

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

А. Е. Носенко, Б. В. Падляк

Исследовались спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) поминально чистых монокристаллов кальций—галлий—германиевого граната (КГГГ), подвергнутых интенсивному рентгеновскому и γ -облучению при температурах 295 и 77 К. Впервые в кристаллах $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, облученных при 77 К, зарегистрирован спектр ЭПР радиационных парамагнитных центров (ПМЦ), предложена их модель и механизм образования.

Исследуемые кристаллы относятся к структурному типу граната (общая формула $\{\text{C}_3\}\{\text{A}_2\}(\text{D}_3)\text{O}_{12}$), принадлежащего к гексооктаэдрическому классу кубической сингонии с пространственной группой $O_h^1 - Ia\bar{3}d$ [1]. Элементарная ячейка граната содержит 8 формульных единиц. В структуре граната ион С (24(c)) окружен 8 ионами кислорода, образующими додекаэдр с локальной симметрией D_2-222 . Ион А (16(a)) окружен кислородным октаэдром симметрии $C_{3v}-\bar{3}$, ион Д (24(a)) — тетраэдром симметрии $S_4-\bar{4}$. Ионы кислорода находятся в общих положениях 96(h) с локальной симметрией C_1 и образуют кубическую объемноцентрированную решетку с плотной упаковкой. Фрагмент проекции структуры КГГГ на плоскость (100) показан на вставке рис. 2.

Монокристаллы $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ были получены из расплава по методу Чохральского. Регистрация спектров ЭПР производилась на радиоспектрометре X-диапазона типа РЭ-4306 в режиме высокочастотной (100 кГц) модуляции магнитного поля при температурах 295 и 77 К, а также в режиме термостатирования в интервале 80—150 К. Ориентация образцов осуществлялась по габитусу и рентгенодифракционным методом с точностью $\pm 0.5^\circ$. Образцы для измерений имели форму цилиндра с ориентированным плоским основанием диаметром 3 и высотой 5 мм. Спектры ЭПР исследовались при вращении зеemanовского поля в кристаллографических плоскостях (110) и (100). Параллельно со спектрами ЭПР исследовались также спектры дополнительного оптического поглощения. Перед облучением производился контроль на наличие примесных ПМЦ в исследуемых образцах методом ЭПР. При этом во всех номинально чистых кристаллах КГГГ зарегистрирован спектр микропримеси ионов Fe^{3+} в [a]-позициях решетки в концентрации не более 0.001 ат. % [2, 3]. Рентгеновское облучение образцов производилось нефльтрованным излучением на установке типа РУМ-11 мощностью 300 Р/мин в течение 1—2 ч в режиме: $U=180$ кВ, $J=18$ мА, γ -облучение на кобальтовой пушке общими дозами $1 \cdot 10^5 - 1.5 \cdot 10^7$ рад.

Рентгенизация и γ -облучение при температуре 295 К не приводят к появлению дополнительных линий в спектрах ЭПР исследуемых гранатов, хотя при этом наводятся характерные полосы дополнительного оптического поглощения с максимумами в области 280 и 360—370 нм [4, 5].

При температуре 77 К рентгеновское и γ -облучение приводит к наведению в поминально чистых кристаллах КГГГ интенсивной темно-фиолетовой окраски, которая при одинаковых условиях облучения в редкоземельных галлиевых гранатах ряда $\text{R}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Nd}, \text{Sm}$) визуально не проявляется. Спектр дополнительного оптического поглощения облученных при 77 К кристаллов КГГГ, кроме максимумов, наблюдаемых и при комнатной температуре [4, 5], содержат дополнительную полосу с максимумом при 540 нм (рис. 1, кривые 1, 2a). Увеличение дозы облучения приводит к возрастанию интенсивности окраски.

