

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

**ВАКАНСИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ,  
РАСТВОРИМОСТЬ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕЛИЯ  
С ИОНАМИ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ  
ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ**

© А.Я.Курряжский, А.Ю.Куркин, А.Г.Дудоров

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия  
(Поступило в Редакцию 4 августа 1995 г.)

Контролируемое создание сложных центров окраски, прогнозирование свойств реальных кристаллов фторида кальция лимитируются видом и характером диссоциации комплексов, образуемых примесями с анионными вакансиями. Одними из наиболее распространенных примесей в кристаллах фторида кальция являются ионы кислорода. Для идентификации и выяснения структуры комплексов, образуемых ими с вакансиями, используются, как правило, оптические методы [1] и метод двойного электронно-ядерного резонанса [2]. Однако при этом остаются неясными механизмы диссоциации комплексов. Представляют интерес разработка и выяснение возможностей метода гелиевой дефектоскопии [3-5] для получения характеристик дефектов такого типа и определения характера взаимодействия гелия с ионами в кристаллах [6].

В работах [3-5] метод использовали для определения характеристик дефектов по заполнению их атомами гелия. В настоящей работе исследуется возможность использования для этого температурной зависимости растворимости гелия в кристаллах  $C$ , получаемой из обычного рассмотрения условий равновесия в системе газ-кристалл при заданных температуре  $T$  и давлении насыщения  $P$

$$C = \sum_i C_i^*(T) L_i P \exp(-E_i/kT). \quad (1)$$

Здесь  $E_i$  — энергия растворения гелия в дефектах (вакансиях),  $L_i$  — величина, слабо зависящая от температуры,  $C_i^*$  — концентрация вакансий.

Значения экспериментальных данных

Номер образца	Основная примесь	$E_{\text{eff}}^I$ , eV	$E_{\text{eff}}^{II}$ , eV	$E_{\text{eff}}^{IV}$ , eV	$E_D^{II}$ , eV	$4E(\text{He}-\text{Ca}^{2+})$ , eV
1	$< 1 \cdot 10^{15} (\text{O}^{2-}), \text{cm}^{-3}$	$-0.46 \pm 0.08$	-	$0.79 \pm 0.12$	-	$-0.59$
2	$1 \cdot 10^{16} (\text{O}^{2-}), \text{cm}^{-3}$	$-0.51 \pm 0.09$	$0.84 \pm 0.14$	$0.79 \pm 0.12$	1.35	$-0.64$
3	$1 \cdot 10^{16} (\text{O}^{2-}), \text{cm}^{-3}$	$-0.33 \pm 0.08$	$0.83 \pm 0.14$	$0.79 \pm 0.12$	1.26	$-0.46$
4	0.01% Gd, $(\text{O}^{2-})$	$-0.56 \pm 0.15$	$1.44 \pm 0.15$	$0.79 \pm 0.12$	2.0	$-0.69$
5	0.1% Gd, $(\text{O}^{2-})$	$-0.35 \pm 0.10$	$1.36 \pm 0.15$	$0.79 \pm 0.12$	1.7	$-0.48$

$E_{\text{eff}}^I = -0.44 \pm 0.09$   
 $4\bar{E} = -0.57 \pm 0.09$

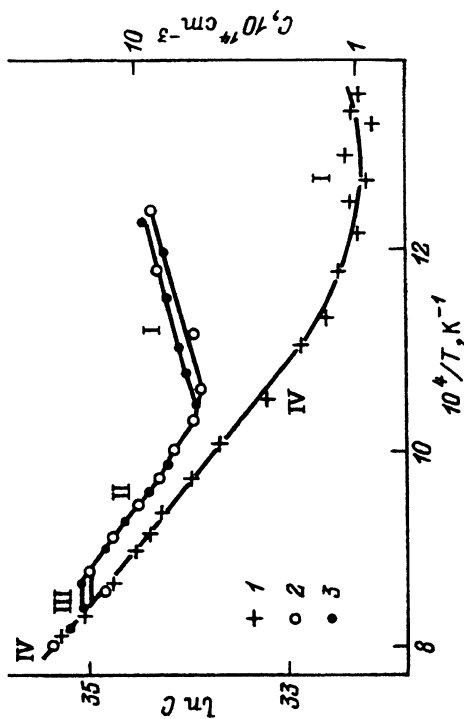


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости гелия в кислородсодержащих образцах фторида кальция.  
 1 — образец № 1, 2 — № 2, 3 — № 3.

