

УДК 548.55 : 53

© 1992

МЕСТОПОЛОЖЕНИЕ ИОНОВ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА В РЕШЕТКЕ

А. Ю. Гринченко, В. С. Коневский, Е. В. Кривоносков,
Л. А. Литвинов, В. А. Олейник

Экспериментально исследованы ориентационные зависимости выхода K_{α} -линии характеристического рентгеновского излучения ионов титана и обратного рассеяния ионов ${}^4\text{He}$ от катионной и анионной подрешеток в кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$. Показано, что в решетке корунда ионы титана располагаются в двух положениях: тетраэдрических междоузлиях и Al-вакансиях, смещенных относительно узлов подрешетки алюминия вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ на расстояние $\sim 0.2 \text{ \AA}$. Состояние Ti^{4+} соответствует первому междоузельному положению, Ti^{3+} — второму.

Монокристаллы тикора ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$) являются одной из лучших активных сред для перестраиваемых по частоте твердотельных лазеров [1]. Наиболее высокие параметры лазера на тикоре могут быть достигнуты при однородном распределении ионов Ti^{3+} и минимальном содержании растворенных примесей и фазовых включений в объеме кристалла [2].

Поведение различных примесей в корунде достаточно сложно и зависит от многих факторов (концентрация и тип примеси, несовершенство кристаллической структуры, условия отжига и т. д.). Для понимания и описания оптических и механических свойств тикора необходима информация на микроуровне о локализации примесных атомов в кристаллической решетке в зависимости от их валентного состояния.

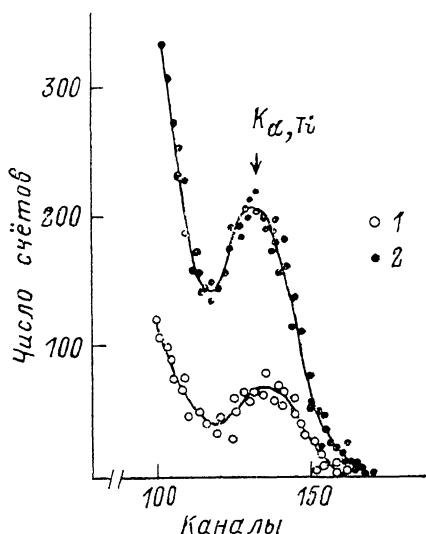
Большинство экспериментальных данных о поведении примесей в корунде получено для кристаллов, модифицированных ионной имплантацией атомов Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Ga, Xe, Kr [3-5]. Такие системы являются существенно неравновесными. В настоящей работе методом обратного рассеяния ионов гелия и характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), возбужденного каналированными ионами, исследована локализация атомов трех- и четырехвалентного титана в решетке корунда.

1. Экспериментальная методика

Использовался анализирующий пучок ионов ${}^4\text{He}$ с энергией 2.85 МэВ и угловой расходимостью $\pm 0.03^\circ$. Для идентификации ионов Ti использовалась K_{α} -линия ХРИ с энергией 4.51 кэВ. Рентгеновское излучение регистрировалось Si (Li)-детектором. Одновременно поверхностно-барьерным детектором регистрировались ионы гелия, упругорассеянные на атомах матрицы. Для подавления фона тормозного излучения в диэлектрике применялся метод нейтрализации заряда мишени за счет термоэлектронной эмиссии с вольфрамовой нити, максимально приближенной к поверхности образца [6]. Для избирательного

поглощения мягко й компоненты спектра ХРИ от атомов матрицы между Si (Li)-детектором и мишенью располагался фильтр из пленки полиэтилена. Для определения позиций, занимаемых атомами титана в решетке корунда, использовалось явление пространственного перераспределения плотности потока каналированных частиц [7].

Измеряли ориентационные зависимости выхода обратнорассеянных α -частиц от катионной и анионной подрешеток корунда и от примесных атомов титана. Гониометр, в котором крепились мишени, позволял проводить угловое сканирование в окрестности кристаллографических направлений с шагом 0.05° .



