

ОСОБЕННОСТИ ЭПР ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.В.Акунец¹⁾, О.Н.Билан²⁾, С.А.Михнов³⁾, В.Ф.Стедьмах¹⁾

¹⁾ Белорусский Государственный Университет, 220050, Минск, пр.Ф.Скорины, 4, т. 2207965

²⁾ Институт физики НАН Б, 220072, Минск, пр.Ф.Скорины, 70

³⁾ Институт молекулярной и атомной физики НАН Б, 220072, Минск, пр.Ф.Скорины, 70

Исследованиями ЭПР обоснована модель, согласно которой в процессе облучения щелочно-галлоидных кристаллов на базе первичных дефектов Френкеля образуются устойчивые двухкомпонентные парамагнитные дефекты. Первый компонент дефекта (F-центр) представляет собой галоидную вакансию с локализованным в ее области электроном, второй – отрицательно заряженную квазимолекулу, состоящую из двух атомов галоида. Расстояние между компонентами предопределяет их термическую стабильность (температуру аннигиляции) и параметры ЭПР. F-центры ответственны за широкую полосу в спектре ЭПР кристаллов LiF и NaF, которая исчезает при регистрации сигнала в квадратуре с фазой высокочастотной модуляции магнитного поля. Отрицательно заряженные квазимолекулы, расположенные в первой координационной сфере F-центров, стабильны лишь при низкой температуре и аннигилируют с F-центрами уже при повышении температуры на несколько десятков градусов. Более удаленные от F-центров квазимолекулы ответственны за СТС спектра ЭПР, распределение интенсивности и число линий в которой характерно для взаимодействия неспаренного электрона в 14-ю ядрами галоида.

I. Введение

В ряде работ [1,2] СТС спектра ЭПР постулирована связанной с неспаренным электроном в галоидной вакансии, т.е. с F-центром.

С другой стороны, в работах [3,4] исследованиями изменений параметров кристаллов при рентгеновском облучении обоснован вывод, что радиационное окрашивание связано с формированием двухкомпонентных дефектов, а при окрашивании отжигом в условиях, нарушающих стехиометрию, формируются только однокомпонентные дефекты.

Вывод о том, что двухкомпонентные дефекты присутствуют в кристаллах, окрашенных облучением, подтверждается полным обесцвечиванием таких кристаллов при отжиге, которое объяснимо аннигиляцией компонентов френкелевских дефектов. В то же время аналогичный отжиг кристаллов, окрашенных при нарушении стехиометрии, не изменяет интенсивность поглощения из-за того, что в них отсутствуют компоненты, необходимые для аннигиляции с F-центрами.

При исследовании кристаллов, облученных при температуре около 80 К, также обнаружены двухкомпонентные дефекты [5,6]. Кроме того, была установлена различная термическая стабильность таких пар, приводящая к исчезновению полосы V оптического поглощения и коррелирующих с ней сигналов ЭПР, а также к частичному уменьшению интенсивности F-полосы при повышении температуры до 150 К. Однако причины различной термостабильности пар и связь их со структурой дефектов не были выяснены.

Незавершенность представлений, описывающих структуру и свойства основных радиационных дефектов, предопределила цель данной работы: предложить модель радиационных дефектов в щелочно-галлоидных кристаллах, описывающую совокупность их оптических и парамагнитных свойств.

II. Модель основных парамагнитных дефектов

На рис.1 представлены варианты предлагаемой модели двухкомпонентного дефекта, разли-

чающиеся расстоянием между компонентами. Первый компонент – галоидная вакансия с локализованным в ее области электроном (центр F), второй – на основе смещенного атома галоида в виде отрицательно заряженной квазимолекулы из двух атомов галоида ((FF)⁻, (ClCl)⁻ и т.д.).

Оба компонента такого дефекта Френкеля в зарядовом отношении подобны ионам галоида бездефектной решетки, а их стабилизация обеспечивается неспаренным электроном.

