

# 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  $\text{CaF}_2$ , 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  $\text{CaF}_2$  исследованы ЭПР и ДЭЯР дырочных центров, представляющих молекулярный ион  $\text{F}_2^-$ .

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  $\text{CaF}_2$ , 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  $\text{CaF}_2$  содержали 0.1% натрия и облучались суммарной дозой 10 Mrad в  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$ . 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,  $\gamma$ -облученные при 77 К дают два одинаковых спектра ЭПР, смещенных примерно на  $2^\circ$  относительно друг дру-

га (внешне это напоминает ситуацию, когда в кристалле существует два развернутых на  $2^\circ$  блока). После нагрева образцов выше 170 К "блочность" исчезала и оставался один спектр ЭПР с существенно меньшей интенсивностью. В образцах, которые  $\gamma$ -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

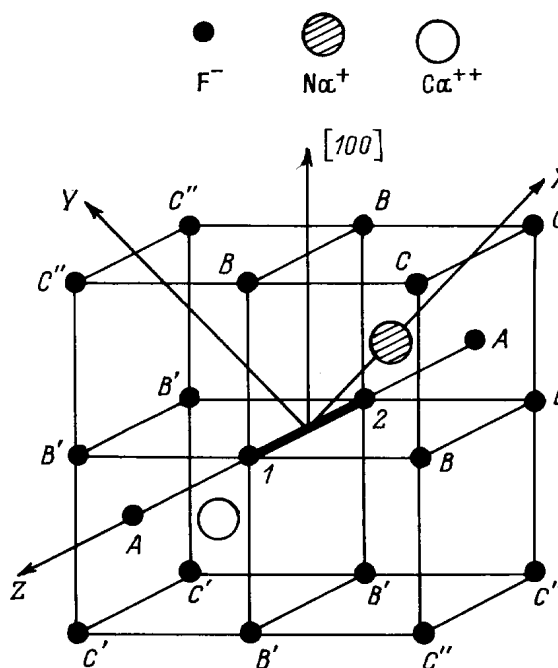
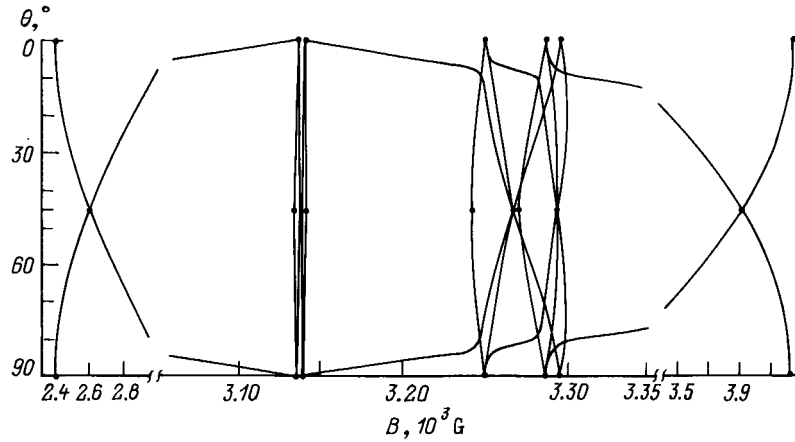


Рис. 1. Модель  $V_{KA}$ -центра в  $\text{CaF}_2 : \text{Na}$ .



**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  $\text{F}_2^-$ , имеет вид

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

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  $\text{F}_2^-$  и в каждом случае два возможных положения иона  $\text{Na}^+$  относительно  $\text{F}_2^-$ , 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  $B_i^{\text{theor}}$  вычислялось путем точной диагонализации комплексной матрицы размерностью  $8 \times 8$  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 $\pm 0.0002$	2.0188 $\pm 0.0004$	2.0015 $\pm 0.0002$	$70 \pm 3$ ( $25 \pm 1$ )	$43 \pm 8$ ( $15 \pm 3$ )	$2572 \pm 1$ ( $918.2 \pm 0.4$ )	$73 \pm 1$ ( $25.8 \pm 0.4$ )

