

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

Andris Fedotovs

**Radiācijas defektu EPR fluorīdu
kristālos un oksifluorīdu stikla
keramikā**

Promocijas darba kopsavilkums doktora grāda iegūšanai fizikā
Apakšnozarē: cietvielu fizika

Rīga, 2008

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2004. gada līdz 2008. gadam.

Darba raksturs: Disertācija.

Darba zinātniskais vadītājs:

Dr. habil. phys. ULDIS ROGULIS, asoc. prof., vadošais pētnieks
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā.

Darba Recenzenti:

1. ANDREJS SILIŅŠ; Dr. habil. phys., profesors, Latvijas Universitāte,
2. JURIJS DEHTJARS; Dr. habil. phys., profesors, Rīgas Tehniskā Universitāte,
3. JURIS PURĀNS; Dr. habil. phys., vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes cietvielu fizikas Institūts.

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2008. gada 2. decembrī, pulksten 12:00, Ķengaraga ielā 8, 1. auditorijā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā (Kalpaka bulv. 4) un Latvijas Akadēmiskajā Bibliotēkā (Rūpniecības ielā 10).

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātnes nozares specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs: emer. prof. IVARS TĀLE.

© Latvijas Universitāte, 2008

© Andris Fedotovs, 2008

ISBN 978-9984-45-029-2

Saturs

1. Ievads	5
1.1. Darba motivācija	6
1.2. Darba mērķi un uzdevumi	7
2. EPR spektroskopija	9
2.1. Spina Hamiltoniānis, tā parametri un to fizikālā jēga	10
2.2. EPR spektru hipersīkstruktūra un tās anizotropija	12
2.3. EPR spektru interpretācija	14
3. Radiācijas defektu pētījumi	17
3.1. BaF ₂ kristālos	18
3.2. LiBaF ₃ kristālos	19
3.3. LiYF ₄ kristālos	20
3.4. Oksifluorīdu stikla keramikā (OxFGC)	21
4. Eksperimentālā metodika	23
4.1. EPR spektrometrs	23
4.1.1. Magnētiskā lauka modulācija	24
4.1.2. Rentgenapstarošana	25
4.2. Pētītie paraugi	25
4.3. EPR spektru analīzes metodika	26
5. Rezultāti un diskusija	29
5.1. Neregulārā Cd ⁺ centra pētījumi BaF ₂ kristālos	29
5.2. F-tipa centru EPR pētījumi LiBaF ₃ kristālos	34
5.3. Radiācijas defektu EPR pētījumi LiYF ₄ kristālos	38
5.4. Radiācijas defektu EPR pētījumi OxFGC	41

6. Secinājumi un tēzes	45
6.1. Galvenie rezultāti	45
6.2. Secinājumi	45
6.3. Aizstāvamās tēzes	46
6.4. Nobeigums	46
Izmantotā literatūra	49
Autora publikāciju saraksts	52
Dalība konferencēs	55

Anotācija

Darbā ir apkopoti ar elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopijas metodi veikti radiācijas defektu struktūras pētījumi fluorīdu kristālos: $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$, LiBaF_3 , LiYF_4 un oksifluorīdu stikla keramikā (OxFGC).

Radiācijas defekti LiBaF_3 , LiYF_4 kristālos un OxFGC tika ierosināti ar rentgena (RTG) stariem pie istabas temperatūras (RT). Radiācijas defekts $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$ kristālā tika ierosināts ar γ starojumu.

Pētījumu gaitā iegūtie spektru leņķisko atkarību mērījumi ir ļāvuši noteikt radiācijas radīto paramagnētisko centru EPR parametrus un kristalogrāfisko struktūru attiecīgajos materiālos. $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$ gadījumā novērojamais EPR spektrs ir izskaidrojams ar Cd^+ piejaukuma apkārtņē esošu fluora vakanci V_F . Augstas tīrības pakāpes LiBaF_3 kristālā ir izveidojies F-tipa centrs, kura EPR spektra struktūra ir ļāvusi precizēt g -tenzora komponentu vērtības un noteikt hipersīkstruktūras (hss) mijiedarbības konstantes A_F un A_{Li} . Radiācijas defekta modelis LiYF_4 kristālā ir F-tipa centrs, kura elektronam ir hss mijiedarbība ar diviem fluora kodoliem. Tā spektru labi apraksta parametri $g_{\parallel} = 2.00$, $g_{\perp} = 1.975$ un $A = 27.85$ MHz. Oksifluorīdu stikla keramikā novērojamais radiācijas defekts pēc mūsu hipotēzes izveidojas YF_3 kristalītos. Tā struktūra ir izskaidrojama ar apkārtņē esošo 10 fluoru un 4 itrija atomu kodolu izotropisku hss mijiedarbību.

1. nodaļa

Ievads

Fluorīdu kristālu scintilatori tiek plaši izmantoti daudzās fundamentālo kā arī pielietojumu zinātņu sfērās. Līdz ar to optisko materiālu īpašību pētniecība ar dažādām spektroskopijas metodēm ir un būs aktuāla. Šādi materiāli dažādās konfigurācijās – gan kā kristāli, gan kā amorfas vielas plaši tiek izmantoti tādās nozarēs kā elektronikā un komunikācijās, kā arī radiācijas uztveršanai un mērīšanai, sākot no radioaktīvā starojuma dozimetriem, medicīniskām diagnostikas un vizualizēšanas iekārtām, kas izmanto rentgena un gamma starojumu, līdz pat detektoriem sinhrotronos un kosmosa tehnikā.

Pamatā laba scintilatora īpašības nosaka:

- 1) mazs reakcijas laiks (10 – 100 ns),
- 2) augsts gaismas iznākums (>20000 fotoni uz vienu absorbēto X, γ staru vai citu radioaktīvā starojuma daļiņu),
- 3) liels blīvums ρ , kā arī liels atomskaitlis Z, kas sekmē efektīvāku γ starojuma uztveršanu.

Katram scintilatora materiālam piemīt savas labās īpašības tā arī negatīvās īpašības. Ideāls scintilatoru materiāls vēl nav sintezēts. Tāpēc katram pielietojumam tiek piemeklēts atbilstošākais materiāls, izvēli pamatojot gan uz materiāla fizikāli-ķīmiskajām īpašībām, gan uz ražošanas izmaksām un izgatavošanas īpatnībām. Tā, piemēram, tādi materiāli kā NaI:Tl, CsI:Tl, CsI:Na, CdWO₄ ir ar ļoti lielu gaismas iznākumu $\geq 10^4$ fotoni/MeV, taču to dzišanas laiks (kinētika) ir pārāk ilgstošs >200 ns. Savukārt tādiem fluorīdu materiāliem kā BaF₂, CsF, CeF₃, CsI dzišanas laiks ir $\sim 1 - 30$ ns, taču gaismas iznākums ir tikai $\sim 10^3$ fotoni/MeV [1].

Papildus tām īpašībām, kas materiālam piemīt pašam par sevi, lielu lomu spēlē kristālā izveidojušies defekti. Defekti var veidoties jebkurā no materiāla dzīves etapiem. Tie var ieviesties kā sintezēšanas (kristāla audzēšanas) laikā, tā arī ekspluatācijas laikā, materiālam nemitīgi atrodoties ekstremālos ķīmiskos un intensīva augstas enerģijas jonizējošā

starojuma apstākļos. Kristālā var izveidoties kā struktūras defekti – dislokācijas un starpmezgli, kas var sekmēt materiāla deformāciju, tā arī pašvielas defekti, kas ir lokālas novirzes no kristāla steheometrijas ar starpatomu attālumu kārtu. Šādus defektus dēvē arī par punktveida defektiem. Turpmāk šajā darbā tiks runāts tieši par jonizējošā starojuma inducētiem punktveida defektiem.

Defekti materiālā ievieš savas korekcijas materiāla enerģētisko līmeņu struktūrā. Defekti lielā lielā mērā nosaka virkni kvalitatīvo materiāla īpašību, kā mehāniskās, tā arī optiskās. Kā piemaisījumu, tā pašvielas defektu enerģijas līmeņi var kalpot dažādiem mērķiem, piemēram, reto zemju elementu piejaukumi ir pamatā daudziem lāzeru materiāliem. Taču atsevišķos gadījumos defektu klātbūtne materiālā var būt arī traucējoša.

Pilnīgai izpratnei par defektu struktūru nepieciešams noskaidrot tā elektronisko struktūru un ģeometrisku konfigurāciju, jeb, kā tas ir izvietojies pamatmateriāla struktūrā.

Magnētisko rezonāņu metodes ir struktūrjutīgas metodes un ir piemērotas defekta kristalogrāfiskās struktūras pētīšanai, tā kā ir iespējams izmērīt ar to saistītā elektrona magnētiskā momenta – spina mijiedarbību ar apkārtējiem vielas atomu magnētiskajiem momentiem. Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR) ir viena no visplašāk izmantotajām magnētisko rezonāņu metodēm. Tā ir pielietojama plašam vielu klāstam plašā temperatūru diapazonā.

Šajā darbā tiek aprakstīti EPR punktveida defektu pētījumi, kuri ir inducēti radiācijas ceļā, fluorīdu kristālu matricās un oksifluorīda stiklā un keramikā.

1.1. Darba motivācija

Darbā pētītie fluorīdu kristāli BaF_2 , $LiBaF_3$ un $LiYF_4$ ir plaši izplatīti scintilatoru materiāli nozarēs, kurās nodarbojas ar augstas enerģijas starojuma uztveršanu un apstrādi [1–3]. Šiem kristāliem ir ļoti labas scintilatora īpašības, un kā jebkuram scintilatoru materiālam ir izvirzītas augstas prasības attiecībā uz tā sastāva tīrību. Dažādi nekontrolētie piejaukumi un struktūras nehomogenitātes var sekmēt dažādu defektu, to skaitā arī krāsu centru veidošanos kristālā.

Pēdējā laikā ir pastiprināta interese par optiskajiem kompozītmateriāliem, kas ir nanoizmēru kristāli, kuri pēc noteiktas termiskās apstrādes izveidojas stikla matricā.

Attiecībā uz defektu veidošanos kristālos ļoti būtiska ir šī materiāla tīrība no dažādiem nekontrolētiem piemaisījumiem, kas varētu nelabvēlīgi ietekmēt kristāla spektrālo caurlaidību kādā noteiktā optiskajā diapazonā. Piemēram, fluorīdu gadījumā ļoti izplatīts nekontrolējams piejaukums ir skābeklis, kurš kristālā iekļūst tā audzēšanas procesā. Lai atbrīvotos no skābekļa piemaisījuma, tiek lietots cits fluorīds, kurš savienojas ar skābekli un pēc tam iztvaiko no maisījuma.

1.2. Darba mērķi un uzdevumi

Šī darba mērķis ir izpētīt radiācijas defektu struktūru minētajos fluorīdu kristālu scintilatoru materiālos kā arī oksifluorīdu stikla keramikā. Līdz ar to tika izvirzīti sekojoši darba uzdevumi:

1. Veikt EPR spektru mērījumus $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$, LiBaF_3 , LiYF_4 kristālos un oksifluorīdu stikla keramikā (OxFGC) pēc paraugu apstarošanas ar rentgena stariem.
2. Noteikt radiācijas defektu EPR parametrus.
3. Noskaidrot atbilstošo paramagnētisko centru modeļus.

Darba struktūra ir sekojoša. Literatūras apskatā tiek aplūkoti elektronu paramagnētiskās rezonanses pamatprincipi, kā arī tiek sniegts ieskats eksperimentālo pētījumu metodikā. Tālāk seko līdz šim zināmais par ar jonizējošu starojumu ierosinātu defektu pētījumiem kristālos, kā arī līdz šim zināmais par radiācijas defektiem magnētisko rezonānsu spektroskopijas kontekstā. Trešajā nodaļā ir aprakstīta mūsu eksperimentos izmantotā eksperimentālā darba iekārta un eksperimentu gaita. Eksperimentālie rezultāti un to apspriešana tiek veikta ceturtajā nodaļā. Noslēgumā tiek veikti secinājumi un formulētas aizstāvamās tēzes, kā arī tiek sniegts īss komentārs par perspektīvām šajā pētniecības jomā.

