

ЦЕНТРЫ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ В МАТРИЦЕ γ -ОБЛУЧЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛИТИЯ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЯ В ИК И ЭПР СПЕКТРАХ

П. Д. Алексеев, В. К. Беляева, И. Н. Маров

По современным представлениям [1-3] водородная связь (Н-связь) относится к слабому, преимущественно электростатическому взаимодействию типа $A-H^+ \dots B$, где A и B — электроотрицательные элементы O, N, F, Cl, Br, I . Наш интерес к Н-связи возник вместе с обнаружением по ИК спектрам эффекта радиационного образования центров с Н-связью типа $O^{\cdot-}H^+$. В матрице ряда щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), выращенных на воздухе и содержащих ионы OH^- в замещенном состоянии и частично ассоциированных с диполями типа $Me^{2+}O^{\cdot-}H^+$. . . V_c^- , где $Me^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ и др., V_c^- — катионная вакансия [4-8]. Центры типа $O^{\cdot-}H^+$. В, изолированные в матрице ионных кристаллов, были идентифицированы сначала в γ -облученных кристаллах $LiF : OH^-$ [4], а затем и в ряде других ЩГК $O^{\cdot-}H^+$ [5-8] по характерным широким ИК полосам поглощения в диапазоне $3400-2500 \text{ см}^{-1}$. Установление корреляции в поведении ИК полос с электронными центрами окраски при облучении и отжиге [6, 7, 9] позволило связать природу акцептора протона В с междоузельными состояниями галогенов X_2^- (Н-центрами), поскольку последние образуются, накапливаются и отжигаются параллельно с F-центрами [10].

В предлагаемой работе в продолжение [4-9] проведены параллельные измерения ИК и ЭПР спектров γ -облученных кристаллов $LiF : OH^-$. Обнаружены новые парамагнитные центры. Установлено, что интенсивности обнаруженных ЭПР сигналов и ИК полос (ν_s, δ) коррелируют. Обсуждается возможная структура дефектов с Н-связью.

Образцы монокристаллов фтористого лития были выращены по способу Киропулоса на воздухе (ЛЮМО, г. Ленинград). Какие-либо добавки специально не вводились. Методом эмиссионного анализа было установлено [5, 6], что исследуемые образцы содержали примеси щелочноземельных и других металлов на уровне $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ мол. %).

Измерение ИК спектров проводилось на двухлучевом спектрометре «Spercord-JR 75» ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) при 298 К. ЭПР спектры были измерены в X-диапазоне (Radiopan SE/X-2542) и Q-диапазоне (Varian 4502-15a) при 293 К. Образцы облучались на γ -установке «Исследователь» (ОмГУ) с источником Co^{60} ($J=59 \text{ МА/кг}$, 300 К).

На рис. 1 приведены ИК спектры исследуемых кристаллов $LiF : OH^-$, облученных различными дозами. Появление широкой полосы ν_s (3000) и δ -полос ($2500-1900 \text{ см}^{-1}$) является одним из основных признаков образования водородной связи [1, 2]. Смещение ν -полосы на $\Delta\nu_s = 700 \text{ см}^{-1}$ и большая ширина ν_s -полосы ($H_{1/2} = 700 \text{ см}^{-1}$) свидетельствуют об образовании центров с сильной Н-связью, причем с ростом дозы водородная связь усиливается. На это усиление указывают ослабление интенсивности ν_s -полосы при повышенных дозах и рост интенсивности δ -полос (пунктирные кривые). Согласно [5-7], причиной усиления Н-связи вероятнее всего является уменьшение расстояния $R(OH^{\cdot-} \dots X_2^-)$ при локализации последующих Н-центров и повышающих упругие напряжения вокруг образующегося кластера междоузельного типа. На языке потенциальных функций явление усиления Н-связи в идеале может быть представлено как преобразование параболы, характерной для гармонического осциллятора ($O^{\cdot-}H^+$), к широкой бесконечно глубокой прямоугольной яме (БГПЯ), локализованной протон $-O^{\cdot-}H^+$. . . jX_2^- , где $j=1, 2, 3, \dots$ [6]. Если провести расчет разности нулевых уровней энергии для осциллятора ($\nu_0 = 3720 \text{ см}^{-1} =$

