

МОДЕЛИ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРАХ ОБРАЗЦОВ

Е.Р.Зусманов, В.М.Маевский, Н.И.Витриховский, А.Б.Ройцин

Недавно [1,2] при исследовании ЭПР соответственно в $KCl:Mn^{2+}$ и $NaCl:Mn^{2+}$ обнаружен новый размерный эффект, заключающийся в изменении микроструктуры дефекта при уменьшении размеров монокристалла. Было показано, что главной причиной изменения атомной структуры является попадание дефекта в приповерхностную область. Целью данной работы является проверка распространенности данного эффекта и более глубокого выяснения природы и характера преобразования парамагнитных центров. В частности, представляется важным выяснить, присуще ли данное явление только хлоридам щелочных металлов или оно имеет место и в других щелочно-галлоидных кристаллах. В связи со сказанным в этой работе исследован $LiF:Mn^{2+}$. Специфика данного объекта состоит еще и в том, что в нем существует сильное сверхтонкое взаимодействие парамагнитного иона Mn^{2+} с окружающими его ядрами фтора. В силу этого в спектре ЭПР четко проявляется суперсверхтонкая структура (ССТС), дающая существенную дополнительную информацию о природе парамагнитного центра.

Ранее [3,4] уже исследовался ЭПР монокристалла $LiF:Mn$. Был получен и описан спектр ЭПР, найдены константы спинового гамильтониана (СГ), имеющего вид

$$\kappa = g\beta HS + D \left[S \frac{2}{z} - \frac{1}{S} S(S+1) \right] + E [S_x^2 - S_y^2] + AIS + \sum_{k=1}^S A_k^F I_k^F S, \quad (1)$$

где $A_k^F = A^{FS} + A^{FP}(3 \cos^2 \theta_k - 1)$, θ_k — угол между направлением магнитного поля и линией, соединяющей ион Mn^{2+} и k -й ион фтора из первой координационной сферы.

В настоящей работе исследовался спектр ЭПР как одиночных монокристаллических образцов $LiF:Mn^{2+}$, так и порошкообразных. Легирование марганцем осуществлялось методом диффузии. Измерения были приведены в трехсантиметровом диапазоне длин волн при комнатной температуре. Порошкообразный образец получался путем дробления монокристаллического образца в яшмовой ступке. Размеры частиц в порошке составляли $d \leq 3$ мкм. Результаты наших измерений в случае монокристалла согласуются с данными [3,4].

На рис. 1 приведен фрагмент спектра монокристалла $LiF:Mn^{2+}$, иллюстрирующий расщепление одной из линий сверхтонкой структуры (СТС) в виде 8 линий ССТС. Такой характер ССТС соответствует модели центра в виде иона замещения Mn^{2+} , окруженного шестью ионами, из которых пять — ионы F^- , а один — примесный ион замещения, имеющий то же зарядное состояние, но ядро которого не имеет

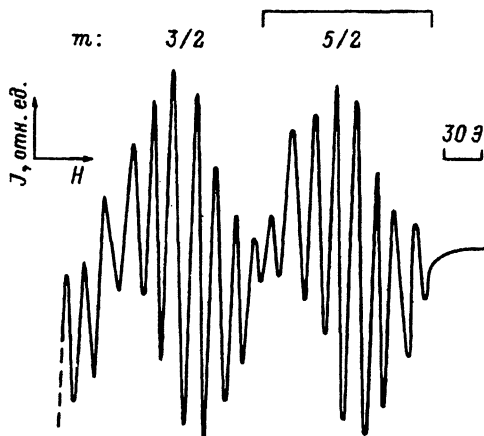


Рис. 1. Высокочастотная часть спектра ЭПР монокристаллического образца LiF:Mn^{2+} при $H \parallel [001]$.

Скобкой выделен фрагмент из восьми линий ССТС, соответствующий линии СТС перехода с $M = -5/2 \rightarrow 3/2$, $m = +5/2$.

