

При ФМП в аморфной  $\text{VO}_2$  наблюдаются структурные изменения, не адекватные, однако, известным для кристаллической двуокиси ванадия кристаллографическим перестройкам. В частности, отсутствует спаривание атомов V в полупроводниковой фазе, наблюдаемое при переходе от рутила к решетке моноклинной симметрии в кристаллической  $\text{VO}_2$ .

Известно, что спаривание атомов V при переходе в низкотемпературную фазу часто рассматривается как удвоение периода решетки и образование сверхструктуры, сопровождающееся перестройкой энергетического спектра такой, что в окрестности уровня Ферми появляется диэлектрическая щель  $\epsilon_g$  (переход Пайерлса) [7, 8]. Отсутствие спаривания атомов V в аморфной  $\text{VO}_2$  является аргументом против теорий ФМП, основанных на переходе Пайерлса.

Детально влияние структурного беспорядка на переход Пайерлса рассмотрено в [9, 10]. Можно считать, что полное подавление пайерлсовской неустойчивости наступает при  $\epsilon_g < \hbar/\tau_{\text{imp}}$ , где  $\tau_{\text{imp}}$  — время рассеяния электрона на дефекте. Принимая длину свободного пробега электрона в разупорядоченной  $\text{VO}_2$   $l \approx 10^{-7}$  см, скорость электрона  $v = v_F \approx 10^8$  см/с, тогда  $\tau_{\text{imp}} \approx l/v_F \approx 10^{-15}$  с. Для  $\text{VO}_2$   $\epsilon_g \approx 1$  эВ, поэтому  $\epsilon_g < \hbar/\tau_{\text{imp}}$ . Это является еще одним аргументом против неустойчивости Пайерлса. Однако, учитывая грубость сделанных оценок, этот аргумент нельзя считать окончательным. Необходимо отметить, что достигнутое нами разупорядочение является в некотором смысле предельным (область упорядочения не превышает 1—2 межатомных расстояний) и, следовательно, ничего принципиально нового в смысле влияния беспорядка на переход установить невозможно.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Малиненко В. П., Стефанович Г. Б., Чудновский Ф. А.* Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, № 12, с. 754—757.
- [2] *Aleshina L. A., Malinenko V. P., Phouphanov A. D., Jakovleva N. M.* J. Non-Crystal. Sol., 1986, vol. 87, с. 350—366.
- [3] *Алешина Л. А., Малиненко В. П., Фирова Н. М., Фофанов А. Д.* Деп. в ВИНТИ № 1557—77, 1977.
- [4] *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950, 283 с.
- [5] *Гинье Д.* Рентгенография кристаллов. М.: ИЛ, 1956, 353 с.
- [6] *Алешина Л. А., Фофанов А. Д., Шверин О. Н.* ДАН СССР, 1982, т. 267, № 3, с. 596—598.
- [7] *Копаев Ю. В., Мокеров В. Г.* ДАН СССР, 1982, т. 267, № 6, с. 1370—1374.
- [8] *Зайцев Р. О., Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г.* УФН, 1986, т. 148, № 4, с. 603—636.
- [9] *Булаевский Л. Н., Садовский М. В.* ФТТ, 1984, т. 16, № 4, с. 1159—1164.
- [10] *Лосева Г. В., Овчинников С. Г., Петраковский Г. А.* Переход металл—диэлектрик в сульфидах 3 металлов. Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.

Петрозаводский государственный университет им. О. В. Куусинена  
Петрозаводск

Поступило в Редакцию  
15 октября 1987 г.

УДК 548.571.548.4

*Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988*  
*Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988*

## U-ЦЕНТРЫ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ LiF—ОН

*Л. И. Брюквина, В. М. Хулугуров*

Из ряда работ [1, 2] известно, что U-центры (ионы водорода в узлах замещения) в LiF создаются при радиационном разложении примеси гидроксила. Однако не во всех подвергнутых радиационной обработке кристаллах LiF—ОН существуют U-центры. Так, в [1] отмечается, что

$U$ -центры создаются на начальной стадии облучения LiF рентгеновским излучением. Затем при увеличении дозы облучения их концентрация достигает максимума и начинает уменьшаться. Отсутствие  $U$ -центров в LiF—ОН, облученных нейтронами, отмечается в [2].

