

определяется применяемым экспериментальным методом, ЭПР ионов  $Ti^{3+}$  расширяет информацию о динамических свойствах структурных стекол.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ефимов В. Н., Силкин Н. И., Степанов В. Г., Трофанчук Л. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 8. С. 2533—2536.
- [2] Гринберг Е. С., Степанов В. Г., Трофанчук Л. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1161—1166.
- [3] Courtens E. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 72. P. 229—244.
- [4] Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970. 448 с.
- [5] Blinc R., Ailion D. C., Günther B., Žumer S. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. N 22. P. 2826—2829.
- [6] Courtens E. // *Phys. Gev. Lett.* 1984. V. 52. N 1. P. 69—72.

Казанский  
государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило в Редакцию  
4 января 1990 г.

УДК [535+537.6] : 548 : 539.12.04

Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990  
*Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990*

## ПРИМЕСНАЯ ПРИРОДА ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ $KH_2PO_4$

А. Н. Левченко, В. М. Шульга, А. О. Дорошенко

При радиационном облучении в кристаллах дигидрофосфата калия ( $KH_2PO_4$ ) образуются радикалы с участием фосфора и примесных атомов мышьяка [1], которые легко идентифицируются [методом ЭПР. Объединение результатов, полученных при различных дозах облучения методами

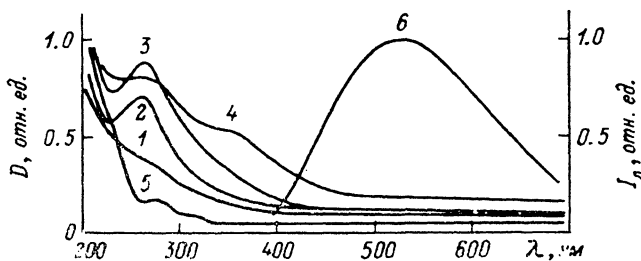


Рис. 1. Спектральные зависимости оптической плотности  $D$  монокристаллов  $KH_2PO_4$ ,  $\gamma$ -облученных дозой  $10^3$  (1, 2),  $3 \cdot 10^3$  (3),  $10^4$  (4) и  $4.3 \cdot 10^8$  Гр (5) для случаев, когда электрическая составляющая падающей световой волны параллельна (1) и перпендикулярна (2—5)  $c$ -оси. Зависимость интенсивности люминесценции  $I_L$  от длины волны (6).

ЭПР и оптической спектроскопии, указывают на то, что дефекты, образующиеся на фосфоре и примесных атомах мышьяка, ответственны за изменение прозрачности  $KH_2PO_4$  в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Коэффициент поглощения на длинах волн 263 и 350 нм пропорционален числу парамагнитных дефектов соответственно  $AsO_4^{3-}$  и  $AsO_3^{3-}$ . Вследствие этого появляется возможность связать спектры поглощения со структурой радиационных дефектов. При малых дозах  $\gamma$ -облучения (до  $10^4$  Гр) в спектрах ЭПР монокристаллов  $KH_2PO_4$  преобладают линии, принадлежащие радикалам  $AsO_4^{3-}$  и  $(PO_2^{2-})_1$ , интенсивность которых оказывается пропорциональной коэффициенту поглощения на длине волны 263 нм [2]. Интенсивность анизотропной линии поглощения 263 нм достигает наибольшей

величины в том случае, если электрическое поле падающей световой волны перпендикулярно  $s$ -оси (рис. 1). Анизотропия оптического поглощения указывает на то, что эта линия оптического поглощения имеет  $\sigma$ -поляризацию и принадлежит радиационному дефекту с осью симметрии, параллельной  $s$ -оси. Из двух возможных радикалов, которые могут быть ответственны за линию поглощения 263 нм  $\sigma$ -поляризации [2], только  $\text{AsO}_4^{4-}$  имеет ось симметрии, совпадающую с  $s$ -осью кристалла.

При увеличении дозы облучения происходит разрушение одних дефектов и образование других. Это подтверждается следующим: при дозах более  $10^4$  Гр дальнейшее облучение приводит к уменьшению концентрации радикалов  $\text{AsO}_4^{4-}$  и  $(\text{PO}_2^-)_1$  и увеличению числа радикалов  $\text{AsO}_3^{3-}$  и  $(\text{PO}_2^-)_2$ . В спектрах оптического поглощения при этом наблюдаются уменьшение интенсивности линии 263 нм и рост линии 350 нм (рис. 1). Увеличение дозы облучения выше  $10^5$  Гр приводит к уменьшению интенсивности линий, связанных с  $\text{AsO}_3^{3-}$  и  $(\text{PO}_2^-)_2$ . В оптических спектрах появляются линии поглощения 275, 315 нм (рис. 1), а в спектрах ЭПР наблюдаются линии от новых парамагнитных центров, характерных взаимодействием неспаренного электрона со спином ядра  $I$ , равным  $1/2$  и  $3/2$ .

Изменение дефектов под воздействием радиационного облучения приводит к изменению в спектрах люминесценции. В необлученных кристаллах при возбуждении ртутной лампой наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в районе 520 нм (рис. 1). При  $\gamma$ -облучении или длительном лазерном воздействии происходит уменьшение интенсивности люминесценции.