Autora ieguldījums

Darbs pilnībā ir veikts Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institutā. Autors veicis bija pilnībā visu eksperimentālo EPR rezultātu iegūšanu. Tāpat autors ir veicis visu eksperimentālo rezultātu teorētisko analīzi, veicot EPR spektru modelēšanu ar specializētām datorprogrammām.

Darbs ir apspriests Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institūta zinātniskajā seminārā 2008. gada 25. februārī.

Darba zinātniskā novitāte

Darbā veiktie eksperimentālie pētījumi ir ļāvuši identificēt jaunus radiācijas defektus nozīmīgos pielietojumu materiālos – fluorīdu kristālos un oksifluorīdu stikla keramikā. Iegūtie rezultāti ļāvuši noteikt EPR parametrus un interpretēt radiācijas defektu kristalogrāfisko struktūru. Darbā apkopotie pētījumu rezultāti ir izmantojami turpmākām šo un arī citu fluorīdu materiālu pētniecībai un to īpašību uzlabošanai.

2. nodaļa

EPR spektroskopija

EPR ir spektroskopijas nozare, kas pēta pārejas starp atoma elektrona spinu apakšlīmeņiem, kuri sašķelšas, uzliekot ārēju magnētisko lauku. Līdzīgi kā optiskajā spektroskopijā, arī EPR spektri ir absorbcijas spektri, tikai šīs pārejas notiek EM viļņu diapazona mikroviļņu rajonā.

EPR spektrs tiek aprakstīts ar trīs galvenajām parametru grupām:

- 1) Sākuma sašķelšanās parametriem (kristāliskā lauka iedarbība) — sīkstruktūras parametri,
- 2) g -faktoru (Zēmana sašķelšanās magnētiskā lauka iedarbībā),
- 3) hipersīkstruktūras parametriem, kas raksturo nesapārotā elektrona spina mijiedarbību ar kodolu magnētiskajiem momentiem.

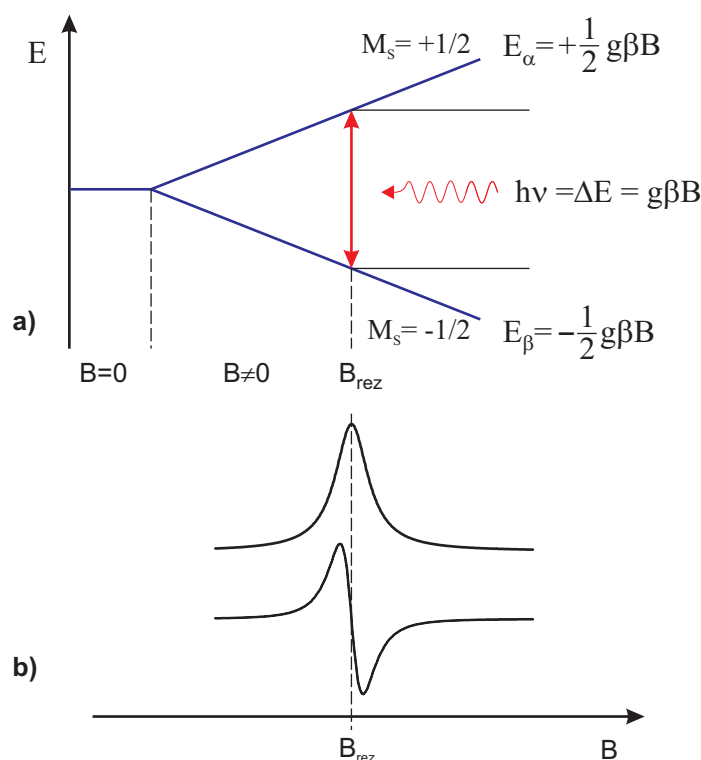
Ārējais magnētiskais lauks izsauc spinu apakšlīmeņu sašķelšanos, kuros pāreju enerģija ir vienāda ar klistrona (mikroviļņu starotāja) izstarotā viļņa enerģiju. Rezonanses nosacījums ir sakarība starp mikroviļņu kvantu $h\nu$ un enerģiju starpību starp spina apakšlīmeņiem $g\beta B$:

$$h\nu = g\beta B \quad (2.1)$$

kur h — Planka konstante, ν – frekvence, g — spektroskopiskās sašķelšanās faktors, kurā tiek ņemts vērā atoma orbitālo un spina momentu ieguldījums, β – Bora magnetons, B — magnētiskā lauka indukcija.

Šī sakarība parāda, ka:

- 1) Magnētiskais lauks B izsauc spina apakšlīmeņu parādīšanos un nosaka enerģijas starpību starp tiem.
- 2) Radioviļņu kvants $h\nu$ izsauc pāreju no zemākā apakšlīmeņa uz augstāko, kas nozīmē absorbcijas ainas parādīšanos (skat. 2.1. attēlu).



2.1. attēls. Zēmana efekts un EPR pārejas veidošanās, absorbējoties noteiktas enerģijas mikroviļņu kvantam, magnētiskajam laukam sasniedzot rezonanses vērtību.

- 3) g -faktors nosaka absorbcijas līnijas novietojuma izmaiņu spektrā pie vienādiem $h\nu$ un B atkarībā no paramagnētiskā elektrona stāvokļa vielā.

2.1. Spina Hamiltoniānis, tā parametri un to fizikālā jēga

Vispārīgi paramagnētiskās rezonanses mijiedarbības apraksta ar spina Hamiltoniāni:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \underbrace{\beta \mathbf{S} \hat{g} \mathbf{B}}_{\hat{H}_{EZ}} + \underbrace{\mathbf{S} \hat{D} \mathbf{S}}_{\hat{H}_{SS}} + \underbrace{\mathbf{I} \hat{A} \mathbf{S}}_{\hat{H}_{hss}} + \underbrace{\mathbf{I} \hat{Q} \mathbf{I}}_{\hat{H}_Q} + \underbrace{\beta_N \mathbf{I} g_N \mathbf{B}}_{\hat{H}_{KZ}} \quad (2.2)$$

Katrs spina Hamiltoniānī ietilpstošais loceklis apraksta noteiktas elektrona un kodolu magnētisko momentu mijiedarbību attiecīgajā enerģijas diapazonā:

- 1) \hat{H}_{EZ} – elektronu Zēmana mijiedarbība,
- 2) \hat{H}_{SS} – elektronu sīkstruktūras mijiedarbība,
- 3) \hat{H}_{HSS} – elektronu-kodolu hipersīkstruktūras mijiedarbība,

- 4) \hat{H}_Q – kodolu kvadrupola mijiedarbība,
- 5) \hat{H}_{KZ} – kodolu Zēmana mijiedarbība.

Spina Hamiltoniānī locekļos ietvertajiem apzīmējumiem ir šāda nozīme:

- β – Bora magnetons;
- \mathbf{S} – elektrona spina operators;
- \hat{g} – g -faktora operators, kurš vispārīgā gadījumā ir tenzors;
- \mathbf{B} – magnētiskā lauka indukcija;
- \hat{D} – kristāliskā lauka (sīkstruktūras) mijiedarbības tenzors;
- \mathbf{I} – kodola spina operators;
- \hat{A} – hipersīkstruktūras mijiedarbības tenzors.

Rezonanses nosacījumā ietilpstošais g -faktors nosaka absorbcijas līniju novietojumu EPR spektrā. Vispārīgi g -faktoru raksturo ar diagonālu tenzoru, kas attiecīgās kristāliskā lauka simetrijas gadījumā sastāv no šādām komponentēm:

- 1) kubiskā — g ,
- 2) aksiālā — g_{\parallel} un g_{\perp} ,
- 3) rombiskā — g_{xx} , g_{yy} un g_{zz} .

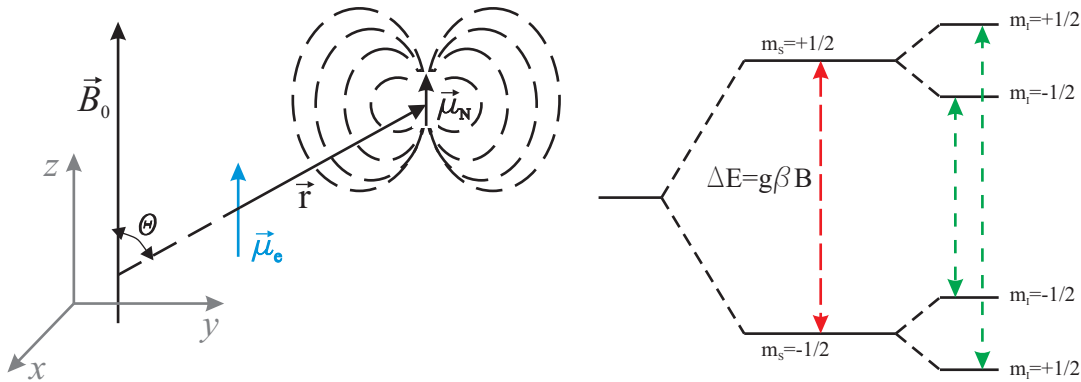
Tādā gadījumā izmanto g efektīvo vērtību, kas aksiālās simetrijas gadījumā ir šāda:

$$g_{ef}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (2.3)$$

kur θ ir leņķis starp magnētiskā lauka \mathbf{B} virzienu un defekta simetrijas asi [4].

2.2. EPR spektru hipersīkstruktūra un tās anizotropija

Iepriekš aprakstītā spina Hamiltoniāņa trešajam loceklim \hat{H}_{HFS} ir noteicoša loma EPR spektru atšifrēšanā. Šis loceklis apraksta nesapārotā elektrona spina un tuvumā esošā kodola mijiedarbību. Šādu mijiedarbību sauc par hipersīkstruktūras mijiedarbību, un bieži būtiskāko informāciju par paramagnētiskā centra struktūru sniedz tieši šīs EPR mijiedarbības izpēte.



2.2. attēls. Kodola un elektrona spinu hipersīkstruktūras mijiedarbība.

2.3. attēls. EPR līmeņu hipersīkstruktūras sašķelšanās, ja $I=1/2$.