Параллельно с наведенной при 77 К окраской в кристаллах КГГГ был зарегистрирован характерный 7-компонентный сигнал ЭПР (рис. 2). Этот сигнал исчезает вместе с наведенной окраской в процессе отогрева облученного образца (рис. 1, кривая 2б), что позволяет приписать наблюдаемые спектры ЭПР и дополнительного оптического поглощения с максимумом при 540 нм одним и тем же центрам. Из рис. 1 (кривая 2б) следует, что эти центры стабильны вплоть до температуры $T \approx 220$ К и наиболее интенсивный их распад происходит при $T \approx 270$ К. Температур-

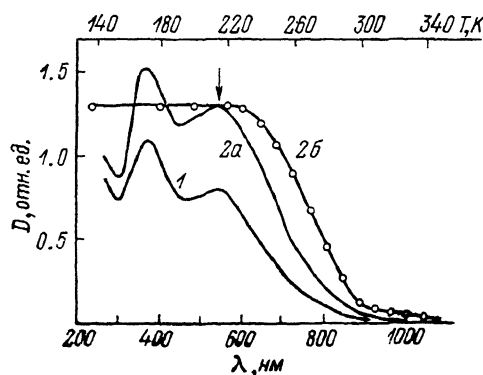


Рис. 1. Спектр дополнительного оптического поглощения кристаллов КГГГ после рентгеновского облучения при температуре 77 К в течение 1 (1) и 2 ч (2а). 2б — падение интенсивности полосы наведенного поглощения с максимумом 540 нм в процессе отогрева образца.

ный распад центров сопровождается интенсивной термолюминесценцией, максимум которой находится в районе 270 К. В редкоземельных галлиевых гранатах $R_3Ga_5O_{12}$ новые линии в спектрах ЭПР после облучения как при температуре 295 К, так и при 77 К не наблюдались.

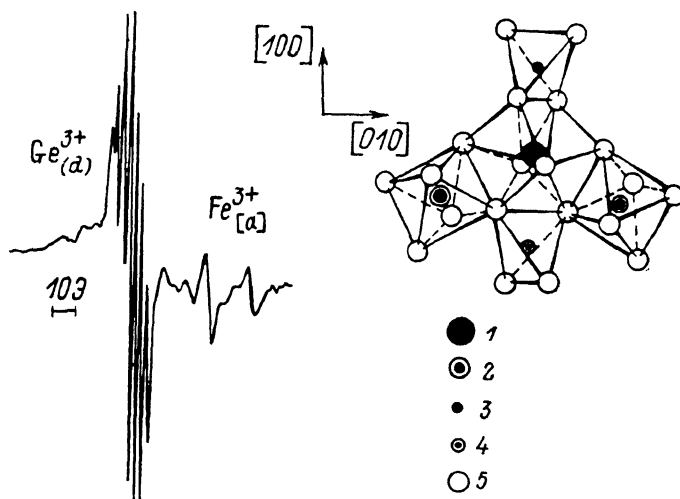


Рис. 2. Спектр ЭПР и кристаллографическая модель радиационного центра Ge_3^+ в решетке КГГГ.

Обозначение	Ион	Тип позиции	Локальная симметрия
1	Ca^{2+}	c	D_2
2	Ga^{3+}	a	C_{2v}
3	Ge^{4+}	d	S_4
4	Ge^{3+}	d	S_4
5	O^{2-}	h	C_1

Исследования и анализ спектра ЭПР нового радиационного центра позволили установить, что он принадлежит ПМЦ с электронным спином $S=1/2$ и $g \approx 2.008$. 7-компонентный сигнал ЭПР (рис. 2) с биномиальным соотношением интенсивностей компонент (1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1) обусловлен суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ) центра с двумя бли-

жайшими ядрами в структуре КГГГ со спином $J=3/2$. Анализ изотопного состава кристаллов КГГГ показал, что ССТВ, вероятнее всего, возникает от ядер изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga , естественное содержание которых в галлии составляет примерно 60 и 40 % соответственно. Исследования угловых зависимостей в кристаллографических плоскостях (110) и (100) показали, что положение центра спектра от угла практически не зависит, а расстояние между компонентами суперсверхтонкой структуры (ССТС) слабо изменяется, что проявляется в уширении линий. Максимальное разрешение спектра достигается в ориентации $\text{H} \parallel [100]$. Отсутствие угловой зависимости не дает возможности разрешить спектры ЭПР от ПМЦ в различных магнитно-неэквивалентных положениях и свидетельствует о том, что, по-видимому, радиационные центры падают в S -состоянии.