Сочетание методов ЭПР и оптической спектроскопии позволяет определить структуру энергетических уровней радиационных дефектов. Наиболее просто это сделать для дефектов, которые образуются в результате первичной ионизации кристаллической решетки. К таким дефектам относятся радикалы  $\text{AsO}_4^{4-}$ , образующиеся при захвате электрона группой  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Парамагнитный центр  $\text{AsO}_4^{4-}$  дает наиболее интенсивную линию в спектрах оптического поглощения облученных кристаллов. Наблюдаемая линия поглощения 263 нм соответствует структуре энергетических уровней радикалов с 33 электронами на молекулярных орбиталях [3, 4], к которым относится  $\text{AsO}_4^{4-}$  (рис. 2). Неспаренный электрон может находиться на орбитале  $a_1^*$ . Это согласуется с ЭПР-исследованиями радикала  $\text{AsO}_4^{4-}$ , которые показывают наличие сильного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона со спином ядра атома мышьяка, характерного для случая, когда неспаренный электрон находится на орбитале с большой долей  $s$ -состояния. В случае радикалов с 33 электронами такой орбиталью является  $a_1^*$ . Ближайшей по энергии к  $a_1^*$  не занятой электронами молекулярной орбиталью является  $t_2^*$ . Следовательно, линия оптического поглощения радикала  $\text{AsO}_4^{4-}$  связана с переходом электрона между энергетическими уровнями  $a_1^*$  и  $t_2^*$ . Теоретико-групповое рассмотрение возможности перехода  $a_1^* \rightarrow t_2^*$  (группа симметрии тетраэдра) показывает, что такой переход разрешен правилами отбора. Для этого перехода должна наблюдаться интенсивная линия поглощения. Зная величину оптического коэффициента поглощения, ширину линии поглощения и концентрацию парамагнитных центров  $\text{AsO}_4^{4-}$ , которая определяется методом ЭПР, можно вычислить молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  и силу осциллятора  $F$ :  $\epsilon = D/cl$ ,  $F = 4.3 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2}$  [5], где  $D$  — оптическая плотность;  $c$  — концентрация поглощающего вещества;  $l$  — длина образца;  $\epsilon_{\max}$  —

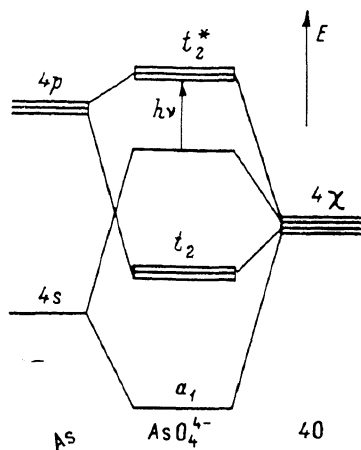


Рис. 2. Структура энергетических уровней, определяющих поглощение света радиационным дефектом  $\text{AsO}_4^{4-}$ .

величина молярного коэффициента экстинкции на длине волны, соответствующей максимуму линии поглощения;  $\Delta\nu_{1/2}$  — ширина полосы на уровне, где молярный коэффициент экстинкции составляет половину максимального значения. Молярный коэффициент экстинкции  $\epsilon_{\max}$  для  $\text{AsO}_4^{3-}$  составляет около  $10^4$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), а сила осциллятора не менее 0.1. Такая величина силы осциллятора характерна для разрешенных электро-дипольных переходов.

Таким образом, проведенные исследования показывают эффективность совмещения результатов, полученных методами ЭПР и оптической спектроскопии, для определения природы изменений оптических свойств облученных кристаллов.

Авторы выражают благодарность Е. Р. Панталер и В. А. Коштелову за помощь, оказанную при проведении эксперимента.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Шульга В. М., Левченко А. Н., Кобыжча Т. А. // Тез. докл. Всес. конф. «Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве». Казань, 1988. Ч. II. С. 120.
- [2] Шульга В. М., Левченко А. Н., Дорошенко А. О., Щербина Е. В., Островская Е. М. // Там же. С. 121—122.
- [3] Левин А. А., Зайцев А. Р. // ДАН СССР. 1987. Т. 296. № 2. С. 381—384.
- [4] Эткинс П., Саймонс М. Спектры ФПР и строение неорганических радикалов. М., 1970. 310 с.
- [5] Лебедева Л. И. Комплексообразование в аналитической химии. Л., 1985. 174 с.

Харьковский  
государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило в Редакцию  
4 января 1990 г.

УДК 537.611.43 : 548.4

© Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990

## ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА $V^0$ -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

*И. Н. Анцыгин, С. В. Горбунов, А. В. Кружалов, Т. Н. Кярнер*

В настоящее время достигнут различный уровень изучения простых дефектов (вакансий) в анионной и катионной подрешетках оксидных кристаллов. Если анионные вакансии в различных зарядовых состояниях ( $F, F^+$ -центры) изучены достаточно полно с точки зрения их структуры, образования, накопления и отжига, то данные об образовании и свойствах элементарных им дефектов ( $V^0, V^-$ -центров) во многом противоречивы. В отношении  $V^0$ -центра в кристаллах оксида бериллия — катионной вакансии с двумя локализованными на ближайших к ней тонах кислорода дырками — в литературе [1, 2] имеется весьма ограниченная информация. Она касается идентификации спектра ЭПР триплетного  $V^0$ -центра, измеренного при 1.5 К в Q-диапазоне.

Целью настоящей работы является более детальный анализ спектра ЭПР, связываемого с  $V^0$ -центрами в  $\text{BeO}$ , изучение их образования, кинетики накопления, температурной стабильности и механизма распада.

Измерения спектров ЭПР номинально чистых кристаллов оксида бериллия, облученных быстрыми нейтронами (флюенс  $10^{16}—10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) проведены с использованием радиоспектрометра ЭПР ER201 (X-диапазон) при 10 К. Температура регистрации спектра выбрана из тех соображений, что при 10 К основным состоянием  $V^0$ -центра является триплет ( $S=1$ ), а по достижении температуры выше 16 К значительная часть центров переходит в диамагнитное состояние ( $S=0$ ). Температурная стабильность  $V^0$ -центра исследована методом неизотермической релаксации в условиях изохрон-