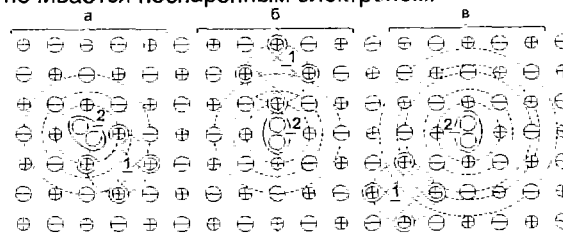


Рис.1

Отрицательно заряженная квазимолекула, известная [10] как V_k -центр и наблюдаемая при низкотемпературном ($T < 80$ К) облучении, является вторым компонентом термонеустойчивого дефекта Френкеля на рис.1,а. Центры V_k характеризуются наличием разрешенной СТС. Известны также близкие к ним по структуре и парамагнитным свойствам термостабильные квазимолекулы типа $(\text{NH})^-$ [11,12].

Расчеты показывают [13], что междядерное расстояние в квазимолекуле $(\text{FF})^-$ весьма чувствительно к параметрам кристаллического окружения. Случаи, представленные на рис.1,б и в, сходны между собой, но отличаются от варианта на рис.1,а не только по расстоянию между компонентами, но и по кристаллическому окружению квазимолекул. Естественно, при этом спектры ЭПР таких квазимолекул и V_k -центров должны иметь как сходные черты, так и особенности.

Расстояние между компонентами определяет термическую стабильность дефекта Френкеля. В случае, когда первые координационные сферы второго компонента (квазимолекулы) и первого компонента (F-центра) соприкасаются между со-

бой, для аннигиляции компонентов достаточно термодиссоциации квазимолекулы (рис.1,а). На рис.1,б и в представлены варианты термостабильного двухкомпонентного дефекта, в котором компоненты разделяют три и пять координационных сфер (модель допускает варианты и с большим расстоянием между компонентами). Термостабильность дефектов в этих вариантах по сравнению с вариантом на рис.1,а связана с необходимостью дополнительного диффузионного перемещения до стадии аннигиляции компонент.

III. Методика эксперимента

Кристаллы ${}^6\text{LiF}$ (размерами 6x5x5 мм), LiF с естественным содержанием изотопов и NaF (3x4x6мм) были облучены γ -квантами ${}^{60}\text{Co}$ при температуре около 290 К. Перед проведением измерений образцы были прокалены в течение 10 мин: ${}^6\text{LiF}$ и LiF – при температуре 500 ± 15 К, NaF – 380 ± 15 К. Такой отжиг приводит к исчезновению некоторых парамагнитных дефектов, связанных с наличием примесей, и повышает корректность измерений.

Спектры ЭПР были измерены на спектрометре SE/X 2544 RadioPAN при частоте вблизи 9350 МГц, а регистрация спектров с малой интенсивностью линий была проведена на спектрометре SE/X 2543, который был оснащен оригинальным высокочувствительным детектором. Применение маломощного усилителя СВЧ позволило повысить чувствительность детектора СВЧ в 5 раз по сравнению со штатным вариантом.

IV. Два типа парамагнитных дефектов

Экспериментальные измерения спектров ЭПР при различных мощностях P_1 излучения СВЧ показывают, что при вариации мощности изменяется форма спектра. В кристаллах NaF и LiF СТС наблюдается на фоне широкой полосы. В случае кристалла NaF , γ -облученного дозой 25800 Кл/кг, при переходе от $P_1 = 0,5$ к 50 мВт интенсивность линий СТС меньше значения, ожидаемого в случае линейной зависимости, в 7 раз, а интенсивность широкой полосы – только в 1,2 раза.

Подробные результаты исследований интенсивности линий СТС и широкой полосы в зависимости от мощности $P_1^{1/2}$ показывают, что интенсивность линий СТС в зависимости от $P_1^{1/2}$ имеет вид колоколообразных кривых. В то же время интенсивность широкой полосы при увеличении $P_1^{1/2}$ имеет слабо выраженную тенденцию к насыщению.

Это различие позволяет сделать вывод, что за СТС спектра ЭПР и за широкую полосу ответственны дефекты с различающимися значениями времени парамагнитной релаксации.

Более наглядно этот вывод подтверждает сопоставление спектров, измеренных синфазно и в квадратуре (при 90° -сдвиге) с фазой высокочастотной модуляции магнитного поля. Согласно [9] при 90° -сдвиге фазы сигнал наблюдается в случае, когда время парамагнитной релаксации заметно больше периода высокочастотной модуляции. При выборе сдвига фазы, для которого исчезает линия рубина [8], в спектре наблюдается как

СТС, так и широкая полоса. При увеличении сдвига фазы относительно его значения, при котором не наблюдается линия рубина, на 8° в случае кристалла типа ФЛУ (рис.2, кривая 2) и на 5° в случае кристалла NaF:OH в спектрах ЭПР указанных кристаллов отсутствует широкая полоса. В то же время в спектрах, зарегистрированных синфазно с высокочастотной модуляцией, интенсивность широкой полосы превышает интенсивность линий СТС (кривая 1, рис.2).

