

УДК 539.2:548.4

© 1992

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРКИ

Н. Миронова, В. Скворцова, А. Смирнов, У. Улманис

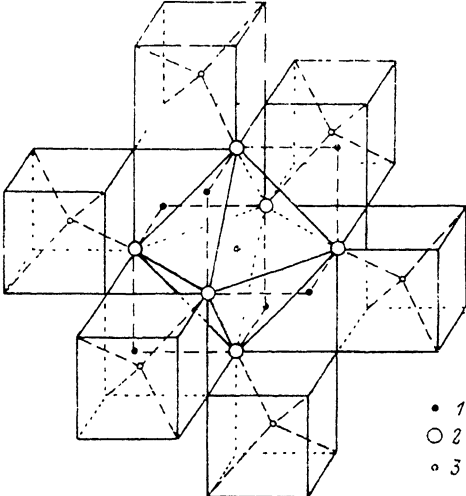
Исследование спектров поглощения монокристаллов магний-алюминиевой шпинели $MgO \cdot nAl_2O_3$, где $n = 1 \div 2.8$, показало низкую эффективность создания дырочных центров облучением в кристаллах с $n > 1$. Предложены две модели, объясняющие возможности локализации дырки либо специфическим окружением стехиометрических катионных вакансий, либо различным положением ростовых и стехиометрических вакансий в кристаллической решетке. Определены положения ростовой катионной вакансии, в которых вероятность локализации дырки снижается из-за близости стехиометрической вакансии.

Магний-алюминиевая шпинель ($MgO \cdot nAl_2O_3$) относится к числу соединений, стойкость которых к воздействию ионизирующих излучений интенсивно исследуется. Идеальная (нормальная) структура стехиометрического ($n = 1$) кристалла (рис. 1) представляет собой ГЦК плотноупакованную подрешетку, состоящую из ионов кислорода, в пустотах которой расположены катионы. 8 занятых ионами Mg^{2+} тетраэдрических позиций (из 64 имеющихся в элементарной ячейке) обозначаются А и 16 занятых ионами Al^{3+} октаэдрических позиций (из 32) обозначаются В [1]. (Узлы А и В соответствуют позициям a и d пространственной группы O_h^7). Шпинели, в которых часть ионов Mg^{2+} и Al^{3+} поменялась местами, называются обращенными и характеризуются степенью обращенности. На величину искажения структуры указывает кислородный параметр u , равный $3/8$ в неискаженных кристаллах. Считается, что нестехиометрические кристаллы ($n > 1$) обладают такой же кислородной подрешеткой (как при $n = 1$), но часть позиций d вакантна и часть ионов Al^{3+} находится в позициях a [2]. Тогда распределение ионов можно записать следующим образом:



где $a = 4/(3n + 1)$, $b = 3(n - 1)/(3n + 1)$, $c = (5n + 3)/(3n + 1)$, $k = (n - 1)/(3n + 1)$ [3]. Ионы, записанные перед скобками, имеют тетраэдрическую координацию (a), а в квадратных скобках — октаэдрическую (d). Вакансию \square_k называют стехиометрической.

Создание центров окраски в синтетических кристаллах магний-алюминиевой шпинели изучалось в ряде работ [4-7]. Воздействие радиации (n , e^- , γ) приводит к возникновению в спектре поглощения шпинели полосы при $26\ 000\ \text{см}^{-1}$ [4], поведение которой при отжиге, обесцвечивании светом и дополнительном облучении γ -квантами позволяет приписать ее дырочному центру. Облучение шпинели также сопровождается появлением сигнала ЭПР дырочного центра [8]. В упомянутых работах исследовались монокристаллы шпинели стехиометрического состава ($n = 1$) или с небольшим отклонением от стехиометрии ($n = 1.02$ [7]). При больших отклонениях монокристаллов шпинели от стехиометрии



- 1
- 2
- 3

Рис. 1. Фрагмент структуры стехиометрического кристалла шпинели.

В центре — ион Al^{3+} (1) в кристаллографической позиции *d*. Показаны его координационные сферы: 1-я (6 ионов O^{2-}) (2), октаэдр, 2-я (6 ионов Al^{3+}), 3-я (6 ионов Mg^{2+}) (3). Ионы магния соединены штриховыми линиями с теми вершинами кубов, где располагаются ионы кислорода.