Монокристаллы тикора с содержанием титана ~ 0.015 ат. % выращивали методом Киропулоса в вакууме. Из них вырезали образцы размером $20 \times 4 \times 5$ мм, плоскости которых соответствовали кристаллографическим плоскостям (0001) , $(11\bar{2}0)$ и $(10\bar{1}0)$ с точностью $\pm 2^\circ$. Поверхность образцов полировали до шероховатости 0.1 мкм. Для рекристаллизации дефектного приповерхностного слоя, возникшего при механической обработке кристаллов, образцы отжигали в вакууме

Рис. 1. Энергетические спектры ХРИ, возбуждаемого пучком ионов ^4He с энергией 2.85 МэВ, в отожженном в атмосфере кислорода кристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$.

1 — направление пучка совпадает с $\langle 0001 \rangle$, 2 — произвольная ориентация.

при 2040°C в течение 1 ч. Минимум углового распределения выхода обратнорассеянных ионов ^4He от подрешетки Al для основных кристаллографических направлений составил $\chi_{\min} \approx 0.03$, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве исходных монокристаллов. В трехвалентное состояние ионы титана в тикоре переводили отжигом в атмосфере водорода при 1650°C в течение 4 ч, а в четырехвалентное состояние — отжигом в атмосфере кислорода при 1850°C в течение 6 ч [8]. Величины χ_{\min} и ширины угловых зависимостей выхода упругорассеянных α -частиц при сканировании основных кристаллографических направлений, измеренные до и после отжига, совпадают в пределах экспериментальной точности, т. е. заметных изменений структуры кристалла в процессе отжига не происходит.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В области 4.5 кэВ (рис. 1) имеется пик K_α -титана, расположенный на фоне тормозного излучения. Выход ХРИ от титана и фон в случае произвольной ориентации образца значительно превышает выход в направлении $\langle 0001 \rangle$.

Для пучка ионов гелия с энергией 2.85 МэВ глубина эффективного слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, дающего основной вклад в выход излучения K_α -линии титана, составляет в случае произвольной ориентации образца около 1.6 мкм. По мере совмещения направления пучка с осью кристалла эффективная глубина несколько увеличивается. Оценки влияния отмеченного факта на форму угловых зависимостей выхода ХРИ от титана, проведенные аналогично [9], показали, что для условий эксперимента ожидаемые изменения этих угловых зависимостей не-

значительны. Поэтому при исследовании ориентационных зависимостей выхода обратного рассеяния ионов гелия от алюминиевой и кислородной подрешеток выход по глубине 1.6 мкм усредняется. Таким образом, выходы ХРИ и обратного рассеяния регистрировались с одинаковых глубин.

Для направлений $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ выход обратного рассеяния ионов гелия от подрешеток алюминия и кислорода практически совпадает (рис. 2, А, Б). Поэтому выход обратного рассеяния от кислорода не представлен.

