

В. П. СОЛНЦЕВ, М. Я. ЩЕРБАКОВА

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Э. П. Р. СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ЦИРКОНАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 25 IX 1972)

Многочисленными исследованиями установлено, что в структуру природного циркона могут входить разнообразные элементы — примеси, содержание которых иногда достигает нескольких процентов. Если эти примеси парамагнитны, они могут быть обнаружены и исследованы по спектрам э.п.р. В ряде случаев примесные центры и собственные структурные дефекты становятся парамагнитными в результате захвата или потери электрона при облучении и соответственно тоже проявляются в спектрах э.п.р. Целью настоящей работы было изучение в структуре циркона дефектов ассоциированных с примесными элементами, которые при обычных условиях не дают спектров э.п.р.

Циркон является ортосиликатом циркония $ZrSiO_4$ (пространственная группа $14/amd(D_{4h}^{19})$). Катион Zr^{4+} расположен в центре двух кислородных тетраэдров, деформированных по оси C_4 и повернутых вокруг этой оси один относительно другого на 90° . Направление C_4 каждого тетраэдра совпадает с кристаллографической осью C . Угол, образуемый связью $Zr-O$ с осью C , составляет 32° и $77^\circ 37'$ соответственно. Ион Si^{4+} находится в центре кислородного тетраэдра и направление $Si-O$ с осью C составляет угол $48^\circ 45'$ (¹).

Прозрачные и полупрозрачные с желтоватым оттенком монокристаллы циркона из уральских месторождений исследовались на спектрометре э.п.р. на частоте 9,8 ГГц при температуре 300 и 77° К. В изучаемых образцах до облучения наблюдались спектры э.п.р. от следующих примесных элементов в положении Zr^{4+} : Gd^{3+} (²), Tb^{4+} (³), Nb^{4+} (⁶), Ti^{3+} (⁶).

Кроме того, в некоторых образцах отмечен спектр радикала O^- (⁴, ⁵) (потеря электрона атомом кислорода).

После облучения при 77° К (Co^{60} , $5 \cdot 10^7$ рад) без размораживания в спектрах всех образцов дополнительно наблюдались две интенсивные группы линий со средним значением g -фактора $\langle g \rangle < 2,00$ и $\langle g \rangle > 2,00$. При повышении температуры образца до комнатной спектры, появившиеся после облучения, исчезали в течение 5 мин. Первая группа линий, как показало изучение угловых зависимостей, обусловлена двумя низкосимметричными центрами α и β . Центры описываются электронным спином $S = 1/2$ и сверхтонкой структурой (с.т.с.) от Zr^{91} (естественная распространенность 11,23%, ядерный спин $Zr^{91} - I = 5/2$). Как следует из полученных значений g -факторов и констант с.т.с. (табл. 1), эти центры — комплексы $Zr^{3+}(^2D, ^4d^1)$. Принимая во внимание максимальное количество неэквивалентных положений комплексов $Zr^{3+}(\alpha)$ — четыре, а также направления главных значений (g -фактора $g_x \parallel [110]$), дефект, обуславливающий наблюдаемое искажение комплекса, согласно (⁹), следует отнести к позиции g (симметрия C_2) — позиции междоузлия. С другой стороны, направления g -факторов для $Zr^{3+}(\alpha)$ близки к таковым для искаженного координационного комплекса с конфигурацией в позиции a (симметрия D_{2d}) — позиции катиона Zr^{4+} (⁴, ⁶). Соотношения $g_z < g_{\perp} = 1/2(g_x + g_y)$ и $A_z > A_{\perp} = 1/2(A_x + A_y)$ соответствует локализации неспаренного электрона на нижнем $d_{x^2-y^2}$ уровне (⁷).

Во всех исследованных образцах интенсивность спектра $Zr^{3+}(\alpha)$ коррелировала с содержанием щелочей (Li, Na, K), составляющим по данным химического анализа от 0 до 0,4%. Сказанное позволяет заключить, что комплексы $Zr^{3+}(\alpha)$ стабилизируются вблизи междоузельного иона-компенсатора, щелочного элемента Me^+ , который весьма незначительно изменяет локальное окружение катиона, однако понижает его симметрию до C_2 в соответствии с симметрией позиции.

