

# Нейтронно-индуцированный молекулярный дефект $O_2^-$ в ортогерманате бериллия

© А.Ф. Зацепин, Л.А. Благинина, А.И. Кухаренко, В.А. Пустоваров, С.О. Чолах

Уральский государственный технический университет (УПИ),

620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: zats@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 29 августа 2006 г.)

Методом фотолюминесцентной спектроскопии при возбуждении импульсами синхротронного излучения исследованы образцы поликристаллического  $Be_2GeO_4$ , предварительно подвергнутые воздействию быстрых нейтронов ( $E \sim 1$  MeV,  $\Phi = 4.5 \cdot 10^{17}$  cm $^{-2}$ ). В спектрах облученных образцов зарегистрирована нейтронно-индуцированная полоса люминесценции 1.7 eV, отнесенная к излучательной релаксации молекулярного иона  $O_2^-$ . Люминесценция указанных дефектов в структуре  $Be_2GeO_4$  эффективно возбуждается фотонами с энергиями 4.7 и 5.2 eV. При низких температурах (10 K) контуры полос фотолюминесценции и возбуждения имеют тонкую структуру, характерную для электронно-колебательных взаимодействий. Определены частоты колебаний для основного ( $\nu_1 = 161$  cm $^{-1}$ ) и двух возбужденных состояний ( $\nu_2 = 672$  и  $\nu_3 = 887-1451$  cm $^{-1}$ ). В рамках модели Морзе с использованием данных эксперимента построены потенциальные кривые энергетических состояний  $O_2^-$ -центра. Показано, что природа тонкой структуры оптических спектров обусловлена преимущественно собственными колебаниями молекулярного дефекта.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-08-00086), а также в рамках Федеральной программы поддержки ведущих научных школ (2006-РИ-112.0/001/212).

PACS: 42.70.-a, 63.20.Mt, 76.30.Mi, 78.55.-m, 81.05.Je

## 1. Введение

Современные потребности ядерной энергетики, радиационного материаловедения, а также развитие элементной базы электронно-оптических приборов и систем, работающих в интенсивных радиационных полях, определяют актуальность изучения свойств и энергетического строения радиационных дефектов в твердотельных материалах. В настоящее время радиационные дефекты, возникающие под действием высокоэнергетических излучений, достаточно подробно исследованы в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК) [1]. Исследование материалов на основе простых оксидов ( $BeO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) показало, что процессы генерации и поведение радиационных дефектов в них имеют более сложный характер [1,2]. Разнообразие типов структурных нарушений и механизмов дефектообразования, сложность идентификации их природы в настоящее время не позволяют в полной мере описать свойства конкретных точечных дефектов в оксидных материалах сложного состава.

Точечные дефекты в облученных простых широкощелевых оксидах преимущественно связаны с возникновением вакансий как в катионной, так и в анионной подрешетке. При этом смещенные из равновесных позиций атомы кислорода имеют выраженную тенденцию к образованию комплексных междоузельных дефектов вида  $O_2^-$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^0$ ,  $O_3^-$ ,  $O_3^{2-}$  [2-4]. Среди дефектов данного класса особый интерес представляет молекулярный ион  $O_2^-$ . Благодаря своим специфическим фотолюминесцентно-оптическим свойствам данный центр может служить удобной моделью, с одной стороны, для исследования закономерностей взаимодействия дефекта с матричным

кристаллом, а с другой — для изучения особенностей внутримолекулярных электронно-колебательных оптических переходов.

Люминесцентные свойства молекулярного иона  $O_2^-$  подробно изучались в ЩГК, выращенных в атмосфере кислорода, где этот дефект являлся примесным [5-7]. Радиационно-индуцированные дефекты типа междоузельного кислорода эффективно образуются в ионно-имплантированных кристаллах, стеклах и тонких пленках  $SiO_2$  [8,9]. В более сложных по составу структурах, например, в бинарных оксидах, свойства  $O_2^-$ -центра практически не изучались. В настоящей работе исследуются свойства радиационных  $O_2^-$ -центров в ортогерманате бериллия. Сложный оксид  $Be_2GeO_4$  является широкозонным диэлектриком, который кристаллизуется в структуре минерала фенакита  $Be_2SiO_4$  [10]. Соединения являются кристаллохимическими аналогами и относятся к классу островных силикатов (германатов). Кристаллическую решетку этих веществ образуют связанные между собой тетраэдры  $[SiO_4/GeO_4]$  и  $[BeO_4]$ , объединенные в цепочки, направленные параллельно главной кристаллографической оси  $C_3$  и образующие пустоты в виде широких каналов диаметром  $\sim 4.5$  Å [11]. Характерная особенность кристаллов, относящихся к структурному типу фенакита, заключается в том, что кремнекислородные тетраэдры  $[SiO_4]$  (или  $[GeO_4]$  в случае  $Be_2GeO_4$ ) являются изолированными, т.е. не связаны между собой. В решетке фенакита все атомы кислорода являются трехкоординированными, при этом каждый из них связывает три тетраэдра: два  $[BeO_4]$  и один  $[Si(Ge)O_4]$ .

