

Импульсная ЭПР-спектроскопия V_{KA} -центра в $\text{CaF}_2 : \text{Na}$

© Т.А. Гавашели, Д.М. Дараселия, Д.Л. Джапаридзе, Р.И. Мирианашвили, Т.И. Санадзе

Тбилисский государственный университет,
380028 Тбилиси, Грузия

(Поступила в Редакцию 12 января 1998 г.
В окончательной редакции 3 марта 1998 г.)

Методами ЭПР-спектроскопии исследован самозахваченный дырочный центр (V_{KA} -центр) в монокристалле CaF_2 , легированном Na. Для адекватного описания спектров ЭПР впервые использован пятикомпонентный тензор сверхтонкого взаимодействия. Определены параметры электронного спин-гамильтониана V_{KA} -центра и тензоры лигандного сверхтонкого взаимодействия со всеми ядрами ближайшего окружения, а также квадрупольные константы взаимодействия с ядром Na. На основании полученных результатов однозначно установлена структура центра и обсуждаются механизмы его образования.

Радиационные дефекты, возникающие в монокристаллах под действием ионизирующих излучений при низких температурах, до сих пор представляют большой интерес для физики твердого тела и интенсивно исследуются различными методами, в том числе и методами магнитного резонанса. В частности, в работах [1,2] в монокристаллах CaF_2 исследованы ЭПР и ДЭЯР дырочных центров, представляющих молекулярный ион F_2^- .

Для понимания механизмов образования и термической динамики радиационных дефектов представляет интерес исследование этих кристаллов с примесью одновалентных щелочных металлов. В [3,4] нами были приведены отдельные результаты исследований ЭПР и сверхтонких взаимодействий дырочного V_{KA} -центра в CaF_2 , легированном Na. В настоящей работе представлены систематизированные полные результаты проведенных исследований, и в частности дана новая интерпретация спектров ЭПР.

1. Эксперимент

Эксперименты проводились на супергетеродинном спектрометре ЭПР 3 см-диапазона при температуре 4.2 К. Для получения спектров дискретного насыщения (ДН) и радиочастотного дискретного насыщения (РЧДН) использовался дополнительный импульсный насыщающий клистрон. Методика ДН и РЧДН, которая является импульсным аналогом ДЭЯР, подробно описана в [5]. Образцы CaF_2 содержали 0.1% натрия и облучались суммарной дозой 10 Mrad в γ -источнике Co^{60} . Специальное устройство позволяло проводить облучение при контролируемой температуре в интервале 77–200 К. Затем образец без промежуточного прогрева переносился в криостат и охлаждался до температуры жидкого гелия для проведения измерений спектров ЭПР и РЧДН.

2. ЭПР V_{KA} -центра в $\text{CaF}_2 : \text{Na}$

В работе [3] нами было показано, что образцы, γ -облученные при 77 К дают два одинаковых спектра ЭПР, смещенных примерно на 2° относительно друг дру-

га (внешне это напоминает ситуацию, когда в кристалле существует два развернутых на 2° блока). После нагрева образцов выше 170 К "блочность" исчезала и оставался один спектр ЭПР с существенно меньшей интенсивностью. В образцах, которые γ -облучались при высокой (170 К) температуре, наблюдался тот же спектр ЭПР, что и после нагревания, при этом его интенсивность была на порядок выше. К вопросам термической трансформации спектров ЭПР мы вернемся в заключительном разделе.

Для исследований мы использовали образцы, облученные при 170 К. Все приведенные далее результаты исследований суперсверхтонких взаимодействий (ССТВ) V_{KA} -центра в $\text{CaF}_2 : \text{Na}$ подтверждает модель, представленную на рис. 1. В системе координат, обозначенной на этом рисунке, электронный спин-гамильтониан орторомбической симметрии, описывающий спектр ЭПР

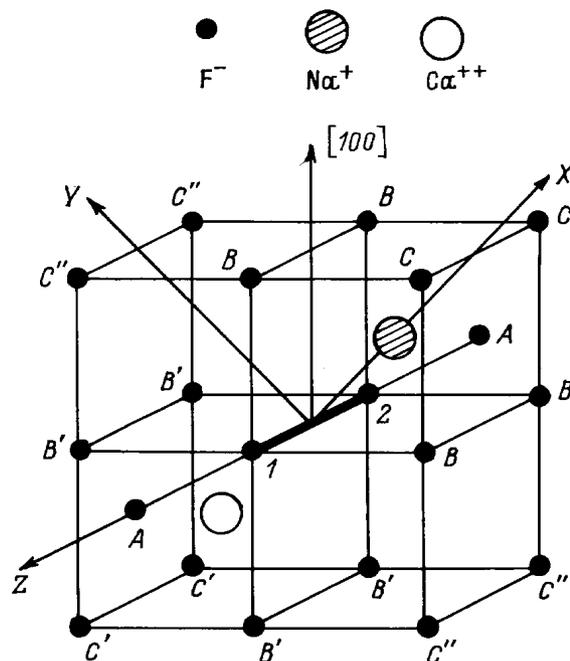


Рис. 1. Модель V_{KA} -центра в $\text{CaF}_2 : \text{Na}$.

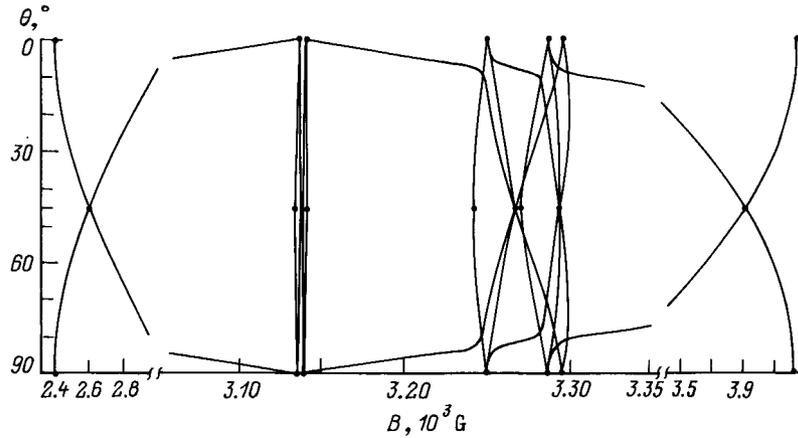


Рис. 2. Угловая зависимость спектра ЭПР шести неэквивалентных V_{KA} -центров в $\text{CaF}_2:\text{Na}$ при вращении магнитного поля в плоскости (100) кристалла. Параметры спин-гамильтониана (1) взяты из табл. 1

молекулярного иона F_2^- , имеет вид

$$H_{\text{EPR}} = \beta Sg\mathbf{B} + \mathbf{S}(T_1\mathbf{I}_1 + T_2\mathbf{I}_2) - g_F\beta(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)\mathbf{B}, \quad (1)$$

где \mathbf{B} — внешнее магнитное поле, \mathbf{S} — оператор электронного спина ($S = 1/2$), g — электронный g -тензор, \mathbf{I}_1 и \mathbf{I}_2 — операторы ядерных спинов ядер фтора 1 и 2 молекулярного иона фтора, T_1 и T_2 — соответствующие тензоры сверхтонкого взаимодействия. Из общих соображений симметрии (наличие плоскости отражения XOZ) тензор T_1 имеет вид

$$T_1 = \begin{pmatrix} T_{xx} & 0 & T_{xz} \\ 0 & T_{yy} & 0 \\ T_{zx} & 0 & T_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Тензор T_2 имеет тот же вид, только члены T_{xz} и T_{zx} имеют отрицательный знак, поскольку ядро 2 переходит в ядро 1 молекулярного иона при отражении в плоскости XOY .

Следует отметить, что для описания сверхтонкой структуры спектров ЭПР здесь впервые использован пятикомпонентный тензор СТВ. Измерялась угловая зависимость спектра ЭПР при вращении магнитного поля в плоскости кристалла (100). Поскольку имеются три возможные взаимно перпендикулярные ориентации молекулярного иона F_2^- и в каждом случае два возможных положения иона Na^+ относительно F_2^- , должны существовать шесть неэквивалентных типов V_{KA} -центра. Каждый центр дает сильно анизотропный спектр из четырех линий ЭПР; следовательно, в общем

случае имеются 24 линии. При вращении магнитного поля в плоскости (100) в общем случае остаются всего 16 линий, некоторые из них всегда слиты, а многие линии часто сильно перекрываются (рис. 2).