Таким образом, широкая полоса и СТС спектра ЭПР кристаллов LiF и NaF различным образом изменяются по интенсивности при вариации мощности излучения СВЧ и значения фазы СВЧ модуляции. Указанные особенности наблюдаются независимо от дозы облучения и примесного состава кристаллов. Из этих данных следует вывод: широкая полоса и СТС принадлежат отличающимся по строению дефектам.

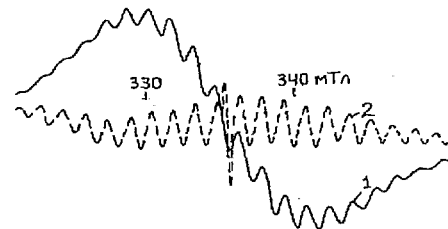


Рис.2

V. Распределение интенсивности линий ЭПР в СТС кристаллов ${}^6\text{LiF}$ и NaF

Методика сопоставления экспериментально измеренного и расчетного распределения интенсивности линий СТС основана на определении отношения интенсивности соседних линий [7].

Наиболее благоприятные условия для проведения расчета распределения интенсивности линий в СТС имеют место в случае кристалла ${}^6\text{LiF}$. В облученном нейтронами кристалле ${}^6\text{LiF}$ при ориентации $H_0 \parallel [111]$ наблюдаются одновременно два типа СТС [2]. Одна из них, с константой 3,9 мТл, обязана взаимодействиям с ядрами фтора, а другая, с константой 0,56 мТл, – взаимодействиям с ядрами ${}^6\text{Li}$. Константы СТС в спектрах исследуемых нами кристаллов равны 0,53 и 3,72 мТл. Соответствие параметров спектров ЭПР используемых нами кристаллов ${}^6\text{LiF}$ данным [2] свидетельствуют о близости структуры наших и использованных авторами [2] кристаллов, а также об идентичности структуры дефектов, образующихся при нейтронном и γ -облучении.

Из сопоставления результатов измерений и расчетов отношений интенсивностей линий СТС в кристаллах ${}^6\text{LiF}$ и NaF однозначно следует, что уменьшение интенсивности линий при движении от центра к периферии СТС в экспериментально наблюдаемых спектрах происходит медленнее, чем в расчетных, полученных в случае взаимодействия электрона с 12-ю ядрами фтора.

В вариантах модели на рис.1,б и в неспаренный электрон квазимолекулы $(\text{FF})^-$ взаимодействует с 14-ю ядрами фтора. В случае кристалла ${}^6\text{LiF}$ при $n=14$ суммарное относительное отклоне-

ние четырех экспериментальных значений от расчетных величин отношения интенсивностей составляет лишь +6%, а для кристалла NaF экспериментальные значения систематически превышают расчетные всего на величину 1–4%. Указанные различия почти не выходят за пределы средней ошибки измерений и полученные результаты могут свидетельствовать о том, что за СТС ответственны отрицательно заряженные квази-молекулы (FF)⁻.

Дополнительное подтверждение данной интерпретации спектров ЭПР получено из исследований числа групп линий СТС с константой 0,53 мТл, наблюдаемых в кристалле ⁶LiF и обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с ядрами ⁶Li. При условии взаимодействия неспаренного электрона квази-молекулы (FF)⁻ с 14 ядрами F число групп линий с убывающей интенсивностью должно быть равно 15.

Регистрация при малом усилении позволяет записать центральную часть СТС и спрогнозировать области магнитной индукции, где должны наблюдаться линии с константой 0,53 мТл, соответствующие высоким значениям полного спина *m* ядер фтора. На рис.3 эти значения магнитной

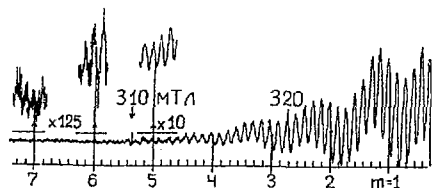


Рис.3

индукции отмечены вертикальными штрихами, а цифрами при них указаны значения *m*. При коэффициенте усиления на порядок большем зарегистрирован фрагмент области спектра, соответствующий значению *m*=5, а при усилении большем в 125 раз – фрагменты спектра при *m*=6 и *m*=7. Как видно из рис.3, в спектре наблюдается группа линий при *m*=7, интенсивность линий в которой закономерно меньше, чем при *m*=6, т.е. СТС в кристалле ⁶LiF состоит из 15-ти групп ли-

ний с константой 0,53 мТл и, следовательно, может принадлежать квази-молекулам (FF)⁻.

