

ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ НЕЛЕГОВАНИХ ТА ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛІВ САПФІРА, ОДЕРЖАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

О.Р. Лук'янчук

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54

Приведені ІЧ-спектри поглинання спеціально нелегованих і леггованих кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вирощених методами Кіропулоса та Вернейля, в області частот 4000-1500 cm^{-1} . Показано, що тільки в спектрах поглинання кристалів, вирощених за методом Вернейля, наявні смуги, характерні для валентних коливань ОН-груп. Указано на дві причини появи ОН-груп: воднево-кисневе полум'я, в якому здійснюється процес розплаву порошку та наявність непроплаву беміту ($\gamma\text{-AlOOH}$), який попадає у кристал з вихідною сировиною.

Вивченню ІЧ спектрів поглинання та відбивання кристалів сапфіра і рубіна присвячено велике число робіт [1-10]. Проте інформація, що міститься у цих роботах, зокрема про кількість смуг та їх енергетичне положення, досить суперечлива. Враховуючи, що ІЧ-спектри містять дані як про коливання ґратки, так і про наявність домішки в основній матриці речовини за характерними для кожної домішки смугами поглинання, тому даний метод є досить інформативним щодо тих чи інших домішок у кристалах сапфіра.

Нами проведені дослідження інфрачервоних спектрів поглинання спеціально нелегованих та леггованих 3-d елементами кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вирощених із розплаву методом Кіропулоса та методом Вернейля, у воднево-кисневому полум'ї. Спектри зняті на двопроменевому спектрометрі «Nicolet Avatar 360». Досліджувані зразки мали вигляд плоскопаралельних пластин товщиною 0,5-10 см.

В ІЧ-спектрах невідпалених як нелегованих, так і леггованих кристалів сапфіра, вирощених за методом Вернейля, спостерігаються широкі і вузькі смуги поглинання: 3429, 3278, 3244, 2934, 2858, 2364, 2340 cm^{-1} (рис.1, криві 2, 3), які відсутні у спектрах кристалів, вирощених із розплаву методом Кіропулоса (рис.1, крива 1). За своїм спектральним положенням смуги в області 2200-3800 cm^{-1} близькі до смуг поглинання, які обумовлені валентними коливаннями ОН-групи і завжди присутні в

ІЧ-спектрах інших кристалів і стекло, які також одержують у воднево-кисневому полум'ї [11]. Спираючись на цей факт і на експериментально зафіксовані нами смуги поглинання в області 2200-3800 cm^{-1} , можна припустити, що легговані кристали сапфіра, вирощені за методом Вернейля, також містять ОН-групи і не відрізняються у цьому відношенні від інших матеріалів, які одержують в аналогічних умовах.

У кристалах, вирощених за методом Вернейля, роль технологічної домішки відіграє водень, висока рухливість якого приводить до істотних змін багатьох термостимульованих і радіаційних ефектів у кристалах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Водень може локалізуватися поблизу дефектів. Зокрема, локалізація H^+ поблизу катіонних вакансій приводить до компенсації їх заряду (рис.2). Група ОН⁻, яка утворюється при цьому, має характерну смугу поглинання 3282 cm^{-1} [7]. В іншій роботі [8] центру ν_{OH^-} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приписується ІЧ-смуга 3278 cm^{-1} , інтенсивність якої після γ -опромінення зразка різко зменшується але появляється смуга 3323 cm^{-1} .

З метою виявлення природи центрів поглинання нами співставленні ІЧ-спектри кристалів сапфіра, вирощених різними методами: Вернейля і з розплаву. Як впливає з рис.1, кристали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вирощені з розплаву, на відміну від кристалів, вирощених у киснево-водневому полум'ї, не мають смуг поглинання, які