Hipersīkstruktūras mijiedarbību var apskatīt kā elektrona un kodola magnētiskā momenta dipola–dipola mijiedarbību (skat. 2.2. attēlu), kuru klasiskā veidā apraksta ar enerģiju:

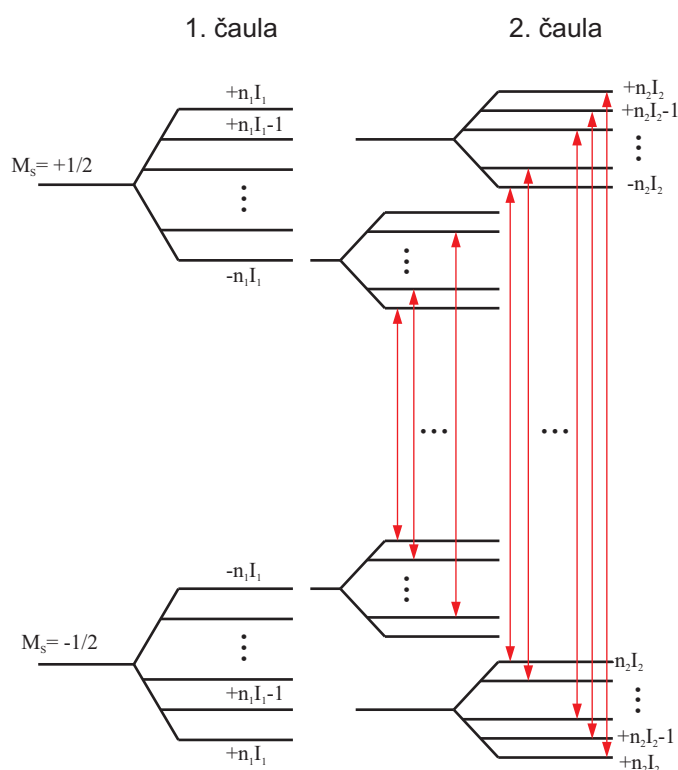
$$W_{dip} = \frac{\mu_e \cdot \mu_N}{r^3} - \frac{3(\mu_e \cdot \mathbf{r})(\mu_N \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (2.4)$$

kur \mathbf{r} ir rādiusvektors, kas savieno elektronu un kodolu, μ_e un μ_N – attiecīgi elektrona un kodola magnētiskie momenti [4]. Nomainot magnētiskos momentus ar attiecīgajiem operatoriem, Šrēdingera vienādojums iegūst šādu izskatu:

$$\hat{H}_{dip} = -g\beta g_N \beta_N \left[\frac{\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (2.5)$$

Šajā gadījumā, izrakstot spinu operatorus pa to telpiskajām komponentēm, var redzēt, ka dipolu mijiedarbība iekļauj sevī mijiedarbību starp tenzoriem, kas savukārt nozīmē, ka rezultāts var būt atkarīgs no mijiedarbības virziena attiecībā pret magnētisko lauku anizotropu sistēmu gadījumā. Spina hamiltoniāns gadījumam, kad $S = 1/2$ un $I = 1/2$ ir šāds:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B} + h \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_N \beta_N \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2.6)$$



2.4. attēls. Vispārīga hipersīkstruktūras sašķelšanās shēma, elektrona spinam $S=1/2$ mijiedarbojoties ar n_1 ekvivalentiem kodolu spiniem I_1 un n_2 ekvivalentiem kodolu spiniem I_2 .

Ja nesapārotā elektrona tuvākajā apkārtnē atrodas vairāki kodoli, kuriem piemīt hipersīkstruktūras mijiedarbība, tad spina hamiltoniānam jāapraksta katra kodola ieguldījums šajā mijiedarbībā:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B} + \sum_i^n \left(h \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{A}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_i - g_{N_i} \beta_{N_i} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}}_i \right) \quad (2.7)$$

EPR hipersīkstruktūras pārejas noris starp tiem sašķeltajiem spina apakšlīmeņiem, kuriem izpildās izvēles likumi: $\Delta M_S = \pm 1$ un $\Delta M_I = 0$, kā tas ir redzams 2.3. attēlā. Ja paramagnētiskajā centrā ir n kodoli ar $I = 1/2$, tad kopējais pāreju skaits ir

$$N = (2 \cdot I + 1)^n \quad (2.8)$$

Hipersīkstruktūras konstanti A parasti izsaka megahercos (vai militeslās), un fizikāli tā nosaka hipersīkstruktūras mijiedarbības enerģiju starp elektronu un kodolu. Dažādos kristalogrāfiskos virzienos tā var būt atšķirīga. Tādā gadījumā šī konstante tiek aprakstīta ar diagonālu tenzoru:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Paramagnētiskā centra aksiālas simetrijas gadījumā kristālus orientē tā, lai viens no tā galvenajiem kristalogrāfiskajiem virzieniem ([100], [110] vai [111]) būtu paralēls magnētiskajam laukam. Tādā gadījumā hipersīkstruktūras mijiedarbības tenzora izskats ir šāds:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

kur A_{\perp} – mijiedarbības konstantes vērtība komponentei, kas ir perpendikulāra magnētiskajam laukam un A_{\parallel} – komponente, kas ir paralēla magnētiskajam laukam. Citām orientācijām izmanto A efektīvo vērtību, ko aprēķina sekojoši:

$$A_{eff}^2 = A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (2.11)$$

Hipersīkstruktūras mijiedarbības tenzoru var aprakstīt arī kā sakarību starp tā izotropo daļu a un anizotropo daļu b [4]:

$$a + \begin{pmatrix} -b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

vai $A_{\parallel} = a + 2b$ un $A_{\perp} = a - b$.

2.3. EPR spektru interpretācija

Pamatlietas, kas sniedz informāciju par paramagnētisko centru ir līniju skaits un to intensitāšu sadalījums. No līniju skaita var spriest, cik daudz un kādi spini atrodas paramagnētiskajā centrā, kā arī to, kāda ir šī centra struktūra. Būtisks faktors ir hipersīkstruktūras konstantes vērtība. Tā raksturo nesapārotā elektrona un kodola mijiedarbību. Spektrā tas izpaužas kā attālums starp hipersīkstruktūras līnijām.

Vispārīgi n kodoli ar spinu I spektrā dod $k = 2nI + 1$ līnijas. Ja gadījumā sistēmā ir kodoli ar atšķirīgiem spiniem, tad līniju skaits ir

$$n = \prod_i (2n_i I_i + 1) \quad (2.13)$$

kur n_i — attiecīgās ekvivalento kodolu grupā ietilpstošo kodolu skaits [4].

Tā kā EPR hipersīkstruktūras pārejas noris tikai starp enerģijas līmeņiem ar vienādu M_I , kā to paredz izvēles likumi, ir viegli ieraudzīt, ka spektra novērojamām līnijām piemīt

									<i>n</i>
				1					0
			1		1				1
			1	2	1				2
		1	3	3	1				3
	1	4	6	4	1				4
	1	5	10	10	5	1			5
	1	6	15	20	15	6	1		6
	1	7	21	35	35	21	7	1	7

2.5. attēls. *EPR superhipersīkstruktūras spektrālīniju intensitāšu sadalījums atkarībā no apkārtesošo kodolu skaita n .*

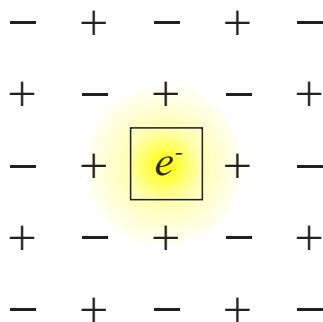
binomiāls intensitāšu sadalījums ar līniju intensitāšu attiecībām, kā parādīts 2.5. attēlā. Līniju intensitātes ir atkarīgas no pāreju skaita noteiktajā enerģijas diapazonā, tāpēc rezultējošais spektrs ir interpretējams kā visu iespējamo pāreju spektru superpozīcija. Elektronu spina enerģētisko līmeņu *hss* sašķelšanās shēma ir parādīta 2.4. attēlā.

3. nodaļa

Radiācijas defektu pētījumi

Dažādu materiālu un jonizējošā starojuma mijiedarbības izpēte ir viena no fundamentālās un pielietojumu zinātnes pamatdisciplīnām. Atrodoties šāda starojuma ietekmē, materiālā var rasties dažādas struktūras izmaiņas, kas ne vienmēr ir vēlamas. Tāpēc svarīgi ir paredzēt, kas norisināsies ar materiālu, tam noteiktu laiku atrodoties intensīva jonizējošā starojuma apstākļos. Īpaši svarīgi tas ir kristāliskiem un keramiskiem materiāliem, kurus izmanto radioaktīvā starojuma pētījumos kā dozimetrus un scintilatorus vai arī lāzeru tehnikā kā aktīvās vides materiālus. Šajā darbā pētītie kristāli tiek plaši izmantoti minētajās sfērās, un turpmākajās nodaļās tiks sniegts īss pārskats par līdzšinējiem radiācijas defektu pētījumiem šajos materiālos.

Starojumam mijiedarbojoties ar materiālu, daļa tā enerģijas aiziet kristāla elektroniskās apakšsistēmas ierosināšanā. Šī enerģijas daļa spēlē ļoti būtisku lomu defektu veidošanās procesā. Tas noskaidrojās, kad tika novērota platzonu materiālu “krāsošanās”, jeb tā saucamā krāsu jeb F-centru veidošanās, tos apstarojot ar *mīksto* rentgenstarojumu (10-100 keV). F-centrs būtībā ir anjona vakancē lokalizējies elektrons (skat. 3.1. attēlu). Šādu defektu veidošanās procesi sārnu halogenīdu kristālos tika noskaidroti jau pagājušā gadsimta piecdesmitajos gados [5].



3.1. attēls. F-tipa centra struktūra sārnu halogenīdu kristālos.

3.1. BaF₂ kristālos

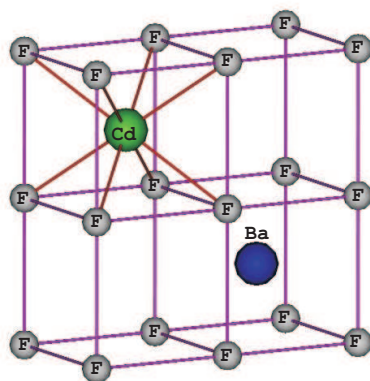
Kadmija piemaisījuma defekts BaF₂ kristālos ar optiskajām un magnētisko rezonanšu metodēm līdz šim ir pētīts darbos [6–8] kā arī [9]. Darbā [6] tika noteikti Cd⁺ piejaukumdefekta *regulārās struktūras* EPR parametri CaF₂, SrF₂ un BaF₂ kristālos. Šajā konfigurācijā kadmija jons Cd²⁺ aizvieto attiecīgo katjonu, un tā tuvākajā apkārtnē atrodas astoņi fluora atomi. Pēc apstarošanas ar rentgenstariem pie istabas temperatūras uz kadmija lokalizējas elektrons stāvoklī ²S_{1/2}. Kā liecina iegūtie spektri, elektronam ir spēcīga hipersīkstruktūras mijiedarbe ar apkārtesošajiem fluora atomu kodoliem, kuru kodola spins $I = 1/2$. EPR spektrs šim centram sastāv no 9 līnijām, kuru intensitātēm piemīt binomiāls sadalījums. Pēc apstarošanas pie zemajām temperatūrām papildus tika novērots arī V_K centra spektrs.

Vispārīgs Cd⁺ defektu EPR spektrus aprakstošais spina Hamiltoniānis ir sekojošs:

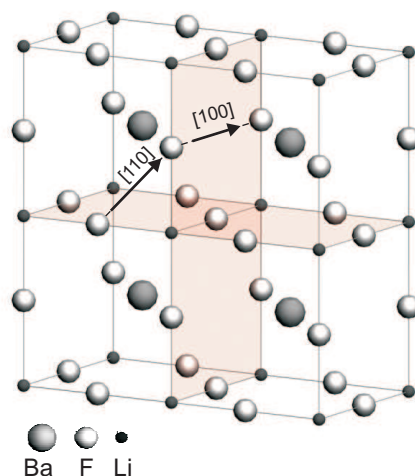
$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta B\hat{S} + SA^{Cd}I^{Cd} + \sum_i (SA_i^F I_i^F) \quad (3.1)$$

kur g – Cd⁺ g -faktors, β – Bora magnetons, B – magnētiskā lauka indukcija, S – elektrona spins, A^{Cd} – Cd kodola hipersīkstruktūras mijiedarbības konstante, $I^{Cd} = 1/2$ – Cd nepāra izotopu ¹¹¹Cd un ¹¹³Cd kodola spins (¹¹²Cd izotopa kodola spins $I = 0$). Cd nepāra izotopu EPR spektri salīdzinoši mazo koncentrāciju dēļ (12.75% - ¹¹¹Cd un 12.26% - ¹¹³Cd attiecīgi) ir ar mazāku intensitāti, piedevām līdzīgo hipersīkstruktūras sašķelšanās konstanšu dēļ tie pārklājas, kas apgrūtina to izšķiršanu. Summa spina Hamiltoniānī (3.1) apraksta katra tuvākā fluora kodola spina hipersīkstruktūras mijiedarbību $A_i^F I_i^F$ ar elektronu.

