

УДК 548,554:546.15'33'711

ПРИРОДА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ЙОДИСТОГО НАТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

А.М. Пшисуха, А.В. Долгополова, А.М. Кудин

Природа и свойства катионных примесных центров в кристаллах йодистого натрия, в отличие от других щелочно-галогенидных кристаллов, мало изучены. В литературе имеются данные измерений оптических характеристик этих центров и практически отсутствуют результаты исследований спектров ЭПР.

В настоящей работе проведено исследование монокристаллов $\text{NaI}(\text{Mn})$, выращенных методом направленной кристаллизации в вакуумированной кварцевой ампуле с избытком йода. Спектры ЭПР наблюдались при температурах 77 и 20К на частотах 9,5 и 25 ГГц. Для исследований выкалывались образцы в виде пластинок толщиной 0,2-0,3 мм объемом порядка 1 мм³. Концентрация марганца в изученных кристаллах варьировалась от $2 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ %.

Такая концентрация активатора оказалась недостаточной для надежного изучения примесных полос люминесценции и возбуждения вследствие их малой интенсивности. Следует, однако, отметить, что введение марганца значительно (в ~ 5 раз) увеличивает собственную люминесценцию кристалла натрия йодистого в полосе 300 нм, по-видимому, вследствие увеличения концентрации дефектов, компенсирующих иновалентную примесь.

Наблюдается также полоса люминесценции 375 нм, связанная с избытком йода при выращивании кристалла [1]. Закалка образцов от температуры 150°C не приводит к появлению новых полос люминесценции.

В отожженных кристаллах $\text{NaI}(\text{Mn})$ наблюдается одиночная линия с полушириной $\Delta H_{1/2} = 540$ Э. При закалке образцов от температуры 150°C формируются спектры с разрешенной тонкой и сверхтонкой структурой (СТС), принадлежащие различным типам центров Mn^{2+} . Идентифицированы три типа центров: ион Mn^{2+} , ассоциированный с катионной вакансией в первой координационной сфере ($\text{Mn}^{2+}\text{V}_\text{K}^1$); ион Mn^{2+} , ассоциированный с катионной вакансией во второй координационной сфере ($\text{Mn}^{2+}\text{V}_\text{K}^2$); и Mn^{2+} , связанный с ионом O^{2-} . Отжиг кристаллов в атмосфере кислорода увеличивает количество последних центров.

Спектры всех центров Mn^{2+} удовлетворительно описываются спиновым гамильтонианом орторомбической симметрии с учетом сверхтонких взаимодействий:

$$H = g\beta HS + ASI + B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2$$

Определены параметры спинового гамильтониана, вычисленные во втором приближении теории возмущения. Их величины приведены в таблице. Константу сверхтонкого взаимодействия всех типов центров точно определить не удалось, поскольку ширина отдельных компонент СТС составляет ~ 40 Э. Ширина линий практически не зависит от концентрации ионов Mn^{2+} и, по-видимому, связана не со спин-спиновыми и спин-решеточными взаимодействиями, а с замытой суперсверхтонкой структурой (ССТС), обусловленной взаимодействием с ядрами йода, у которого ядерный спин равен $5/2$.

Параметры спинового гамильтониана. $T = 77K$.

Тип центров	g	B_2^0, cm^{-1}	B_2^2, cm^{-1}	$A, Э$	$A_{ССТС}, Э$
$Mn^{2+} V_K^1$	2,003	0,066	-	90	-
$Mn^{2+} V_K^2$	2,032	0,031	0,005	- " -	-
$Mn^{2+} O^{2-}$	1,99	0,083	0,001	- " -	-
Mn^{2+} (куб.)	1,983	-	-	- " -	11

В кристаллах йодистого натрия при $T = 300K$, как и в других хорошо изученных ЩГК [2, 3], наблюдается нестабильность образовавшихся после закалки центров. Интенсивность линий спектров всех изученных центров ионов Mn^{2+} падает со временем и формируется одиночная линия с $\Delta H_{1/2} = 540$ Э и $g = 2$. Такое поведение спектра обычно связывается с распадом твердого раствора и образованием агрегатов, состоящих из большого количества взаимодействующих между собой ионов Mn^{2+} . Процесс распада на начальной стадии идет довольно быстро, и через ~ 10 ч спектры отдельных центров Mn^{2+} полностью исчезают. Изменение отношения интенсивности линий центров $Mn^{2+} V_K^1$ к интенсивности линии, принадлежащей агрегатам $n-Mn^{2+}$, при комнатной температуре приведено на рис. 1.