Результаты изучения радиационных дефектов в моно- и поликристаллах  $BeSiO_4$ , облученных нейтронами и протонами, показали, что данный класс материалов обладает достаточно высокой радиационной стойкостью [12–18]. Было установлено, что при облучении кристаллов  $Be_2SiO_4$  высокоэнергетическими частицами возникающие радиационные повреждения решетки представляют собой одиночные кислородные вакансии и кислородно-вакансионные комплексы. Эти факты косвенно указывают на возможность возникновения и агрегации смещенных атомов кислорода, однако систематических исследований в данном направлении для кристаллов со структурой фенакита не проводилось. Между тем изучение междоузельных дефектов необходимо как для понимания механизма образования структурных вакансий, так и для формирования представлений о возможности возникновения и стабилизации определенных типов радиационных нарушений в сложных оксидах со структурой фенакита.

Цель настоящей работы заключается в исследовании люминесцентных характеристик и энергетического строения молекулярных кислородных центров, индуцированных нейтронным облучением в решетке германатного фенакита  $Be_2GeO_4$ .

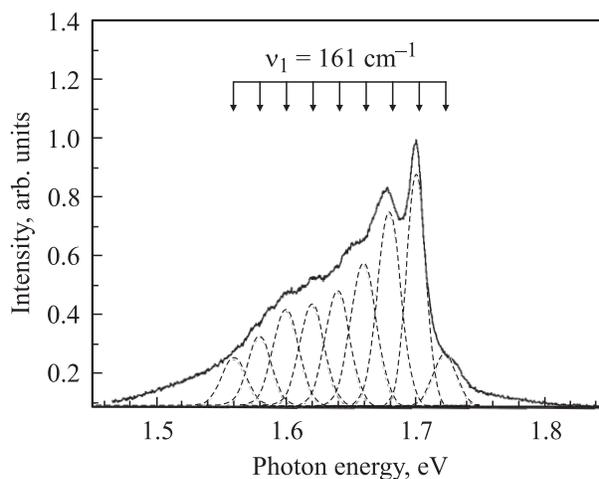
## 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись поликристаллические образцы  $Be_2GeO_4$ , полученные методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Облучение образцов быстрыми нейтронами осуществлялось в канале импульсного реактора ИБР-30 (ОИЯИ, Дубна). Образцы облучались быстрыми нейтронами с энергией  $E \sim 1$  MeV и флюенсом  $\Phi = 4.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения регистрировались при температуре 10 и 300 K и селективном возбуждении фотонами с энергией 4–10 eV. Измерения спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ были выполнены на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB, DESY, Гамбург) при воздействии импульсов синхротронного излучения [19]. Для возбуждения в области 4–10 eV использовался 2 м вакуумный монохроматор. Спектры возбуждения ФЛ были нормированы на равное число падающих на образец фотонов. Спектры ФЛ в области 1.45–1.85 eV анализировались с помощью монохроматора ARC Spectra Pro-308i и фотоэлектронного умножителя R 6358P.