Cd⁺ joni, atrazdamies laukā ar kubisku simetriju, izsauc aksiālas kristāliskā lauka deformācijas uz katru tuvāko fluora atomu (skat. 3.2. attēlu). Deformācijas asis sakrīt ar kuba diagonālēm.



3.2. attēls. Regulārā Cd⁺ BaF₂ piejaukumdefekta kristalogrāfiskā struktūra.

3.3. attēls. LiBaF_3 kristāla struktūra.

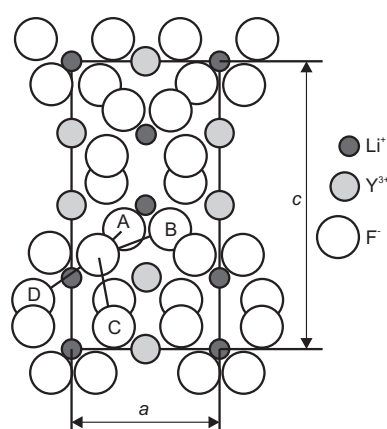
3.2. LiBaF_3 kristālos

LiBaF_3 kristālam ir antiperovskita struktūra (skat. 3.3. attēlu). Šajā kristālā ir veikti virkne radiācijas defektu pētījumi. Pēc apstarošanas zemajās temperatūrās tika novēroti autolokalizēta cauruma V_K tipa centri. Vairākas F-tipa centriem raksturīgas optiskās absorbcijas joslas tika novērotas pēc kristālu apstarošanas ar rentgena stariem pie istabas temperatūras. Pirmo reizi F-tipa centra EPR spektrs tika novērots LiBaF_3 kristālā ar Fe piejaukumu [10]. Galvenais šo pētījumu trūkums bija nepilnīgi novērojams F-centra hss spektrs – tas daļēji pārklājās ar platu absorbcijas joslu, kuras izcelsme netika noskaidrota. Citi F-centra pētījumi tūrā LiBaF_3 kristālā tika veikti ar optiski detektējamās EPR metodi, kuras pamatā ir centra rekombinācijas luminescences ierosināšana (RL-EPR). Absorbcijas magnētiski cirkulārā dihroisma EPR (MCD-EPR) mērījumi Rtg apstarotā kristālā arī parādīja F-centram raksturīgu spektrālo ainu. Šajos mērījumos tika noskaidrots, ka F-centram ir g -faktora anizotropija, tomēr netika noskaidrota informācija par centra hss mijiedarbību ar tuvākajā apkārtnē esošo atomu kodoliem.

Lai izskaidrotu RL-EPR spektru leņķisko atkarību, tika izmantots spina Hamiltoniānis:

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \hat{g} \cdot \mathbf{S} \quad (3.2)$$

pieņemot, ka $S = 1/2$ un g -tenzors ir aksiāls ar tā galveno asi kristāla [100] virzienā.



3.4. attēls. LiYF_4 kristalogrāfiskās struktūras projekcija ac plaknē [18].

3.3. LiYF_4 kristālos

LiYF_4 kristāli līdzīgi kā citi šajā darbā aplūkoti materiāli tiek izmantoti gan kā scintilatori, gan ir populāri lāzeru aktīvās vides materiāli [1, 11, 12]. Kristāla struktūra ir pateicīga vide, kurā var iebūvēties tādi trīsvertīgie reto zemju elementu joni kā Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} , aizvietojo Y^{3+} jonus bez lādiņa kompensācijas [13–15].

Līdz šim ir veikti virkne pētījumu, kuri skar gan piejaukumu, gan pašvielas defektu optisko un magnētisko īpašību izpēti LiYF_4 kristālā [13–22]. Radiācijas defekti, ierosinot tos ar rentgenstariem pie 77 K tīros LiYF_4 kristālos, ir pētīti darbos [17–19]. Šajos darbos ir novērots V_K tipa centrs (F_2^-), kura pilnīga struktūras analīze ir veikta darbā [19]. Šī centra EPR spektrs sastāv no četrām hipersīkstruktūras līnijām, kas raksturo autolokalizētā cauruma h_{ss} mijiedarbību ar diviem fluora kodoliem. V_K centra struktūra LiYF_4 ir līdzīga vienkāršākos sārnu halogenīdos novērojamajiem V_K centriem, taču LiYF_4 kristālā ir iespējami četru tipu V_K centri, kur visi ir termiski nestabili un ar salīdzinoši īsu dzīves laiku pat zemajās temperatūrās, piemēram, stabilākais V_K centrs relaksē aptuveni 60 min laikā pie 77 K. Kristāla struktūra un iespējamie V_K centri ir redzami 3.4. attēlā, kur tuvākie fluora kaimiņu joni ir apzīmēti ar A, B, C un D. Kā stabilākais centrs tiek uzskatīts C variants.

Cits iespējamais variants LiYF_4 struktūrā ir F-tipa centrs. Šāda tipa centra varbūtība tika izteikta [17] darbā. Kā iespējamo modeli autori piedāvā defektu, kura dipols ir novietots gar jonu $\text{Y}^{3+}-\text{Y}^{3+}$ virzienu. Kopumā ir iespējami astoņi šādi virzieni, kas var nebūt spektrāli izšķirami, pārklājoties spektrālīnijām. Darbā [20] veiktajos radiācijas defektu luminescences un absorbcijas pētījumos tāpat tika novērota V_K centram raksturīgā josla pie 331 nm. Papildus tam tika novērotas absorbcijas joslas pie 411, 431 un 542 nm, kuru izcelsme netika identificēta. Interessants fakts darbā [20] ir novērotais stimulētās emisijas efekts, ierosinot dažu tipu krāsu centrus.

3.4. Oksifluorīdu stikla keramikā (OxFGC)

Oksifluorīdu stikla keramika ir salīdzinoši jauns un mazpazīstams materiāls. Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institutā tikai pavisam nesen ir uzsākta un veiksmīgi tiek attīstīta šo materiālu sintēze [23]. Šo materiālu pielietošana ir daudzsološa dažādās nozarēs. Uz stikla keramiku bāzes var veidot gan aktīvās lāzeru vides, gan scintilatoru materiālus. Līdz ar to aktuāla ir šo materiālu optisko īpašību izpēte. Kā zināms, optiskās īpašības ietekmē tieši materiāla struktūras defekti. Līdz šim stikla keramikas materiālos salīdzinoši plaši ir pētīti dažādi reto zemju elementu piejaukumi: Er^{3+} [24–29], Nd^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} [30, 31]. Tas ir saprotams, jo tieši enerģijas pārnese starp retzemju elementu enerģijas līmeņiem nodrošina tā saucamo *up-conversion* procesu. Tika noteikts, ka no stikla sintezētā stikla keramikā šis process norit ievērojami efektīvāk [24, 29]. Pamatā literatūrā ir aprakstīti optiskās spektroskopijas – luminescences un absorbcijas pētījumi, taču praktiski nav ziņu par radiācijas ierosinātu pašvielas paramagnētisko defektu pētījumiem šādos kompozītmateriālos. Tā kā arī šos materiālus var izmantot augsta enerģijas jonizējošā starojuma uztveršanai un transformēšanai, tad ir svarīgi saprast un paredzēt šo materiālu stabilitāti.

Stikla keramikas struktūras īpatnība ir tā, ka daļa no materiāla ir kristalizējusies. Kā stikla bāzes izejvielas pamatā izmanto SiO_2 , B_2O_3 vai P_2O_5 , attiecīgi iegūstot uz silīkātu, borātu vai fosfātu bāzes veidotu stiklu. Oksifluorīdu stikls tiek iegūts, kā papildus izejmateriālus izmantojot dažādus fluorīdus. Materiāla sintēze sastāv no diviem posmiem: 1) stikla audzēšana, izmantojot atbilstošās komponentes; 2) stikla keramikas izveidošana, izmantojot noteiktu termisko apstrādi, kas parasti ir parauga karsēšana pie noteiktas temperatūras. Karsēšanas procesa laikā fluorīdu ķīmiskie savienojumi izveidojas ar kristālisku struktūru. Tas ir iespējams, jo fluorīdi ir principiāli atšķirīga vielu klase un neveido ķīmiskas saites ar pamatmateriālu – oksīdu. Kā liecina ar dažādām metodēm veiktie pētījumi, tad pamatā stikla keramikās izveidojas nanoizmēru fluorīdu kristāli. To izmēri ir atkarīgi no stikla pēcapstrādes un var būt no 8 – 25 nm robežās. OxFGC piemīt virkne pozitīvu īpašību. Keramikām piemīt augsta termiskā un ķīmiskā noturība, kā arī mehāniski tās ir izturīgākas par kristāliskiem paraugiem.

EPR pētījumi šajos materiālos ir veikti salīdzinoši maz. Tas saistīts ar EPR ierobežotajām iespējām nesakārtotu struktūru gadījumā. Šādā gadījumā lietderīgi ir noskaidrot korelāciju starp EPR spektriem monokristālos un novērojamo ainu stikla keramikā. OxFGC gadījumā var izmantot zināmo par jau iepriekšējās apakšnodaļās aplūkotajiem fluorīdu kristāliem: BaF_2 , LiBaF_3 , LiF un LiYF_4 . Iespējamo kristālītu struktūras analīzi apgrūtina fakts, ka, atrodoties stikla matricā, dažiem fluorīdiem var būt atšķirīga kristalogrāfiskā struktūra. Tā, piemēram, ir zināms, ka LiYF_4 kristālam, papildus tā normālajai – tetragonālai šelīta struktūrai, pie augstiem spiedieniem ir iespējamās vēl citas fāzes [32]. Līdzīga situācija ir ar YF_3 kristālu, kuru monokristāla veidā ir ļoti grūti iegūt [33]. Tādējādi šādas stikla keramikas ar inkorporētiem YF_3 kristāliem var būt alternatīva YF_3 monokristālu izmantošanai.

4. nodaļa

Eksperimentālā metodika

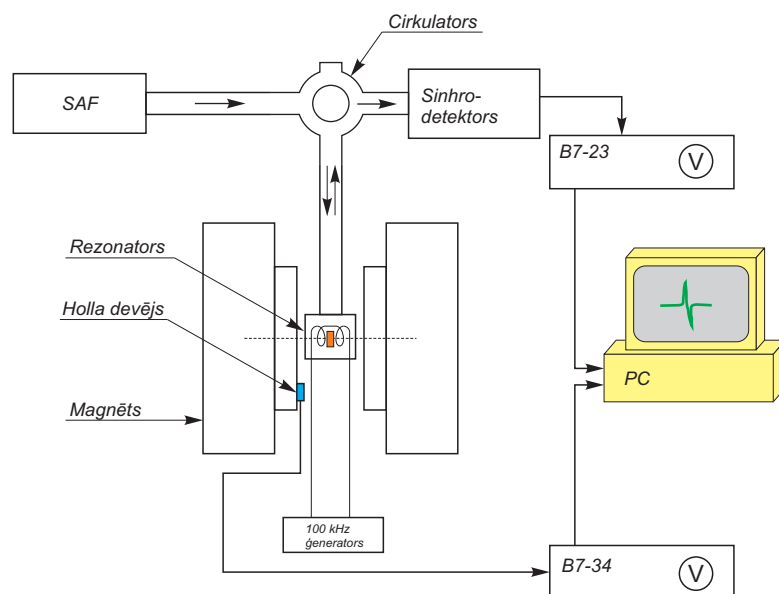
4.1. EPR spektrometrs

Lai varētu reģistrēt rezonanses absorbciju sistēmā, kura satur nesapārotus spinus, nepieciešams spektrometrs ar pastāvīgu magnētisko lauku. Līdzīgi kā citu tipu spektrometros arī EPR spektrometram ir gan savs starojuma avots, gan mēriekārtas absorbcijas ainas reģistrēšanai paraugos. EPR spektrometra gadījumā starojuma avots – super-augsto frekvenču (SAF) jeb mikroviļņu starotājs izstaro monohromatiskus EM viļņus un darbojas pie konstantas frekvences ν , bet enerģētiskais diapazons tiek skanēts, lineāri mainot magnētiskā lauka intensitāti. Attālums starp spina enerģijas līmeņiem ir proporcionāls magnētiskā lauka intensitātei saskaņā ar (2.1). Absorbcijas līnijas tiek novērotas mirklī, kad attālums starp enerģijas līmeņiem ir vienāds ar mikroviļņa fotona enerģiju $h\nu$.