Для изучения поведения  $U$ -центров в кристаллах LiF в зависимости от концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в процессе облучения исследовался кристалл с неравномерным распределением ионов гидроксила по буле монокристалла. Монокристалл был расколот на несколько частей. Кристаллы были облучены  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  до дозы  $2 \cdot 10^8$  Р при температуре  $\sim 195$  К. В спектре кристалла с минимальным коэффициентом поглощения  $\text{OH}^-$  наводилась интенсивная полоса поглощения с  $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2170$   $\text{cm}^{-1}$  и не наблюдалось поглощение в области  $2800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, кривая 1). С увеличением коэффициента поглощения  $\text{OH}^-$  полосы в области  $2000\text{--}2200$   $\text{cm}^{-1}$

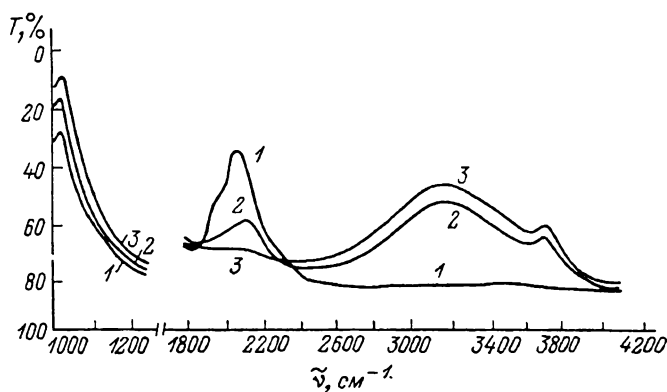


Рис. 1. Зависимость ИК пропускания кристалла LiF—ОН,  $\gamma$ -облученного дозой  $2 \cdot 10^8$  Р при  $T=195$  К от концентрации ионов гидроксила.

$K_1(\text{OH}^-)$  (кривая 1)  $<$   $K_2(\text{OH}^-)$  (кривая 2)  $<$   $K_3(\text{OH}^-)$  (кривая 3).

уменьшаются и «сдвигаются» в коротковолновую область. Полосы при  $\tilde{\nu}=2800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$  увеличиваются (рис. 1, кривая 2). В последнем кристалле, в котором коэффициент поглощения ионов гидроксила самый большой, полосы в области  $2000\text{--}2200$   $\text{cm}^{-1}$  почти отсутствуют, а поглощение в области  $2800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$  достигает максимального значения (рис. 1, кривая 3).

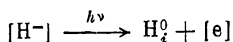
Одновременно с поглощением в области  $1800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$  измерялось поглощение  $U$ -центров ( $1015$   $\text{cm}^{-1}$ ). Было установлено, что концентрация их тем больше, чем больше концентрация центров, поглощающих в области  $2800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$ , в том числе и ионов гидроксила с  $\tilde{\nu}=3730$   $\text{cm}^{-1}$ .

Изучение поведения  $U$ -центров в зависимости от дозы облучения, так же как и от концентрации гидроксила, показало, что наблюдается прямая зависимость интенсивности  $U$ -полосы от интенсивности полосы при  $\tilde{\nu}=2800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$  в кристаллах LiF—ОН при увеличении дозы облучения. При небольших дозах облучения наблюдаются полосы поглощения при  $\tilde{\nu}=2800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$  и полосы поглощения  $U$ -центров. При увеличении дозы облучения исчезают полосы при  $\tilde{\nu}=2800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$  и полосы поглощения  $U$ -центров при  $\tilde{\nu}=1015$   $\text{cm}^{-1}$ . Одновременно создаются полосы поглощения при  $\tilde{\nu}=1800\text{--}2300$   $\text{cm}^{-1}$ .