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры люминесценции и возбуждения. В облученном нейтронами  $Be_2GeO_4$  регистрируется красная люминесценция в спектральной области 1.55–1.75 eV, затухающая в течение нескольких микросекунд после окончания импульса синхротронного излучения. При комнатной температуре спектр свечения



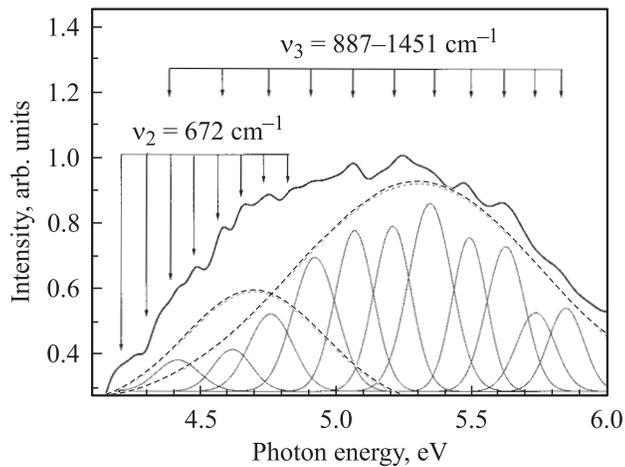
**Рис. 1.** Спектр фотолюминесценции молекулярного иона  $O_2^-$  при  $T = 10$  K. Возбуждение в полосе 5.27 eV. Штриховыми линиями показано разложение спектра на гауссовы компоненты. Стрелками обозначена структура ротационных подуровней молекулярного иона  $O_2^-$ .

содержит полосу с максимумом 1.7 eV (ширина линий на полувысоте  $FWHM = 0.2$  eV), а при низких температурах ( $T = 10$  K) представляет собой совокупность сравнительно узкой интенсивной линии при 1.7 eV и нескольких менее интенсивных линий, расположенных со стороны низких энергий (рис. 1). При гауссовом разложении в спектре люминесценции выделено девять узких эквидистантных линий шириной  $\sim 18$  meV. Среднее расстояние между линиями тонкой структуры составляет  $\Delta E \approx 20$  meV. Можно полагать, что интенсивный максимум при 1.7 eV является основной линией, а остальные (менее интенсивные) линии — ее колебательными повторениями.

Люминесценция при 1.7 eV эффективно возбуждается фотонами с энергией  $E_{exc} = 5.27$  eV и весьма слабо в области фундаментального поглощения и выше (7.35 и 27.5 eV). Указанное свечение возникает после нейтронного облучения  $Be_2GeO_4$  и возбуждается в области прозрачности кристалла (4.0–6.0 eV), это дает основание интерпретировать его как внутрицентровую люминесценцию радиационных дефектов.

В спектрах возбуждения люминесценции при 1.7 eV, измеренных в интервале температур 10–300 K, можно выделить две широкие полосы с максимумами при 4.7 eV ( $FWHM = 0.45$  eV) и 5.2 eV ( $FWHM = 0.75$  eV). При низких температурах ( $T = 10$  K) в указанных полосах возбуждения, как и в случае люминесценции, проявляется собственная тонкая структура (рис. 2). В результате обработки низкотемпературных спектров путем разложения выделенных полос возбуждения 4.7 и 5.2 eV на гауссианы были получены параметры их тонкой структуры.

Наблюдаемая структура низкотемпературных спектров люминесценции и возбуждения характерна для электронно-колебательных взаимодействий в излучаю-



**Рис. 2.** Спектр возбуждения люминесценции в полосе 1.7 eV молекулярного иона  $O_2^-$ . Штриховыми линиями показано разложение спектра на две гауссовы компоненты с максимумами 4.7 и 5.2 eV без учета тонкой структуры. Стрелками обозначена колебательная структура указанных полос возбуждения. Разложение тонкой структуры спектра на гауссовы компоненты дано только для полосы 5.2 eV.

щем центре. Из рис. 1 и 2 видно, что частотные параметры основного и возбужденных состояний существенно различаются. По расстоянию между линиями тонкой структуры были определены средние частоты колебаний центра свечения. Так, значение частоты  $\nu_1$  в основном состоянии дефекта равно  $161 \text{ cm}^{-1}$ . Возбужденные состояния характеризуются колебательными частотами  $672 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) в полосе 4.7 eV и  $887\text{--}1451 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) в полосе 5.2 eV. Характерной чертой электронно-колебательной структуры в спектре возбуждения является закономерное изменение величины параметра  $\nu_3$  полосы 5.2 eV, что указывает на проявление ангармонизма колебаний излучающего центра. Следует отметить, что особенности спектров ФЛ и возбуждения, наблюдаемые в нейтронно-облученных образцах  $Be_2GeO_4$ , обычно присущи дефектным центрам молекулярного типа [3].