фиксируется уменьшение сигнала ЭПР дырочных центров [9]. В настоящей работе рассматриваются синтетические монокристаллы с $n = 1 \div 2.8$.

1. Образцы и методика

Монокристаллы магний-алюминиевой шпинели, номинально чистые и активированные, выращены методом Вернейля. Стехиометрия соединений, а именно соотношение количеств атомов

Mg и Al, определялась методом инструментального нейтронно-активационного анализа.

Создание дырочных центров осуществлялось 1) γ -лучами на установке РХМ- γ -30 при комнатной температуре (источник — ^{60}Co , доза — до 10^4 ГР), 2) электронами на ускорителе ЭЛУ-4 (флюенс до 10^{17} cm^{-2} , $E = 2.8$ МэВ), 3) нейтронами реактора ИРТ при температурах 295 и 373 К (флюенс быстрых нейтронов ($E_n > 0.1$ МэВ) 10^{13} — 10^{18} cm^{-2}).

Спектры поглощения в области $12\,500$ — $50\,000$ cm^{-1} получены на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре «Specord UV-VIS» при комнатной температуре.

2. Экспериментальные результаты и анализ

При облучении γ -квантами магний-алюминиевой шпинели рост поглощенной дозы сопровождается увеличением оптической плотности в широком диапазоне длин волн. Типичные спектры поглощения монокристаллов до и после облучения представлены на рис. 2. Аналогичные изменения спектра поглощения происходят

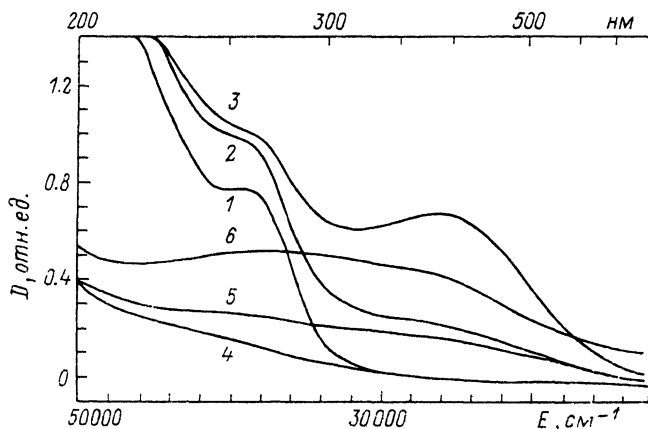


Рис. 2. Спектры поглощения монокристаллов $MgO \cdot nAl_2O_3$ при $n=1$ (1—3) и $n=2$ (4—6) $T = 293$ К. 1, 4 — до облучения; 2, 5 — после γ -облучения дозой 10^3 ГР; 3, 6 — после γ -облучения дозой 10^6 ГР.

при воздействии электронов или быстрых нейтронов. Вид спектров поглощения шпинели вполне согласуется с приведенными выше литературными данными. Традиционное объяснение роста коэффициента поглощения полосы при $26\ 000\ \text{см}^{-1}$ заключается в том, что любое ионизирующее излучение генерирует электронно-дырочные пары, а дырки захватываются фрагментом кристалла шпинели, содержащим катионную вакансию. Сравнение монокристаллов магний-алюминиевой шпинели с различной стехиометрией показывает, что, несмотря на упомянутое в начале статьи дополнительное количество свободных катионных позиций, при $n > 1$ наблюдается не увеличение оптического поглощения в нестехиометрических шпинелях, а его уменьшение.

Данные по приросту коэффициента поглощения при одинаковых флюенсах или дозах ионизирующего излучения показывают значительный разброс, поскольку при выращивании шпинели использовались различные примеси-активаторы, а в поглощение номинально чистых кристаллов вносят вклад неучтенные примеси и дефекты матрицы. Разброс величин поглощения не позволяет рассматривать строго количественную зависимость приведенной оптической плотности от стехиометрии соединения, но в парах шпинелей ($n=1$ и $n=2$) с одинаковым содержанием примесей (например, марганца) и некоторых номинально чистых уменьшение прироста коэффициента поглощения с ростом нестехиометрии очевидно.