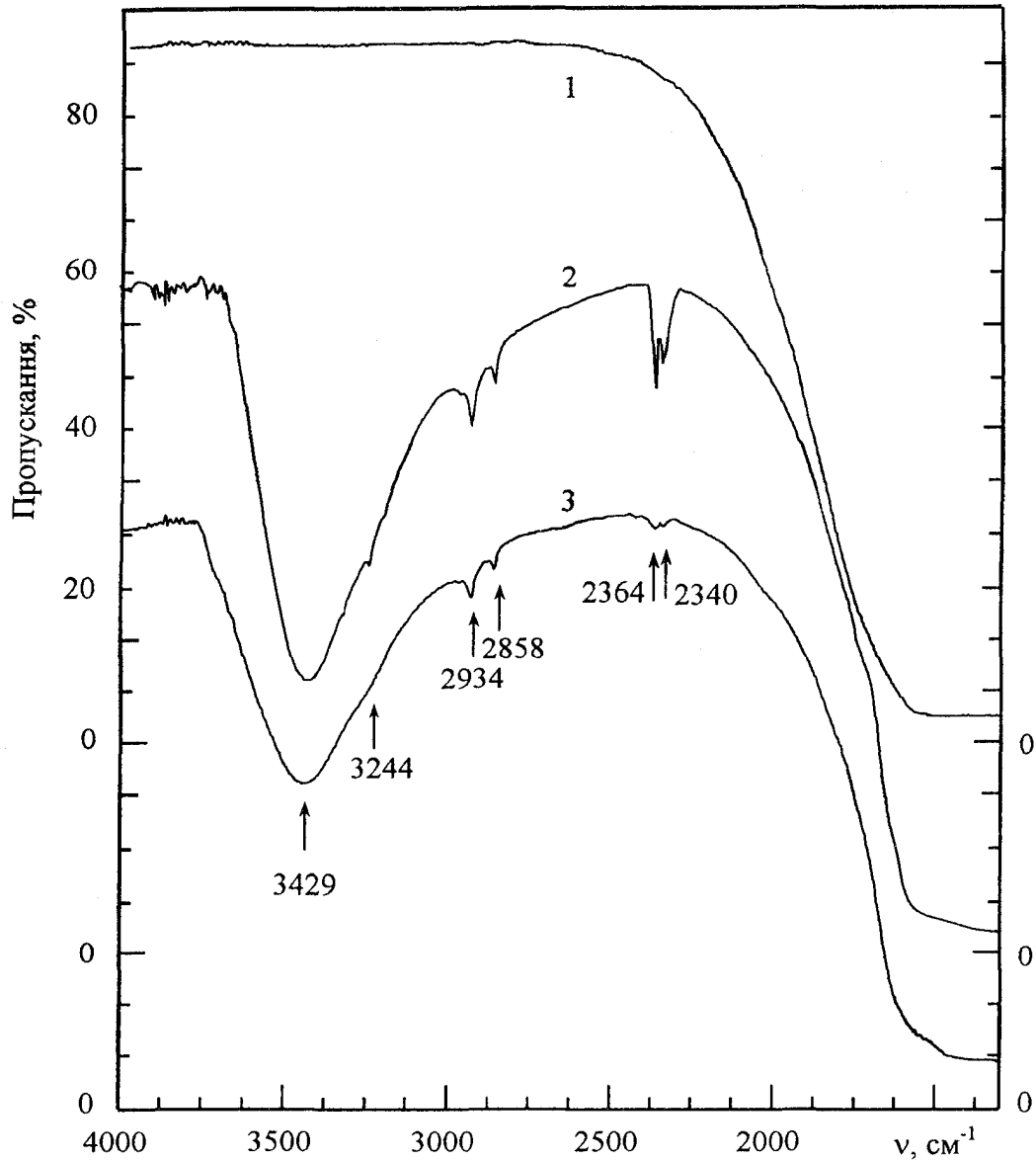


Рис. 1. Неполаризований ІЧ-спектр пропускання кристалів сафіра, одержаних методом Кіропулоса (1), концентрованого рубіну (2) та легованого Ni сафіра (3), одержаних методом Вернейля. $T = 293$ К.

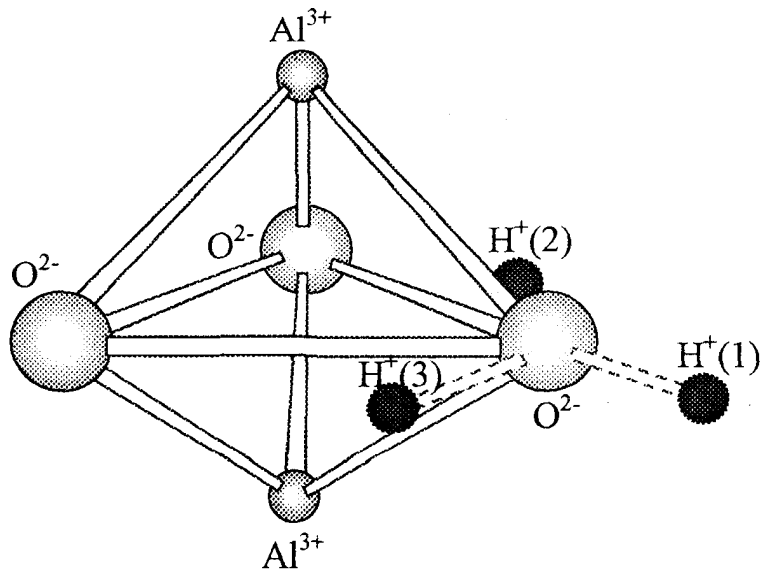


Рис. 2. Молекулярна структурна одиниця альфа-оксиду алюмінію. Штриховані кружки показують можливу орієнтацію протона OH іона, одержану з розрахунків потенціальної енергії [7].

відповідають ОН-групам. Проте, за даними робіт [2, 5-7], в ІЧ-спектрах спеціально нелегованих кристалів сапфіра, одержаних за методом Вернейля, ці смуги спостерігаються. Відсутність смуг поглинання ОН-груп у кристалах сапфіра, одержаних із розплаву, вказує на те, що наявність у альфа-оксиді алюмінію ОН-груп термодинамічно не вигідне і можливо тільки за певних умов, наприклад, при наявності у кристалах домішок, які потребують зарядової компенсації. Такими домішками можуть бути дво- та чотиривалентні катіони Mg, Ca, Fe, Mn, Ti, Si та ін.