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

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

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

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

### 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  $\text{F}_2^-$  с окружающими ядрами можно описывать спин-гамильтонианом, содержащим только ядерные взаимодействия, и принять  $S = 1/2$ . Гамильтонианы ядер ближайшего окружения молекулярного иона  $\text{F}_2^-$  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,  $g_{\text{Na}}$  — ядерный  $g$ -фактор Na,  $\beta_N$  — 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  $8 \times 8$ . 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  $\text{F}_2^-$  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  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . 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.

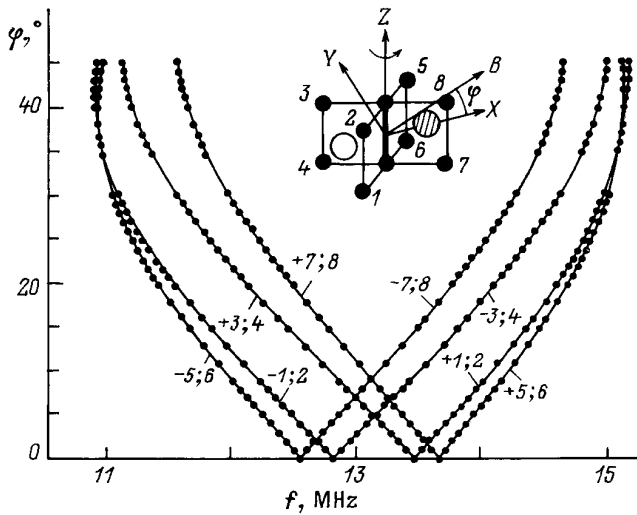
Резонансные частоты ядер фтора определялись по формулам [5]

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

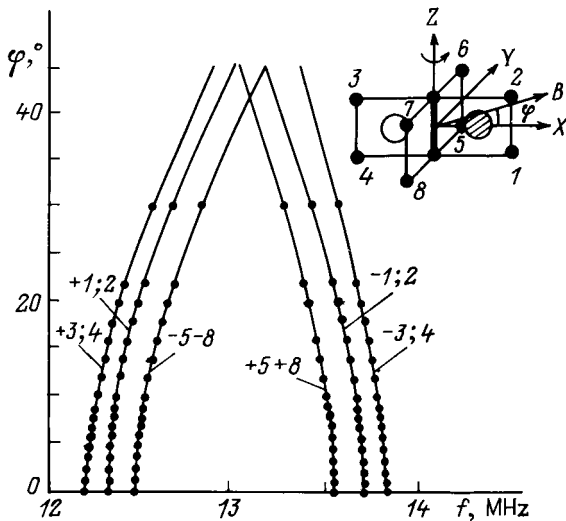
где знак  $\pm$  соответствует двум электронным состояниям;  $\tilde{A}^2 = \alpha_{\zeta i} \alpha_{\zeta k} A_{pi} A_{pk}$ ;  $\tilde{A} = \alpha_{\zeta i} \alpha_{\zeta k} A_{ik}$ ;  $i, k, p = x, y, z$ ;  $\alpha_{\zeta'x} = I_x$ ,  $\alpha_{\zeta'y} = I_y$ ,  $\alpha_{\zeta'z} = I_z$  — направляющие косинусы внешнего магнитного поля; электронный спин квантуется вдоль оси  $\zeta$  с направляющими косинусами  $\alpha_{\zeta k} = (g_k/g) I_k$ ;  $\nu_F$  — 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  $\text{CaF}_2$  с примесью Na это  $\text{Na}^+$ -вакансия фтора. В результате  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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. Мирианашвили, О.В. Ромелашвили, Т.И. Санадзе. ФТТ **34**, 2, 672 (1992).
- [4] Т.А. Гавашели, Д.М. Дараселия, Р.И. Мирианашвили, 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).