Для адекватного описания спектра ЭПР орторомбической симметрии необходимо иметь измерения в двух плоскостях. Из общей угловой зависимости спектра ЭПР всех шести неэквивалентных V_{KA} -центров были выбраны угловые зависимости в двух взаимно перпендикулярных плоскостях для одного из них.

Для определения параметров спин-гамильтониана (1) использовалась компьютерная программа минимизации дисперсии $\sum(B_i^{\text{exp}} - B_i^{\text{theor}})^2$, где суммирование взято по всем хорошо разрешенным линиям ЭПР, причем B_i^{theor} вычислялось путем точной диагонализации комплексной матрицы размерностью 8×8 гамильтониана (1). Было обнаружено, что дисперсия мало чувствительна к разности параметров T_{xz} и T_{zx} , поэтому в окончательных расчетах мы были вынуждены принять $T_{xz} = T_{zx}$. Результаты проведенных расчетов параметров электронного спин-гамильтониана приведены в табл. 1. Вычисленная по этим параметрам полная угловая зависимость спектра ЭПР V_{KA} -центров при вращении магнитного поля в плоскости (100) приведена на рис. 2.

Отличие указанные в табл. 1 параметров от приведенных в нашей же работе [3] связано с тем, что в той работе была использована традиционная диагональная форма тензора СТВ, и соответственно невозможно было правильно идентифицировать линии спектра ЭПР.

Таблица 1. Вычисленные параметры спин-гамильтониана молекулярного иона. Константы СТВ приведены в МГц (в скобках — в гауссах)

g_x	g_y	g_z	T_{xx}	T_{yy}	T_{zz}	T_{xz}
2.0199 ± 0.0002	2.0188 ± 0.0004	2.0015 ± 0.0002	70 ± 3 (25 ± 1)	43 ± 8 (15 ± 3)	2572 ± 1 (918.2 ± 0.4)	73 ± 1 (25.8 ± 0.4)

Таблица 2. Компоненты тензоров ССТВ и квадрупольного взаимодействия ядер натрия (в МГц)

A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}
-1.801 ± 0.003	-4.714 ± 0.003	-4.089 ± 0.007	-0.153 ± 0.002	0.149 ± 0.003	0.004 ± 0.004

Таблица 3. Компоненты тензоров ССТВ ядер фтора ближайшего окружения (в МГц)

Тип ядра	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{xy}	A_{xz}	A_{yz}
A	2.25 ± 0.02	0.38 ± 0.04	36.47 ± 0.03	0	0.29 ± 0.07	0
B	-0.63 ± 0.01	0.22 ± 0.02	-2.61 ± 0.01	4.06 ± 0.01	0.28 ± 0.03	0.09 ± 0.03
B'	-1.10 ± 0.01	0.04 ± 0.02	-2.90 ± 0.01	3.65 ± 0.01	0.23 ± 0.03	0.07 ± 0.03
C	1.60 ± 0.01	-0.94 ± 0.03	-0.99 ± 0.02	0	0.56 ± 0.05	0
C'	1.36 ± 0.01	-1.13 ± 0.03	-0.55 ± 0.03	0	0.27 ± 0.05	0
C''	-1.04 ± 0.01	1.62 ± 0.04	-0.68 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.06	0.55 ± 0.10

3. Суперсверхтонкие взаимодействия

После предварительного исследования ССТВ V_{KA} -центра методом ДН [4] более детальное проводилось методом РЧДН. Угловая зависимость спектров РЧДН изучалась на линии спектра ЭПР, которая имеет малую анизотропию. Эта линия была выбрана еще и потому, что для нее $I = 0$, $M = 0$ и отсутствует перемешивает электронных состояний сильным сверхтонким взаимодействием. Поэтому ССТВ молекулы F_2^- с окружающими ядрами можно описывать спин-гамильтонианом, содержащим только ядерные взаимодействия, и принять $S = 1/2$. Гамильтонианы ядер ближайшего окружения молекулярного иона F_2^- записывались в системе координат, представленной на рис. 1.