Домішки, які ізоморфно входять у кристал, не потребують компенсації заряду і не повинні викликати появу ОН-груп. Про це свідчить той факт, що у спектрах поглинання рубіна, який відрізняється від вернейлевого сапфіра тільки тим, що у рубіні частина іонів Al^{3+} ізоморфно замінена іонами Cr^{3+} , спостерігаються ті ж самі смуги ОН-групи, у тих самих комбінаціях і тій самій інтенсивності, що і в спектрах сапфіра. Ніяких додаткових смуг поглинання ОН-групи в спектрах кристалів рубіна не виявлено.

Воднево-кисневе середовище це не єдиний фактор забруднення кристалів сапфіра ОН-групами. Аналізуючи можливі причини появи ОН-груп у вернейлевих кристалах, необхідно також брати до уваги хімічний склад вихідної речовини. У більшості випадків вихідний порошок Al_2O_3 марки «ч.д.а.» є суміш трьох компонентів: $\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-AlOOH$ і $\alpha-Al_2O_3$ [12]. При вирощуванні у воднево-кисневій струї частина компоненту $\gamma-AlOOH$ не встигає перетворитися в $\alpha-Al_2O_3$ і попадає в кристал, що росте, у вигляді непролаву. Саме наявність смуг 3100 і 3310 см^{-1} в ІЧ-спектрах вернейлевих кристалів характерних для беміту $\gamma-AlOOH$ [12], засвідчує попадання останнього у кристал з вихідного порошка, у процесі вирощування кристалів. Використовуючи відходи вернейлевого виробництва (напівбулі) в якості вихідної сировини у методі вирощування кристалів із розплаву, необхідно здійснити витримку розплаву при температурі на $\sim 50\text{ К}$ більше від $T_{пл}$ на протязі не менше 30 хв, що приводить до переходу $\gamma-Al_2O_3$, і беміту в $\alpha-Al_2O_3$ і до зникнення смуг поглинання, характерних для ОН-груп (крива 1, рис.1).

1. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения силикатов, содержащих Al, и некоторых кристаллических алюминатов. – Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 6. № 1. С. 38-44.
2. Вольнец Ф.К., Воробьев В.Г., Сидорова Е.А. ИК полосы поглощения в кристаллах корунда. – Журнал прикладной спектроскопии. 1969. Т.10. № 6. С.981-984.
3. Вольнец Ф.К., Сидорова Е.А., Сцепуро Н.А. ОН-группы в кристаллах корунда, выращенных методом Вернейля. – Журнал прикладной спектроскопии. 1972. Т.17. № 6. С.1088-1091.
4. Дутова К.П. Инфракрасные спектры отражения пластинок лейкосапфира в области 5-25 мкм и их изменение в зависимости от различных факторов. – Журнал прикладной спектроскопии. 1968. Т.9. № 2. С.323-325.
5. Belt R.F. Hydrothermal ruby: Infrared spectra and x-ray topography. – J. Appl. Phys. 1967. V.38. № 6. P.2688-2689.
6. Turner T.J., Crawford J.H., V-centers in single crystal Al_2O_3 . – Solid State Commun. 1975. V.17. P.167-169.
7. Engstrom H., Bates J.B., Wang J.C., Abraham H.M. Infrared spectra of hydrogen isotopes in $\alpha-Al_2O_3$. – Phys. Rev. B. 1980. V.21. № 4. P.1520-1526.
8. Barker A.S. Infrared lattice vibrations and dielectric dispersion in corundum. – Phys. Rev. 1963. V. 132. № 4. P. 1474-1481.
9. Gryvnak D., Burch Darrell E. Optical and infrared properties Al_2O_3 at elevated temperatures. – J. Opt. Soc. America. 1965. V. 55. № 6. P. 625-629.
10. Ramirez R., Gonzalez R., Colera I., Chen V. Electric-field-enhanced diffusion of deuterons and photons in $\alpha-Al_2O_3$ crys-

tals. – Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 1. P. 237-242.

11. Гаврилко В.М., Сафронов Г.М., Клещев Г.В., Симонова Л.С., Попов В.В., Миронова Н.А. Влияние содержания OH-групп в искусственных кристаллах кварца на их помутнение при проклевывании. – Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 9. С. 1630-1633.
12. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. Структурные превращения окиси алюминия и кристаллообразование корунда при термопаровой обработке. – Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. № 10. С. 2464-2472.

IR ABSORPTION SPECTRA OF OBTAINED BY DIFFERENT METHODS AND NON-ALLOYED SAPPHIRE CRYSTALS

O. R. Lukyanchuk

Uzhgorod National University, 54Voloshina str, 88000 Uzhgorod

IR absorption spectra of specially alloyed and non-alloyed α -Al₂O₃ crystals, grown by the Verneil and Kyropulos methods, in the frequency range of 4000-1500 cm⁻¹ are given. It is shown, that bands, characteristic of valency vibrations of OH-groups, are present only in the absorption spectra of crystals grown by the Verneil method. Two reasons for the appearance of OH-groups are indicated: hydrogen-oxygen flame, in which the process of powder melting occurs, and the presence of bemitum (γ -AlOOH) non-melted part which comes into the crystal with the raw material.