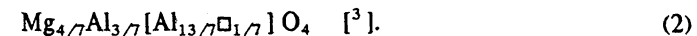
Вышеприведенные экспериментальные данные показывают, что стехиометрическая катионная вакансия не принимает участия в образовании дырочного центра. Иначе говоря, на окружающем такую вакансию комплексе из ионов кислорода локализация дырки не происходит.

Макроскопические параметры кристаллов (стехиометрия, в частности), их предыстория и т. п. могут обуславливать значения других макроскопически наблюдаемых величин (например, коэффициента поглощения), но не могут непосредственно влиять на процессы, происходящие на микроуровне, такие как локализация носителей заряда.

Возможность локализации определяется состоянием электронной подсистемы окружающего вакансию фрагмента кристалла и лишь косвенно связана с кристаллической структурой и стехиометрией через зонную схему. В свою очередь электронная структура фрагмента кристалла определяется сортом и положением ближайших к вакансии ионов. Тогда существуют по крайней мере два вида окружения рассматриваемой вакансии: предрасполагающее к локализации и подавляющее ее. Имеет смысл определить, что представляют собой эти типы окружения, чтобы научиться тем самым распознавать в структуре шпинели стехиометрические и прочие вакансии.

Поскольку многие детали структуры не ясны, а формула (1) не характеризует взаимное расположение ионов и стехиометрической катионной вакансии, при анализе шпинелей с $n=1$ и $n=2$ будем использовать ряд наиболее популярных утверждений.

- 1) Кислородный параметр u одинаковый во всем кристалле.
- 2) Структура нестехиометрической шпинели при $n=2$ соответствует формуле



3) Закономерности, обусловленные формулой (2), т. е. соотношения между количествами ионов Mg^{2+} и Al^{3+} в позициях a , между количествами ионов Al^{3+} в позициях d и вакантных позиций d , выполняются только между общими количествами ионов.

4) В позициях a катионы Mg^{2+} и Al^{3+} (а в позициях d — только Al^{3+}) распределены случайно (нет трансляционной симметрии) и равномерно, т. е. соотношение $\text{Mg} : \text{Al} : \text{O}$ одинаково в любых макроскопических объемах кристалла и определяется формулой (2).

Таблица 1

Заполнение координационных сфер (1) . . . (5) ионов Mg^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} в стехиометрическом кристалле идеальной структуры

r		Mg (a)	Al (d)	O (e)
0.22	1	4 O	1	1 Mg
0.25			2	3 Al
0.35			3	12 O
0.41	2	12 Al 12 O	4	3 Mg
0.43	3	4 Mg	5	4 Al

Примечание. r — радиус сферы в единицах параметра решетки.

5) Ростовые дефекты присутствуют в концентрациях, вызывающих лишь малые поправки к индексам в формуле.

6) Ростовые катионные вакансии располагаются в позициях d .

7) Возможное появление междоузлий игнорируется.

Рассмотрим окружения стехиометрической вакансии и ростовой вакансии, т. е. позиции d (табл. 1). В первой строке таблицы для каждого иона, составляющего решетку со структурой шпинели, приведена его кристаллографическая позиция в соответствии с пространственной группой O_h^2 . В следующих строках указаны порядковые номера координационных сфер и количества ионов, находящихся в каждой из них. В первом столбце даются относительные радиусы координационных сфер.

Для шести ионов O^{2-} в 1-й координационной сфере стехиометрической или ростовой вакансии расстояние «ион кислорода—вакансия» фиксировано самим понятием координационной сферы. Отклонения от вершин октаэдра одинаковы из-за постоянства параметра u по объему кристалла (см. утверждение «1»). Возможное нарушение — отсутствие иона в 1-й координационной сфере, — вероятно, может сопутствовать любой катионной вакансии (в случае ростовых вакансий — это пара дефектов по Шоттки).

Во 2-й координационной сфере в соответствии с формулой (2) могут располагаться стехиометрические вакансии. При данной стехиометрии ($n=2$) доля этих вакансий среди октаузлов $1/(2 \cdot 7)$. Тогда одна стехиометрическая вакансия окажется во 2-й координационной сфере другой с вероятностью $^1 f_2^1 (1/14) \approx 0.07$. В создании такой бивакансии (точечная группа C_{2v} , расстояние между вакансиями составляет 0.35 параметра решетки) также могут участвовать ростовые вакансии.

