

01; 05; 12

© 1993

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛА
ОТ ЕГО РАЗМЕРОВВ.М. Маевский, Н.И. Витриховский,
Е.Р. Зусманов, А.Б. Ройцин

Порошкообразные образцы широко используются для изучения дефектов в кристаллах [1, 2]. Принято считать, что измельчение монокристаллов, содержащих локальные центры, не ведет к изменению структуры и симметрии этих центров. Это условие является необходимым при использовании порошков для исследования объемных центров. Нами обнаружен новый размерный эффект, заключающийся в изменении структуры и симметрии центров, образуемых Mn^{2+} в объеме монокристалла KCl при измельчении его в порошок.

Известно [3], что в KCl легированном марганцем, при комнатной температуре в объеме формируются в основном центры двух типов, содержащие ион замещения Mn^{2+} с компенсатором заряда в виде вакансии в двух ближайших катионных сферах. Эти центры, как показано в [3], имеют ромбическую и аксиальную симметрии и описываются спин-гамильтонианом:

$$W = g\beta HS + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S-1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) + \frac{a}{6} (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) + ASI. \quad (1)$$

Проведенные нами исследования ЭПР на монокристаллах $KCl:Mn$ показали, что в пределах ошибки эксперимента параметры спин-гамильтониана ($g_1 = 2.0018$, $D_1 = -212$ Э, $E_1 = 44$ Э, $a_1 = 0$, $A_1 = -87.5$ Э, $g_2 = 2.0017$, $D_2 = 186$ Э, $E_2 = 0$, $a_2 = 0$, $A_2 = -87.4$ Э; здесь индексы 1 и 2 обозначают соответственно центры первого и второго типов) согласуются с полученными в [3]. Было измерено также соотношение интенсивностей спектров от центров обоих типов. Используя эти данные, мы рассчитали спектр, который должен получиться при хаотической ориентации таких центров (см. рис. 1). Расчеты были проведены с точностью до третьего порядка теории возмущений с учетом разрешенных и запрещенных переходов; форма индивидуальной линии в соответствии с данными эксперимента на монокристалле была гауссовой. Целью расчета было получить спектр, которые следует ожидать от порошкообразного образца из измельченного монокристалла $KCl:Mn^{2+}$ при любой степени дисперсности; отличие от него экспериментального спектра означало бы изменение структуры центра.

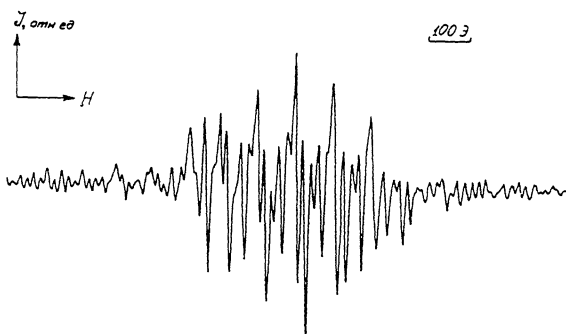


Рис. 1. Теоретический спектр ЭПР хаотически ориентированных объемных центров Mn^{2+} в монокристалле KCl .



Рис. 2. Спектр порошка $KCl:Mn^{2+}$ при размерах частиц 0.25-0.5 мм.

Мы измерили ЭПР измельченных монокристаллических образцов $KCl:Mn^{2+}$ при размерах частиц от десятых до тысячных долей миллиметра (рис. 2, 3, 4). Для декоагуляции парамагнитных центров [3] исходный монокристалл предварительно отжигался при температуре 450 С в течение 10 часов и быстро охлаждался до комнатной температуры. Затем он дробился в яшмовой ступке и с помощью сит выделялась фракция с определенным размером частиц. Спектры ЭПР снимались при комнатной температуре на спектрометре ЭПР 3-сантиметрового диапазона.