**3.2. Радиационные повреждения.** Для идентификации природы люминесцирующих центров необходимо рассмотреть особенности взаимодействия быстрых нейтронов с кристаллической решеткой  $Be_2GeO_4$ . При этом целесообразно принять во внимание результаты цикла экспериментальных исследований нейтронно-облученных кристаллов  $Be_2SiO_4$  [12–18].

Было установлено, что после нейтронного облучения в кристаллах  $Be_2SiO_4$  образуются кислородные вакансии в виде парамагнитных  $E'$ -центров [14–17]. При достаточно больших дозах ( $\Phi > 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) в структуре силикатного фенакита возникают также кислородно-вакансионные комплексы, идентифицированные как дивакансии кислорода [12]. Поскольку облучение высокоэнергетическими частицами обычно создает комплементарные пары вакансия–междоузельный атом, наряду с вакансиями должны существовать смещенные атомы. В структуре

силикатов радиационные дефекты типа смещенных атомов кислорода могут быть представлены пероксидными радикалами ( $\equiv Si-O-O^\bullet$ ), междоузельными нейтральными  $O_2$  и отрицательно заряженными  $O_2^-$  молекулами кислорода. Об изменении структурно-энергетического состояния кислорода и образовании молекулярных кислородных группировок  $O-O$  в нейтронно-облученных кристаллах  $Be_2SiO_4$  свидетельствуют данные, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [13].

Для определения характера структурных нарушений  $Be_2GeO_4$  нами были рассчитаны вероятности взаимодействия быстрых нейтронов ( $\sim 1 \text{ MeV}$ ) с ядрами атомов Be, Ge и O, составляющих структуру германатного фенакита. Оценки, выполненные по методу [20], показывают, что при нейтронном облучении в кристаллической решетке  $Be_2GeO_4$  наибольшим сечением смещения (с точностью до некоторой константы) характеризуются атомы бериллия ( $\sigma \sim 0.997 \text{ cm}^2$ ) и кислорода ( $\sigma \sim 0.991 \text{ cm}^2$ ), тогда как для атомов германия эта величина примерно на 30% меньше и составляет  $\sigma \sim 0.693 \text{ cm}^2$ . Заметим, что подобные результаты были получены нами при оценке атомных смещений в силикатной матрице  $Be_2SiO_4$ . В последнем случае результаты расчета в совокупности с имеющимися экспериментальными данными РФЭС [13] позволяют считать, что в силикатном фенаките  $Be_2SiO_4$  под действием быстрых нейтронов наиболее вероятно ударное смещение кислородных атомов. Отсутствие радиационно-индуцированных изменений электронных состояний бериллия в РФЭС силикатного фенакита объясняется тем, что легкие атомы бериллия восстанавливают свои позиции в регулярных узлах решетки после прекращения радиационного воздействия.

Таким образом, с учетом кристаллохимического подобия между  $Be_2GeO_4$  и  $Be_2SiO_4$  следует ожидать, что в кристаллической структуре  $Be_2GeO_4$  под нейтронным облучением с наибольшей вероятностью радиационные повреждения будут возникать именно в кислородной подрешетке. При этом смещенные в междоузлия атомы кислорода могут образовать как нейтральные  $O_2$ , так и отрицательно заряженные молекулы  $O_2^-$ , обладающие люминесцентными свойствами. В этой связи следует подчеркнуть, что образование и стабилизация пероксидных радикалов  $\equiv Si-O-O^\bullet$  в кристаллах со структурой фенакита маловероятны, поскольку формирование таких дефектов возможно при условии одновременного возникновения двух вакансий атомов бериллия в соседних кристаллографических позициях.

**3.3. Природа центра свечения.** Для установления природы обнаруженного нейтронно-индуцированного центра в кристаллической структуре  $Be_2GeO_4$  рассмотрим оптические свойства наиболее вероятных молекулярных дефектов  $O_2$  и  $O_2^-$ .