При увеличении дозы облучения свыше ~250 Кл/кг усиливается процесс образования двухвалентных и более сложных парамагнитных центров, сырьем для образования которых служат парамагнитные F-центры. С учетом этого факта предложенная нами интерпретация спектров ЭПР дает основание прогнозировать замедление роста интенсивности широкой полосы по сравнению с интенсивностью линий СТС при увеличении дозы облучения. Этот прогноз подтвержден экспериментально: при увеличении дозы γ -облучения от 258 по 25800 Кл/кг интенсивность линий СТС в кристалле NaF:Li возрастает в $7,5 \pm 0,2$ раза, а интенсивность широкой полосы поглощения – всего в $3,4 \pm 0,4$ раза.

VI. Заключение

Авторы выражают глубокую благодарность А.П.Войтовичу за предоставленную возможность выполнить данную работу, полезные обсуждения и советы.

Список литературы

1. N.W.Lord. Phys.Rev., 105 (1957) 756.
2. R.Kaplan, P.J.Bray. Phys.Rev., 129 (1963) 1919.
3. H.Peisl, R.Balzer, W.Waidelich. Phys. Rev. Lett., 17 (1966) 1129.
4. R.Balzer. Z.Phys., 234 (1970) 242.
5. А.К.Пикаев. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. Москва, 1987.
6. Ч.Б.Луцки, А.Ч.Луцки. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Москва, 1989.
7. О.Н.Билан, С.А.Михнов. ЖПС, 65 (1998) 455.
8. Д.П.Ерчак, В.Г.Ефимов, В.Ф.Стельмах. ЖПС, 64 (1997) 421.
9. M.Weger. The Bell System Technical Journal, 39 (1960) 1013.
10. T.G.Castner, W.Känzig. J.Phys.Chem.Solids, 3 (1957) 178.
11. A.V.Egranov, A.I.Nepomnyachikh, V.V.Otrashok, B.P.Chernyago. Phys.Status Solidi (B), 155 (1989) 365.
12. A.V.Egranov. J.Phys.: Condens. Matter., 4(1992) 9255.
13. R.Pandey, A.B.Kunz. Phys. Rev. (B), 38 (1988) 10150.

EPR FEATURES OF BICOMPONENT DEFECTS IN IRRADIATED ALKALI-HALOID CRYSTALS

V.V.Akunets¹), O.N.Bilan²), S.A.Mikhnov³), V.F.Stelmakh¹)

¹)Belorussian State University tel. 2207965

²)Institute of Physics of NAS of Belarus

³)Institute of Molecular and Nuclear Physics of NAS of Belarus tel. 2841708

The EPR researches justify a model, according to which the bicomponent defects are formed on the basis of the Fraenkel defects during exposure of alkali-haloid crystals. The first component of defect (F-center) is haloid vacancy with the electron located in its area, second one is negatively charged quasimolecule consisting of two atoms of a haloid. The distance between components predetermines their thermal stability (temperature of annihilation) and EPR parameters. The F-centers are responsible for broad band in EPR spectrum of crystals LiF and NaF, which disappears for registration in a quadrature with the phase of high-frequency modulation of magnetic field. Negatively charged quasimolecules located in the first coordination sphere of F-centers are stable only for low temperature and annihilate with F-centers even when the temperature increases on some tens degrees. Quasimolecules located farther from F-centers are responsible for STS of EPR spectrum, the distribution of intensity and number of lines in which is characteristic for interaction of a not coupled electron with 14 haloid nucleuses. The intensity of STS lines and broad band are differently changed when the microwave power varies: for first the saturation of absorption is observed which is absent for second. When the doze of γ -exposure increases the intensity of EPR broad band grows much slower than the intensity of lines STS because F-centers responsible for a broad band are a building material for formation of multivacancy centers.