Как показали измерения, уже при размерах частиц $0.25 \leq d \leq 0.5$ мм (рис. 2) спектр существенно отличается от приведенного на рис. 1, а при $d \leq 3$ мкм приобретает вид, представленный на рис. 4. Этот спектр содержит лишь шестерку линий сверхтонкой структуры, характерную для Mn^{2+} в кубической кристаллической окружении. Он описывается простым спин-гамильтонианом:

$$W = g\beta HS + ASI, \quad (2)$$

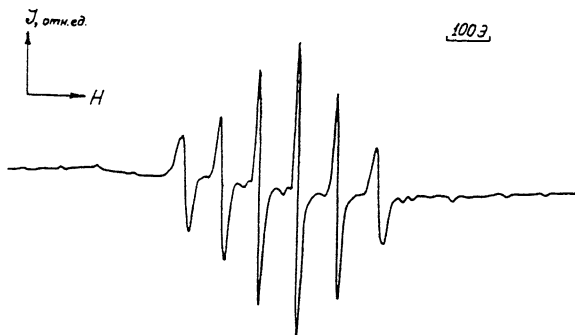


Рис. 3. Спектр порошка $KCl:Mn^{2+}$ при размерах частиц 0,05–0,1 мм.

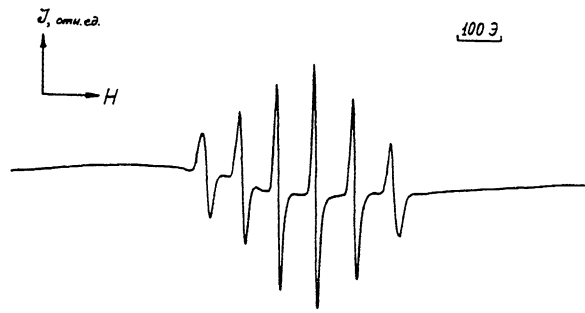


Рис. 4. Спектр порошка $KCl:Mn^{2+}$ при размерах частиц ≤ 3 мкм.

включающим только зеемановское и изотропное сверхтонкое взаимодействия со следующими параметрами: $g = 2,0022 \pm 0,0005$, $A = -88,5 \pm 0,5$ Э. При этом спектр, приведенный на рис. 4, по виду и спектроскопическим параметрам идентичен спектру, описанному в [4] для центров, содержащих Mn^{2+} в приповерхностной области KCl . Отсюда можно предположить, что с уменьшением размеров образца (порошинок) до определенной величины происходит преобразование объемных центров с близким компенсатором заряда в центры с отдаленным компенсатором, аналогичные центрам поверхностного типа. Можно полагать, что здесь проявляется влияние поверхности на свойства двухзарядного примесного центра, тем более что и другие свойства преобразованных центров соответствуют поверхностным [4]: они длительное время остаются пространственно стабильными (не коагулируют) при комнатной температуре, а прогрев образцов до 400–500 С также ведет к полному исчезновению сигнала ЭПР.

Полученные данные указывают на то, что, по-видимому, вблизи поверхности энергия связи ион Mn^{2+} –вакансия уменьшается, Это ведет к удалению последней от Mn^{2+} а роль компенсатора

заряда начинает выполнять уже сама реальная поверхность. При этом „близость к поверхности” в данном случае можно характеризовать максимальной толщиной Δ приповерхностного слоя, в пределах которого происходит удаление вакансии. Такая толщина, очевидно, по порядку величины должна быть равна максимальному радиусу частиц порошка, имеющего спектр, сходный со спектром от поверхности центров. Можно также предположить, что для разных ШГК она имеет свое значение. В частности, сходство рис. 2, 3 с рис. 4 указывает на то, что для $KCl:Mn^{2+}$ $\Delta \approx 0,1$ мм.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки и технологии при Кабинете министров Украины.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н., Штейншнейдер Н.Я., Чирков А.К., Губанов В.А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. 216 с.
- [2] Власов М.В., Каказей Н.Г. ЭПР в механически разрушенных твердых телах. Киев: Наукова думка, 1979.
- [3] Watkins G.D. // *Phys. Rev.* 1959. V. 113. P. 79-90.
- [4] Маевский В.М., Витриховский Н.И., Моздор Е.В., Ройцин А.Б. // *Поверхность.* 1989. № 1. С. 128-133.

Поступило в Редакцию
25 февраля 1993 г.