Люминесцентные свойства нейтральной молекулы кислорода  $O_2$  активно изучались в газовых и жидких средах [21,22]. Имеются данные о люминесценции междоузельной молекулы  $O_2$  в облученных и обогащенных

кислородом образцах стеклообразного и кристаллического диоксида кремния [23,24]. Энергетическая схема уровней молекулы  $O_2$  состоит из основного триплетного состояния  $X^3\Sigma_g^-$  и двух вышележащих возбужденных синглетных состояний  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^-$ . В работах [21–24] показано, что положения максимумов полос люминесценции и возбуждения молекулярного кислорода  $O_2$  мало зависят от его локального окружения и практически идентичны для газообразных и конденсированных сред. В газовой фазе излучательные переходы указанного центра сопровождаются люминесценцией при 762, 1269 и 1908 nm ( $E_{em} = 1.62, 0.97$  и  $0.65$  eV, соответственно) [22]. Вероятность первого излучательного перехода (1.62 eV) очень мала и его детектирование затруднено из-за малого квантового выхода. В облученных образцах стеклообразного и кристаллического  $SiO_2$  указанная полоса люминесценции центра  $O_2$  не регистрируется даже при температуре жидкого гелия [24].

В случае молекулярного иона  $O_2^-$  процессы возбуждения и люминесценции происходят путем перехода электрона между состояниями  $X^2\Pi_g$  (основное состояние, электронная конфигурация  $\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^3$ ) и  $A^2\Pi_u$  (возбужденное состояние,  $\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^4$ ). Полосы люминесценции и возбуждения имеют линейчатую структуру, обусловленную внутримолекулярным электронно-колебательным взаимодействием центра  $O_2^-$ . Согласно приведенным в [7] кривым потенциальной энергии для основного и возбужденного состояний примесного дефекта  $O_2^-$  в кристалле NaCl, максимумы энергии возбуждения и люминесценции расположены при 5.1 и 2.0 eV соответственно.

Таким образом, сравнение спектроскопических характеристик обнаруженного центра люминесценции в нейтронно-облученном  $Be_2GeO_4$  ( $E_{em} = 1.7$  eV,  $E_{exc} = 4.7$  и  $5.2$  eV) с параметрами, характеризующими люминесцентные свойства нейтрального  $O_2$  ( $E_{em} = 0.97$  eV и  $E_{exc} = 1.62$  eV) [24] и заряженного молекулярного кислорода  $O_2^-$  ( $E_{em} = 2.0$  eV и  $E_{exc} = 5.1$  eV), позволяет сделать заключение, что экспериментально наблюдаемые спектры люминесценции и возбуждения в ортогерманате бериллия соответствуют именно дефекту  $O_2^-$ .

Вывод об образовании в  $Be_2GeO_4$  дефекта  $O_2^-$  вполне согласуется с результатами работ [12,16], в которых методом ЭПР в нейтронно-облученном кристалле  $Be_2SiO_4$  были обнаружены парамагнитные молекулярные ионы  $O_2^-$ . Из анализа угловой зависимости  $g$ -фактора парамагнитного  $O_2^-$ -центра следует, что указанные дефекты имеют аксиальную локальную симметрию и выделенная ось дефекта совпадает с главной осью  $C_3$  кристалла. С учетом кристаллохимической аналогии между  $Be_2SiO_4$  и  $Be_2GeO_4$  указанный факт позволяет предположить, что наиболее вероятным местом локализации люминесцирующего  $O_2^-$ -центра в решетке ортогерманата бериллия являются имеющиеся в его структуре каналы, вытянутые вдоль оси  $C_3$ . В свою очередь это позволяет использовать квазимолекулярный подход при анализе особенностей энергетической структуры дефекта.

3.4. Энергетическая структура  $O_2^-$ -центра. Расчет электронных состояний двухатомной молекулы  $O_2^-$  *in vacuo* и в среде заряженных точек, моделирующей ионный кристалл с кубической fcc-решеткой [25], показывает, что кроме возбужденного состояния  $A^2\Pi_u$  возможно существование второго стабильного возбужденного состояния  $a^4\Sigma_u^-$ , что коррелирует с присутствием в спектре возбуждения  $Be_2GeO_4$  двух полос с максимумами при 4.7 и 5.2 eV (рис. 2). В настоящей работе проведена оценка параметров энергетической структуры молекулярного иона  $O_2^-$  в  $Be_2GeO_4$  с использованием экспериментальных спектроскопических данных на основе модельного потенциала Морзе [26,27]

$$U(r - r_0) = D[1 - \exp(\beta(r - r_0))]^2. \quad (1)$$

Здесь  $r_0$  — равновесное межъядерное расстояние,  $D$  — энергия диссоциации (в нашем случае  $D = 4.083$  eV [23]),  $\beta$  — параметр функции Морзе, определяемый как

$$\beta = \nu_0 \sqrt{\frac{8\pi^3 c \mu}{Dh}}, \quad (2)$$

где  $\nu_0$  — частота колебаний для нижнего уровня,  $\mu$  — приведенная масса,  $c$  — скорость света в вакууме,  $h$  — постоянная Планка.

