

# Парамагнитные дефекты в нейтронно-облученных кристаллах фенакита

© В.Б. Гусева, А.Ф. Зацепин\*, В.А. Важенин, М.Ю. Артемов, А.И. Кухаренко\*

Уральский государственный университет,  
Екатеринбург, Россия

\*Уральский государственный технический университет (УПИ),  
Екатеринбург, Россия

E-mail: valentina.guseva@usu.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2009 г.  
В окончательной редакции 3 июня 2009 г.)

Проведены ЭПР-исследования радиационно-разупорядоченных кристаллов фенакита  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  (флюенсы быстрых нейтронов  $(0.75, 1.0, 1.2, 6.6, 8.5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ). Установлено, что основные радиационные повреждения сосредоточены преимущественно в кремнекислородной подрешетке кристалла. Обнаружены вакансионные центры ( $E'$ -центры,  $g = 2.0015$ ), дефекты типа смещенного кислорода и дырочные  $\text{O}^-$ -центры. Сигнал парамагнитного поглощения с параметрами  $g_x = 2.0218$ ,  $g_y = 2.0124$ ,  $g_z = 2.0027$  идентифицирован как разновидность  $\text{O}^-$ -центра — комплекс  $[\text{SiO}_4]^{3-}$ . Интенсивные сигналы ЭПР с параметрами  $g_x = 2.0526$ ,  $g_y = 2.0020$ ,  $g_z = 2.0066$  и  $g_x = 2.0290$ ,  $g_y = 2.0030$ ,  $g_z = 2.0099$  приписаны двум типам центров молекулярного иона  $\text{O}_2^-$  с различным локальным окружением. На основе сравнения данных ЭПР и оптической спектроскопии проведено обсуждение теоретических моделей радиационных центров.

Работа выполнена в рамках плана Уральского НОЦ „Перспективные материалы“ (award N REC-005, Y4-P-05-01, CRDF) при поддержке РФФИ (грант № 08-02-01072).

## 1. Введение

Фенакит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  (пространственная группа  $C_{3i}^2$ ) имеет достаточно простую кристаллическую решетку, состоящую из кислородных тетраэдров, в центре которых находятся атомы кремния или бериллия. В свою очередь каждый атом кислорода находится в центре треугольника, вершинами которого являются один атом кремния и два атома бериллия. Кислородные тетраэдры выстраиваются вдоль тригональной оси  $c$  в цепочки, пространственное расположение которых приводит к возникновению в структуре фенакита протяженных пустот в виде гексагональных каналов [1,2].

Кристаллы фенакита обладают высокой радиационной стойкостью, представляют собой перспективный материал для лазеров с повышенной плотностью накачки [3], могут использоваться в качестве эффективных люминофоров и компонентов дозиметрических систем, работающих в интенсивных радиационных полях. Известно значительное количество публикаций, посвященных исследованию структурных и энергетических характеристик фенакита [4–12]. В работах [4–6] методами оптической и ЭПР-спектроскопии исследовались дефекты, возникающие в природном и синтетическом фенаките под действием рентгеновского и гамма-облучения. При этом было показано, что при облучении образуются парамагнитные центры, связанные как с собственными атомами решетки (прежде всего с кремнием и кислородом), так и с примесными атомами.

Кристаллы фенакита, подвергнутые нейтронному облучению, были исследованы в [7–10,13]. Сопоставление данных по оптическому поглощению с данными элек-

тронного парамагнитного резонанса, проведенное для различных доз облучения, позволило идентифицировать сигналы в спектре ЭПР, принадлежащие  $E'$ -центрам. Подобные дефекты образуются при обрыве электронной связи атома кремния в кремнекислородном тетраэдре, трансформирующемся в комплекс  $[\text{SiO}_3]^{3-}$  за счет потери одного из кислорода. В спектрах ЭПР облученных кристаллов наблюдались также другие, достаточно интенсивные сигналы, которые, по мнению авторов [13], принадлежат собственным дефектам, образованным атомами кислорода.

Цель настоящей работы состояла в исследовании спектров электронного парамагнитного резонанса нейтронно-облученных кристаллов фенакита, определении параметров наблюдаемых парамагнитных центров и их идентификации, а также в изучении особенностей формирования и трансформации радиационных дефектов при изменении дозы быстрых нейтронов.

## 2. Методика эксперимента

Использовались монокристаллы фенакита в виде плоских пластин с тригональной осью  $c$ , лежащей в плоскости исследуемого образца. Облучение осуществлялось в импульсном реакторе ИБР-2 потоками быстрых нейтронов с энергией  $E \sim 10 \text{ MeV}$ . Образцы, для которых флюенс составлял  $(0.75, 6.6, 8.5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (серия I), обладали достаточно большой степенью прозрачности и имели светло-коричневую окраску, увеличивающуюся при росте дозы облучения. Кроме того, были исследованы образцы с флюенсами  $\Phi = 1 \cdot 10^{18}$  и

$1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (серия II), непрозрачные, также светлорыжевого цвета, предварительно подвергавшиеся многократному отжигу при 750 К в вакууме с последующим охлаждением.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре EMX Plus фирмы Bruker ( $\nu = 9451\text{--}9875 \text{ MHz}$ ) при комнатной температуре. В ходе эксперимента измерялись угловые зависимости спектра ЭПР в плоскости, содержащей ось  $c$ , и в плоскости, перпендикулярной этой оси. Дополнительные измерения, проведенные при  $T = 120 \text{ K}$ , показали, что положение сигналов не зависит от температуры. Спектры оптического поглощения были записаны на спектрофотометре Beckman UV-5270 при комнатной температуре.