При скоростях охлаждения кристалла в процессе закалки, превышающих 100 град/с, удалось получить "кубические" центры

ионов Mn^{2+} в кристаллах йодистого натрия (рис. 2). Катионные вакансии имеют достаточно низкую подвижность уже при $T = 77K$, и измерения спектров этих центров

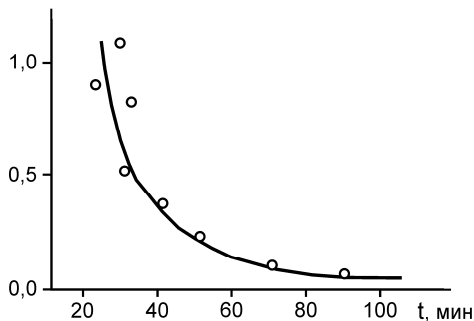
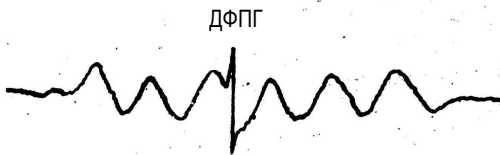


Рис. 1. Скорость изменения интенсивности линий центров $Mn^{2+} V_K^1$ после закалки. По вертикали: отношение интенсивности линий центров $Mn^{2+} V_K^1$ к $n \cdot Mn^{2+}$.

можно вести в течение продолжительного времени. Стабилизировать центры примесных ионов Mn^{2+} с кубической симметрией потенциала кристаллического поля удалось лишь в кристаллах, содержащих ионов марганца меньше $3 \cdot 10^{-3} \%$.

Рис.2. Спектр ЭПР "кубических" центров Mn^{2+} в кристаллах йодистого натрия.



В спектре ЭПР кристаллов NaI с концентрацией ионов $Mn^{2+} 10^{-2} \%$ обнаружена ССТС от ядер йода. Спектр суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) показан на рис.3. Константа ССТВ составляет 11 Э. Возможно, что спектр ССТВ наблюдается на изотропных переходах иона Mn^{2+} с $M_S = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$, но можно также предположить, что он принадлежит кубическим центрам Mn^{2+} . Это предположение пока не удалось проверить из-за недостаточной интенсивности спектра кристаллов с малой концентрацией активатора, где преобладают центры с кубической симметрией ближайшего окружения.

Обращает на себя внимание нелинейная температурная зависимость констант кристаллического поля. Детальное исследование этой закономерности требует точной численной диагонализации матрицы гамильтониана взаимодействия. В дальнейших исследованиях будут изучены оптические характеристики кристаллов йодистого

натрия, активированных марганцем (с концентрацией 10^{-1} %), и сопоставлены с полученными из измерений спектров ЭПР, что позволит более достоверно установить электронную структуру активаторных центров.



Рис. 3. Суперсверхтонкая структура спектра Mn^{2+} в кристалле йодистого натрия

Список литературы

1. Van Sciver W.J. – "Phys. Rev.", 1960, vol. 120, No 4, p. 1193.
2. Watkins G.D. - "Phys. Rev.", 1959, vol. 113, No 1, p. 79-83.
3. Шварц К.К., Лайзан В.Б., Люшина А.Ф. – В сб.: "Радиационная физика", Рига, 1964, вып. 1, с. 73-89.

Поступило в редакцию
15 января 1980 г.

Рост и свойства кристаллов,
Харьков. ВНИИ монокристаллов, № 6 (1980) 28-31.