Наблюдаемые спектры ЭПР можно описать спин-гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = g\beta\text{H}\hat{S} + \sum_{i=1}^2 \hat{S}a_i\hat{J}_i, \quad (4)$$

где $g \simeq 2.008$, β — магнетон Бора; $a_i \simeq 6$ Э — постоянная ССТВ неспаренного электрона парамагнитного центра с магнитным ядерным моментом $J_i=3/2$ ядра i -го катиона Ga^{3+} . При 77 К полуширина линий каждой отдельной компоненты спектра равна примерно 3.2 Э. Так как ядерные спины изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga одинаковы, а их магнитные моменты близки по величине, то ССТС спектра ЭПР от комбинаций ядер $^{69}\text{Ga}-^{69}\text{Ga}$, $^{69}\text{Ga}-^{71}\text{Ga}$, $^{71}\text{Ga}-^{71}\text{Ga}$ при 77 К не разрешается.

Исходя из приведенных результатов и учитывая структуру и состав КГГГ (рис. 2), а также тот факт, что в редкоземельных галлиевых гранатах, не содержащих германия, характерная радиационная окраска и спектр ЭПР отсутствуют, мы предполагаем, что наблюдаемые спектры могут быть приписаны ПМЦ типа $\text{Ge}_{(d)}^{3+}$. Такие центры могут образоваться в процессе облучения кристаллов КГГГ путем захвата электронов регулярными катионами Ge^{4+} , занимающими (d)-позиции решетки. Известно, что свободные ионы Ge^{3+} имеют парамагнитное основание S -состояние (электронная конфигурация — $4s^1(^2S_{1/2})$). Спектр ЭПР электронных центров Ge^+ (основное состояние — $4s^24p(^2P_{1/2})$) впервые наблюдали авторы [6] в кристаллах $\text{NaCl} : \text{Ge}^{2+}$, $\text{KCl} : \text{Ge}^{2+}$ после рентгеновского облучения при температуре 77 К. Однако, как отмечалось в [6], спектр ЭПР дырочных центров Ge^{3+} в щелочно-галлоидных кристаллах, легированных ионами Ge^{2+} , после облучения не наблюдался.

Для подтверждения предположения об образовании $\text{Ge}_{(d)}^{3+}$ -центров в КГГГ мы попытались обнаружить 10-компонентный сигнал СТС от изотопов ^{73}Ge ($J=9/2$, природное содержание 7.7 %). Известно [7], что амплитуда этого сигнала примерно в 100 раз меньше от сигнала четных изотопов, а константа СТС порядка 250 Э. Однако сигналы СТС не были выделены, так как примерно в этом интервале (~ 2500 Э) наблюдается спектр ЭПР примеси Fe^{3+} , состоящий из 40 линий от центров в 8 магнитно-неэквивалентных [a]-позициях. Кроме этого, каждая из сверхтонких компонент спектра $^{73}\text{Ge}^{3+}$ в КГГГ расщепляется на 7 линий ССТС. Для убедительного доказательства образования $\text{Ge}_{(d)}^{3+}$ -центров в КГГГ необходимы дальнейшие исследования на кристаллах, либо обогащенных изотопом ^{73}Ge , либо не содержащих посторонних примесей со сложными спектрами ЭПР.

Л и т е р а т у р а

- [1] Geller S. // Z. Kristallog. 1967. V. 125. N 1. S. 1—47.
- [2] Носенко А. Е., Падляк Б. В., Кравчишин В. В. // Физ. электрон. 1986. № 33. С. 73—77.
- [3] Падляк Б. В. // Материалы 2-й конф. мол. уч. физ. фак. Львов. ун-та. Львов, 1986. С. 52—53. Деп. в УкрНИИТИ 16.12.1986. № 2790-Ук-86.
- [4] Носенко А. Е., Костык Л. В., Падляк Б. В. // УФЖ. 1984. Т. 29, № 9. С. 1425—1427.