### 3. Экспериментальные результаты

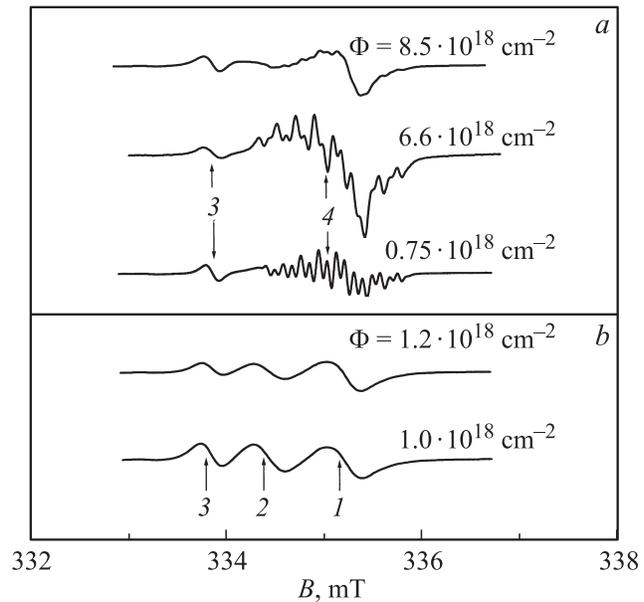
На рис. 1 представлены спектры ЭПР образцов с различной дозой облучения, полученные в ориентации магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel c$ . Как видно из рисунка, соотношение интенсивностей спектральных компонент заметно изменяется при увеличении флюенса нейтронов. Кроме того, наблюдается отличие спектров серии I от спектров серии II. Анализ угловых зависимостей наиболее интенсивных сигналов, наблюдавшихся в образцах серии II (рис. 2), позволил определить значения  $g$ -фактора для центров 1–3 (табл. 1). Можно отметить, что центр 1 характеризуется достаточно интенсивным и практически изотропным сигналом. Центры 2 и 3 являются низкосимметричными (группа симметрии не выше  $C_{2v}$ ). При уходе от ориентации  $\mathbf{B} \parallel c$  сигналы центров 2 и 3 расщепляются. В азимутальной плоскости (перпендикулярной оси  $c$ ) для центров каждого типа наблюдаются три идентичные кривые с периодом  $180^\circ$ , переходящие друг в друга через  $120^\circ$ , что соответствует трем эквивалентным центрам данного типа (рис. 2). При аппроксимации угловых зависимостей этих центров использовались соотношения [14] для иона с анизотропным  $g$ -фактором без начального расщепления и сверхтонкой структуры. Точность определения  $g$ -фактора составила  $\pm 0.0005$ .

В образцах серии I кроме сигналов центров 1–3 наблюдался достаточно интенсивный спектр центра 4.

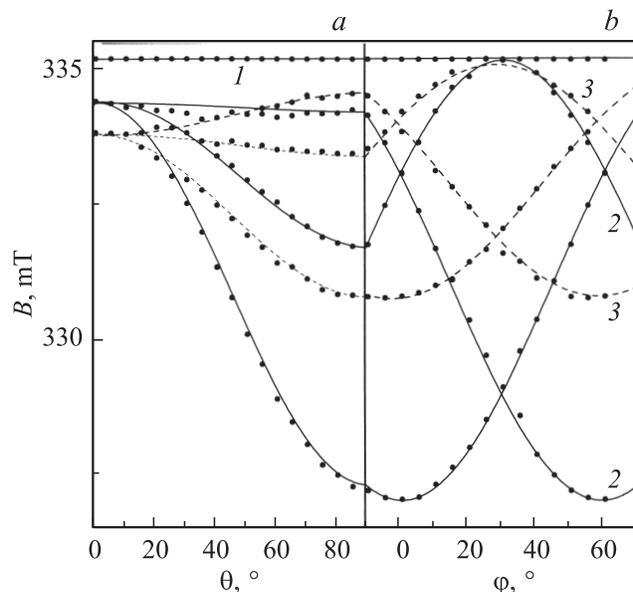
**Таблица 1.** Экспериментальные параметры парамагнитных центров в нейтронно-облученном фенаките

Центр	Модель	$g_z$	$g_y$	$g_x$	$A, \text{ mT}$	Серия
1	$E'$	2.0015	2.0015	2.0015	—	I, II
2	$O_2^-(1)$	2.0066	2.0020	2.0526		
3	$O_2^-(2)$	2.0099	2.0030	2.0290		
4	$[\text{SiO}_4]^{3-}$	2.0027	2.0124	2.0218	0.19	I

Примечание. Локальная ось  $\mathbf{Z} \parallel c$ , локальная ось  $\mathbf{X} \perp c$  (для центров 2 и 3 ось  $\mathbf{X}$  лежит в грани внутреннего гексагонального канала, для центра 4 направление  $\mathbf{X}'$  составляет с кристаллографической осью  $a$  угол  $\sim 6.2^\circ$ ),  $A$  — параметр суперсверхтонкого взаимодействия с ядрами Ве.

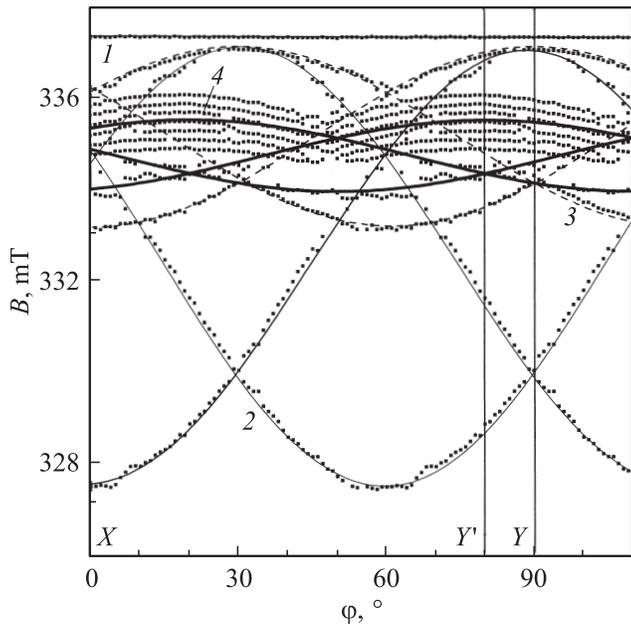


**Рис. 1.** Спектры образцов серий I (a) и II (b). Индукция магнитного поля  $\mathbf{B} \parallel c$ . Стрелками показаны сигналы парамагнитных центров 1–4.

