# ОСОБЕННОСТИ ЭПР ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ШЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.В.Акунец<sup>1)</sup>, О.Н.Билан<sup>2)</sup>, С.А.Михнов<sup>3)</sup>, В.Ф.Стельмах<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский Государственный Университет, 220050, Минск, пр.Ф.Скорины, 4, т. 2207965 <sup>2)</sup> Институт физики НАН Б. 220072, Минск, пр.Ф.Скорины, 70 <sup>3)</sup> Институт молекулярной и атомной физики НАН Б, 220072, Минск, пр.Ф.Скорины, 70

Исследованиями ЭПР обоснована модель, согласно которой в процессе облучения щелочно-галоидных 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 изза того, что в них отсутствуют компоненты, необходимые для аннигиляции с F-центрами.

При исследовании кристаллов, облучённых 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.

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

# II. Модель основных парамагнитных дефектов

На рис.1 представлены варианты предлагаемой модели двухкомпонентного дефекта, различающиеся 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)<sup>-</sup>, (CICI)<sup>-</sup> и т.д.).

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

		0.						_								-	
Ð	$\ominus$	Ð	θ	$\oplus$	`⊖`	Ð	Ð,	. 🕀	.Θ	Ð	θ	Ð	θ.	Ð.,	0	Ð	Θ
е	<b>.</b>	. 0.		$\ominus$	$\oplus$	$\ominus$	⊕	<u>،</u>		$\Theta$	$\oplus$	Θ	. <del></del>	·⊖		θ	⊕
9	60.		e,	(B)	0		e	⑥	(a)	<u>۱</u>	0	Ħ	θ.	-2	9	÷.	0
Ó	÷.	65		ě	$\oplus$	é	(	6	2 ↔	$\Theta$	Ð	$\ominus$	(@ <sup>2</sup>	-8)	(⊕)	đ	Ð
è,	è,	÷	24	de.	0	÷.	e,	-00-	e		$\Theta$		e.	•	,Θ,	伊	<i>1</i> 0
θ	ف	0.	Ð	Ó	⊕	$\ominus$	ف	·· ⊖·		$\Theta$	۲	1.	Ð	0:	.Ó	Θ	Ð
$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	Θ	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	Ð	0	θ	œ.	θ	⊕	e

Рис.1

Отрицательно заряженная квазимолекула, известная [10] как V<sub>к</sub>-центр и наблюдаемая при низкотемпературном (T<80 К) облучении, является вторым компонентом термонеустойчивого дефекта Френкеля на рис.1,а. Центры Vk характеризуются наличием разрешенной СТС. Известны также близкие к ним по структуре и парамагнитным свойствам термостабильные квазимолекулы типа (HH)<sup>-</sup> [11,12].

Расчеты показывают [13], что междуядерное расстояние в квазимолекуле (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 Vk-центров должны ИМЕТЬ КАК СХОДНЫЕ ЧЕР 🛹 🍱 This document has been

Расстояние межд Ксоп a edited with Infix PDF Editor термическую стабиль эсть - free for non-commercial use случае, когда первы 774 То remove this notice, visit: второго компонента 774, <u>www.iceni.com/unlock.htm</u> компонента (F-центра) соприкасаются между со-

ы для аннигиляции компонентов достаточно термодиссоциации квазимолекулы (рис.1,а). На ст. 1.6 и в представлены варианты термостабильного двухкомпонентного дефекта, в котором сыпоненты разделяют три и пять координационнах сфер (модель допускает варианты и с больим расстоянием между компонентами). Термостабильность дефектов в этих вариантах по равнению с вариантом на рис.1,а связана с несбходимостью дополнительного диффузионного перемещения до стадии аннигиляции компонент.