Spektrometra sastāvdaļas var iedalīt četrās lielās grupās:

- 1) *Mikroviļņu starotāja bloks* sastāv no ierīcēm, kas regulē mikroviļņu starojuma frekvenci un intensitāti, kā arī no ierīcēm, kas šo starojumu uztver.
- 2) *Magnēta sistēma* nodrošina stabilu, lineāri maināmas indukcijas homogēnu magnētisko lauku.
- 3) *Rezonatora sistēma* sastāv no rezonatora, kurā tiek ievietots paraugs un ierīcēm mikroviļņu starojuma kontrolei un novirzīšanai uz paraugu kā arī absorbcijas starojuma izvadīšanai no rezonatora.
- 4) *Detektēšanas sistēma* grupas ierīces uztver, pastiprina un reģistrē signālu.

EPR spektru mērījumiem mūsu eksperimentos tika izmantots standarta EPR spektrometrs PΘ-1306. Šis spektrometrs strādā tā dēvētajā X-mikroviļņu diapazonā, kura raksturīgā frekvence ir ~ 9.5 GHz. Šāda starojuma viļņa garums ir ~ 3 cm. Magnētiskā lauka iespējamais izvēršanas diapazons ir 100 – 7000 Gs. Lauka izvēršanas precizitāte ir 0.5

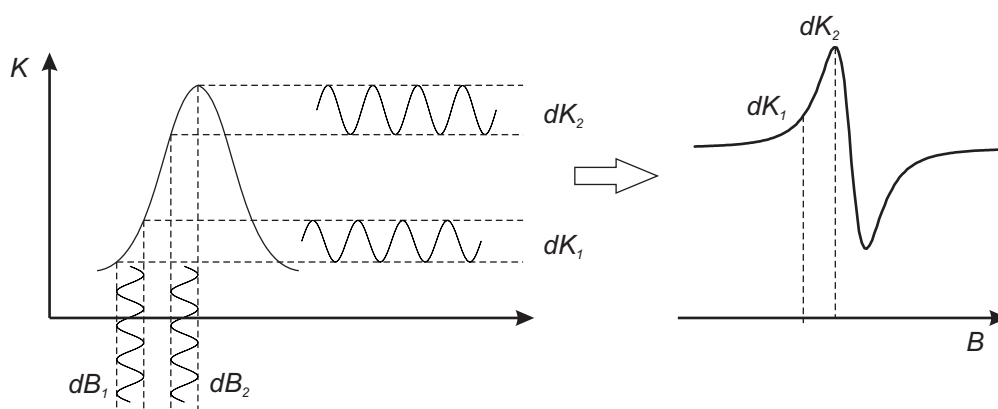


4.1. attēls. EPR spektrometra P-1306 shematisks attēlojums.

Gs. Magnētiskā lauka modulācija tiek realizēta ar rezonatorā ievietotām magnētisko lauku modulējošām indukcijas spolēm, kuru EM starojuma magnētiskā komponente ir perpendikulāra stacionārajam magnētiskajam laukam. Modulācijas frekvence ir 100 kHz, līdz ar to eksperimentāli tiek fiksēts absorbcijas līnijas pirmais atvasinājums. Spektrometra shematiskais attēlojums redzams 4.1. attēlā.

4.1.1. Magnētiskā lauka modulācija

Signāla reģistrāciju apgrūtināda dažādas izcelsmes trokšņi. Signāla/troksnis attiecības uzlabošanai, tiek izmantota šaurjoslas pastiprināšanas tehnika. Lai to varētu izmantot, nepieciešams modulēt statisko magnētisko lauku B_0 ar kādu noteiktu frekvenci. Modulācijas rezultātā uz detektora nonāk maiņspriegums, kuram ir modulācijas frekvence. Šis signāls tad arī tiek pastiprināts ar šaurjoslas pastiprinātāju. Modulācijas frekvence parasti ir 100 kHz. Tā tiek realizēta ar rezonatorā izvietotām spolītēm, kuras atrodas uz magnētiskā lauka ass. Ja 100 kHz modulācijas amplitūda ir neliela salīdzinājumā ar līnijas platumu, tad detektējamā signāla 100 kHz amplitūda būs proporcionāla absorbcijas līnijas slīpumam modulācijas lauka centrālajā punktā skat. 4.2. attēlu. Var redzēt, ka līnijas pusplatuma vietā tas būs maksimāls, bet līnijas pārliekuma punktā tas būs 0. Šādā veidā tiek iegūts absorbcijas līnijas pirmais atvasinājums. Tipiskā starojuma jauda ir aptuveni 1 mW. Šāda vāja starojuma uztveršanai tiek izmantota superheterodīnu sistēma.



4.2. attēls. Magnētiskā lauka modulācijas princips.

4.1.2. Rentgenapstarošana

Rentgenapstarošanai tika izmantots barošanas bloks, kurš spēj nodrošināt max. 20 mA strāvu pie 60 kV sprieguma. Rentgenlampas tips ECB2-W ar volframa anoda materiālu. Tipiski starošana tika veikta, izmantojot ~50 kV spriegumu un 10 mA anodstrāvu 30 min – 1 h ilgos laika intervālos.

4.2. Pētītie paraugi

Eksperimentos izmantotie kristālu $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$, LiYF_4 paraugi un OxFGC paraugs tika izaudzēti LU Cietvielu Fizikas Institutā (A. Veispāls, L. Dimitročenko). LiBaF_3 kristāls tika izaudzēts Japānā Vasedas universitātē (N. Ichinose, K. Shimamura). Visiem kristāliskajiem paraugiem tika noteikta galveno kristalogrāfisko asu orientācija. Tādā veidā bija iespējams veikt leņķisko atkarību mērījumus, orientējot magnētisko lauku noteiktā kristalogrāfiskajā plaknē. LiBaF_3 , LiYF_4 kristālu un OxFGC EPR mērījumi tika veikti šķidrā slāpekļa temperatūrā – 77 K. $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$ EPR mērījumi tika veikti istabas temperatūrā. Mērījumi 77 K temperatūrā tika realizēti, izmantojot stikla djuāru, kurā tika iepildīts šķidrslāpekļlis un ievietots pie kvarca paraugtura piestiprināts paraugs.

$\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$

Šis kristāls tika audzēts vakuumā un Cd koncentrācija bija aptuveni 0.02 at.%. Paraugs tika apstarots ar γ -stariem istabas temperatūrā. EPR leņķisko atkarību mērījumi tika veikti istabas temperatūrā, kristāla (110) plaknē, orientējot magnētisko lauku no virziena [100] līdz [110] ar soli 5° .

LiBaF₃

Paraugs audzēts ar ļoti augstu tīrības pakāpi, bez piemaisījumiem. Tam tika noteikta kristalogrāfisko asu orientācija un EPR leņķiskās atkarības mērītas plaknē (110) no virziena [100] līdz [110]. Rentgen-apstarošana tika veikta pie RT. EPR mērījumi tika veikti šķidrā slāpekļa temperatūrā – 77 K.

LiYF₄

LiYF₄ kristālam ir šēlīta struktūra, kurai ir tetragonāla simetrija. Simetrijas grupa ir $I4_1/a$, kas ir atbilstoša labi zināmajai CaWO₄ struktūrai. Režģa konstantes ir $a = b = 5.26 \text{ \AA}$ un $c = 10.94 \text{ \AA}$. Katrs Li⁺ jons ir cieši saistīts ar regulāru fluoru tetraedru, bet katra Y³⁺ jona apkārtnē ir astoņi fluora atomi, kas veido tetragonālu desmitskaldni [15]. Kristāla optiskā ass c tika noteikta izmantojot polarizācijas mikroskopu. Rentgen-apstarošana tika veikta pie RT. EPR mērījumi tika veikti divās kristalogrāfiskajās plaknēs 1) orientējot magnētisko lauku no $\mathbf{b} \parallel c$ līdz $\mathbf{B} \perp c$ un 2) griežot kristālu ap c asi, tādējādi orientējot magnētisko lauku plaknē ab . Leņķisko atkarību mērījumi tika veikti šķidrā slāpekļa temperatūrā – 77 K.

OxFGC

Oksifluorīda stikla keramikas paraugs tika audzēts, izmantojot sekojošas izejvielas: 50 mol% SiO₂, 25 mol% Li₂CO₃, 20 mol% YF₃, 3 mol% YbF₃ un 2 mol% ErF₃. Iegūtais stikla paraugs tika karsēts 555°C temperatūrā 20 minūtes, līdz izveidojās stikla keramika. Abi materiāli tika apstaroti ar rentgena stariem pie istabas temperatūras. EPR mērījumi tika veikti 77 K temperatūrā.

4.3. EPR spektru analīzes metodika

Viena no svarīgākajām lietām EPR spektru izpratnē ir to teorētiskā modelēšana, izmantojot dotā paramagnētiskā centra parametrus. Aprēķināto spektru precizitāte ir atkarīga no izmantotajām aproksimācijas un matricu diagonalizēšanas metodēm [34].

Vienkāršākā no aproksimācijas metodēm ir matemātiska EPR pāreju pozīciju aprēķināšana spektrā. Tālāk tai tiek piekārtota kāda absorbcijas līnijai raksturīga funkcija. Parasti tā ir *Lorenca* vai *Gausa* tipa funkcija. Kā jau zināms no 2. nodaļas, paramagnētiskā centra spina Hamiltoniānis, kas apraksta elektrona Zēmana mijiedarbību un hipersīkstruktūras mijiedarbību ar tuvākajiem n kaimiņiem ar kodola spinu I ir:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta B\hat{S} + \sum_i^n A_i\hat{S} \cdot \hat{I}_i \quad (4.1)$$

Kura ietilpstošās kvantu mehāniskās sistēmas spinu vērtības ir šādas:

$$|M_S; M_{I_1}, M_{I_2}, \dots, M_{I_n}\rangle \quad (4.2)$$

куру стāvokļu enerģijas tiek izteiktas ar sakarību:

$$E(M_S, M_{I_1}, M_{I_2}, \dots, M_{I_n}) = M_S \left\{ g\beta B + \sum_i^n A_i \cdot M_{I_i} \right\} \quad (4.3)$$

Kā zināms, EPR atļauto pāreju izvēles likums nosaka, ka $\Delta M_S = \pm 1$ un $\Delta M_I = 0$, no tā izriet pāreju rezonanses nosacījums, kurš izpildās, sistēmai absorbējot noteiktas enerģijas elektromagnētiskā starojuma kvantu:

$$h\nu = g\beta B + \sum_i^n A_i \cdot M_{I_i} \quad (4.4)$$

kur M_I atbilstošā ekvivalento kodolu skaita spina efektīvā vērtība. Hipersīkstruktūras spektrālīnijas spektrā nosaka no rezonanses magnētiskā lauka, atņemot vai tam pieskaitot hipersīkstruktūras sašķelšanās konstantes vienības, kuras ir kvantētas pa kodolu spina stāvokļiem:

$$B_i = B_0 - \sum_i^n A_i \cdot M_{I_i} \quad (4.5)$$

Pēc tam šīm spektrālīniju pozīcijām tiek piekārtota kāda raksturīgā funkcija, visbiežāk – Lorencas funkcija:

$$y(B) = Y_{max} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (B - B_r)^2} \quad (4.6)$$

kur Γ – līnijas pusplatums, Y_{max} – absorbcijas līnijas amplitūda: $Y_{max} = 1/\pi\Gamma$, B_r – magnētiskā lauka rezonanses vērtība. Visbiežāk kā spektru reģistrēšanai, tā arī aprēķiniem tiek izmantots šīs funkcijas pirmās kārtas atvasinājums:

$$y'(B) = -Y_{max} \frac{2\Gamma^2(B - B_r)}{[\Gamma^2 + (B - B_r)^2]^2} \quad (4.7)$$

Teorētisko spektru modelēšanai tika izmantotas sekojošas programmas: EPR-NMR [34], Easyspin [35], PCS.