1) Взаимодействие с натрием. Ядерный спин-гамильтониан натрия имеет вид

$$H_{\text{Na}} = g_{\text{Na}}\beta_N \mathbf{I} \mathbf{B} + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I} + \mathbf{I} \mathbf{P} \mathbf{I}, \quad (3)$$

где $S = 1/2$, $I = 3/2$, A и P — тензоры ССТВ и квадрупольного взаимодействия, g_{Na} — ядерный g -фактор Na, β_N — ядерный магнетон. Эти тензоры благодаря наличию двух взаимно перпендикулярных плоскостей отражения имеют диагональный вид; кроме того, $P_{xx} + P_{yy} + P_{zz} = 0$.

Угловая зависимость частот РЧДН приведена в [4]. Для определения параметров спин-гамильтониана (3) использовалась процедура минимизации дисперсии, аналогичная описанной выше для спектров ЭПР, включающая точную диагонализацию комплексной матрицы гамильтониана (3) размерностью 8×8 . Результаты вычислений приведены в табл. 2. Среднее отклонение между теоретическими и экспериментальными точками составляет 3 кГц.

2) Взаимодействие с ядрами фтора. Ядерный гамильтониан n -го ядра фтора вблизи молекулярно-

го иона F_2^- имеет вид

$$H_n = -g_F \beta_N \mathbf{I}_n \mathbf{B} + \mathbf{S} \mathbf{A}_n \mathbf{I}_n. \quad (4)$$

Ядра фтора ближайшего окружения V_{KA} -центра делятся на три группы, которые обычно обозначаются буквами A , B и C [2]. Наиболее сильное СТВ наблюдается для ядер A , лежащих на оси Z , являющейся осью молекулярного иона. Эти ядра обуславливают разрешенную сверхтонкую структуру линий ЭПР в ориентации $B \parallel Z$. Как показывает эксперимент, в отличие от V_K -центра [2] в нашем случае ядра B делятся на две неэквивалентные группы B и B' , расположенные соответственно вблизи Na^+ и Ca^{2+} . Аналогично вместо двух типов ядер C у V_K -центра для V_{KA} -центра имеем три группы: C , C' и C'' . Угловые зависимости спектров РЧДН ядер типа B и C приведены на рис. 3, 4.

Резонансные частоты ядер фтора определялись по формулам [5]

$$\nu_{\pm} = \sqrt{\nu_F^2 + \frac{1}{4} \tilde{A}^2} \mp \tilde{A} \nu_F, \quad (5)$$

где знак \pm соответствует двум электронным состояниям; $\tilde{A}^2 = \alpha_{\zeta i} \alpha_{\zeta k} A_{pi} A_{pk}$; $\tilde{A} = \alpha_{\zeta i} \alpha_{\zeta k} A_{ik}$; $i, k, p = x, y, z$; $\alpha_{\zeta'x} = I_x$, $\alpha_{\zeta'y} = I_y$, $\alpha_{\zeta'z} = I_z$ — направляющие косинусы внешнего магнитного поля; электронный спин квантуется вдоль оси ζ с направляющими косинусами $\alpha_{\zeta k} = (g_k/g) I_k$; ν_F — ядерная зеемановская частота. Вычисленные компоненты тензоров СТВ ядер ближайшего окружения приведены в табл. 3.

4. Обсуждение результатов

Хорошо известно, что при выращивании флюоритов, легированных щелочными металлами, образуются так называемые примесно-вакансионные диполи [6]. В CaF_2 с примесью Na это Na^+ -вакансия фтора. В результате γ -облучения при 77 К электрон, выбитый из иона фтора,