# III. Методика эксперимента

Кристаллы <sup>6</sup>LiF (размерами 6x5x5 мм), LiF с стественным содержанием изотопов и NaF 13х4х6мм) были облучены ү-квантами <sup>60</sup>Со при температуре около 290 К. Перед проведением кзмерений образцы были прокалены в течение 10 инк °LiF и LiF – при температуре 500±15 К, NaF – 380±15 К. Такой отжиг приводит к исчезновению некоторых парамагнитных дефектов, связанных с каличием 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 малошумящего 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 P1 излучения CB4 показывают, что при вариации мощности изменяется форма спектра. В кристаллах NaF и LiF CTC наблюдается на фоне широкой полосы. В случае кристалла NaF, у-облученного дозой 25800 Кл/кг, при переходе от  $P_1 = 0.5 \text{ к} 50 \text{ мВт}$  интенсивность ликий 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 P11/2 показывают, что интенсивность линий СТС в зависимости от P11/2 имеет вид колоколообразных кривых. В то же время интенсивность широкой полосы при увеличении Рт 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.

Богее наглядно этот вывод подтверждает сопоставление спектров, измеренных синфазно и в падратуре (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 модуляцки. При выборе сдвига фазы, для которого исче-12AT THUNG THE TOT I TOTOL THE AND THE STATE

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 <sup>6</sup>LiF и NaF

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

Наиболее благоприятные условия для проведения расчёта распределения интенсивности линий в СТС имеют место в случае кристалла <sup>°</sup>LiF. В облученном нейтронами кристалле <sup>°</sup>LiF при ориентации Но || [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 <sup>6</sup>Li. Константы СТС в спектрах исследуемых нами кристаллов равны 0,53 и 3,72 мТл. Соответствие параметров спектров ЭПР используемых нами кристаллов °LiF данным [2] свидетельствуют о близости структуры наших и использованных авторами [2] кристаллов, а также об идентичности структуры дефектов, образующихся при нейтронном и у-облучении.

Из сопоставления результатов измерений и расчетов отношений интенсивностей линий СТС в кристаллах <sup>6</sup>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 This document has been действия электрона с 12-ю ядоти edited with Infix PDF Editor



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 СTC ответственны отрицательно заряжённые квазимолекулы (FF)<sup>-</sup>.

Дополнительное подтверждение данной интерпретации спектров ЭПР получено из исследований числа групп линий СТС с константой 0,53 мТл, наблюдаемых в кристалле <sup>6</sup>LiF и обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с ядрами <sup>6</sup>Li. При условии взаимодействия неспаренного электрона квазимолекулы (FF)<sup>-</sup> 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 т. 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 <sup>6</sup>LIF состоит из 15-ти групп лиПри увеличении дозы облучения свыше ~250 Кл/кг усиливается процесс образования двухвакансионных и более сложных непарамагнитных 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 уоблучения от 258 по 25800 Кл/кг интенсивность линий СТС в кристалле NaF:Li возрастает в 7,5±0,2 раза, а интенсивность широкой полосы поглошения – всего в 3.4±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.
- H.Peisl, R.Balzer, W.Waidelich. Phys. Rev. Lett., 17 (1966) 1129.
- 4. R.Balzer. Z.Phys., 234 (1970) 242.
- А.К.Пикаев. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. Москва, 1987.
- Ч.Б.Лущик, А.Ч.Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Москва, 1989.
- 7. О.Н.Билан, С.А.Михнов. ЖПС, 65 (1998) 455.
- Д.П.Ерчак, В.Г.Ефимов, В.Ф.Стельмах. ЖПС, 64 (1997) 421.
- M.Weger. The Bell System Technical Journal, 39 (1960) 1013.
- T.G.Castner, W.Kanzig. J.Phys.Chem.Solids, 3 (1957) 178.
- 11. A.V.Egranov, A.I.Nepomnyachikh, V.V.Otroshok,
- 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.Akunets<sup>1)</sup>, O.N.Bilan<sup>2)</sup>, S.A.Mikhnov<sup>3)</sup>, V.F.Stelmakh<sup>1)</sup> <sup>1)</sup>Belorussian State University tel. 2207965 <sup>2)</sup>Institute of Physics of NAS of Belarus <sup>3)</sup>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 Fcenters are stabile 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  $\gamma$ -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.



3-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 6-8 октяб 📢 🗨 3-d International Conference «Interaction of Radiation with Solids», October 6-8, 19 🦽

To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm