

УДК 574.6

М.А. СЕМЁНОВА, А.В. ЕГРАНОВ, В.Ф. ИВАШЕЧКИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИММЕТРИИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{SrF}_2$ , $\text{BaF}_2$ , АКТИВИРОВАННЫХ $\text{Zn}$ И $\text{Cd}$ , МЕТОДОМ ЭПР

Кристаллы фтористого бария и стронция с кадмием и цинком исследовались методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1306 при комнатной температуре. В монокристаллах  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , легированных ионами  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , после облучения рентгеновскими лучами наблюдается спектр ЭПР ионов  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Cd}^+$ , находящихся в состоянии  $^2S_{1/2}$ . Определены константы сверхтонкой структуры.

### Введение

Работа мотивируется потребностью в высокоэффективных, быстрых, плотных сцинтилляторах. Требуемые характеристики: быстроедействие, эффективность, высокая плотность, размеры, высокая радиационная стойкость и прозрачность. Кристаллы фтористого бария являются перспективными сцинтилляторами электромагнитных калориметров в физике высоких энергий благодаря быстрым основно-валентным переходам.

Исследованию примесных центров  $\text{Cd}^+$  в состоянии  $^2S_{1/2}$  в кристаллических матрицах методом ЭПР посвящено сравнительно небольшое число публикаций [1]. А публикаций об исследованиях примесных центров  $\text{Zn}^+$  в состоянии  $^2S_{1/2}$  методом ЭПР нет. В данной работе излагаются результаты исследования сверхтонких взаимодействий иона  $\text{Zn}^+$  в кристалле флюорита  $\text{SrF}_2$ .

### 1. Методика эксперимента

Объектом исследования служили кристаллы фторидов стронция и бария, активированные цинком и кадмием. Концентрация цинка и кадмия в кристаллах составляла 1 мол. %.

Кристаллы выращены в вакууме в графитовом тигле методом Бриджмэна – Стокбаргера. Так как примесь кадмия обычно используется при выращивании фторидных кристаллов как добавка в шихту для предотвращения образования кислородных примесей, то выращивание приходилось производить под затвором из собственного расплава для предотвращения улетучивания примеси кадмия или цинка из расплава. Концентрация примеси определялась атомно-эмиссионным методом [2].

Выколотые образцы размером примерно  $5 \times 3 \times 3$  мм облучались рентгеновской трубкой БХВ-12 с палладиевым анодом в режиме 35 кВ, 20 мА, при комнатной температуре, в течение 15 мин с каждой стороны.

ЭПР-исследования были сделаны на радиоспектрометре РЭ-1306 при комнатной температуре.

### 2. Экспериментальные результаты

Исследование кристаллов проводилось при трёх направлениях магнитного поля:  $B \parallel \langle 100 \rangle$ ,  $B \parallel \langle 110 \rangle$ ,  $B \parallel \langle 111 \rangle$ . До облучения спектр ЭПР ионов  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Cd}^+$  отсутствовал. После облучения при комнатной температуре спектр ЭПР появлялся и оставался стабильным при нагревании образцов до  $200^\circ\text{C}$ .

Из восьми изотопов природного кадмия два  $^{111}\text{Cd}$  и  $^{113}\text{Cd}$  имеют отрицательные ядерные магнитные моменты. Отношения магнитных моментов  $\mu(^{113}\text{Cd})/\mu(^{111}\text{Cd}) = 1,0461$ . Ядерные спины обоих изотопов  $I = 1/2$ . Естественная распространённость  $^{111}\text{Cd}$  – 12,8 % и  $^{113}\text{Cd}$  – 12,2 %. Электронная конфигурация  $4d^{10} 5s^2$ . Основное состояние  $^2S_{1/2}$ .

Из пяти изотопов природного цинка один  $^{67}\text{Zn}$  имеет ненулевой ядерный магнитный момент  $\mu(^{67}\text{Zn}) = 0,876$ . Ядерный спин изотопа  $I = -5/2$ . Естественная распространённость  $^{67}\text{Zn}$  – 4,1 %. Электронная конфигурация  $3d^{10} 4s^2$ . Основное состояние  $^2S_{1/2}$ .