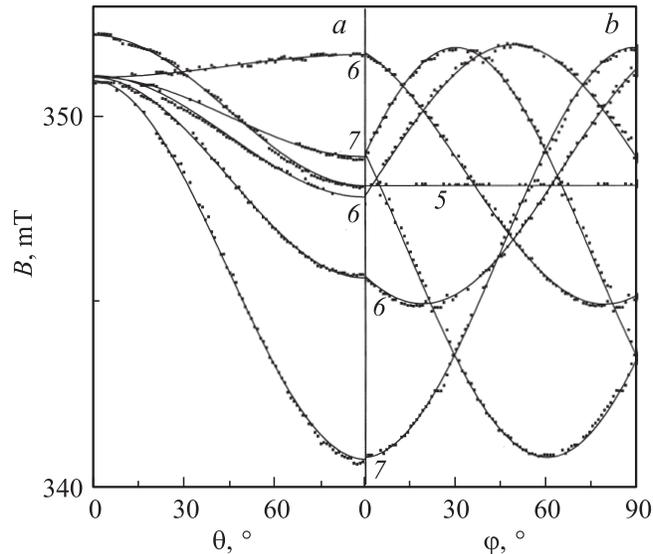


**Рис. 2.** Полярная (a) и азимутальная (b) зависимости сигналов ЭПР образца серии II.  $\Phi = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Цифрами обозначены угловые зависимости центров 1–3. Расчетные кривые, повторяющиеся через  $60^\circ$ , принадлежат эквивалентным центрам одного типа.

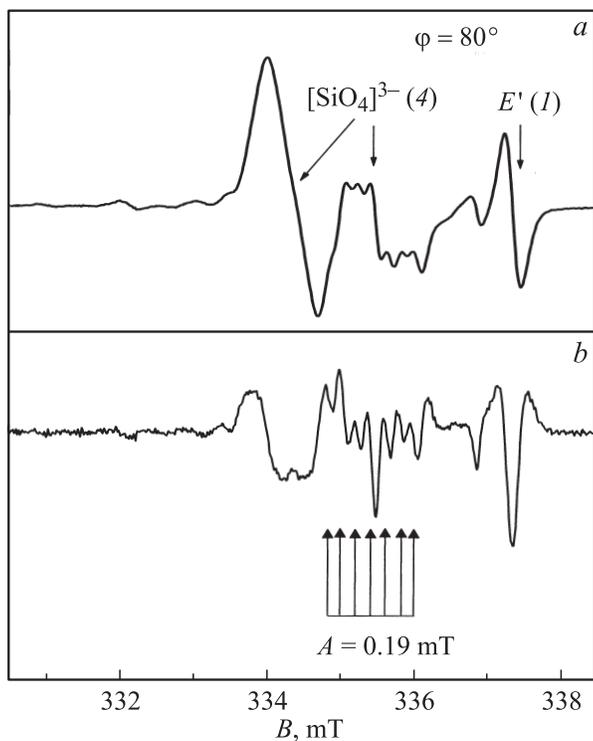
Особенностью данного центра является наличие сложной сверхтонкой структуры, которая хорошо разрешается при  $\mathbf{B} \parallel c$  (рис. 1). Экстремумы азимутальных угловых зависимостей центра 4, положение которых было связано нами с направлением локальных осей  $\mathbf{X}'$  и  $\mathbf{Y}'$ , смещены относительно экстремумов центров 2 и 3 на величину  $\sim 10^\circ$  (рис. 3). Как видно из рис. 4, в ориен-



**Рис. 3.** Азимутальные зависимости сигналов ЭПР центров 1–4 образца серии I.  $\Phi = 6.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ .  $\varphi$  — угол между направлением индукции магнитного поля **B** и локальной осью **X** центров 2 и 3. Расчетные кривые, повторяющиеся через  $60^\circ$ , принадлежат центрам одного типа. Расчетная кривая для центра 4 построена без учета суперсверхтонкого расщепления.



**Рис. 5.** Полярная (a) и азимутальная (b) зависимости сигналов ЭПР центров с малой интенсивностью для образца серии I.  $\Phi = 0.75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Центр 5 —  $g_z = 2.0030$ ,  $g_x = g_y = 2.0265$ ; 6 —  $g_z = 2.0095$ ,  $g_x = 2.0455$ ,  $g_y = 2.0040$ ,  $\varphi = 20^\circ$ ; 7 —  $g_z = 2.01$ ,  $g_x = 2.07$ ,  $g_y = 2.005$ .



**Рис. 4.** Спектр ЭПР образца серии I (a) и его производная (вторая производная спектра поглощения) (b).  $\Phi = 6.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , индукция магнитного поля  $B \perp c$ , ориентация магнитного поля соответствует  $\varphi = 80^\circ$  (рис. 3).

тации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}'$  сверхтонкая структура представляет собой семь эквидистантных линий с расщеплением  $0.19 \text{ mT}$ . Особенность центров 4 состоит в росте их концентрации по отношению к остальным центрам при возрастании дозы облучения, а также в отсутствии их сигналов в образцах серии II.

Наряду с перечисленными выше спектрами наблюдались и другие, гораздо более слабые сигналы, угловые зависимости которых показаны на рис. 5. Вследствие малой интенсивности сигналов точность определения значений  $g$ -фактора для этих центров была недостаточно высока, и использованные при аппроксимации значения могут рассматриваться только как оценочные.

Сравнение полученных результатов с данными ряда работ [7–9,13] позволило идентифицировать спектр 1 как принадлежащий  $E'$ -центру. Данный центр представляет собой неспаренный электрон на атоме кремния и возникает при удалении одного из кислорода в тетраэдре  $\text{SiO}_4$ . Разновидности такого центра неоднократно наблюдались после облучения в кристаллах  $\alpha$ -кварца, кварцевых стеклах и в других силикатных материалах [8,9,15].

### 4. Обсуждение

4.1. Центры  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  (дефекты типа  $\text{O}^-$ ). Параметры центра 4 достаточно близки к параметрам дырочного центра  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  [4,5], в некоторых работах обозначаемого также как центр  $\text{O}^-$  [6,16]. В работе [6] наблюдались модификации центра, связанные с замещением кремния другим атомом (или с возможной вакансией кремния). Значения  $g$ -фактора центров  $[\text{SiO}_4]^{3-}$ ,

**Таблица 2.** Значения  $g$ -фактора центра  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  в искусственных и природных кристаллах фенакита, подвергнутых радиационному воздействию (локальная ось  $\mathbf{Z} \parallel \mathbf{c}$ )

$g_z$	$g_y$	$g_x$	$A, \text{mT}$	Тип облучения	Литературная ссылка
2.0022	2.0137	2.0327	$\sim 0.1$	Рентген	[4]
—	2.017	—	$\sim 0.1$	«	[5]
2.0030	2.014	2.034	2.0	Гамма-облучение	[6]
2.0035	2.015	2.018	0.7 (Al) 0.15 (Be)		
2.0030	2.012	2.032	0.21	—	[16]
2.0013	2.0201	2.0201	Не указана	Протоны	[17]

полученные в указанных работах, приведены в табл. 2. В работе [4] данные центры создавались в природных и синтетических кристаллах рентгеновским облучением при комнатной температуре, в [5,6] осуществлялось  $\gamma$ -облучение природных кристаллов фенакита, полученных из различных месторождений.

Характерной особенностью центра  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  является суперсверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием с двумя ядрами бериллия. В простейшем случае (когда положения ядер эквивалентны относительно ориентации магнитного поля) эта структура представляет собой семь эквидистантных линий с расстояниями порядка 0.2 мТ. Наличие аналогичной структуры у центра 4 в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}'$  (рис. 3, 4) позволяет идентифицировать его как центр  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  или  $\text{O}^-$ .

При отклонении направления магнитного поля от ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{X}'$  в азимутальной плоскости взаимное положение компонент суперсверхтонкой структуры изменяется, и при достаточно больших углах отклонения она перестает разрешаться. Как и в [4], наилучшего разрешения удается добиться при вращении магнитного поля в плоскости  $ZX'$ . Структура спектра центра 4 при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (рис. 1) с характерным эквидистантным расположением 16 линий (минимальное расстояние между линиями составляет  $\sim 0.09$  мТ) предполагает более сложную схему сверхтонкого взаимодействия, которое может включать несколько неэквивалентных ядер Ве.

Симметричные особенности спектра центра 4, связанные с его суперсверхтонкой структурой, позволяют, как и в [4], отнести данный центр к иону кислорода, расположенному вне гексагонального канала и принадлежащему треугольнику  $\text{Si}-\text{Be}-\text{Be}$ , лежащему в плоскости, перпендикулярной оси  $c$  [1,2]. Мы предприняли попытку рассчитать угловые зависимости центров, образованных ионами  $\text{O}^-$ , расположенными в других вершинах кремнекислородного тетраэдра, используя параметры центра 4. Хотя в спектре можно найти сигналы, которые удовлетворяют полученному описанию, их интенсивность на порядок меньше, чем у сигналов центра 4, и для них не регистрируется сверхтонкое расщепление.

Наибольшее различие между экспериментальными параметрами центра 4 (табл. 1) и данными, приведен-

ными в работах [4,6,16], наблюдается для значения  $x$ -компоненты  $g$ -фактора. Вместе с тем большая интенсивность сигналов центра 4 в образцах с высокой дозой облучения позволяет определить его параметры с достаточной степенью надежности. Измеренное значение неплохо совпадает с результатами работы [17], полученными для кристаллов, облученных протонами.

Согласно простейшей модели центра  $[\text{SiO}_4]^{3-}$ , неспаренный электрон находится на  $2p_z$ -орбитали атома кислорода, а  $2p_x$  и  $2p_y$  представляют собой соответственно связывающую и несвязывающую полностью заполненные орбитали [4]. В этом случае поправки к значению  $g$ -фактора свободного электрона можно записать как

$$\Delta g_z = 0,$$

$$\Delta g_x = 2\lambda(E_z - E_y), \quad (1)$$

$$\Delta g_y = 2\lambda(E_z - E_x).$$

При значении константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda = 0.019$  и экспериментальных значений  $\Delta g_x = 0.0097$ ,  $\Delta g_y = 0.019$  для расстояний между энергетическими уровнями получаем  $\Delta E_x = 3.9$  эВ и  $\Delta E_y = 2$  эВ. Этот результат несколько отличается от значений  $\Delta E_x = 3.5$  эВ и  $\Delta E_y = 1.3$  эВ, полученных для центра  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  в фенаките после рентгеновского облучения [4]. Вместе с тем следует заметить, что результаты нашей оценки близки по величине к значениям энергии оптических переходов в спектре оптического поглощения для центров немостикового кислорода  $\equiv \text{Si}-\text{O}^\cdot$  в кристаллах  $\alpha$ -кварца и кварцевом стекле (2 и 4.8 эВ) [15,18,19].

В целом, с высокой степенью достоверности можно полагать, что сигналы парамагнитного центра 4 обусловлены кремниевой разновидностью дефекта типа  $\text{O}^-$  (Si) (или комплекса  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  в обозначениях [4]). Важной особенностью данного центра является преимущественная локализация неспаренного спина только на одном из атомов кислорода. Подчеркнем, что в кремнекислородном тетраэдре именно этот атом кислорода, единственный из четырех, расположен вне гексагонального канала.

Проведенная идентификация позволяет связать локальную ось  $X'$  центров данного типа с осями кристаллической структуры. Совпадение направления оси

$X'$  с направлением оси связи Si–O (которое составляет угол  $\sim 6.2^\circ$  с кристаллографической осью  $a$  [1,2] для выбранного атома) дает возможность определить ориентацию локальной оси  $X$  центров 2 и 3 относительно кристаллографической системы координат. Это направление (без учета поворотов, кратных  $120^\circ$ ) совпадает с прямой, соединяющей противоположные ребра гексагонального канала и составляющей с кристаллографической осью  $a$  угол  $\sim 3.9^\circ$ .