$=0.461$ эВ) и БГПЯ — $\Delta E_0 = 1/2 \hbar^2 \pi^2 \nu_0 - \hbar^2 \pi^2 / 8 m_H x^2$, приняв за характерный размер ямы (x) половину расстояния между узлами решетки в направлении $\langle 110 \rangle$ $x = d/\sqrt{2}$, что соответствует центру O^-H^+ . X_2^- (V_1^{OH} -центр) [5], получим значение $\Delta E_0 = 0.23$ эВ (LiF). Такое понижение нулевого уровня действительно сравнимо с величиной энергии водородной связи [1, 2] и показывает существование ангармонизации осциллятора путем «оголения» протона и помещения его в БГПЯ. Вместе с тем предложенная структура V_1^{OH} -центра нуждается в дополнительном анализе

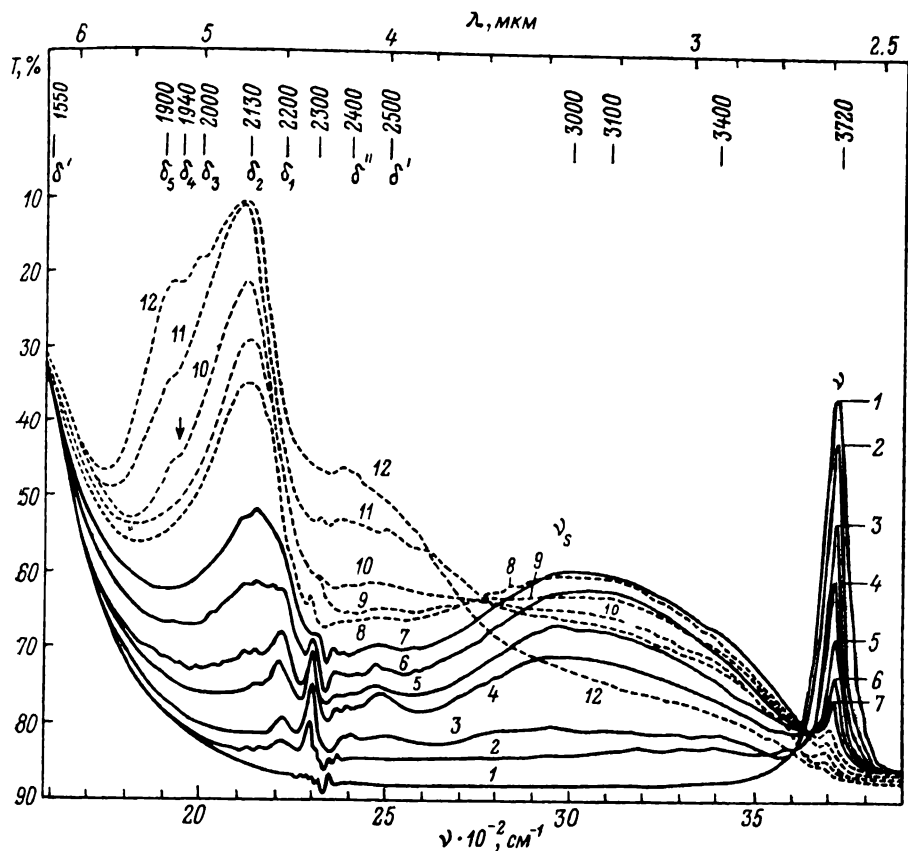


Рис. 1. ИК спектры монокристаллов LiF : OH⁻ до (1) и после γ -облучения, Мрад: 2 — 0.225, 3 — 0.657, 4 — 2.025, 5 — 3.60; 6 — 6.3, 7 — 9.0, 8 — 16.2, 9 — 22.5, 10 — 30.6, 11 — 54.0, 12 — 118.8.

Толщина образца 1.4 см.

с точки зрения распределения электронной плотности. Представляется, что разрешить эту проблему могут помочь измерения ЭПР спектров.