5. nodaļa

Rezultāti un diskusija

5.1. Neregulārā Cd^+ centra pētījumi BaF_2 kristālos

Eksperimenta gaitā tika uzņemti pētāmā kristāla EPR spektru leņķiskās atkarības. Mērījumi tika veikti istabas temperatūrā normālos apstākļos ar mikroviļņu frekvenci $\nu=9.61 \text{ Ghz} \pm 0.01 \text{ GHz}$. Kā jau minēts metodiskajā daļā, tika veikta mērījumu sērija, mainot kristāla orientāciju magnētiskajā laukā ik pa 5° , līdz kristāls tika pagriezts no [100] līdz [110] virzienam. 5.2. attēlā ir parādīti tikai tie eksperimentālie spektri, kas atbilst galvenajiem kristalogrāfiskajiem virzieniem — [100], [111] un [110].

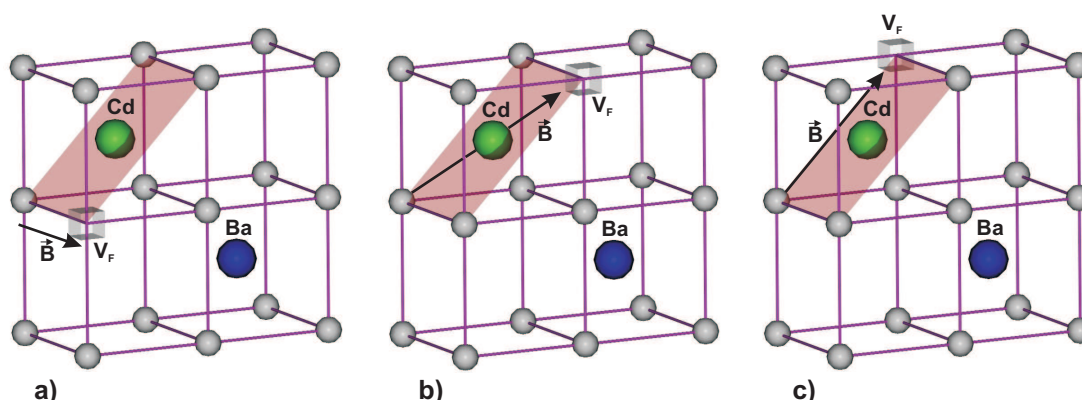
Gadījumā, kad $B_0 \parallel [100]$, ir labi redzamas 8 spektrālīnijas, kuru intensitātes atbilst binomiālajam sadalījumam. Līniju platums ir salīdzinoši liels $\sim 45 \text{ MHz}$.

Līdzīga aina ir novērojama perturbētā centra spektrā [111] virzienā. Ir izšķiramas 8 lielākas līniju grupas, kurām ir novērojama sīkstruktūra — tās ir sadalījušās atsevišķās līnijās, sevišķi stiprākā lauka virzienā. Arī šo līniju platums ir salīdzinoši liels, kas apgrūtina hipersīkstruktūras anizotropijas izšķiršanu spektrā. EPR spektrā [110] virzienā ir novērojama spēcīga spektrālīniju anizotropija, kuru visās detaļās izšķirt neļauj lielais spektrālīniju platums.

Spektru aprēķini tika veikti ar programmām PCS un EPRNMR. Aprēķinos izmantotie Cd centra EPR parametri ir parādīti 5.1. tabulā. Visas efektīvās hipersīkstruktūras konstantes katram virzienam ir izrēķinātas pēc (2.11) sakarības.

5.3. attēlā ir redzami ar datoru modelētie perturbētā Cd^+ centra spektri attiecīgajos virzienos, gadījumam, kad tā nesapārotais elektrons mijiedarbojas ar 7 apkārtējiem fluora kodoliem, kuru spins $I = 1/2$. Aprēķinātajam spektram [100] virzienā ir redzamas $k = (2nI + 1) = 8$ hipersīkstruktūras līnijas, kurām gan pēc novietojuma, gan intensitātes ir novērojama laba sakritība ar tajā pašā virzienā eksperimentāli uzņemto spektru. Var redzēt, ka arī aprēķinātajam spektram līniju intensitātes sadalās pareizi pēc binomiālā sadalījuma - attiecīgi 1 : 7 : 21 : 35 : 35 : 21 : 7 : 1 (skat. 2.5. attēlu). Eksperimentālajam spektram šis sadalījums ir nedaudz novirzījies vājākā lauka virzienā.

Labā aprēķināto spektru sakritība ar eksperimentāli uzņemtajiem spektriem ir novē-

5.1. attēls. Neregulārā Cd^+ centra kristalogrāfiskais modelis.

rojama arī pārējās divas orientācijās — $[111]$ un $[110]$. Lai gan spektri nesakrīt visās sīkākajās detaļās, tomēr redzams, ka spektra intensīvākajām līnijām ir laba sakritība ar eksperimentālo ainu. Piemēram, $[110]$ virzienā aprēķinātajā spektrā nav novērojamas divas līnijas, kuras ir redzamas eksperimentālajā spektrā ap 3420 un 3610 Gs.

Teorētiskajos aprēķinos tika pārbaudīta arī hipotēze, vai viena fluora atoma vietā nav iebūvējies kāds no tam homoloģiem halogēnu atomiem — hlora (^{35}Cl , ^{37}Cl) vai broms (^{79}Br , ^{81}Br) jons. Aprēķinos izmantotie šo halogēnu EPR parametri ir redzami 5.1. tabulā. Šie spektri galvenajos vilcienos sakrīt ar eksperimentālo spektru, kā līniju skaita, tā intensitātes un novietojuma ziņā, tomēr to forma ir atšķirīga, no eksperimentāli fiksētās ainas un arī no $[100]$ virzienā rēķinātajiem spektriem. Spektrālīnijām vairs nav izteiktas nobīdes stiprāka lauka virzienā, kā tas ir novērojams augstāk aprakstītajos spektros. No spektriem nav izdalāmas atsevišķas līnijas, kuras sakristu ar eksperimentālajos spektros redzamajām līnijām un kuras apstiprinātu hlora klātbūtni kristālā.

Visi perturbētā Cd eksperimentālie, gan arī teorētiski iegūtie rezultāti liecina, ka Cd nesapārotajam elektronam ir spēcīgi izteikta hipersīkstruktūras mijiedarbība ar 7 fluora kodoliem. Par to, ka Cd mijiedarbojas tieši ar 7 kodoliem viennozīmīgi liecina $[100]$ orientācijā uzņemtais spektrs (skat. 5.2. attēlu), kurā ir labi redzamas $k = 2nI + 1 = 8$ spektrālīnijas. Šo hipotēzi apstiprina arī teorētiski aprēķinātie spektri. Pārējo orientāciju sakritība ir skaidrojama ar dotā centra hipersīkstruktūras perturbēto dabu. Iespējams, ka, fluora vietā esot vakancei, Cd^+ jons lādiņu elektrostatiskās mijiedarbības rezultātā nobīdās pārējo fluoru virzienā.

Ir palicis strīdīgs jautājums par to, vai iztrūkstošā fluora vietā nav iebūvējies kāds no tam homoloģiem halogēnu joniem, piemēram hlors vai broms. Papildus 7 fluora kodoliem aprēķinos iekļaujot arī hlora kodola spinu, spektrā redzamā aina vairs tik precīzi neatbilst eksperimentāli izmērītajiem EPR spektriem. Ta kā hlora kodola spins ir $I = 3/2$, tad katrai spektrālīnijai būtu jāsašķēļas vēl četrās. Šo ainu eksperimentālajos spektros praktiski nevar novērot, jo hlora hss mijiedarbības konstante ir aptuveni divas reizes mazāka par līnijas platumu. Līdz ar to hlora līnijas EPR spektrā $[100]$ virzienā nav atšķiramas.

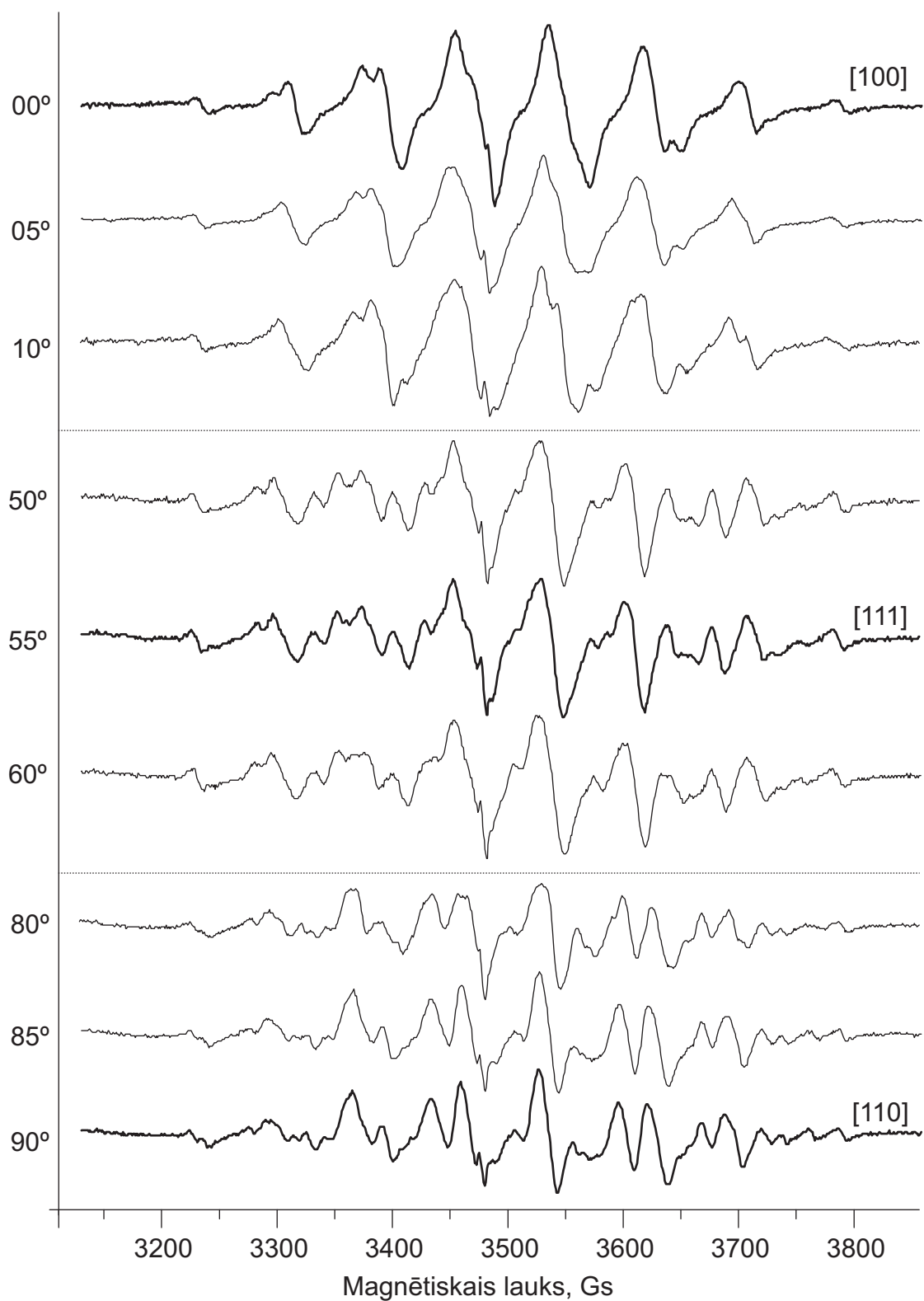
Paramagnētisko centru raksturojošie lielumi	$B \parallel [100]$	$B \parallel [111]$	$B \parallel [110]$
Magnētiskā lauka diapazons, GS	3000 ÷ 3900		
Kaimiņu skaits grupā	7 ($\theta = 54.5^\circ$)	1 ($\theta = 0^\circ$) 6 ($\theta = 71^\circ$) un 2 ($\theta = 0^\circ$) 5 ($\theta = 71^\circ$)	3 ($\theta = 90^\circ$) 4 ($\theta = 35.5^\circ$) un 4 ($\theta = 90^\circ$) 3 ($\theta = 35.5^\circ$)
g -faktors	1.9896		
Elektrona spins S	1/2		
Fluora kodola spins I^F	1/2		
$^{19}F A_{eff}^F$, MHz	225.6	287.9 ($\theta = 0^\circ$) 199.3 ($\theta = 71^\circ$)	186.0 ($\theta = 90^\circ$) 258.9 ($\theta = 35.5^\circ$)
Hlora kodola spins I^{Cl}	3/2		
$^{35}Cl, ^{37}Cl A_{eff}^{Cl}$, MHz	22.6	29.0 ($\theta = 0^\circ$) 20.0 ($\theta = 71^\circ$)	18.6 ($\theta = 90^\circ$) 26.0 ($\theta = 35.5^\circ$)
Broma kodola spins I^{Br}	3/2		
$^{79}Br, ^{81}Br A_{eff}^{Br}$, MHz	112.5	143.5 ($\theta = 0^\circ$) 100.0 ($\theta = 71^\circ$)	93.0 ($\theta = 90^\circ$) 129.5 ($\theta = 35.5^\circ$)
^{111}Cd kodola spins	1/2		
^{113}Cd kodola spins	1/2		
^{111}Cd A, GHz	10.04 [7]	–	–
^{113}Cd A, GHz	10.51 [7]	–	–