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. радиационных центров в γ -облученных цирконах

№ п.п.	Тип центра	Главные значения g -тензора ($\pm 0,001$)	Направл. главн. знач. g -тензора		Число неэквивал. положений	Константы с.т.с. ($\pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$)	Изотоп
			$\theta^\circ (\pm 3^\circ)$	$\varphi^\circ (\pm 3^\circ)$			
1	$Zr^{3+}(\alpha)$	$g_z = 1,882$ $g_y = 1,923$ $g_x = 1,934$	5 85 90	45 225 135	4	$A_z = 81,7$ $A_y = 46,7$ $A_x = 45,1$	Zr^{91}
2	$Zr^{3+}(\beta)$	$g_z = 1,977$ $g_y = 1,913$ $g_x = 1,874$	75 90 15	0 90 180	4	$A_z = 23,0$ $A_y = 49,5$ $A_x = 74,6$	Zr^{91}
3	$Zr^{3+}(\gamma)$	$g_c = 1,879$			4	$AC = 77,0^*$ $AC = 3,0$	Zr^{91} Y^{89}
4	AlO_4^{4-}	$g_z = 2,051$ $g_y = 2,012$ $g_x = 2,002$	60 90 30	0 90 180	4	$A_z = 6,4$ $A_y = 7,6$ $A_x = 7,6$	Al^{27}
5	SiO_4^{3-}	$g_z = 2,062$ $g_y = 2,004$ $g_x = 2,003$	50 90 40	0 90 180	4	$AC = 19,0$	Si^{29}
6	$[SiO_3 - SiO_4]^{5-} - 2Y^{3+}$	$g_x = 2,0169$ $g_x = 2,0080$ $g_z = 0,0023$	42 40 48	0 90 180	4	$A_{1,x} = A_{2,x} = 8,5$ $A_{1,y} = A_{2,y} = 8,0$ $A_{1,z} = A_{2,z} = 8,0$ $A = (2,2-1,3)$	Si^{29} Y^{89}

* g_C и A_C — значения g -фактора и констант с.т.с. при ориентации $H \parallel C$, где C — направление главной кристаллографической оси.

Для $Zr^{3+}(\beta)$ дефект, обуславливающий искажение комплекса, соответствует положению кислорода h (симметрия C_2) (*). Действительно, для него максимальное число неэквивалентных положений 4, одно из направлений g -фактора — $g_x \parallel [100]$, а направление, определяющее максимальный градиент кристаллического поля g_z параллельно $Zr-O$. Для этого комплекса $g_z > g_\perp$ и $A_z < A_\perp$, что указывает на локализацию d^1 -электрона на нижнем $d_{3z^2-r^2}$ -уровне. Согласно приведенным данным, $Zr^{3+}(\beta)$ стабилизируется вблизи кислородной вакансии, которая и обуславливает градиент кристаллического поля в направлении $Zr-O$.

В цирконах с повышенным содержанием иттрия (до 0,6%) после облучения наблюдался слабый спектр от комплексов $Zr^{3+}(\gamma)$, имеющих характерную дополнительную с.т.с. от двух атомов с ядерными спинами $J_1 = J_2 = 1/2$ (100%) (см. табл. 1). В данном случае можно заключить, что $Zr^{3+}(\gamma)$ стабилизируется вблизи двух атомов иттрия, находящихся в ближайших катионных позициях.

Вторая группа линий с $\langle g \rangle > 2,00$, возникающая после облучения, обусловлена центрами, связанными с захватом «дырки» (потеря электрона) кислородом. Эти центры (№№ 4—7 табл. 1) низкосимметричны, имеют электронный спин $S = 1/2$ и различную сверхтонкую структуру.

Для центра 4 максимальное количество неэквивалентных положений, а также направления главных значений g -факторов (см. табл. 1) указывают на положение дефекта в позиции кислорода (h). Поскольку для него

направление g_z близко к направлению Si—O, причем $g_z > 2,00$, $g_x, g_y \sim 2,00$, а с.т.с. от Al²⁷ мала, рассматриваемый центр по аналогии с ⁽¹⁰⁾ следует отождествить с радикалом O⁻ (AlO₄⁴⁻). Присутствие Al (0,1—0,4%) в изучаемых образцах было подтверждено данными спектрального анализа. Очевидно, центр 5, для которого отмечена с.т.с. от одного атома Si²⁹ с малыми расщеплениями (табл. 1), аналогичен по своей структуре 4 и может быть представлен радикалом O⁻ (SiO₄³⁻).