ЭПР спектры облученных кристаллов LiF : OH⁻, Mg²⁺ исследовались в ряде работ [11-13]. Однако при этом основное внимание обращалось только на сигналы от атомов водорода (H⁰) с расщеплением СТС $A^H = 500-510$ Гс. Природа центральной части ЭПР спектра оставалась невыясненной. С обнаружением эффекта радиационного образования центров с H-связью эта проблема приобрела новые аспекты. Дело в том, что центры типа O^-H^+ , F_2^- или $Me^{2+}O^-H^+$. $V_6^-F_2^-$, предложенные на основании спектрально-кинетических исследований [4-9], парамагнитны, и можно было надеяться, что наблюдение соответствующих ЭПР спектров поможет решить вопрос о деталях состава и структуры этих центров. Проведенные нами измерения ЭПР спектров γ -облученных кристаллов LiF : OH⁻ в X-диапазоне (Radiopan SE/X-2542, 293 K) в диапазоне доз от 1 до 500 Мрад также показали, что в ЭПР спектрах можно выделить две части: 1) дублет с расщеплением $A^H = 506$ Гс от атомов водорода — H⁰ и 2) цен-

тральную часть спектра, природа которой не установлена. При этом оказалось, что интегральная интенсивность сигнала от атомов водорода на порядок и более меньше интенсивности полос в центральной части. Согласно [5], кроме частичного развала OH^- -группы по реакции [14]



появление сигналов от H_i^0 могут обеспечить негидролизовавшиеся молекулы воды, распадаясь по реакции



Вместе с тем, поскольку концентрация атомов H_i^0 мала, процессы их образования (1) и (2) нельзя отнести к доминирующим.

В центральной части наблюдаются по крайней мере две полосы: А — $g=2.011$ и В — $g=1.996$. На рис. 2 спектр ЭПР измерен в Q-диапа-

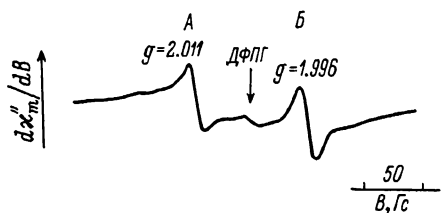


Рис. 2. Спектры ЭПР кристаллов $\text{LiF} \cdot \text{OH}^-$ после γ -облучения дозой 8 Мрад.

Спектры измерены в Q-диапазоне при $\lambda=0.8$ см для ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$.

зоне (Varian 4502 — 15 А, 293 К). Выделенные полосы А и В разрешились в этом случае хорошо, g -факторы полос остались теми же, но их сверхтонкая структура осталась, к сожалению, неразрешенной. Это обстоятельство

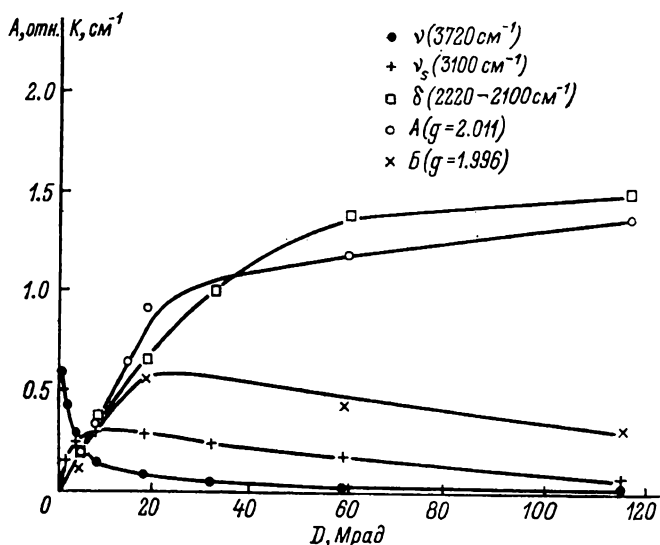


Рис. 3. Кинетика поведения амплитуды сигналов ЭПР А и В ($B \parallel \langle 100 \rangle$) и интенсивности ИК полос ν , ν_s и δ (по данным рис. 1) в зависимости от дозы облучения.

сильно затруднило идентификацию полос А и В в рамках ЭПР исследований. Поэтому для частичного разрешения проблемы в надежде на установление корреляции были проведены параллельные кинетические измерения ИК и ЭПР спектров.

Для выяснения зависимости изменения интенсивности сигналов ЭПР от дозы облучения были записаны спектры при определенной ориентации кристаллов $B \parallel \langle 100 \rangle$. Режим записи контролировался с помощью стандарта ДФПГ. Радиочастотная мощность выбиралась такой, чтобы поглощение от F-центров было подавлено, а сигналы А и В хорошо наблюдались.