4.2. Кислородные комплексы. Значения  $g$ -фактора (табл. 1), полученные для центров 2 и 3, являются типичными для кислородных дефектов в кристаллических и аморфных кремнекислородных матрицах [20–22]. К числу таких дефектов можно отнести дырочные центры, связанные с различными разновидностями комплексов типа  $O_2^-$ ,  $O_2^{3-}$ ,  $O_3^-$  и пероксирадикалом (POR), структура которого может быть описана как  $\equiv Si-O-O\cdot$ .

Близкое соседство неспаренного электронного спина перечисленных дефектов с атомом бериллия должно было бы привести к появлению сверхтонкого расщепления, которое, однако, отсутствует в спектрах центров 2 и 3. Поэтому происхождение указанных центров, скорее всего, связано с кислородными комплексами, локализованными в гексагональных каналах фенакита. Известные данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [23], указывающие на наличие энергетических состояний, обусловленных химической связью кислород–кислород, в сочетании с симметрией наблюдаемых спектров ЭПР позволяют еще в большей степени сузить круг возможных вариантов.

Очевидно, что попытка расположить дефект типа пероксирадикала на внутренней стенке гексагонального канала так, чтобы его главные оси совпадали с осями центров 2 и 3, потребовала бы изменения направлений осей связи Si–O в кремнекислородном тетраэдре, что связано с существенной перестройкой ближайшего окружения дефекта. В то же время известно, что кроме обычного пероксирадикала существует его разновидность — так называемый „малый“ пероксирадикал (SPR), для которого направление ковалентной связи O–O составляет угол  $90^\circ$  с направлением оси Si–O [24]. Другими словами, в структуре кристалла существует возможность присоединить дополнительный атом (или даже два атома в случае иона  $O_3^-$ ) к иону кислорода, расположенному в грани гексагонального канала, не внося дополнительных искажений в решетку. Однако при этом ось связи кислород–кислород будет ориентирована перпендикулярно оси  $X$  центров 2 и 3. В этой связи следует подчеркнуть, что в экспериментальных спектрах отсутствуют сигналы, для которых наблюдается смещение минимума азимутальной зависимости на угол  $90^\circ$  относительно соответствующего экстремума указанных центров.

Согласно [20], дырочный центр  $O_2^{3-}$  можно отождествить с двумя ионами кислорода  $O_2^{2-}$  и  $O^-$ . Каждый из ионов в этой модели занимает самостоятельное структурное положение, а захваченная дырка перемещается

между ними. Существование в фенаките ковалентных связей между атомами кислорода и кремния не позволяет реализовать именно такую конструкцию, возможную в ионных кристаллах. Более правдоподобным вариантом для объяснения происхождения центров 2 и 3 является локализация молекулярного иона  $O_2^{3-}$  во внутреннем гексагональном канале. При этом следует отметить, что теоретически значения  $g$ -фактора, предсказанные для молекулярного иона  $O_2^{3-}$ , соотносятся по своей величине иначе, чем для иона  $O_2^-$  [21]. В частности, значение  $g$ -фактора вдоль оси связи O–O должно быть минимальным. Таким образом, если приписать молекулярному иону  $O_2^{3-}$  параметры центров 2 или 3, ось связи кислород–кислород для него будет ориентирована вдоль локальной оси  $Y$ .

Существование изолированного молекулярного иона  $O_2^{3-}$  при комнатной температуре до сих пор ставится под сомнение в связи с недостаточной стабильностью такой молекулы [21]. Однако известно, что данный ион может существовать в виде комплекса  $O_2^{3-}/M^{3+}$  при дополнительной стабилизации ионами переходных металлов или элементами третьей группы In, Ga, Tl и Al, а также ионом водорода  $O_2^{3-}/H^+$  [21,25]. Ядерный спин иона, компенсирующего избыточный отрицательный заряд кислородного комплекса, должен приводить к появлению характерного сверхтонкого расщепления, а нескомпенсированный электронный спин — к регистрации соответствующего спектра ЭПР. С учетом этих обстоятельств полученные нами экспериментальные результаты позволяют при объяснении природы центров 2 и 3 исключить из рассмотрения центры  $O_2^{3-}$  с ионами-компенсаторами, имеющими ненулевой магнитный момент.

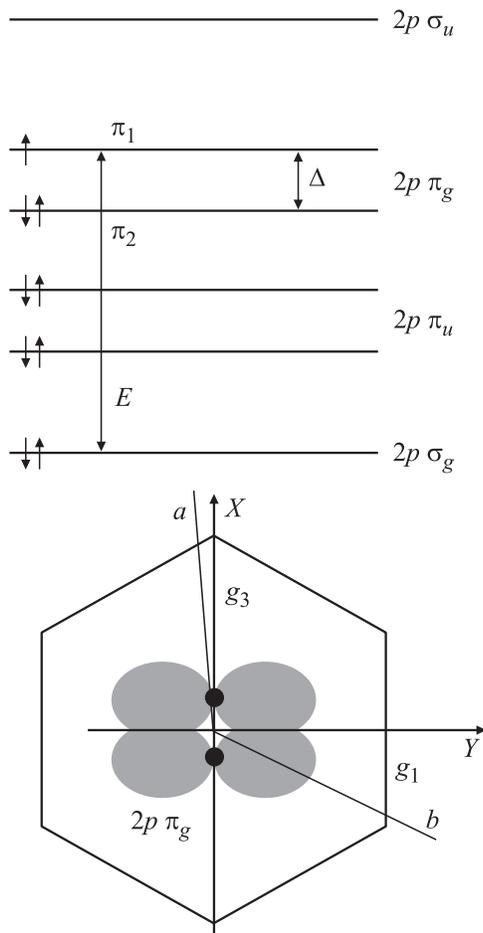
4.3. Молекулярные ионы  $O_2^-$ . Данные фотолюминесцентной спектроскопии изоструктурных фенакиту кристаллов ортогерманата бериллия свидетельствуют о наличии в последнем нейтронно-индуцированных центров молекулярного кислорода  $O_2^-$ . Согласно результатам работы [26], центры  $O_2^-$  находятся в гексагональных структурных каналах кристалла  $Be_2GeO_4$ . В предположении, что центры  $O_2^-$  могут присутствовать и в исследуемом кристалле  $Be_2SiO_4$ , нами был проведен анализ значений  $g$ -факторов центров 2 и 3 с помощью модели, предложенной в работе [27]. В данной модели молекулярный ион  $O_2^-$  образуется путем захвата электрона одной из вырожденных  $2p \pi_g$ -орбиталей молекулы  $O_2$  (рис. 6). Взаимодействие иона с матрицей приводит к снятию вырождения этой орбитали. Значения  $g$ -фактора такого центра можно записать как

$$\begin{aligned} g_1 &= g_e a_2 (\lambda/E) (-a_1 - a_2 + 1), \\ g_2 &= g_e a_2 - (\lambda/E) (a_1 - a_2 - 1), \\ g_3 &= g_e + 2la_1, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $E$  — расстояние от уровня  $2p\sigma_g$  до уровня  $2p\pi_g$  (рис. 6),  $\lambda$  — спин-орбитальное взаимодействие (для свободного молекулярного иона 0.028 eV),