На спектрах можно наблюдать лишь четные изотопы, так как они имеют нулевой спин [3].

На рис. 1, а показан спектр ЭПР для кристалла  $\text{SrF}_2$  – 1 %  $\text{ZnF}_2$ , при направлении поля  $B \parallel \langle 100 \rangle$ . Спектр состоит из девяти равно расположенных линий, с распределением интенсивностей 1:8:28:56:70:56:28:8:1. Это соответствует сверхтонкой структуре из восьми эквивалентных

ядер фтора, с ядерным спином  $1/2$  [4], и говорит о том, что  $Zn^+$  ион занимает позицию в центре куба и окружен восьмью эквивалентными ядрами фтора, т.е. имеет кубическую симметрию  $O_h$ . Энергетические уровни СТВ с одной группой эквивалентных ядер фтора получаются путём последовательного одинакового расщепления сверхтонких уровней. Спектр соответствует четным изотопам цинка. Расстояние между уровнями  $A_0 = 95,6122$  Гс.

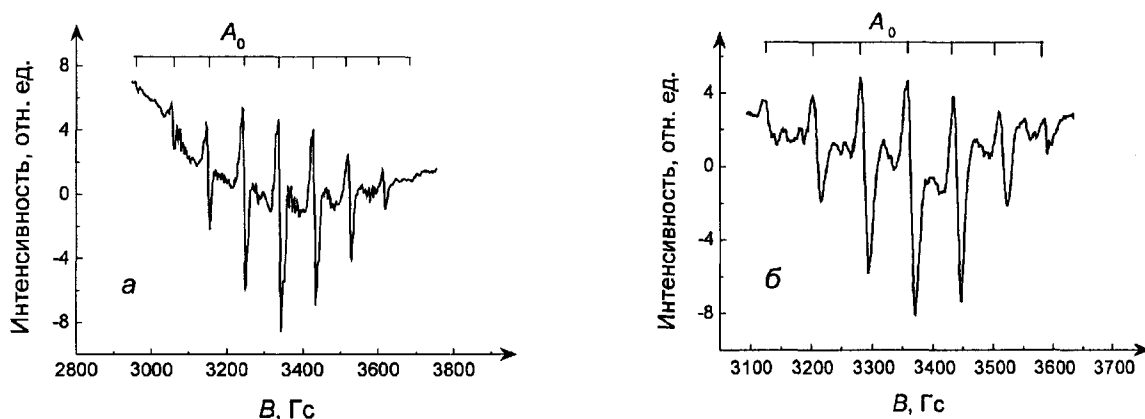


Рис. 1. Спектры ЭПР, облучение при комнатной температуре  $B \parallel \langle 100 \rangle$ : а –  $SrF_2 - 1\% ZnF_2$ ; б –  $BaF_2 - 1\% CdF_2$ ,  $A_0$  – расстояние между уровнями

На рис. 1, б показан спектр ЭПР для кристалла  $BaF_2 - 1\% CdF_2$ , при направлении поля  $B \parallel \langle 100 \rangle$ . Спектр имеет кубическую симметрию. Для данного направления магнитного поля имеем одну группу эквивалентных протонов. Это говорит о том, что энергетический уровень расщепляется на девять подуровней. В связи с этим мы должны видеть девять равнорасположенных линий, но из-за того, что интенсивность крайних линий слишком мала, они не наблюдаются. Расстояние между уровнями  $A_0 = 79$  Гс.

На рис. 2, а показан спектр ЭПР для кристалла  $SrF_2 - 1\% ZnF_2$ , при направлении поля  $B \parallel \langle 110 \rangle$ . Так как имеется кубическая симметрия центра, то для этого направления поля существует две группы эквивалентных ядер, в каждой группе по четыре ядра. Исходя из этого, известно, что энергетический уровень расщепляется сначала на пять подуровней, а затем, при взаимодействии со второй эквивалентной группой атомов, каждый из подуровней расщепляется ещё на пять. В конечном итоге получаем двадцать пять переходов, а следовательно, должны получить и двадцать пять линий, но вследствие перекрывания уровней невозможно увидеть все ожидаемые линии, а лишь двадцать три. Расстояние между уровнями при СТВ первой группы эквивалентных ядер  $A_1 = 108,94$  Гс и расстояние между уровнями при СТВ второй группы эквивалентных ядер  $A_2 = 78,2$  Гс.

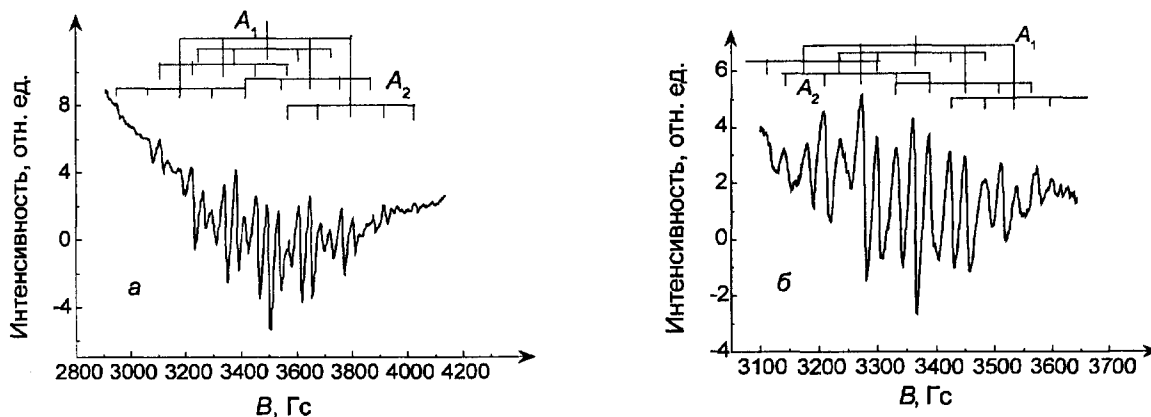


Рис. 2. Спектры ЭПР, облучение при комнатной температуре  $B \parallel \langle 110 \rangle$ : а –  $SrF_2 - 1\% ZnF_2$ ; б –  $BaF_2 - 1\% CdF_2$ ,  $A_1$  – расстояние между уровнями при сверхтонком взаимодействии первой группы эквивалентных ядер,  $A_2$  – расстояние между уровнями при сверхтонком взаимодействии второй группы эквивалентных ядер

На рис. 2, б показан спектр ЭПР для кристалла  $BaF_2 - 1\% CdF_2$ , при направлении поля  $B \parallel \langle 110 \rangle$ . Имеем кубическую симметрию центра, следовательно, все выводы, которые сделаны для спектра на рис. 2, а, подходят и для данного спектра. Вследствие перекрывания уровней и небольшой интенсивности крайних линий нельзя видеть все ожидаемые линии. Видны лишь восемнадцать линий. Расстояние между уровнями  $A_1 = 92,817$  Гс и  $A_2 = 66,8$  Гс.

На рис. 3, а показан спектр ЭПР для кристалла  $SrF_2 - 1\% ZnF_2$ , при направлении поля  $B \parallel \langle 111 \rangle$ . Центр имеет кубическую симметрию. Для данного направления поля имеем две группы эквивалентных ядер фтора. В первой группе два ядра, а во второй — шесть. Из этого следует, что энергетический уровень расщепляется сначала на три подуровня (с расстоянием между уровнями  $A_1 = 119,8$  Гс) и далее каждый из этих подуровней расщепляется ещё на семь (расстояние между уровнями  $A_2 = 84,12$  Гс). В конечном итоге получаем двадцать один переход, а следовательно, двадцать одну линию.