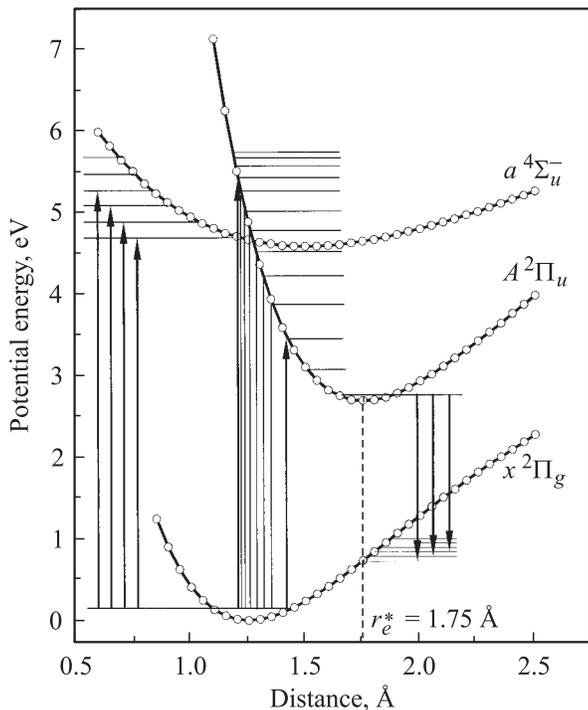
Использование потенциала Морзе позволяет рассчитать параметры энергетической структуры молекулярного иона, опираясь на полученные значения собственных частот колебаний  $O_2^-$ -центра в  $Be_2GeO_4$ . Из данных эксперимента (рис. 2) следует, что первое возбужденное состояние иона  $O_2^-$  (полоса возбуждения 4.7 eV) характеризуется частотой  $\nu_2 = 672$   $cm^{-1}$ , что дает возможность получить соответствующую зависимость потенциальной энергии. Для второго возбужденного состояния (полоса возбуждения 5.2 eV) задача построения потенциальной кривой несколько усложняется в связи с тем, что имеет место обусловленное ангармонизмом колебаний закономерное изменение значений  $\nu_3$  в диапазоне 887–1451  $cm^{-1}$ . Параметры второго возбужденного состояния (начальная частота колебаний  $\nu_0$  на нижнем подуровне, а также параметр ангармоничности  $\nu_x$ ) были найдены в модели Морзе из расчета энергий соседних уровней

$$E_V - E_{V-1} = h\nu_0 \left(1 - \frac{V}{V_{max}}\right) \quad (3)$$

и максимального числа колебательных подуровней  $V_{max}$  энергетического термина с начальной частотой  $\nu_0$

$$V_{max} = \frac{h\nu_0}{2h\nu_x}. \quad (4)$$

В выражении (3) значения величины  $(E_V - E_{V-1})$  для второго возбужденного состояния взяты из эксперимента в виде последовательности интервалов между соседними пиками тонкой структуры в спектре возбуждения



**Рис. 3.** Электронные термы и схема оптических переходов для молекулярного иона  $O_2^-$  в  $Be_2GeO_4$ , построенные на основе модельного потенциала Морзе с использованием экспериментальных значений энергий оптических переходов и колебательно-ротационных частот. Горизонтальными линиями показаны колебательные и вращательные подуровни.

люминесценции  $Be_2GeO_4$ . Экстраполируя значения членов указанного ряда (3) к  $V = 0$ , мы определили колебательную частоту нижнего подуровня  $\nu_0 = 1612.2 \text{ cm}^{-1}$ , а также максимально возможное число колебательных подуровней  $V_{\max} = 27$ . Подстановка полученных значений в выражение (4) позволила рассчитать параметр ангармоничности  $\nu_x = 29 \text{ cm}^{-1}$  ( $h\nu_x = 0.003515 \text{ eV}$ ).