 5.1. tabula Cd^{+} centra EPR parametri.

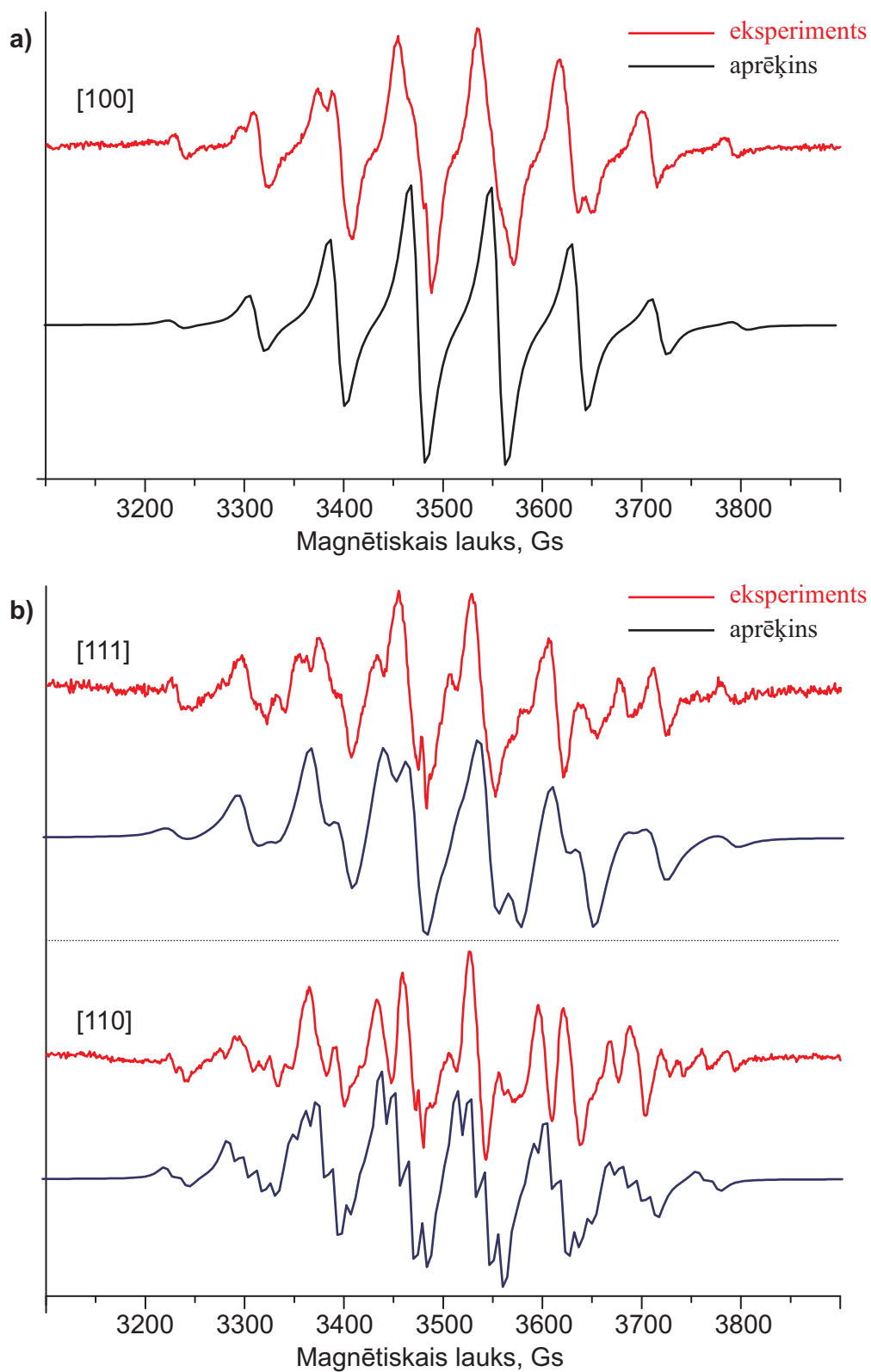
Pagaidām mūsu izrēķinātie spektri nesniedz pārlicecinošu ainu, ka fluora vakances vietā varētu būt tieši hlors. Pastāv iespēja, ka no kristāla pilnībā nav iztvaikojis skābeklis, kuram nepiemīt paramagnētisko īpašību, lai to varētu detektēt ar šo metodi.

Broma klātbūtne aplūkojamajā centrā ir ļoti mazvarbūtīga, ņemot vērā broma izotopu lielo hipersīkstruktūras sašķelšanās konstanti (skat. 5.1. tabulu). Broma spēcīgās hss mijiedarbības dēļ līniju skaitam spektros ir būtiski jāpalielinās, tā kā broma kodola spins $I=3/2$.

Iegūto pētījumu rezultātā kā visvarbūtīgākais perturbētā $BaF_2: Cd$ modelis ir tieši F kodola iztrūkumu Cd jona tuvākajā apkārtnē. Vakance atrodas kristāla (111) virzienā. Šāds modelis ar iespējamajām fluora vakances pozīcijām ir redzams 5.1. attēlā.



5.2. attēls. Eksperimentālie EPR spektri perturbētajam Cd^{+} centram BaF_2 kristālā.



5.3. attēls. Teorētiski aprēķināto spektru salīdzinājums ar eksperimentālajiem spektriem perturbētajam Cd^{+} centram BaF_2 kristālā.

5.2. F-tipa centru EPR pētījumi LiBaF₃ kristālos

Eksperimentālie EPR spektri gar galvenajām kristalogrāfiskajām asīm ir parādīti 5.5. attēlā. Visas F-tipa centra hipersīkstruktūras līnijas ir labi izšķiramas pretēji tam, kā tas bija ar Fe aktivētājā LiBaF₃ kristālā [10, 38], kur liela daļa no F-centra spektra pārklājās ar platu nenosakāmas izcelsmes spektrālīniju.

Kā redzams 5.5. attēlā, EPR spektrs ir visvienkāršākais, kad magnētiskais lauks ir orientēts [111] virzienā. Šajā situācijā spektrālīniju intensitātēm ir novērojams binomiālais sadalījums, līdzīgi kā tas tika novērots ar Fe aktivēto LiBaF₃ kristālu pētījumos [10, 38]. Pārējām magnētiskā lauka orientācijām spektrs kopumā kļūst platāks, bet spektrālīniju intensitātēm ir novērojama izteikta leņķiskā atkarība jau pie dažu grādu izmaiņām. Lai izskaidrotu šo spektru, tika izmantots jau iepriekšējos pētījumos izvirzītais F-centra modelis (skat. 5.4. attēlu). EPR spektri tika analizēti galvenajās kristalogrāfiskajās orientācijās B_{||}[111], B_{||}[110] un B_{||}[100], izmantojot sekojošu spina Hamiltoniāni:

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \hat{g} \hat{\mathbf{S}} + \sum_{i=1}^8 \hat{\mathbf{S}} \hat{A}_i \hat{\mathbf{I}}_F + \sum_{j=1}^2 \hat{\mathbf{S}} \hat{A}_j \hat{\mathbf{I}}_{Li} \quad (5.1)$$

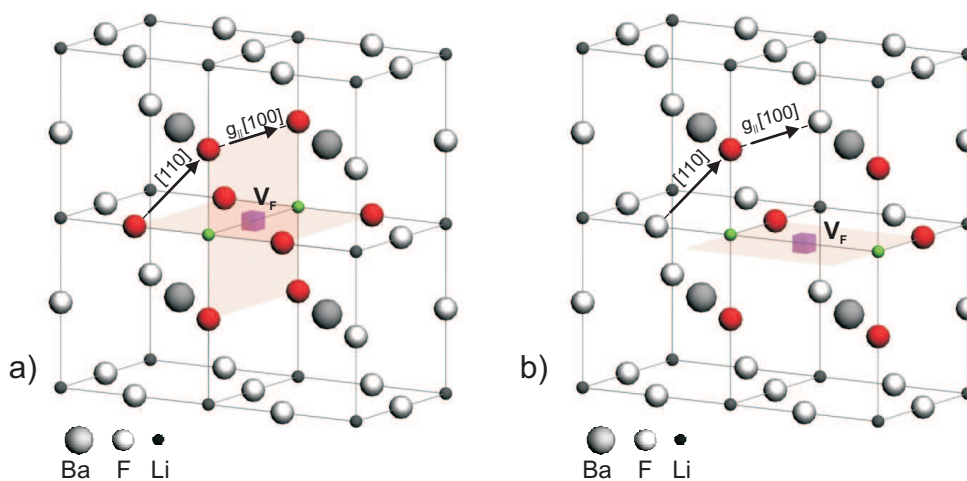
kur \hat{g} , \hat{A}_i un \hat{A}_j ir attiecīgi g -tenzors un hipersīkstruktūras tenzori, μ_B ir Bora magnetons. Dotais F-centra modelis izskaidro eksperimentālos spektrus ar elektrona spina $S = 1/2$ hipersīkstruktūras mijiedarbību ar diviem ekvivalentiem ⁷Li kodoliem, kuru kodola spins $I = 3/2$ un astoņiem ¹⁹F kodoliem ar $I = 1/2$. Hipersīkstruktūras parametri ir doti 5.2. tabulā. hs parametriem ir tradicionālā nozīme, tas ir, $A_{\perp} = a - b$ un $A_{\parallel} = a + 2b$.