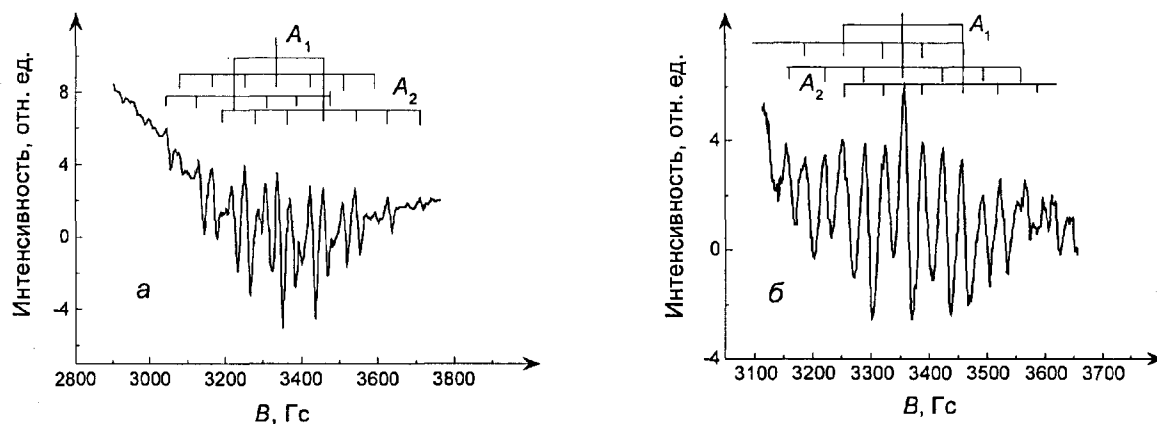


Рис. 3. Спектры ЭПР, облучение при комнатной температуре  $B \parallel \langle 111 \rangle$ : а —  $SrF_2 - 1\% ZnF_2$ ; б —  $BaF_2 - 1\% CdF_2$ ,  $A_1$  — расстояние между уровнями при СТВ первой группы эквивалентных ядер и  $A_2$  — расстояние между уровнями при СТВ второй группы эквивалентных ядер

А на рис. 3, б показан спектр ЭПР для кристалла  $BaF_2 - 1\% CdF_2$ , при направлении поля  $B \parallel \langle 111 \rangle$ . Центр имеет кубическую симметрию, следовательно, все выводы, которые сделаны для спектра на рис. 3, а, подходят и для данного спектра. Вследствие перекрывания уровней и небольшой интенсивности крайних линий невозможно видеть все ожидаемые линии. Спектр состоит из четырнадцати линий. Расстояние между уровнями  $A_1 = 103,4$  Гс и  $A_2 = 79$  Гс.

Были произведены расчёты констант сверхтонкого взаимодействия: для кристалла  $BaF_2$ , активированного  $CdF_2$ , константа изотропного СТВ равна  $78,2$  Гс, а анизотропная —  $11,4$  Гс, что соответствует литературным данным; для кристалла  $SrF_2 - 1\% ZnF_2$  константа СТВ равна  $92,3$  Гс, анизотропная константа СТВ равна  $14,1$  Гс. Расчет производился для спектров при направлении поля  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ , но при направлении поля  $\langle 111 \rangle$  эти константы также верны.

### Заключение

В кристаллах фтористого стронция, бария активированных двухвалентными ионами цинка и кадмия, соответственно, ионизирующее излучение восстанавливает примесные ионы до одновалентного состояния. При этом одновалентный ион окружен восьмью эквивалентными ионами фтора и имеет кубическую симметрию  $O_h$ . При такой симметрии  $p$ -состояние  $Zn^+$  и  $Cd^+$  иона не расщепляется [5].

Известно, что при комнатной температуре происходит последовательное понижение симметрии центра сначала до  $C_{3v}$  и далее до  $C_{2v}$ , за счет присоединения к ближайшему окружению примесного одновалентного иона одной или двух анионных вакансий соответственно, т.е. собственных дефектов, которые в неактивированных кристаллах фтористого стронция не образуются. Исследования для симметрий  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ , а также исследования этих кристаллов при температуре жидкого азота будут проводиться в дальнейшем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутиков В.Ф., Силкин Н.И., Степанов В.Г. // ФТТ. – 1976. – Т. 18. – № 10. – С. 2958–2963.
2. Egranov A.V., Radzhabov E.A., Neromnyashikh A.I., and Ivashechkin V.F. // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 4. Приложение. – С. 30.
3. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
4. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975.
5. Radzhabov E., Mysovsky A., Egranov A., et al. // Phys. Status Solidi (c). – 2005. – V. 2. – P. 388.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия  
E-mail: boza.84@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.09.