В результате на основе выполненных расчетов была построена система потенциальных кривых для энергетических состояний молекулярного иона  $O_2^-$  в решетке  $Be_2GeO_4$  (рис. 3). Из полученной схемы следует, что в структуре германатного фенакита равновесное расстояние между атомами кислорода в  $O_2^-$ -центре для основного состояния составляет  $\sim 1.25 \text{ \AA}$ , для первого и второго возбужденных состояний —  $1.50$  и  $1.75 \text{ \AA}$ , соответственно.

Сравнение рассчитанных значений равновесных расстояний параметра ангармоничности и молекулярного дефекта с аналогичными величинами для свободного  $O_2^-$ -иона ( $r_e = 1.38 \text{ \AA}$ ,  $h\nu_x = 0.0015 \text{ eV}$  [28]) позволяет отнести наблюдаемые различия на счет взаимодействий дефект-матрица. В этой связи следует заметить, что, хотя потенциал Морзе в наибольшей степени пригоден для анализа внутримолекулярных взаимодействий [26,27], используемый в данном случае подход позволяет тем не менее учесть влияние вмещающей матрицы  $Be_2GeO_4$  на

характер этих взаимодействий. Для выявления особенностей влияния решетки кристалла на  $O_2^-$ -центр необходимо рассмотреть электронно-колебательные переходы, характерные для этого дефекта.

3.5. Электронно-колебательные взаимодействия. Электронно-колебательные взаимодействия проявляются как в основном, так и в возбужденных состояниях  $O_2^-$ -центра. Значения определенных экспериментально частот  $\nu_2 (672 \text{ cm}^{-1})$  и  $\nu_3 (887-1451 \text{ cm}^{-1})$  дефектного центра в  $Be_2GeO_4$  по порядку величин близки к соответствующим частотам полностью симметричных колебаний свободной двухатомной молекулы  $O_2^-$  [28]. Это означает, что в случае нейтронно-облученного  $Be_2GeO_4$  преобладает взаимодействие электронных состояний с локальными колебаниями молекулярного дефекта, а не с фоновыми модами кристаллической решетки. В то же время пониженное значение частоты  $\nu_1 (161 \text{ cm}^{-1})$ , полученное из спектров люминесценции  $Be_2GeO_4$ , указывает на иной характер электронно-колебательных взаимодействий в процессе излучательной релаксации.

Проявление подобных низкочастотных колебаний наблюдалось ранее в спектрах ФЛ иона  $O_2^-$  в ЩГК, где он занимает позиции галогена, испытывая значительное влияние кристаллической решетки [6]. Сложная подструктура спектра люминесценции, разрешаемая при гелиевых температурах для каждой из бесфонных линий, обусловлена взаимодействием излучающего центра с низкочастотными колебаниями решетки ЩГК (частоты  $120 \text{ cm}^{-1}$  и выше) и либрацией иона  $O_2^-$  (частоты ниже  $60 \text{ cm}^{-1}$ ). Однако в структуре  $Be_2GeO_4$  наиболее вероятным местоположением подобного дефекта являются полости в виде каналов, ориентированных параллельно оси  $C_3$ . Поэтому колебательная структура спектров  $O_2^-$ -центра в  $Be_2GeO_4$  отражает наличие преимущественно внутримолекулярных взаимодействий. Другими словами, дефектный  $O_2^-$ -центр в определенном смысле можно рассматривать как „почти свободный ион“, для которого влияние решетки  $Be_2GeO_4$  проявляется в форме возмущающего воздействия на собственные колебания дефекта.

Подобные рассуждения вполне согласуются с результатами анализа энергетической структуры  $O_2^-$ -центра (рис. 3), в соответствии с которыми величины равновесных межатомных расстояний O—O в основном и возбужденных состояниях, а также параметр ангармоничности отличаются от таковых в системе потенциальных кривых свободной молекулы  $O_2^-$  [28]. Более того, можно полагать, что низкочастотная колебательная структура спектра люминесценции  $Be_2GeO_4$ , разрешаемая при низких температурах, связана с низкоэнергетическими вращательными модами молекулярного  $O_2^-$ -иона, а не с электрон-фонным взаимодействием.