$a_1 = (1 + (\lambda/\Delta)^{-2})^{-0.5}$ ,  $a_2 = (1 + (\lambda/\Delta)^2)^{-0.5}$ ,  $\Delta$  — расщепление уровня  $2p\pi_g$ ,  $l$  — коррекция орбитального углового момента (для свободного молекулярного иона  $l = 1$ ),  $g_3$  — значение  $g$ -фактора вдоль оси связи O—O,  $g_1$  — значение  $g$ -фактора вдоль направления, определяемого функцией  $2p\pi_g$  для неспаренного электрона ( $\pi_1$ , рис. 6).

Оптические параметры центра  $O_2^-$ , такие как положение максимумов полос оптического поглощения и возбуждения внутрицентральной люминесценции, слабо зависят от локального окружения и практически идентичны для газообразных и конденсированных сред [26]. При моделировании центра  $O_2^-$  нами было использовано значение энергии оптического поглощения  $E = 5.08$  eV, полученное ранее для щелочно-галогидных кристаллов [27]. Рассчитанные в результате моделирования с использованием экспериментальных значений  $g$ -фактора величины  $l$ ,  $\lambda$  и  $\Delta$ , а также значения этих параметров для центра  $O_2^-$  в некоторых других материалах приведены в табл. 3.



**Рис. 6.** Энергетическая структура молекулярного иона  $O_2^-$  [27] и ориентация главных осей центра относительно внутреннего гексагонального канала. Прямые  $a$  и  $b$  параллельны осям кристаллической решетки.  $X, Y$  — локальные оси центра  $O_2^-$ .

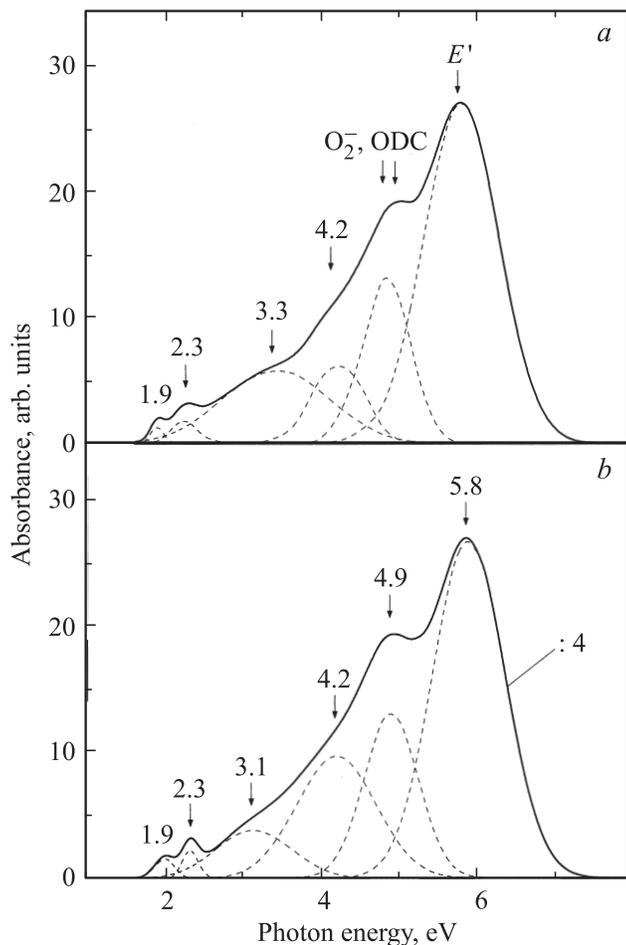
**Таблица 3.** Параметры энергетической модели молекулярного иона  $O_2^-$  для центров 2 и 3, а также для центров в других материалах

Центр	$\lambda/E$	$l$	$\lambda, eV$	$\Delta, eV$	Литературная ссылка
2	0.0021	1.3	0.0107	0.55	Наст. раб.
3	0.0040	0.9	0.0202	1.36	«
$O_2^-$ в KCl	0.0025	1.04	0.0127	0.055	[27]
$O_2^-$ SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -кварц)					
X <sub>1</sub>	0.1037	1	0.0527	0.622	[28]
X <sub>2</sub>	0.0163	1	0.0827	0.752	

Анализ, проведенный в рамках модели для ряда подобных центров в силикатных и боросиликатных стеклах [22,28], а также данные табл. 3 свидетельствуют о возможном варьировании рассчитываемых параметров центра  $O_2^-$  в достаточно широких пределах. Если использовать экспериментальные данные для ортогерманата бериллия [26], в котором люминесценция центров  $O_2^-$  (1.7 eV) эффективно возбуждалась фотонами с энергиями 4.7 и 5.2 eV, то, взяв эти значения в качестве расстояний между соответствующими уровнями энергии, можно получить величину  $\Delta = 0.5$  eV, почти совпадающую с параметром, полученным для центра 2 (табл. 3). Известно, что центр  $O_2^-$ , имеющий значения  $g$ -фактора, близкие к аналогичным параметрам центра 2 (в частности,  $g_3 = 2.051$ ), наблюдался ранее в стеклообразном GeO<sub>2</sub> [29]. С другой стороны, в работе [30] сообщалось о двух разновидностях  $O_2^-$  центров с параметрами  $g_3 = 2.0273$  и 2.0571. Вполне вероятно, что спектры центров 2 и 3 обусловлены ионами  $O_2^-$ . В этом случае центр 3 является ионом  $O_2^-$ , находящимся в несколько отличном кристаллическом окружении, нежели центр 2, что приводит к изменению характерного параметра расщепления  $\Delta$ . Отсутствие сверхтонкой структуры означает, что эти центры расположены на достаточном удалении от атомов бериллия. Можно также предположить, что различное окружение центров 2 и 3 связано с формированием диамагнитных дефектов в кремнекислородной подрешетке фенакита.