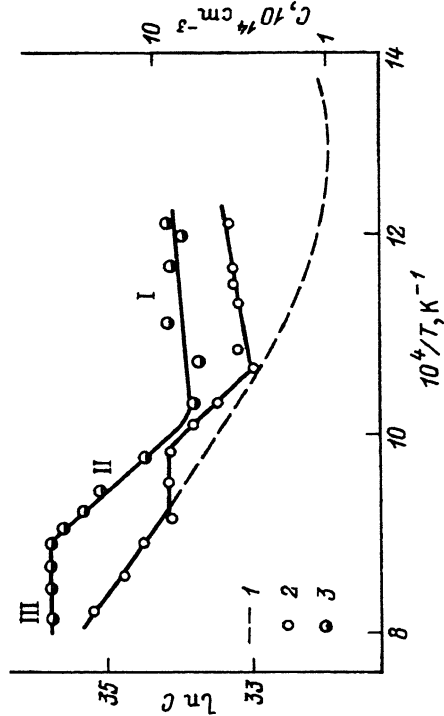


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости гелия в кристаллах фторида кальция с гадолнием и кислородом.  
 1 — экстраполяция данных для образца № 1, 2 — образец № 4, 3 — образец № 5.

Для исследований использовались монокристаллы фторида кальция (см. таблицу). Примеси гадолиния введены в кристаллы при выращивании кислорода — при отжиге в кислородсодержащей атмосфере. Контроль за наличием в образцах несвязанного с другими примесями кислорода проводили по спектрам поглощения [1] и методами гелиевой дефектоскопии [3,4]. Плотность дислокаций кристаллов ( $(3-6) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) определяли оптическим методом.

Исследования температурной зависимости и растворимости гелия в кристаллах проводили на установке, аналогичной описанной в [7]. Данные измерений для кислородсодержащих образцов приведены на рис. 1, а для образцов, содержащих кислород и гадолиний, — на рис. 2 (нумерация образцов на рисунках соответствует нумерации образцов в таблице).

Для всех исследованных кристаллов влияния изменения плотности дислокаций на результаты измерений не было обнаружено. В кристаллах с малым содержанием кислорода (кривая 1 на рис. 1, 2), как и в случае кристаллов с примесью лития [8], в исследованном интервале температур зарегистрированы два характерных участка с экспоненциальной зависимостью растворимости от температуры

$$C = C_0 \exp(-E_{\text{eff}}/kT), \quad (2)$$

с отрицательной энергией растворения при низкой и положительной при высокой температурах. При увеличении концентрации кислорода в кристаллах (кривые 2, 3 на рис. 1) в области средних температур выделяются два дополнительных участка с формированием на зависимости  $\ln C = f(1/T)$  четырех зон растворимости (I-IV) с соответствующими эффективными энергиями растворения. В кристаллах с малым содержанием кислорода участки II, III отсутствуют.

В кристаллах с различным содержанием гадолиния и кислорода (кривые 2, 3 на рис. 2) выделение указанных зон более характерно из-за высокого значения эффективной энергии растворения на втором участке, одинаковой для обоих образцов. При высоких температурах (участок IV) данные для всех образцов совпадают. Значения полученных эффективных энергий (2) для каждого участка приведены в таблице. Как следует из данных таблицы (№ 2, 3), в исследованных образцах возможно присутствие неконтролируемых примесей, оказывающих основное влияние на точность определения значения эффективной энергии растворения гелия в кристалле на участке I ( $E_{\text{eff}}^I$ ) и связанных с ней величин.

Отношение растворимостей на участке I для образцов с различным содержанием кислорода, как и для образцов с литием [4], в пределах погрешности пропорционально содержанию кислорода, что указывает на растворение гелия в «примесных» кислородных вакансиях, образованных при полной диссоциации диполей  $[O^{2-} - V^{F-}]$ , включающих двухзарядные анионы кислорода ( $O^{2-}$ ) и анионные вакансии ( $V^{F-}$ ) [1]. Концентрация вакансий на этом участке не зависит от температуры и определяется концентрацией кислорода ( $C^* = [O^{2-}]$ ), эффективная энергия растворения, согласно (1) ( $i \equiv 1$ ), определяется только энергией взаимодействия атома гелия с ионами решетки (см. таблицу)

$$E_{\text{eff}}^I = E. \quad (3)$$

При высоких температурах (IV участок) растворимость гелия не зависит от примесей, отвечает низкоскоростному механизму диффузии [8,9], что соответствует вакансионному механизму растворения атомов гелия в собственных термических вакансиях ( $C^* = C_V$ ), концентрация которых

$$C_V = C_{V0} \exp(-E_V/kT), \quad (4)$$

где  $E_V$  — энергия образования анионных вакансий. Регистрируемая при этом эффективная энергия (1) равна

$$E_{\text{eff}}^{\text{IV}} = E_V + E. \quad (5)$$

Значение  $E_{\text{eff}}^{\text{IV}}$ , полученное из совместной обработки данных участка IV для всех образцов, приведено в таблице.