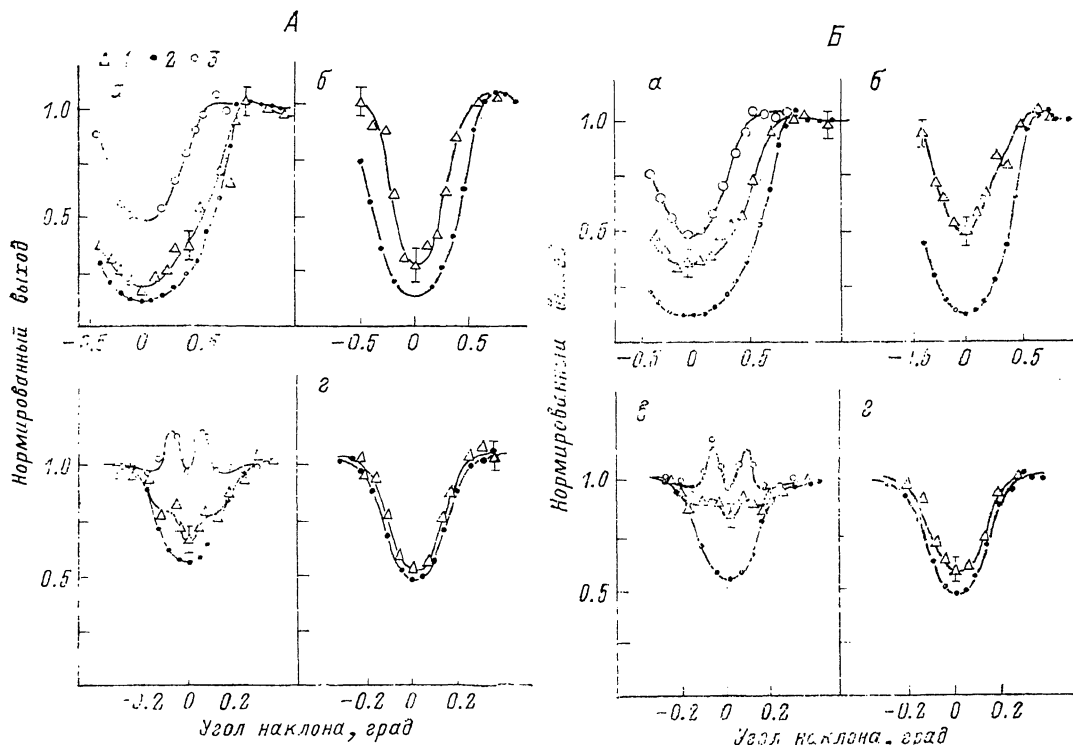


Рис. 2. Угловые зависимости выхода ХРИ от ионов титана (1) и обратного рассеяния понов ^4He от подрешеток алюминия (2) и кислорода (3), отожженного в атмосфере водорода (А) и кислорода (Б) кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$.

Энергия ионизирующего пучка 2.85 МэВ. а — $\langle 0001 \rangle$, б — $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, в — $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, г — $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

Характер ориентационных зависимостей выхода K_α -титана для указанных направлений свидетельствует о размещении атомов титана в регулярных положениях решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Формы угловых зависимостей выхода обратного рассеяния от Ti^{3+} и Al для оси $\langle 0001 \rangle$ (рис. 2, А) свидетельствуют о том, что большая часть ионов титана размещается вдоль цепочек алюминия, формирующих канал $\langle 0001 \rangle$ (рис. 3). Однако существенное различие ширины соответствующих кривых для оси $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (рис. 2, А) свидетельствует о смещении ионов титана из узлов алюминия вдоль оси $\langle 0001 \rangle$ (положения — на рис. 3).

Ориентационная зависимость выхода K_α ионов Ti^{3+} для плоскости $(11\bar{2}0)$ имеет сложную форму (рис. 2, А) и может быть интерпретирована как суперпозиция угловых зависимостей, соответствующих двум положениям титана в кристаллической решетке корунда. Основная доля ионов титана размещается в плоскостях алюминия (рис. 3), а часть ионов титана локализована в регулярных положениях решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вдоль направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ионов кислорода. Такими положениями являются тетраэдрические междоузлия (положения 4;

рис. 3). Это согласуется с экспериментальными данными для плоскости $(10\bar{1}0)$ (рис. 2, А), так как для нее позиции 3 и 4 находятся в плоскостях O и $2Al+O$ (рис. 3). Из величины χ_{\min} (Ti) для направления $\langle 0001 \rangle$ и плоскости $(11\bar{2}0)$, являющейся суперпозицией значений $\chi_{\min}(Ti_{(3)})$ и $\chi_{\min}(Ti_{(4)})$ от двух положений титана, которые для данных направлений совпадают со значениями $\chi_{\min}(Al)$ и $\chi_{\min}(O)$, следует, что для отожженного в водороде кристалла приблизительно 80 % ионов Ti занимают положения, близкие к узлам катионной подрешетки (3), и ~20 % тетраэдрические пустоты (4). Этот вывод согласуется с экспериментальными данными для $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Расчеты смещения ионов титана из узлов алюминия вдоль направления $\langle 0001 \rangle$, проведенные

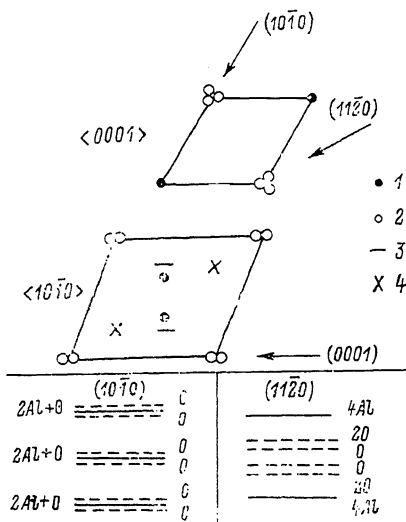


Рис. 3. Проекция ионов алюминия (1), кислорода (2) и титана (3, 4).

