полосы на $\lambda \approx 217, 270, 360$ и 460 нм (рубин), $230, 260, 290, 480, 640, 964$ и 1100 нм (АИГ:Cr), $250, 300, 400, 520, 660$ и 1050 нм (ГСГГ и другие смешанные гранаты) и $295, 385, 425$ и 500 нм (YAlO_3 :Cr). Полосы на $217, 270, 360$ и 460 нм (рубин), $230, 290, 480, 520$ нм (АИГ:Cr), $250, 300, 400, 520$ нм (смешанные гранаты) определяются переходами в кластерах $\text{Cr}^{4+} : [\text{O}^{2-}]_6$ октаэдрической симметрии, а полосы на $640, 964$ и 1100 нм (АИГ:Cr) и $504, 660$ и 1050 нм (смешанные гранаты) – переходами в кластерах тетрагональной симметрии.

Подобная ситуация наблюдается для кристаллов граната с примесью ванадия. Спектр НП с максимумами поглощения на $\lambda = 438, 590, 830, 1150$ и 1300 нм обусловлен

переходами в кластерах $V^{4+}:[O^{2-}]_6$ октаэдрической симметрии ($\lambda = 438, 590$ нм) и в кластерах тетраэдрической симметрии ($\lambda = 830, 1150$ и 1300 нм).

Поглощение в образцах титаната стронция на $\lambda = 430, 520$ и 650 нм определяется электронными переходами в ионах Ti^{3+} . Полоса поглощения на $\lambda = 430$ нм соответствует переходам $4s \rightarrow 3d$, сопровождающимся люминесценцией на $\lambda = 450$ нм. Переходы $3d \leftrightarrow 3d$ ионов Ti^{3+} , находящихся в регулярных узлах кристаллической решетки, определяют поглощение в области $\lambda \approx 520$ нм и люминесценцию на $\lambda \approx 650$ нм. Полоса поглощения с максимумом на $\lambda = 650$ нм и люминесценция в области 700 нм определяются переходами в кластерах $Ti^{3+}:[O^{2-}]_k$, $k = 3, 4$. Радиационные центры окраски из-за большой диэлектрической проницаемости в совершенных кристаллах и значительной проводимости образцов с отклонениями стехиометрического состава являются нестабильными при нормальных условиях. Вместе с тем ряд образцов имеет спектр НП, полностью соответствующий переходам в $Ti^{3+}:[O^{2-}]_k$.

Данное исследование позволяет сделать вывод о возможности целенаправленного изменения электронной структуры и спектральных свойств оксидных лазерных кристаллов как при их выращивании, так и в результате воздействия ионизирующего излучения, термического отжига или плазмы.

Автор признателен А.В.Сандуленко (С.-Петербург) за эффективное сотрудничество, коллегам с Физического факультета Университета Белграда (Сербия), прежде всего Я.Дойчиловичу и И.Дойчиновичу, Е.Хикманн из Технического университета Дрездена (ФРГ) за сотрудничество при исследовании образцов, а также И.Е.Гаркуше и сотрудникам Института физики плазмы НТЦ ХФТИ НАНУ за помощь в проведении облучения на плазменном компрессоре.