Растворимость гелия на втором участке (кривые 2, 3 на рис. 1, 2) не зависит от концентрации примесей и, следовательно, может определяться только вакансиями, образующимися при распаде сложных комплексов, являющихся донорами вакансий [10]. Концентрация вакансий при этом определяется константой диссоциации комплекса  $K_D$

$$C^* = K_D = K_{D0} \exp(-E_D/kT), \quad (6)$$

где  $K_{D0}$ ,  $E_D$  — предэкспоненциальный множитель и энергия отрыва соответствующей вакансии. Получаемое для данного участка значение энергии растворения

$$E_{\text{eff}}^{\text{II}} = E_D^{\text{II}} + E. \quad (7)$$

Третий участок («плато»), согласно [10], может соответствовать только истощению доноров вакансий.

Исходя из соотношений (3), (7) и экспериментальных данных по энергиям растворения на первом и втором участках, мы получили экспериментальные значения энергии отрыва вакансии от сложных комплексов для исследованных образцов на втором участке ( $E_D^{\text{II}}$ ) (см. таблицу).

Идентификацию комплексов проводили, используя экспериментальные и расчетные данные работ [1,2]. Так, в соответствии с данными [1] кислород в решетке фторида кальция помимо диполей может также находиться в форме квадруполя [ $2O^{2-} - 2VF^-$ ] с двумя анионными вакансиями, в кристаллах с гадолинием в виде кластеров [ $Gd^{3+}F - 4O^{2-} - 3VF^-$ ] [2], содержащих четыре аниона кислорода и три анионные вакансии. При этом по оценкам, проведенным в [1], энергия диссоциации кислородного диполя равна  $-0.77$  eV, а значения энергии отрыва первой и второй вакансии от квадруполя составляют  $-1.01$  и  $1.55$  eV соответственно. Проведенные нами аналогичные оценки дают энергии отрыва первой и второй вакансии от гадолиниевого комплекса  $2.1$  и  $2.7$  eV соответственно. Сравнение указанных величин с данными таблицы показывает, что для образцов с гадолинием второй участок на зависимости  $\ln C = f(1/T)$  определяется диссоциацией гадолиниевых комплексов с отрывом первой вакансии. Для кислородсодержащих образцов экспериментальное значение энергии отрыва вакансии ( $1.35, 1.26$  eV) находится между теоретическими значениями

энергий отрыва первой и второй вакансии от кислородного квадруполья, однако установленный механизм растворения для атомов гелия на первом участке и расчетное значение энергии диссоциации диполя  $-0.77$  eV указывает на то, что и в этих образцах растворимость гелия на втором участке лимитируется распадом комплексов с образованием одной вакансии.

Для анализа природы отрицательного значения энергии растворения гелия при низких температурах аналогично работам [8,9] использовали приближение недеформируемой решетки, по которому энергия растворения гелия в анионной вакансии может быть представлена как энергия взаимодействия атома гелия с четырьмя катионами кальция, находящимися на расстоянии  $a\sqrt{3}/2$ , и шестью анионами фтора, расположенными на расстоянии  $a$ , где  $a$  — период анионной подрешетки

$$E = 4E(\text{He} - \text{Ca}^{2+}) + 6E(\text{He} - \text{F}^-). \quad (8)$$

В [5,9] значение энергии взаимодействия атомов гелия с ионами рассчитано по данным газовых измерений и растворимости гелия в кристаллах ( $6E(\text{He} - \text{F}^-) = 0.13$  eV), что позволило определить энергию взаимодействия атома гелия с ближайшим окружением катионов кальция (см. таблицу). Данные показывают, что полученные значения энергии ( $4E(\text{He} - \text{Ca}^{2+}) = -0.57 \pm 0.09$  eV) в пределах погрешности совпадают с результатами исследований растворимости для кристаллов фторида кальция, содержащих примесь лития [8], а величина энергии взаимодействия атома гелия с катионом кальция на два порядка превышает энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия [8,11].