**4.4. Оптическое поглощение.** Дозовые изменения в спектрах ЭПР парамагнитных центров (рис. 1), а также полученные для них оценки оптических параметров целесообразно сопоставить с поведением спектров наведенного оптического поглощения (рис. 7).

Согласно рис. 1, в образцах серии I с ростом дозы облучения заметно увеличивается интенсивность сигналов центра  $[SiO_4]^{3-}$  (центр 4). Сверхтонкая структура, наблюдаемая для этого центра, уширяется и начинает исчезать при флюенсе  $6.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . При флюенсе  $8.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  для данного центра наблюдается дальнейшее уширение линий при общем уменьшении интенсивности, что может свидетельствовать не только о возрастании концентрации, но и о разрушении части таких



**Рис. 7.** Спектр оптического поглощения образца серии I.  $\Phi = 0.75 \cdot 10^{18}$  (a) и  $6.6 \cdot 10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$  (b). Штриховые линии — аппроксимация функциями Гаусса.

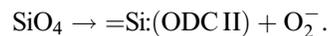
центров, связанном с началом процесса аморфизации решетки.

Многочисленный отжиг с последующим охлаждением (как и большие дозы облучения) приводит к исчезновению сигналов центров  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  (центров типа 4) в образцах серии II. Сохранение центров 2 и 3 свидетельствует о высокой термической стойкости и косвенно подтверждает их принадлежность к молекулярному иону  $\text{O}_2^-$ . Кроме того, для образцов серии II при росте дозы нейтронного облучения интенсивность центра 2 увеличивается относительно интенсивности центра 3. Таким образом, согласно данным ЭПР, при возрастании дозы облучения увеличивается относительная концентрация дефектов  $\text{O}_2^-$  (центр 2) и  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  (центр 4).

Сравнение результатов, полученных для исследуемых центров методом ЭПР, с данными оптического поглощения осложнено тем фактом, что существенный вклад в оптические спектры вносят непарамагнитные дефекты. В спектре, представленном на рис. 7, наблюдаются четыре хорошо выраженных максимума. На сегодняшний день нет определенного мнения относительно линий,

расположенных в области 2 eV. Согласно [13], они могли бы быть связаны с центрами  $[\text{AlO}_4]^{4-}$ , однако в исследуемых кристаллах отсутствуют сигналы ЭПР со сверхтонким расщеплением, характерным для атомов алюминия. Наблюдаемые в спектрах короткоживущего оптического поглощения фенакита линии 2 и 4 eV в работе [12] были отнесены к дефектам, возникающим при разрыве связи  $\text{Ve}-\text{O}$ .

Полоса в области 5.8 eV, согласно [13,31], обусловлена  $E'$ -центром. Полосу в области 4.9 eV неоднократно пытались связать с различными дефектами, в том числе с молекулярным ионом  $\text{O}_2^-$ , дивакансией кремния и кислорода, а также с дырочными центрами  $\text{O}^-$  [13,32]. В аморфном диоксиде кремния оптическое поглощение в области 4.8 eV быть также обусловлено междуузельной молекулой озона  $\text{O}_3$  [33]. В работе [34] наблюдаемая в фенаките полоса возбуждения 4.95 eV была отнесена к диамагнитному кислородно-дефицитному центру типа  $=\text{Si}:(\text{ODC II})$ , представляющему собой дивакансию кислорода [15]. Возможный механизм образования подобных дефектов, обсуждавшийся в работе [7], предполагает первоначальное образование двух близкорасположенных радиационных  $E'$ -центров с последующим их объединением в дивакансию  $=\text{Si}:$  за счет диффузии атомов кислорода. Отсутствие соответствующей корреляции между моно- и дивакансионными дефектами, наблюдавшаяся в настоящей работе при повышенных дозах нейтронного облучения, дает основание полагать, что центры  $=\text{Si}:$  могут возникать также посредством прямого повреждения отдельных структурных единиц  $\text{SiO}_4$  с одновременным возникновением молекулярных ионов  $\text{O}_2^-$



Реализация приведенной выше схемы означает, что полоса оптического поглощения в области 5.0 eV имеет сложную природу и должна включать две компоненты:  $\sim 5.1$  eV молекулярного иона  $\text{O}_2^-$  и 4.95 eV кислородно-дефицитных центров  $=\text{Si}:$ .

В спектрах оптического поглощения кристалла отсутствуют максимумы в области 4.5 eV (центр 2;  $\Delta = 0.55$  eV) и 3.7 eV (центр 3;  $\Delta = 1.36$  eV), но данные переходы могут быть замаскированы полосой 4.2 eV, полученной при разложении спектра на гауссовы компоненты (рис. 7). Согласно проведенным оценкам, для центра  $[\text{SiO}_4]^{3-}$  могут наблюдаться электронные переходы с энергиями  $\Delta E_x = 3.9$  eV и  $\Delta E_y = 2$  eV, что не противоречит эксперименту. Полоса поглощения с максимумом 1.9 eV регистрируется в спектре оптического поглощения при различных флюенсах, а поглощение в области 3.9 eV не имеет выраженного максимума и может вносить вклад в абсорбционную полосу 4.2 eV (рис. 7).

В целом, анализ индуцированного оптического поглощения не позволяет установить детального соответствия между динамикой сигналов ЭПР исследуемых центров и поведением оптических спектров поглощения. Вместе с тем, как видно из рис. 7, увеличение дозы облучения

приводит к структурной перестройке оптического спектра и возрастанию интенсивности полос поглощения в области 2, 4 и 5 eV, что коррелирует с характером изменения концентрации парамагнитных центров  $O^-$  и  $O_2^-$ .