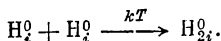
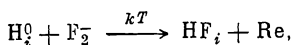
Объяснение приведенных экспериментальных результатов может быть дано на основании идентификации полос в области  $2800\text{--}3700$   $\text{cm}^{-1}$  как принадлежащих МК со слабой или промежуточной Н-связью типа  $\text{OH}\cdots\text{O}$  и  $\text{OH}\cdots\text{F}$  [3]. Полосы поглощения при  $\tilde{\nu}=2800\text{--}3800$   $\text{cm}^{-1}$ , в том числе и полосы поглощения ионов гидроксила при  $\tilde{\nu}=3730$   $\text{cm}^{-1}$ , являются источниками образования  $U$ -центров, так как содержат в своем составе ионы гидроксила  $\text{OH}^-$ . Их уменьшение приводит к уменьшению  $U$ -полосы.

Исчезновение  $U$ -центров в процессе увеличения дозы облучения можно объяснить образованием водородных френкелевских F, Н пар дефектов

(F-центр,  $H^0$ -атом). Вероятно, происходят радиационно-химические реакции известного типа [4]



с последующим образованием молекул HF и  $H_2$  [3, 4]



Одновременно разрушаются центры, поглощающие при  $\tilde{\nu}=2800-3800 \text{ см}^{-1}$  и при  $\tilde{\nu}=3730 \text{ см}^{-1}$ , являющиеся источником образования  $U$ -центров. Таким образом, при больших дозах облучения  $U$ -центры уже не образуются.

Кроме корреляции интенсивности  $U$ -полосы с интенсивностью полосы  $2800-3800 \text{ см}^{-1}$  обнаружена также корреляционная зависимость между концентрацией  $H^0$ -центров (нейтральных водородных атомов) и интенсивностью полосы  $2800-3800 \text{ см}^{-1}$ .  $H^0$ -центры определялись методом ЭПР на установке РЭ-1307. Исследовались  $\gamma$ -облученные различными дозами кристаллы LiF—ОН, спектры которых представлены на рис. 1. Измерение сигналов ЭПР при 300 К показало наличие интенсивного дуб-

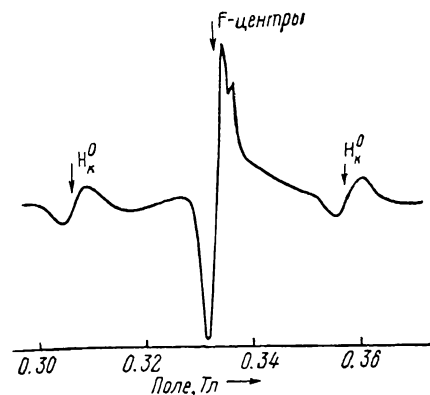


Рис. 2. ЭПР спектр водорода  $H_k^0$  в  $\gamma$ -облученном кристалле LiF—ОН.

Доза облучения  $\sim 10^7$  Р. Температура облучения — комнатная.

лета (рис. 2) с величиной сверхтонкого расщепления  $\simeq 0.0515$  Тл и шириной каждой компоненты  $\simeq 0.0047$  Тл для кристалла, представленного на рис. 1 (3). Для кристалла со спектром (2) интенсивность дублета уменьшилась. В кристалле со спектром (1) данный сигнал ЭПР отсутствует. Из сопоставления полученных результатов с данными работы [5] можно сделать заключение, что данный сигнал ЭПР принадлежит атому водорода в катионной вакансии  $H_k^0$ .

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Akhvediani Z. G., Berg K. I., Berg G. Cryst. Latt. Def., 1980, vol. 8, N 4, p. 167—175.
- [2] Kamikawa T. Phys. St. Sol. (b), 1975, vol. 68, N 2, p. 639—643.
- [3] Брюквина Л. И., Силица Л. М., Хулузуров В. М., Шнейдер А. Г. Препринт № 5 СО АН СССР, Томск, 1986. 16 с.
- [4] Kerkoff F., Martienssen W., Sander W. Z. Physik, 1963, vol. 173, N 2, p. 184—202.
- [5] Ахведиани И. Г., Ахведиани З. Г., Калабегияшвили Т. Л. В кн.: V Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тез. докл., Рига, 1983, с. 241—242.

Иркутский государственный университет им. А. А. Жданова  
НИИ прикладной физики  
Иркутск

Поступило в Редакцию  
6 июля 1987 г.  
В окончательной редакции  
19 октября 1987 г.