для $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, дают значения смещения $\sim 0.2 \text{ \AA}$ в сторону ближайшей плоскости кислорода.

Общий характер угловых зависимостей выхода ХРИ и обратного рассеяния для отожженного в водороде и кислороде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ одинаков (рис. 2, А, Б). Следовательно, ионы титана занимают в решетке корунда, отожженного в атмосфере кислорода, положения 3 и 4, такие же, как и у кристаллов, отожженных в атмосфере водорода. Однако имеет место существенное различие в величине выхода K_α -титана для направлений $\langle 0001 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ плоскости $(11\bar{2}0)$ и в меньшей степени для плоскости $(10\bar{1}0)$. Анализ ориентационных зависимостей свидетельствует о том, что для отожженных в атмосфере кислорода образцов ~60 % ионов титана занимают позиции 4 и только ~40 % — позиции 3 (рис. 2, Б; 3). В данном случае большая часть ионов титана локализована в тетраэдрических междоузлиях (4), что позволяет достаточно точно идентифицировать

эти позиции, так как именно они определяют форму угловых зависимостей. Следует отметить, что некоторое увеличение χ_{\min} титана в плоскости $(10\bar{1}0)$ у отожженного в атмосфере кислорода образца по сравнению с отожженным в водороде объясняется специфическим расположением тетраэдрических пустот в сложной решетке корунда, которое является следствием регулярного смещения атомов кислорода в плоскости базиса [5]. Физической причиной наблюдаемого различия в локализации атомов титана в решетке корунда после отжига в разных средах является различие в валентном состоянии ионов титана (Ti^{3+} и Ti^{4+}) и соответствующих им различных ионных радиусов.

Измерением ориентационных зависимостей характеристического рентгеновского излучения и обратного рассеяния ионов гелия показано, что в решетке корунда ионы титана располагаются в двух положениях: тетраэдрических междоузлиях и Al-вакансиях, смещенных относительно узлов подрешетки алюминия вдоль направления $\langle 0001 \rangle$ на расстояние $\sim 0.2 \text{ \AA}$.

Обнаружено различие величины выхода K_α -линии титана для кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Ti, отожженных в атмосфере кислорода и водорода. Такое различие объясняется различным количеством ионов титана в двух описанных выше положениях. Отжиг меняет зарядовое состояние растворенных ионов титана, структуру их электронных оболочек, а следовательно, позиции атомов в решетке. Состояние Ti^{4+} соответствует первому междоузельному положению, Ti^{3+} — второму.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Скрипко Г. А. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 7. С. 675—697.
- [2] Powell R. C., Caslavsky I. L., Alshaieb Z., Boven I. M. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 6. P. 2331—2336.
- [3] Ohkubo M., Hioki T., Kawamoto J. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 4. P. 1325—1335.
- [4] Farlow G. C., White C. W., McHargue C. J., Apploton B. R. // Nucl. Instr. and Meth. 1985. V. 87/8. P. 541—546.
- [5] Naramoto H., White C. W., Williams J. M., McHargue C. J. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 2. P. 683—691.
- [6] Willis R. D., Walter R. L., Shaw R. W., Gutknecht W. F. // Nucl. Instr. and Meth. 1977. V. 142. N 1. P. 67—77.
- [7] Gemmel G. // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. P. 129—137.
- [8] Коневский В. С., Кривонос Е. В., Литвинов Л. А., Шахнович М. И. // ЖИП. 1989. Т. 50. № 4. С. 651—654.
- [9] Price P. B., Gadeken L. L., Mak H. B., Evan G. T. // Rad. Effects. 1978. V. 39. P. 205—212.

Научно-производственное объединение
«Монокристаллреактив»
Харьков

Поступило в Редакцию
24 августа 1990 г.
В окончательной редакции
29 августа 1991 г.