В 3-ю координационную сферу попадают позиции a , примерно половину которых заполняют ионы Al^{3+} . Сфера с двумя или тремя ионами Al^{3+} встречается с наибольшей вероятностью $f_3^2 (3/7) \approx f_3^1 (3/7) \approx 0.29$. Но, поскольку 2-я координационная сфера позиции a содержит 12 ионов Al^{3+} , любой ион Al^{3+} , замесивший ион Mg^{2+} в узле a , принадлежит третьим координационным сферам, еще 11 ионов в позициях d . Среди последних, в частности, может быть ростовая

¹ Вероятность появления события точно k раз в m независимых испытаниях при условии, что вероятность события в каждом испытании равна x

$$f_k^m(x) = \frac{(m!)}{k!(m-k)!} x^k (1-x)^{m-k} [^{10}], \quad (3)$$

$m=6$ или 7 в зависимости от наличия рассматриваемого иона или вакансии в центре координационной сферы.

вакансия. Из приведенных рассуждений ясно, что стехиометрические и ростовые вакансии, взятые вместе со своим ближайшим окружением, в рамках предложенных семи утверждений ничем не отличаются.

Очевидно, рассмотрение более далеких координационных сфер не даст других результатов, а дырки, созданные в валентной зоне γ -облучением, не могут «различить» два предполагаемых типа вакансий и не смогут локализоваться на одном из них преимущественно. Надо или признать, что дырка одинаково хорошо локализуется на любой катионной вакансии, или заменить некоторые из семи утверждений?

В первом случае большую оптическую плотность при $26\,000\text{ см}^{-1}$ в шпинели с $n = 1$ надо объяснить большей концентрацией всех катионных вакансий в этом соединении. В шпинели с $n = 2$ в элементарной ячейке объемом $\approx 8 \cdot 10^{-8}\text{ см}^3$ должно содержаться $(1/7) \cdot 8$ стехиометрических вакансий. Их концентрация $(8/7)/(8 \cdot 10^{-8}\text{ см}^3) \approx 2 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$. Предполагать, что в стехиометрической шпинели концентрация ростовых вакансий выше $2 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$, не реально.

Во втором случае варианты изменения использовавшихся утверждений могут быть разнообразными.

1. В утверждении 4 говорилось о случайном распределении ионов Mg^{2+} и Al^{3+} в позициях a . Изменим это утверждение. Как показывает формула для магний-алюминиевой шпинели произвольного состава (1), количество ионов Al^{3+} в позициях a (индекс b) в 3 раза больше числа катионных вакансий (индекс k) при любой стехиометрии. Будем считать, что стехиометрическая вакансия и 3 иона Al^{3+} в тетраэдрах располагаются согласованно (корреляция координат) и так, что вероятность найти по крайней мере 3 замещающих иона Al^{3+} в 3-й координационной сфере октаэдрической вакансии ($\frac{1}{8}(3/7) + \dots + \frac{1}{8}(3/7)$) равна не 0.51, как в случае равномерного распределения, а близка к 1.00. В таких комплексах «стехиометрическая вакансия + 3 иона-заместителя Al^{3+} » избыточные (по сравнению с Mg^{2+}) заряды Al^{3+} оттягивают на себя электронное облако кислородного октаэдра. В результате состояние электронной подсистемы не оказывается настолько неустойчивым (энергия взаимодействия электронов не становится настолько большой), что одному электрону выгодно покинуть ее (т. е. дырке локализоваться). Следовательно, ни на одной стехиометрической вакансии локализация происходить не будет. «Локализуемыми» могут стать те ростовые вакансии, в 3-й координационной сфере которых оказалось менее 3 ионов Al^{3+} . Такая ситуация возникает, когда ростовая вакансия располагается вблизи комплекса «стехиометрическая вакансия + 3 заместителя», поскольку каждый ион Al^{3+} , находящийся в тетраэдре, возмущает электронную подсистему не только вокруг ближайшей стехиометрической вакансии. Точно указать положение позиций d , окружение которых способствует локализации, можно, если известны точечная группа симметрии стехиометрической вакансии, обусловленная тремя заместителями, и «критическое» количество заместителей (2 или 3), препятствующее локализации.