1. Каминский А.А. *Лазерные кристаллы* (М.: Наука, 1975).
2. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (Л.: Наука, 1985).
3. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (М.: Наука, 1976).
4. Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. *Введение в физику активированных кристаллов* (Харьков: Высшая школа, 1990).
5. *Physics of Laser Crystals*. J.-C. Krupa, N.A. Kulagin (Eds.) (Bruxelles: Kluwer Acad. Publ., 2003).
6. Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. *Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов* (М.: Наука, 1986).
7. Мень А.Н., Воробьев Ю.П., Шуванов Г.И. *Физико-химические свойства нестехиометрических оксидов* (Л.: Наука, 1973).
8. Крутова Л.И., Кулагин Н.А., Сандуленко В.А., Сандуленко А.В. *ФТТ*, **31** (1), 170 (1989).
9. Кулагин Н.А. *Оптика и спектроскопия*, **101** (2), 436 (2006).
10. Lemanov V.V., Smirnova E.P., Syrnikov P.P., Tarakanov E.A. *Phys. Rev. B*, **545** (2), 151 (1996).
11. Леманов В.В. *ФТТ*, **39** (3), 1645 (1997).
12. Леманов В.В., Сотников А.В., Смирнова Е.П., Weihnacht M., Haessler W. *ФТТ*, **41** (4), 1091 (1999).
13. Богатко В.В., Муромцев В.И., Литвинов Л.А., Веневцев Ю.Н. *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.*, **17** (10), 2229 (1981).
14. *Рубин и сапфир*. Л.Н. Беляев (ред.) (М.: Наука, 1974).
15. Дойчилович Я., Кулагин Н.А. *ФТТ*, **38** (7), 2012 (1996).
16. Kulagin N.A., Doicilovic J. *Phys. B*, **269** (10), 1645 (1999).
17. Mikhailov M.P., Kuleshov N.V., Zhavoronkov N.I., Prokoshin P.V., Yumashev K.V., Sandulenko V.A. *J. Opt. Mater.*, **2** (1), 267 (1993).
18. Ильичев Н.Н., Кирьянов А.В., Пашинин П.П., Сандуленко В.А., Сандуленко А.В., Шпуга С.М. *Квантовая электроника*, **22** (12), 1192 (1995).
19. Malyarevich A.M., Denisov I.A., Yumashev K.V., Mikhailov V.P., Conroy R.S., Sinclair B.D. *Appl. Phys. B*, **67** (3), 555 (1998).
20. Карлов Н.В., Маненков А.А. *Квантовые усилители* (М.: Наука, 1966).
21. Kulagin N.A. *Mater. Sci. Forum.*, **494** (1), 55 (2005).
22. Kulagin N., Doicilovic J., Popovic D. *Cryogenics*, **41** (10), 745 (2001).
23. Little F.W. *J. Appl. Phys.*, **35** (7), 2212 (1964).
24. Fischer M., Lahmar A., Maglione M., et al. *Phys. Rev. B*, **49** (2), 451 (1994).
25. Кулагин Н.А. *ФТТ*, **25** (7), 392 (1983).
26. Fischer M., Bonello B., Itie J., et al., *Phys. Rev. B*, **43** (12), 8494 (1990).
27. Кулагин Н.А., Овечкин А.Е. *ЖПС*, **39** (3), 488 (1983).
28. Kulagin N.A., Sviridov D.J. *J. Phys. (London)*, **C17**, 4539 (1984).
29. Кулагин Н.А., Литвинов Л.А., Рохманова В.О. *ЖПС*, **46** (5), 969 (1987).
30. Кулагин Н.А., Озеров М.Ф. *ФТТ*, **35** (11), 2472 (1993).
31. Кулагин Н.А., Левин А.А., Лангер А., Майер Д.С., Дойчинович И., Пурич Я. *Кристаллография*, **53** (4), 1061 (2008).
32. Кулагин Н.А., Nieckmann E., Doicilovic J. *ФТТ*, **52** (12), 2583 (2010).
33. Kulagin N.A. *J. Lumin.*, **131** (1), 526 (2011).
34. Kulagin N.A., Litvinov L.A. *Cryst. Res. Tech.*, **20** (6), 1667 (1985).
35. Кулагин Н.А., Дойчилович Я., Попович Д., Спасович С. *Кристаллография*, **49** (3), 534 (2004).
36. Kuraica M.M., Astashinski V.M., Dojcinovic I.P., Puric J., in *Physics of Laser Crystals* (Bruxelles: Kluwer Acad. Publ., 2003. p. 245).
37. Puric J., Kuraica M.M., Astashinski V.M., Dojcinovic I.P. *Vacuum*, **73** (1), 261 (2004).
38. Tereshin V.I., Garkusha I.E., Bandura A.N., Byrka O.V., Chebotayev V.V., Makhaj V.A., Solyakov D.G., Wuertz H. *J. Nucl. Mater.*, **313-316** (3), 685 (2003).
39. Баринский Л.Б., Нефедов В.И. *Рентгено-спектральное определение заряда атомов и молекул* (М.: Наука, 1966).
40. Bartram R.H., Swenberg C.F., Fournier J.T. *Phys. Rev.*, **139** (2), 941 (1965).
41. Stoneham A. *Theory of Defects in Solid State* (London: McGraw Hill, 1968).
42. Кулагин Н.А., Сандуленко В.А. *ФТТ*, **31** (1), 243 (1989).
43. Сандуленко А.В., Кулагин Н.А. *Оптика и спектроскопия*, **126** (3), 285 (2009).
44. Кулагин Н.А., Nieckmann E. *Оптика и спектроскопия*, **49** (1), 234 (2012).
45. Кулагин Н.А. *ФТТ*, **25** (11), 3392 (1983).
46. Kulagin N.A., Sandulenko V.A., Korostel L.A. *Abstr. VIII Int. Meeting Ferroelectricity* (Maryland, 1993, p. 428).
47. Кулагин Н.А., Коростель Л.А., Сандуленко В.А., Константинова А.Ф. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **58** (1), 21 (1994).
48. Кулагин Н.А., Троян-Головян Г.Н. *Оптика и спектроскопия*, **74** (1), 14 (1993).
49. Константинова А.Ф., Коростель Л.А., Кулагин Н.А. *Кристаллография*, **40** (8), 885 (1995).
50. Константинова А.Ф., Коростель Л.А., Сульянов С.Н. *Кристаллография*, **43** (5), 903 (1998).
51. Doichinovic I., Doicilovic J., Popovic D., Puric J., Kulagin N.A. *Proc. Full MRS 2006* (Boston, 2007, p. 1278).
52. Kulagin N.A., Doicilovic J., Nieckmann E. *Mater. Sci. Applic.*, **2** (8), 971 (2011).
53. Сумбаев О.И. *УФН*, **124** (2), 281 (1978).
54. Во Чюннг Ки, Зайцева Ю.В., Кулагин Н.А., Подус Л.П. *ФТТ*, **26** (12), 3521 (1984).
55. Kulagin N.A. *J. Sol. Stat. Chem.*, **78** (2), 555 (2005).
56. Hartree D. *Atomic Structure Calculations* (London: J. Wiley, 1957).
57. Кулагин Н.А. *ФТТ*, **44** (6), 1421 (2002).
58. Kulagin N.A. *Physica B*, **222** (1), 173 (1996).
59. Никитин А.А., Рудзикас З.Б. *Основы теории спектров атомов и ионов* (М.: Наука, 1973).
60. Kulagin N.A. *J. Phys. B*, **16** (10), 1695 (1983).
61. Kulagin N.A. *J. Phys. B*, **28** (3), 373 (1995).