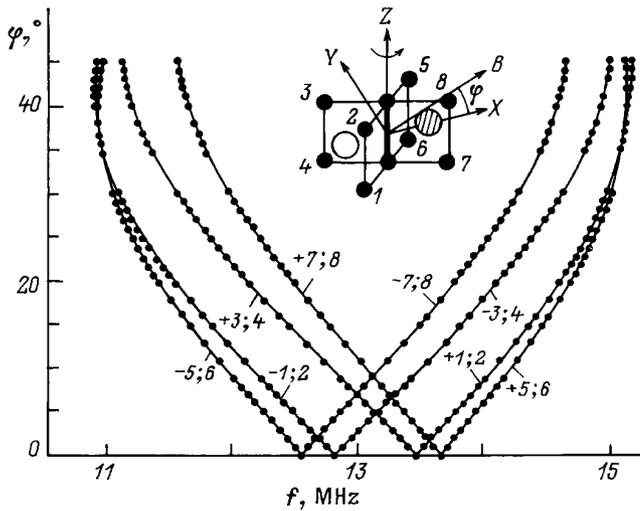


Рис. 3. Угловая зависимость спектра РЧДН ядер фтора типа B в плоскости (001) кристалла. Цифры около кривых и на модели нумеруют конкретные ядра фтора: типа B (5–8), типа B' (1–4). Знаки \pm на кривых обозначают принадлежность к электронным состояниям $|+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$. Сплошные линии — вычисленные по формуле (5) с параметрами из табл. 3.

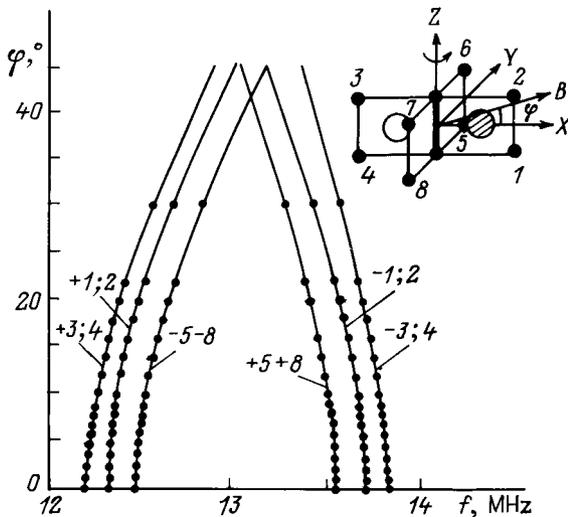


Рис. 4. Угловая зависимость спектра РЧДН ядер фтора типа C в плоскости (001) кристалла: ядра C (1, 2), ядра C' (3, 4), ядра C'' (5–8). Линии спектра ядер C'' в действительности являются дублетами с максимальным расщеплением 300 kHz, которое вызвано компонентами $\pm A_{xy}$ тензора ССТВ. Сплошные линии — вычисленные по формуле (5) с параметрами из табл. 3.

захватывается вакансией, образуя F_A -центр, а потерявший электрон ион образует с соседним ионом фтора молекулярный ион F_2^- . В нашем случае, основываясь на наблюдении температурной динамики спектров ЭПР, мы предполагаем, что вакансии были на местах, обозначенных C на рис. 1. Соответственно после γ -облучения

на одном из этих мест образуется F_A -центр, который вызывает небольшое возмущение спектра ЭПР V_{KA} -центра. В результате нагревания такого образца может происходить как миграция F_A -центра, в результате чего остается "чистый" V_{KA} -центр, так и рекомбинация, которая приводит к наблюдавшемуся уменьшению интенсивности спектра ЭПР.

В случае когда образцы облучаются при высокой температуре (170 К), рекомбинировавшие V_{KA} -центры могут возникать повторно под действием излучения, в результате чего происходит их накопление в образце.

В заключение отметим, что все перечисленные результаты исследований ЭПР и СТВ с ближайшими ядрами однозначно подтверждают модель V_{KA} -центра, представленную на рис. 1.

Список литературы

- [1] W. Hayes, J.W. Twidell. Proc. Phys. Soc. **79**, 1295 (1962).
- [2] R.W. Marzke, R.I. Misher. Phys. Rev. **182**, 453 (1969).
- [3] Т.А. Гавашели, Р.И. Мирианшвили, О.В. Ромелашвили, Т.И. Санадзе. ФТТ **34**, 2, 672 (1992).
- [4] Т.А. Гавашели, Д.М. Дараселия, Р.И. Мирианшвили, Т.И. Санадзе. ФТТ **36**, 6, 1787 (1994).
- [5] Ц.И. Санадзе, Г.Р. Хуцишвили. Проблемы магнитного резонанса. Наука (1978). 206 с.
- [6] З.П. Чорний, Г.А. Щур, С.И. Качан, С.П. Дубельт. Физическая электрон. **35**, 97 (1987).