Три иона-заместителя в позициях a могут понизить симметрию позиции d (D_{3d} в идеальной структуре) до одной из точечных групп: C_{3v} , C_s , C_1 .

В случае группы C_{3v} (рис. 3, a) в область пересечения вторых координационных сфер трех ионов Al^{3+} попадают 4 позиции d . Но одновременно всем трем сферам принадлежит только рассматриваемая стехиометрическая вакансия. Если минимальным числом заместителей, препятствующим локализации, является 2, то локализация не будет происходить на ростовых вакансиях, расположившихся в позициях d , соединенных на рис. 3, a штриховой линией. Если таким числом является 3, то локализация происходить будет.

При расположении трех ионов Al^{3+} в позициях a в соответствии с точечной группой C_s (рис. 3, b) 2 позиции d попадают в область пересечения вторых координационных сфер всех трех заместителей одновременно. В одной из этих

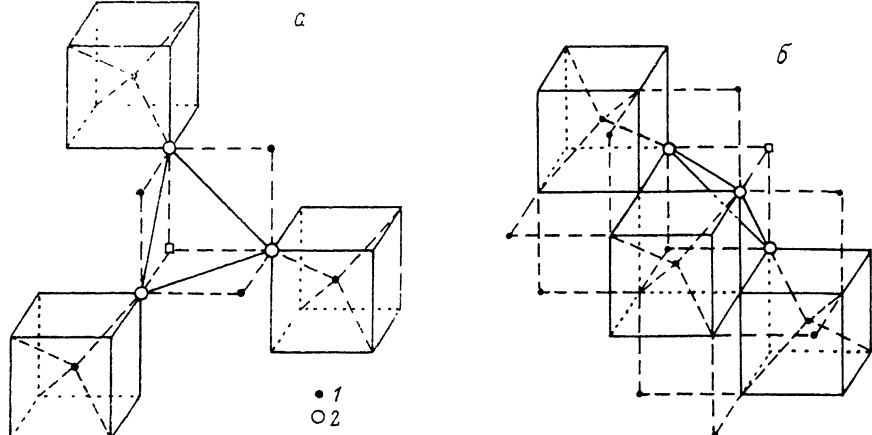


Рис. 3. Фрагмент ближайшего окружения стехиометрической вакансии (□) в случае точечной группы симметрии C_{3v} (а), C_s (б).

В центрах кубов (позиции а) — ионы Al^{3+} (d), заместившие Mg^{2+} в 3-й координационной сфере. Остальные ионы Al^{3+} — в позициях d. 2 — O

позиций d находится стехиометрическая вакансия. Если в другой оказывается ростовая вакансия, то локализация дырки на ней так же невозможна, как и на стехиометрической вакансии. Пересечения координационных сфер соседних ионов-заместителей представляют собой две пересекающиеся окружности, на каждой из которых располагаются еще по 4 позиции d , кроме двух уже упомянутых (соединены с другими ионами штриховыми линиями). На ростовой вакансии, расположившейся в одной из этих 8 позиций, локализация может также не произойти.

Пересечения вторых координационных сфер ионов-заместителей в случае точечной группы симметрии C_1 содержат в себе конфигурации ионов, рассмотренные выше.

В табл. 2, составленной для содержащего одну стехиометрическую вакансию фрагмента кристалла, указано общее количество позиций d , попадающих в «область действия» ионов-заместителей.

При равномерном распределении вакансий по объему соединения с $n=2$ практически ни одна ростовая вакансия не может не иметь в своей 3-й координационной сфере хотя бы один ион Al^{3+} (произведение Σ на долю стехиометрических вакансий $1/(2 \cdot 7)$ больше единицы при любой группе симметрии). На вероятность образования дырочных центров на ростовых вакансиях может влиять взаимная ориентации комплексов «стехиометрическая вакансия + 3 заместителя».