- [5] Носенко А. Е., Костык Л. В. // УФЖ. 1986. Т. 31. № 1. С. 1425—1427.
 [6] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Храмов В. А. и др. / ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 1984—1988.
 [7] Holton W. C., Watts R. K. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 4. P. 1615—1620.

Львовский государственный университет им. И. Франко
 Львов

Поступило в Редакцию
 19 апреля 1988 г.
 В окончательной редакции
 10 августа 1988 г.

УДК 548.537.611.43 : 539.124

Физика твердого тела, том 31, в. 2, 1989
 Solid State Physics, vol. 31, № 2, 1989

ЭПР ИОНОВ Ag^{2+} В КРИСТАЛЛЕ SrF_2

М. М. Зарипов, В. А. Уланов, М. Л. Фалин

При замещении катионов решетки в кристаллах типа флюорита ионы двухвалентного серебра (электронная конфигурация $4d^9$) оказываются в электрическом поле восьми отрицательных ионов фтора так, что основной терм свободного иона Ag^{2+} (2D) расщепляется на возбужденный орбитальный дублет 2E_g и основной триплет $^2T_{2g}$. Таким образом, появляется возможность изучения эффекта Яна—Теллера на основном триплетном орбитальном состоянии d -иона с восьмикратной кубической координацией.

Некоторые результаты исследования методом ЭПР ионов Ag^{2+} в кристаллах CdF_2 и CaF_2 были опубликованы в работе [1]. Здесь представляются экспериментальные данные по изучению ионов двухвалентного серебра в кристаллах SrF_2 . Исследуемые кристаллы выращены в графитовом тигле методом Бриджмена в атмосфере смеси гелия и фтора (~5 % по объему). В качестве примеси вводилось металлическое серебро. В результате исследования выращенных кристаллов установлено, что в SrF_2 (так же как в CdF_2 и CaF_2 [1]) в процессе роста кристалла образуются центры одновалентного серебра. Рентгеновское облучение при комнатной температуре вызывает переход этих центров в двухвалентное состояние, что приводит к появлению в исследуемых образцах спектров ЭПР, наблюдаемых при температурах ниже 30 К. Спектры описываются ($T=4.2$ К, $f=9.3$ ГГц) спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида:

$$\mathcal{H} = \beta H_g S + S a I_{\text{Ag}} + \sum_{i=1}^8 (S A^{(i)} I_F^{(i)} - g_a^i I_a H_F^{(i)}), \quad (1)$$

где $S = I_{\text{Ag}} = I_F = 1/2$. Модель центра и оси координат представления теплов СГ (1) приведены на рис. 1.

Тензоры g , $A^{(1)}$, $A^{(2)}$, a аксиальные, в принятой системе координат имеют диагональный вид и описывают угловые зависимости электронного зеемановского, лигандного сверхтонкого (ЛСТВ) с ядрами ^{19}F (1, 2) и сверхтонкого (ЛСТВ) с ядром серебра взаимодействий. Тензор $A^{(1)}$ эквивалентен тензору $A^{(2)}$. Эквивалентные тензоры $A^{(3-8)}$, описывающие ЛСТВ с ядрами ^{19}F (3—8), в принятой системе координат имеют пять независимых компонент (симметрия взаимодействия C_s). Однако достигнутая в экспериментах точность не позволяет определить антисимметричные части этих тензоров, поэтому здесь можно говорить лишь о значениях компонент их симметричных частей, диагонализирующихся в локальной системе координат, повернутой вокруг оси Y исходной системы координат (рис. 1) на угол γ .

Обычно (при симметрии взаимодействия D_{2h} и выше) параметры СГ могут быть определены из спектров в главных ориентациях парамагнит-