магнитного момента [3]. Компенсатором заряда в этой модели служит вакансия во второй катионной координационной сфере. Константы спин-гамильтониана имеют следующие значения:

$$g = 2.01 \pm 0.01, \quad D = 448 \pm 20 \text{ Э}, \quad E = 112 \pm 15 \text{ Э},$$

$$A = -95 \pm 5 \text{ Э}, \quad A^{FS} = 21.6 \pm 1.0 \text{ Э}, \quad A^{FP} = 5.4 \pm 0.5 \text{ Э}. \quad (2)$$

Подобно тому, как это сделано в [1,2], мы рассчитали с использованием параметров (2) спектр, который должен получиться при хаотической ориентации центров в монокристалле. Такой спектр должен соответствовать порошкообразному образцу с любой степенью дисперсности. Однако, как и в [1,2], измерения ЭПР порошка показали существенное различие расчетного спектра и экспериментального (рис. 2). В последнем в отличие от спектра монокристаллического образца полностью отсутствует тонкая структура, а ССТС отдельной линии СТС содержит не 8, а 7 линий. Такой спектр описывается СГ вида

$$\kappa = g\beta HS + AIS + \sum_{k=1}^6 A^F I_k^F S, \quad (3)$$

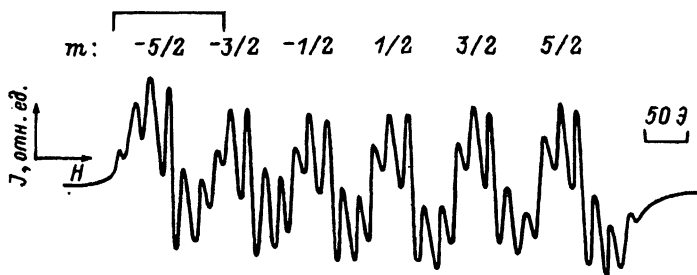


Рис. 2. Спектр ЭПР от порошкообразного образца LiF:Mn^{2+} с размерами частиц $d \leq 3$ мкм.

Скобкой выделен фрагмент из семи линий ССТС, соответствующий линии СТС перехода с $m = -5/2$.

включающим только изотропные зеэмановское, сверхтонкое и суперсверхтонкое взаимодействия. Причем в отличие от (1) последнее осуществляется здесь не с пятью, а с шестью ионами F^- . Найденные параметры СГ имеют значения $g = 2.0018 \pm 0.001$, $A = -96.1 \pm 0.5$ Э, $A^F = 18.5$ Э.

Полученные данные показывают, что в результате измельчения монокристаллического образца происходит изменение микроструктуры объемных центров. При этом характер преобразования таков, что центр с близким компенсатором (вакансия во второй катионной координационной сфере) и одним посторонним ионом, замещающим F^- в ближайшем окружении дефекта, превращается в центр со следующей моделью: ион замещения Mn^{2+} в окружении шести ионов F^- с отдаленным компенсатором заряда. Так как при дроблении кристалла парамагнитные центры оказываются вблизи поверхности, можно заключить, что последняя играет основную роль в формировании дефектов с новой микроструктурой. При этом в отличие от случаев с хлоридами [1,2] в LiF поверхность оказывает гетерирующее воздействие не только на компенсатор заряда (вакансию), но и на посторонний ион из ближайшего окружения марганца.

Таким образом, подтверждается общность обнаруженного размерного эффекта для различных щелочно-кислородных кристаллов (хлориды, фториды). При этом можно полагать, что приближение поверхности к примесному центру ведет к уменьшению энергии связи между парамагнитным ионом, с одной стороны, и компенсирующей вакансией, а также посторонним ионом из ближайшего окружения, с другой. Это влечет за собой отдаление последних настолько, что они уже не влияют на спектр ЭПР. При этом роль компенсатора заряда начинает играть сама реальная поверхность. В заключение подчеркнем, что порожкообразные образцы широко используются для изучения дефектов в кристаллах. При этом считается, что структура дефекта не изменяется при измельчении монокристалла в порошок. Проведенные нами исследования показывают, что предположение о неизменности структуры дефектов при переходе от монокристаллов к порошкам, вообще говоря, неправомерно и поэтому может стать причиной ошибочных выводов.

Список литературы

- [1] Маевский В.М., Витризовский Н.И., Зусманов Е.Р., Ройцин А.Б. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 8. С. 46-49.
- [2] Маевский В.М., Витризовский Н.И., Зусманов Е.Р., Ройцин А.Б. // УФЖ. 1993. Т. 38. № 3. С. 442-443.
- [3] Bottcher R., Windsch W., Ludke W. // Phys. St. Sol. 1967. Vol. 20. N 1. P. 121.
- [4] Hall T.P.P., Hayes W., Stevenson W.H., Wilkens J. // J.Chem. Phys. 1963. Vol. 38. N 2. P. 1977.

Институт полупроводников
Киев

Поступило в Редакцию
8 сентября 1993 г.