Таким образом, показано, что вакансионное разупорядочение в кислородсодержащих кристаллах фторида кальция в примесной области при малом содержании кислорода определяется диссоциацией диполей кислород-вакансия. При увеличении содержания кислорода и температуры концентрация моновакансий лимитируется диссоциацией кислородных квадрупольей, а в кристаллах с кислородом и гадолинием — отрывом первых вакансий от сложных гадолиниевых комплексов. В случае истощения доноров вакансий при высоких температурах концентрация анионных вакансий определяется собственным (термическим) разупорядочением в анионной подрешетке.

Зарегистрированное отрицательное значение энергии взаимодействия атомов гелия с кристаллом фторида кальция указывает на образование химической связи гелия с катионами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-03649).

#### Список литературы

- [1] Bollman W. Cryst. Latt. Def. 7, 3, 139 (1977).
- [2] Reddy T.R.S., Davics E.R., Baker J.H. Phys. Lett. 36A, 3, 231 (1976).
- [3] Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю., Китаев Г.А. ЖФХ 62, 12, 3083 (1988).
- [4] Куркин А.Ю., Купряжкин А.Я., Королев Н.Е., Китаев Г.А. Выс. чистые вещества, 3, 184 (1990).
- [5] Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю. ФТТ 35, 11, 3003 (1993).
- [6] Koch W., Frenking G., Gauss I. et al. J. Amer. Chem. Soc. 109, 20, 5917 (1987).

- [7] Попов Е.В. Купряжкин А.Я. ЖТФ **53**, 2, 365 (1983).  
 [8] Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю. ФТТ **32**, 8, 2349 (1990).  
 [9] Kupryazhkin A.Ya., Kurkin A.U., Semenov O.V., Schepetkin A.A. J. Nucl. Mater. **208**, 180 (1994).  
 [10] Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М. (1982). 320 с.  
 [11] Радциг А.А., Смирнов В.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М. (1986). С. 319–326.

*Физика твердого тела, том 38, № 4, 1996*  
*Solid State Physics, vol. 38, N 4, 1996*

## ЭПР В МОНООКСИДЕ МЕДИ

© Н.А. Виглин, С.В. Наумов, А.А. Самогвалов

Институт физики металлов Уральского отделения  
 Российской академии наук,  
 620219 Екатеринбург, Россия  
 (Поступило в Редакцию 4 августа 1995 г.)

Методом ЭПР исследовались моно- и поликристаллы монооксида меди. Показано, что сигналы ЭПР, наблюдавшиеся в некоторых монокристаллах, связаны с загрязнением сопутствующими росту компонентами. В чистых стехиометрических образцах CuO сигнал ЭПР отсутствует. В термообработанных образцах обнаружен сигнал ЭПР, принадлежащий, по-видимому, ионам меди с разорванными антиферромагнитными связями.

Исследование антиферромагнитного полупроводника — монооксида меди — связано с открытием высокотемпературных медьсодержащих сверхпроводников. Предполагается, что изучение свойств простого двухкомпонентного соединения CuO, обладающего, как и медьсодержащие ВТСП-соединения, комплексами CuO<sub>2</sub> и близкого по электронной структуре и основным физическим свойствам к ВТСП-соединениям, поможет выяснить природу процессов, протекающих в более сложных по составу ВТСП. Известно, что исследования ЭПР позволяют получить информацию о состоянии магнитных ионов, их взаимодействии друг с другом, с окружением и т.п. Однако опубликованные до сих пор работы по ЭПР в CuO дают весьма противоречивые результаты как в отношении обнаружения или отсутствия ЭПР-сигнала, так и относительно параметров сигнала в случае его наблюдения [1–4].

Настоящая работа имеет целью выяснить общую ситуацию с ЭПР в CuO. В соединении CuO ион меди, согласно химической формуле, должен находиться в состоянии Cu<sup>2+</sup> (*d*<sup>9</sup>, *S* = 1/2) и, следовательно, обладать магнитным моментом на один ион меди, равным 1μ<sub>B</sub>. Регистрация сигнала ЭПР от иона двухвалентной меди, особенно в магнитоконцентрированных соединениях, таких, как например халькогениды CuCl<sub>2</sub> и CuF<sub>2</sub>, не представляет затруднений [5]. Однако в случае с CuO дело обстоит сложнее, о чем свидетельствуют некоторые экспериментальные данные. Так, эксперименты по нейтронной дифракции в CuO дают магнитный момент на один ион меди μ = 0.68μ<sub>B</sub>, что существенно меньше чисто спиновой величины 1μ<sub>B</sub> [6], а для наблюдения сигнала ЭПР требуется, как правило, предварительная подготовка образцов,