Таким образом, можно полагать, что в облученном нейтронами  $Be_2GeO_4$  при оптическом переходе  $O_2^-$ -центра в возбужденные состояния проявляются полностью симметричные колебания, характерные для двухатомной молекулы, тогда как излучательная релаксация дефекта осуществляется с участием ротационных подуровней.

## 4. Выводы

1) В поликристаллическом ортогерманате бериллия после облучения быстрыми нейтронами обнаружена люминесценция точечного дефекта, идентифицированного как молекулярный ион кислорода  $O_2^-$ . Наиболее вероятным местом локализации люминесцирующего центра в кристаллической решетке являются структурные каналы, ориентированные вдоль главной кристаллографической оси  $Be_2GeO_4$ .

2) С использованием спектроскопических и расчетных данных в рамках квазимолекулярного подхода установлены некоторые особенности энергетической структуры  $O_2^-$ -центра. Наблюдаемые отличия энергетических термов радиационного дефекта от таковых для свободной молекулы  $O_2^-$  объяснены влиянием решетки матричного кристалла.

3) Анализ структуры оптических спектров показывает, что фотовозбуждение дефекта сопровождается взаимодействием электронных состояний с полносимметричными колебаниями локального типа, а излучательная релаксация осуществляется преимущественно с участием вращательных мод.

## Список литературы

- [1] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989).
- [2] К.К. Шварц, Ю.А. Экманис. Диэлектрические материалы. Радиационные процессы и радиационная стойкость. Зинатне, Рига (1989).
- [3] А.С. Марфунин. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. Недра, М. (1975).
- [4] А.Н. Таращан. Люминесценция материалов. Наук. думка, Киев (1978).
- [5] J. Rolfe, F.R. Lipsett, W.J. King. Phys. Rev. **123**, 447 (1961).
- [6] J. Rolfe, M. Ikezawa, T. Timusk. Phys. Rev. B **7**, 3913 (1973).
- [7] J. Rolfe. J. Chem. Phys. **70**, 2463 (1979).
- [8] Л.Д. Богомолова, В.А. Жачкин. ФХС **24**, 3 (1998).
- [9] H.-J. Fitting, Roushdey Salh, T. Bargels, B. Schmidt. Phys. Stat. Sol. (a) **202**, R 142 (2005).
- [10] В.Х. Захариасен. Кристаллография **16**, 1161 (1971).
- [11] В.Г. Цирельсон. Сорос. образоват. журн. **6**, 98 (2000).
- [12] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, Г.И. Пилипенко, В.И. Ушкова. Вопр. атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения **24**, 89 (1983).
- [13] В.С. Кортов, И.И. Шабанова, А.Ф. Зацепин, С.Ф. Ломаева, В.И. Ушкова, В.Я. Баянкин. Поверхность **2**, 110 (1983).
- [14] V.S. Kortov, A.F. Zatsopin, V.I. Uschkova. Phys. Chem. Minerals **12**, 114 (1985).
- [15] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, В.А. Калентьев, В.И. Ушкова. ФТТ **30**, 1305 (1988).
- [16] Л.А. Благинина, В.А. Калентьев, Ф.М. Клинов. ЖПС **49**, 299 (1988).
- [17] А.Ф. Зацепин, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. Поверхность. Физика. Химия. Механика **6**, 100 (1990).
- [18] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. Поверхность. Физика. Химия. Механика **4**, 43 (1992).

- [19] G. Zimmerer. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **308**, 178 (1991).
- [20] К. Лейман. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. Атомиздат, М. (1979).
- [21] R. Schmidt, M. Bodesheim. J. Phys. Chem. **98**, 2874 (1994).
- [22] R. Schmidt, M. Bodesheim. J. Phys. Chem. **99**, 15 919 (1995).
- [23] L. Skuja, B. Güttler. Phys. Rev. Lett. **77**, 2095 (1996).
- [24] L. Skuja, B. Guttler, D. Schiel, A.R. Silin. Phys. Rev. B **58**, 14 296 (1998).
- [25] C.S. Ewig, J. Tellinghuisen. J. Chem. Phys. **95**, 15 (1991).
- [26] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. III. Квантовая механика. Наука, М. (1989).
- [27] Э.В. Шпольский. Атомная физика. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома. Наука, М. (1974).
- [28] M.J.W. Boness, G.J. Schulz. Phys. Rev. A **2**, 2182 (1970).