В цирконе с большим содержанием иттрия после γ -облучения наблюдается спектр центра 6, имеющий (аналогично 4 и 5) локальную симметрию C_s . Центр характеризуется сложной с.т.с. При ориентации $H \parallel C$ спектр состоит из пяти групп линий с соотношением интенсивностей 0,004 : 0,05 : 1 : 0,05 : 0,004. Каждая группа — триплет с интенсивностями 1 : 2 : 1. Первая с.т.с. определяется двумя эквивалентными атомами Si²⁹ и вторая — двумя Y⁸⁹ находящимися в ближайших позициях Zr⁴⁺ (величина расщепления от Y⁸⁹ изменяется от 2,2 до 1,3 э). Этот центр может быть объяснен, если предположить, что в цирконе с повышенным содержанием иттрия имеются пары Y³⁺ — Y³⁺, стабилизированные кислородной вакансией и образующие устойчивые зарядовоскомпенсированные ассоциации.

При облучении «фрагмент» из трех кислородов внутри этой ассоциации захватывает «дырку», образуя радикал [SiO₃ — SiO₄]⁵⁻. По аналогии с ⁽¹²⁾ для него неспаренный электрон локализуется на p -орбитах трех кислородов, причем $g_z \sim 2,00$, $g_x, g_y > 2,00$, а среднее значение g -фактора $\langle g \rangle$ меньше, чем для радикала O⁻.

Проведенное исследование показало, что при γ -облучении цирконов в них одновременно образуются центры двух типов: электронные, связанные с захватом электрона катионом Zr⁴⁺ (центры Zr³⁺(α), Zr³⁺(β), Zr³⁺(γ)), и дырочные, связанные с потерей электрона одним из кислородов (центры 4, 5, 6). Рассмотрение структуры центров позволило установить связь центра Zr³⁺(α) с Me⁺(Li, Na, K), центров Zr³⁺(β), 6, 7 — с кислородными вакансиями, центра 4 — с присутствием примесного Al в позиции Si⁴⁺, а также наличие в цирконе парных замещений Zr⁴⁺ — Zr⁴⁺ на Y³⁺ — Y³⁺.

Таким образом, основываясь на данных по радиационным парамагнитным центрам, возможна идентификация рассмотренных выше форм примесных элементов и дефектов в ZrSiO₄. Нам представляется, что соотношение интенсивностей парамагнитных центров в цирконе может быть использовано как одна из характеристик условий минералообразования, поскольку именно последние являются определяющим фактором в формировании собственных и примесных дефектов.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
21 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 3, N.Y., 1965. ² D. R. Hutton, G. J. Troup, Brit. J. Appl. Phys., 15, 405 (1964). ³ D. R. Hutton, J. Milne, J. Phys. C, 2, 2297 (1969). ⁴ М. И. Самойлович, А. И. Новожилов, Г. П. Барсанов, Геохимия, 4, 494 (1968). ⁵ В. М. Винокуров, И. М. Гайпулина и др., Кристаллография, 16, 318 (1971). ⁶ В. М. Винокуров, М. М. Заринов и др., ФТТ, 5, 1034 (1963). ⁷ J. D. Swalen, J. A. Ibers, J. Chem. Phys., 37, 17 (1962). ⁸ В. П. Солнцев, М. Я. Щербакова, ЖСХ, 4, 929 (1972). ⁹ М. Л. Мейльман, Спектры ЭПР точечных дефектов и симметрия кристаллических структур, Кандидатская диссертация, М., 1968. ¹⁰ M. C. M. O'Brien, Proc. Roy. Soc. A, 231, 404 (1955). ¹¹ P. R. Edwards, S. Subramanian, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A, 12, 2985 (1968). ¹² P. C. Tayler, D. L. Criscom, P. J. Bray, J. Chem. Phys., 54, 748 (1971).