На рис. 3 представлены кинетические зависимости амплитуды сигналов ЭПР *A* и *B* от дозы облучения в сравнении с изменением коэффициентов поглощения в ИК полосах — ν (3720), ν_2 (3100) и δ (2220—2100 см^{-1}) по данным рис. 1. Видно, что сигналы ЭПР и ИК полосы ведут себя коррелированно. Этот результат мы рассматриваем как поддержку в пользу предположения, что полосы *A* и *B* в ЭПР спектре обусловлены центрами с водородной связью типа $\text{O}=\text{H}^+ \text{F}_2^-(\text{V}_1^{\text{OH}})$ и $\text{Me}^{2+}\text{O}-\text{H}^+ \dots \text{F}_2^-\text{V}_0^-(\text{V}_1^{\text{mOH}})$. Однако дать более точную характеристику структуры и состава дефектов на основе полученных данных пока не представляется возможным.

Л и т е р а т у р а

- [1] Сб. Водородная связь. Отв. ред. Н. Д. Соколов. М.: Наука, 1981.
 [2] *Emsly J.* Chem. Soc. Rev., 1980, vol. 9, p. 91—124.
 [3] *Novak A.* Bull. Soc. Chim. France, 1982, N 9—10, p. 330—338.
 [4] *Алексеев П. Д., Баранов Г. И.* ФТТ, т. 22, № 4, с. 1213—1214.
 [5] *Алексеев П. Д.* Опт. и спектроск., 1985, т. 59, № 3, с. 567—572.
 [6] *Алексеев П. Д.* ЖПС, 1985, т. 43, № 5, с. 862—863.
 [7] *Алексеев П. Д.* Опт. и спектроск., 1986, т. 60, № 3, с. 528—534.
 [8] *Алексеев П. Д., Иссерс В. В., Сузов В. И.* ФТТ, 1984, т. 26, № 4, с. 1142—1147.
 [9] *Алексеев П. Д.* В кн.: Радиационно-стимулированные явления в твердых телах, вып. 6. Свердловск, 1984, с. 17—24.
 [10] *Shvarts K. K., Ekmanis Y. A.* In: Defects in Insulating Crystals, Riga: Zinatne, Berlin: Springer-Verlag, New-York, 1981, p. 363—391.
 [11] *Kamikawa T.* Phys. St. Sol. (b), 1980, vol. 99, N 2, p. 721—726.
 [12] *Takeuchi N., Inabe K., Nakamura S. J.* Materials Science Lett., 1983, vol. 2, N 1, p. 39—41.
 [13] *Ахведиани З. Г., Калабегшвили Т. Л.* ФТТ, 1983, т. 25, № 11, с. 3505—3507.
 [14] *Kerkhoff F. Z.* Phys., 1960, Bd. 158, N 4, S. 595—606.

Омский
государственный университет
Омск

Поступило в Редакцию
26 февраля 1987 г.
В окончательной редакции
1 сентября 1987 г.

УДК 539.292

Физика твердого тела, том 30, в. 1, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 1, 1988

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА ДИСЛОКАЦИЙ В МЕТАЛЛЕ

Е. Е. Вдовин, А. Ю. Касумов

Теоретически предсказано увлечение неподвижных дислокаций в металле направленным потоком электронов [1]. Явление это, по-видимому, никогда ранее не наблюдалось, поскольку все эксперименты по электропластическому эффекту проводились с механической догрузкой образцов за пределом текучести, т. е. создавалисьдвигающиеся дислокации, и электрический ток влиял именно на них [2]. В настоящей работе мы осуществили прямое наблюдение электропереноса одиночных дислокаций в сверхчистых монокристаллах меди.

Электроперенос осуществлялся непосредственно в колонне высоковольтного электронного микроскопа JEM-1000. Образцы представляли собой прямоугольные призмы размером $1.5 \times 1.5 \times 10$ мм, которые в середине утоньшались до образования перемычки диаметром около 1 мкм и длиной 10 мкм. Эксперимент проводился при комнатной температуре. Электрический ток через образец протекал в течение всего времени наблюдения и фотографирования, что составляло несколько минут. При плотности тока выше порогового значения, составлявшего $1.0 \cdot 10^7$ — 1.5×10^7 А/см², неподвижные вначале дислокации начинали перемещаться