## 5. Заключение

Для кристаллов фенакита, подвергнутых облучению быстрыми нейтронами, определены спектроскопические параметры радиационных парамагнитных дефектов типа смещенных атомов, кислородно-дефицитных  $E'$  и ODC-центров, а также дефектов типа  $O^-$ .

С увеличением дозы нейтронного облучения наблюдается рост концентрации дырочных комплексов  $[SiO_4]^{3-}$  (кремниевых  $O^-$ -центров) вплоть до состояния „насыщения“, обусловленного их начинающимся распадом. Специфической особенностью центра  $[SiO_4]^{3-}$  является стабилизация дырки на атоме кислорода, расположенном вне гексагонального канала структуры кристалла.

Обоснована возможная принадлежность двух наблюдаемых центров ЭПР ( $g_x = 2.0526$ ,  $g_y = 2.0020$ ,  $g_z = 2.0066$  и  $g_x = 2.0290$ ,  $g_y = 2.0030$ ,  $g_z = 2.0099$ ) к различным модификациям молекулярного иона  $O_2^-$ . Сравнение параметров теоретических меделей указанных центров с оптическими данными не противоречит подобной интерпретации. Экспериментальные результаты позволяют предполагать, что при повышенных дозах облучения становятся эффективными механизмы прямого образования агрегатных дефектов с формированием молекулярных центров  $O_2^-$  в структурных каналах и двойных кислородных вакансий типа ODC II.

## Список литературы

- [1] В.Х. Захариасен. Кристаллография **16**, 1161 (1971).
- [2] J.W. Downs, G.V. Gibbs. Am. Mineral. **72**, 769 (1987).
- [3] Т.Ф. Веремейчик, Е.В. Жариков, К.А. Субботин. Кристаллография **48**, 1042 (2003).
- [4] H. Lozykowski, R.G. Wilson, F. Holuj. J. Chem. Phys. **51**, 2309 (1969).
- [5] L. Tomaz Filho, G.M. Ferraz, S. Watanabe. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **229**, 253 (2005).
- [6] А.И. Новожилов, М.И. Самойлович, А.Н. Карачковская. ЖСХ **11**, 428 (1970).
- [7] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, В.И. Ушкова. ЖТФ **51**, 2105 (1981).
- [8] V.S. Kortov, A.F. Zatsepin, V.I. Uschkova. Phys. Chem. Minerals **12**, 114 (1985).
- [9] А.Ф. Зацепин, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. Поверхность. Физика, химия, механика **6**, 100 (1990).
- [10] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. Поверхность. Физика, химия, механика **4**, 43 (1992).
- [11] И.Р. Шейн, R. Wilks, A. Moewes, Э.З. Курмаев, Д.А. Зацепин, А.И. Кухаренко, С.О. Чолах. ФТТ **50**, 594 (2008).
- [12] А.Ф. Зацепин, А.И. Кухаренко, В.А. Пустоваров, В.Ю. Яковлев, С.О. Чолах. ФТТ **51**, 437 (2009).
- [13] Л.А. Благинина, В.А. Калентьев, Ф.М. Клинов. ЖПС **49**, 299 (1988).

- [14] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 527 с.
- [15] L. Skuja. J. Non-Cryst. Solids **239**, 16 (1998).
- [16] Л.А. Евграфова, Н.М. Гайнулина, Н.М. Низамутдинов, В.М. Винокуров. В сб.: Физика минералов / Под ред. В.М. Винокурова (1972). В. 11. С. 14.
- [17] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, Г.И. Пилипенко, В.И. Ушкова. Физика радиацион. повреждений и радиацион. материаловедения **24**, 89 (1983).
- [18] L. Vaccaro, M. Cannas, V. Radzig, R. Bosciano. Phys. Rev. B **78**, 075 421 (2008).
- [19] K. Kajihara, Y. Ikuta, M. Hirano, H. Hosono. Appl. Phys. Lett. **81**, 3164 (2002).
- [20] А.С. Марфунин. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. Недра, М. (1975). 327 с.
- [21] M.J. Nilges, Y. Pan, R.I. Mashkovtsev. Phys. Chem. Minerals **35**, 103 (2008).
- [22] Л.Д. Богомолова, В.А. Жачкин. ФХС **24**, 3 (1998).
- [23] В.С. Кортов, И.Н. Шабанова, А.Ф. Зацепин, С.Ф. Ломаева, В.И. Ушкова, В.Я. Баянкин. Поверхность. Физика, химия, механика **2**, 110 (1983).
- [24] Y. Sakurai, K. Nagasawa. J. Appl. Phys. **88**, 168 (2000).
- [25] S. Botis, S.M. Nikhrin, Y. Pan, Y. Xu, T. Bonli, V. Sopuck. Can. Mineral. **43**, 1465 5 (2005).
- [26] А.Ф. Зацепин, Л.А. Благинина, А.И. Кухаренко, В.А. Пустоваров, С.О. Чолах. ФТТ **49**, 798 (2007).
- [27] W. Känzig, M.H. Cohen. Phys. Rev. Lett. **3**, 509 (1959).
- [28] K. Moritani, I. Takagi, H. Moriyama. J. Nucl. Mater. **325**, 169 (2004).
- [29] T. Purcell, R.A. Weeks. Phys. Chem. Glasses **10**, 198 (1969).
- [30] J. Bednarek, S. Schlick. J. Phys. Chem. **95**, 9940 (1991).
- [31] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, В.А. Калентьев, В.И. Ушкова. ФТТ **30**, 1305 (1988).
- [32] Б.П. Гриценко, В.М. Лисицин, В.Н. Степанчук. ФТТ **23**, 393 (1981).
- [33] K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, A. Aiba, M. Uramoto, Y. Morimoto, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono. J. Non-Cryst. Solids **354**, 224 (2008).
- [34] Л.А. Благинина, А.Ф. Зацепин, А.И. Кухаренко, В.А. Пустоваров, Ю.Н. Новоселов, С.О. Чолах, В.Ю. Яковлев. Изв. вузов. Физика. Приложение С **10**, 378 (2006).