Таблица 2

Количество позиций d , в 3-й координационной сфере которых находятся: 1 — один из трех заместителей, 2 — два из трех, 3 — все три; □ — рассматриваемая стехиометрическая вакансия

	1	2	3	Σ
C_s	14	8	□ + 1	24
C_1	21	6	□	28
C_{3v}	27	3	□	31

В данной модели вероятность образования дырочных центров в синтетической стехиометрической шпинели, степень обращенности которой, по мнению некоторых авторов [1], равна 0.2, оценивается двумя-тремя слагаемыми: $f_8(0.2) \approx 0.26$, $f_1(0.2) \approx 0.39$, $f_2(0.2) \approx 0.25$. Возможно, соответствующие значения вероятностей для соединений с $n = 1$ и $n = 2$ являются основным фактором, определяющим соотношение оптических плотностей при $26\ 000\ \text{см}^{-1}$.

Третьей координационной сфере (по сравнению со 2-й) октаэдрической вакансии приписывается большее влияние на возможность локализации, так как ионы в позициях a расположены ближе к вершинам кислородного октаэдра, чем ионы в позициях d , хотя последние принадлежат более близкой к вакансии 2-й координационной сфере.

2. Оставим прежней формулировку утверждения «4» (в позициях a ионы Mg^{2+} и Al^{3+} распределены случайно) и обратимся к утверждению «2», позволяющему стехиометрическим вакансиям занимать только октаэдры.

Наиболее важным доказательством такого расположения вакансий при $n > 1$ можно было бы считать данные, полученные методом ЯМР [12]. Но, во-первых, при анализе спектров ^{27}Al полагалось, что ионы Mg^{2+} находятся исключительно в тетраэдрах, что вовсе не является очевидным. Это предположение, существенным образом влияющее на дальнейшие расчеты, проведенные в упомянутой статье, не было обосновано, что заставляет рассматривать выводы [12], касающиеся расположения стехиометрических вакансий, только как предположения. Во-вторых, в этой же статье авторы ссылаются на исследования методом ЯМР $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (предельный случай нестехиометрической шпинели), подтверждающие расположение стехиометрических вакансий в тетраэдрах.

Поэтому запишем утверждение «2», не приводя новой формулы, следующим образом: вакансии, необходимые для компенсации заряда избыточного количества алюминия, расположены в тетраэдрах. В этом случае стехиометрические и ростовые вакансии легко различимы по занимаемым кристаллографическим позициям. Стехиометрические вакансии имеют меньшее число (4) ионов кислорода в 1-й координационной сфере, поскольку занимают позиции a , и не участвуют в создании дырочных центров. На ростовых вакансиях с шестью ионами кислорода в 1-й координационной сфере дырки локализуются.

Проведенный анализ взаимного расположения катионов и катионных вакансий свидетельствует о том, что существующие в настоящее время представления о структуре нестехиометрических кристаллов недостаточно конкретны. Модели фрагментов структуры, объясняющие меньшую концентрацию дырочных центров в тех кристаллах, где концентрация катионных вакансий больше, построены в предположении, что возможность локализации дырки на любой катионной вакансии (в рассматриваемом соединении и при фиксированной температуре) полностью определяется ближайшим окружением вакансии.

Авторы признательны В. Т. Грицыне и Л. А. Литвинову за предоставленные монокристаллы и Д. Риекстине за выполнение нейтронно-активационного анализа.

Список литературы

- [1] Крупица С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с.
- [2] Reed J. S. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1969. V. 52. N 6. P. 307—311.
- [3] Миронова Н. А. и др. // Препринт ЛАФИ-137. Саласпилс, 1988. 31 с.
- [4] White G. S. et al. // Phys. Stat. Sol. a. 1977. V. 42. P. K137—K141.
- [5] Summers G. P. et al. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 6. P. 2578—2584.
- [6] White G. S. et al. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 1. P. 265—270.
- [7] Cain L. S. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 5. P. 2645—2652.
- [8] Клава Я. Г. и др. // VI Всес. конф. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тез. докл. Рига, 1986. С. 391.

- [9] Саунин Е. И. и др. // IV Всес. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тез. докл. Саласпилс, 1978. С. 325—326.
- [10] Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1984. 832 с.
- [11] Schmocker U. et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1976. V. 9. N 9. P. L235—L237.
- [12] Dupree R. et al. // Philos. Mag. A. 1986. V. 53. N 2. P. L17—L20.

Институт физики
Саласпилс

Поступило в Редакцию
23 марта 1992 г.