Modelētie spektri un to salīdzinājums ar eksperimentālajiem visām trim orientācijām B_{||}[100], B_{||}[111] un B_{||}[110] ir parādīts 5.6. attēlā. Redzams, ka aprēķinātajiem spektriem ir laba sakritība ar eksperimentālo spektru līniju pozīcijām un intensitātēm. Jau iepriekšējos pētījumos tika izvirzīta hipotēze, ka F-centra g -tenzora ass ir virzīta LiBaF₃ [100] kristalogrāfiskajā virzienā, taču netika precizētas g -faktora vērtības.

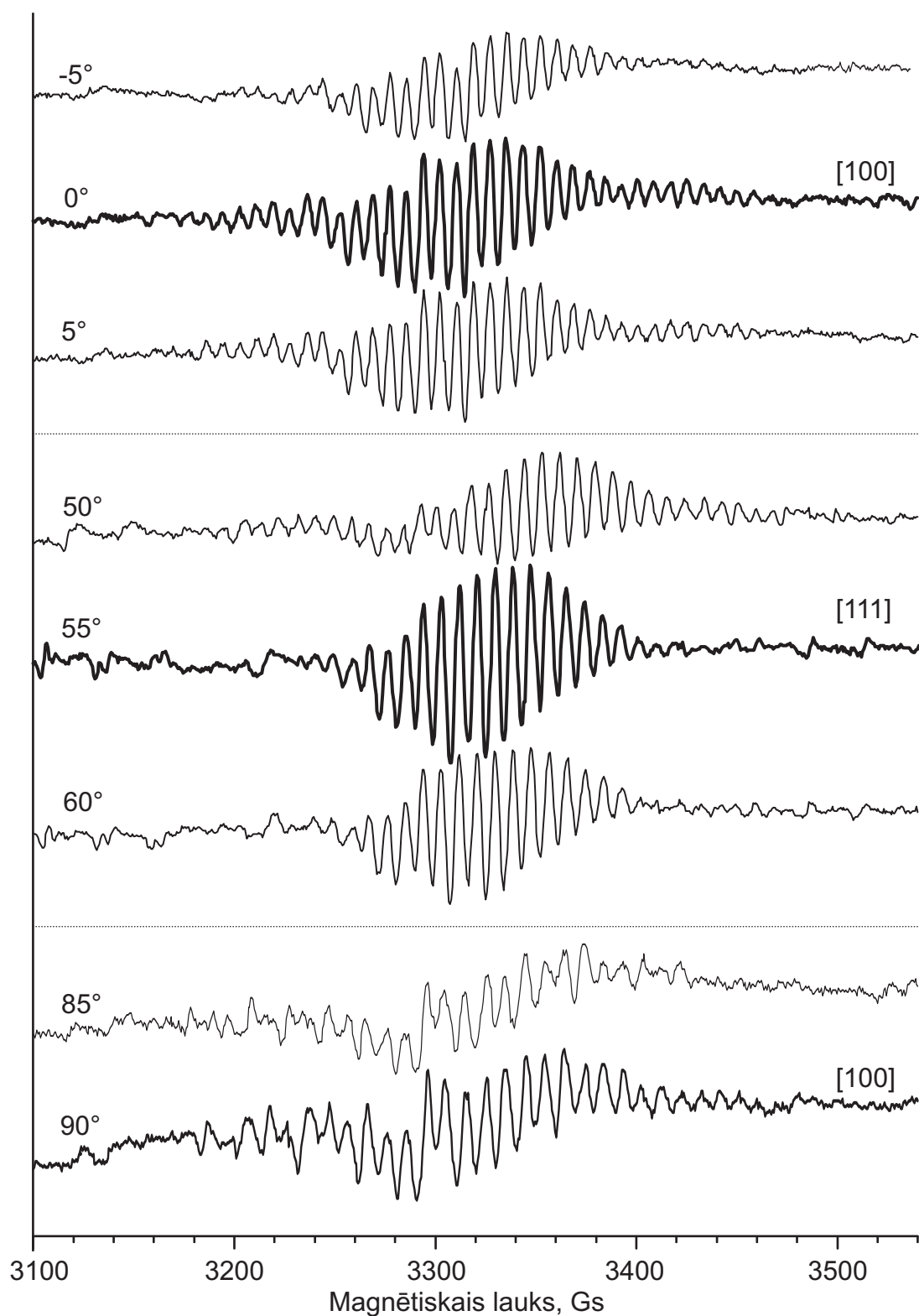
Konkrētajā pētījumā tiek ņemtas vērā g -faktora vērtības, kuras tika noteiktas MCD-EPR pētījumos [37]. g -tenzora vērtības ir $g_{\perp} = 1.980$ un $g_{\parallel} = 1.955$. Mūsu pētījumā hss konstante tiek uzskatīta par izotropu [1]*. Iepriekš veiktajos pētījumos [10, 38] tika ņemta vērā hss konstantes anizotropā daļa līdzīgi, kā tas tika darīts LiF gadījumā [39]. Var secināt, ka mūsu teorētiskais aprēķins labi sakrīt ar izvirzīto F-tipa centra modeli LiBaF₃ kristālā.

Izotops	I	a	b	skaits	apdzīvotība
^{19}F	1/2	3.58 3.12 [38]	0 0.20 [38]	8	100%
^7Li	3/2	0.89 0.91 [38]	0 0.03 [38]	2	92.5%

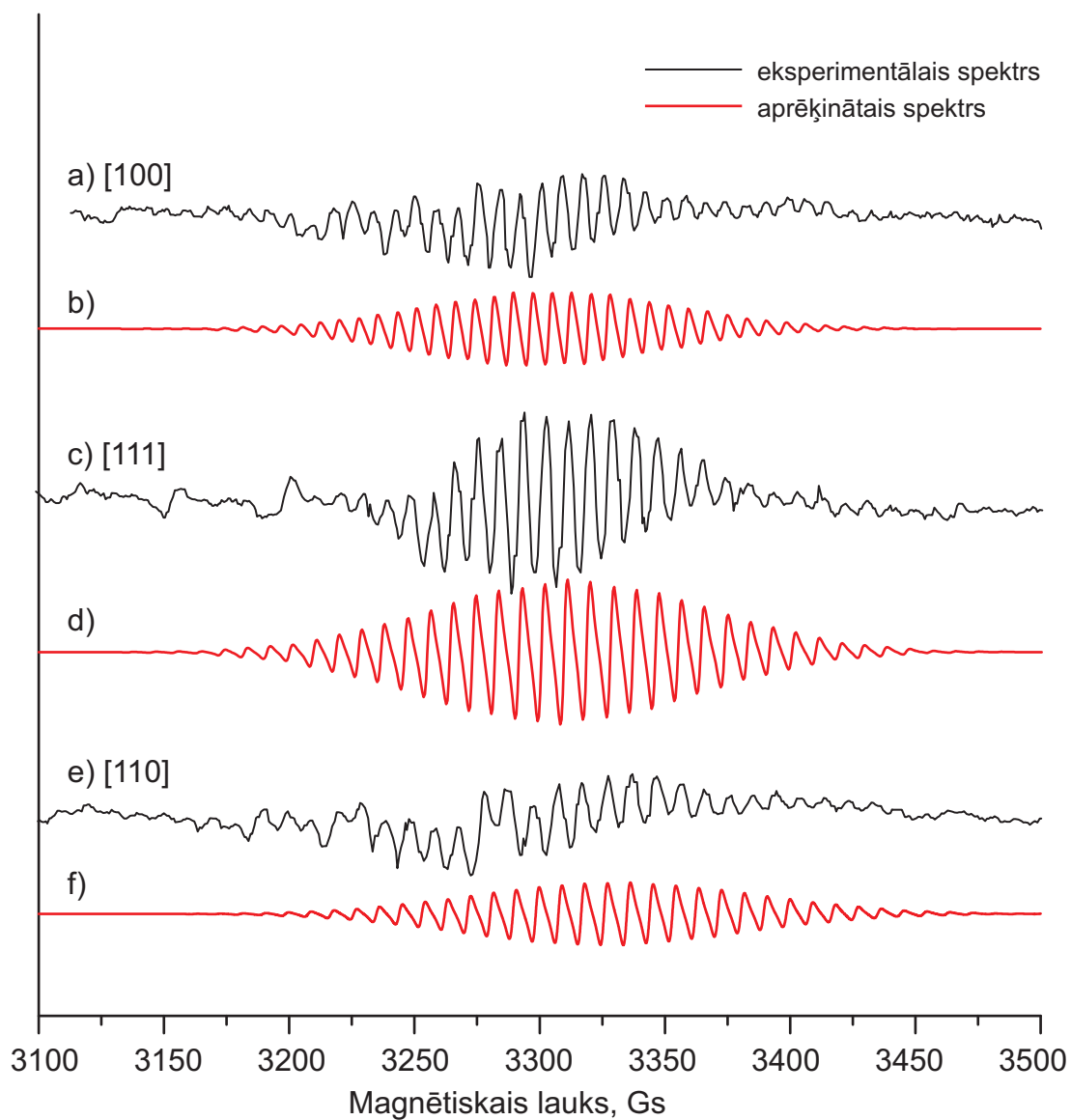
5.2. tabula F-tipa centra LiBaF_3 kristālā raksturojošie parametri. h_s mijiedarbības konstantes dotas mT. Tabulā dots arī salīdzinājums ar iepriekšējos darbos izmantotajiem h_s paramteriem.



5.4. attēls. F-centra modelis LiBaF_3 kristālā.



5.5. attēls. Rtg-apstarota LiBaF₃ kristāla eksperimentālie EPR spektri galvenajos kristalogrāfiskajos virzienos.



5.6. attēls. F-centra LiBaF_3 kristālā teorētiski aprēķināto EPR spektru salīdzinājums ar eksperimentālajiem rezultātiem.

5.3. Radiācijas defektu EPR pētījumi LiYF₄ kristālos

Kristāls tika audzēts kā nomināli tīrs, tomēr neapstarotam paraugam 77 K temperatūrā ir novērojama intensīva līnija ar izteiktu g -faktora anizotropiju. Šim spektram nav izteiktas sīkākās struktūras līdz ar to piejaukumdefekts ir grūti identificējams. Pēc apstarošanas spektrā parādījās intensīva līnija ar $g \sim 2$. Pie 77 K veiktie mērījumi ļāva izšķirt sīkāku spektra struktūru. Turpmākie šī centra EPR leņķisko atkarību mērījumi parādīja, ka spektrs sastāv no divām līdz četrām līnijām diapazonā no 3250 Gs līdz 3310 Gs pie 9.15 GHz mikroviļņu frekvences (skat. 5.7. attēlu). Orientācijā $\mathbf{B} \parallel c$ ir novērojamas trīs līnijas, bet orientācijā $\mathbf{B} \perp c$ ir novērojamas divas līnijas. Pārējās orientācijās ir novērojama papildus līniju šķelšanās. Līdzīga aina novērojama otrajā mērījumu sērijā, kad magnētiskais lauks tika orientēts kristalogrāfiskajā plaknē ab , griežot kristālu ap c asi. Šajā orientācijā piejaukuma defekta spektram nav novērojama leņķiskā atkarība un tas atrodas pie 3495 Gs. Arī pārējās orientācijās tas nepārklājas ar radiācijas defektu. Līniju platums pamatā paliek nemainīgs un ir aptuveni 6 Gs (skat. 5.8. attēlu). Izveidotais defekts ir stabils pie istabas temperatūras un tam nav novērojama sabrukšana, tam ilgstoši atrodoties diensgaismā. Cita tipa defektu EPR, kā piemēram [19], pēc apstarošanas pie 77 K temperatūras netika novēroti.

Radiācijas defekta spektru un to leņķiskās atkarības analīzei tika izmantots sekojošs spina Hamiltoniānis:

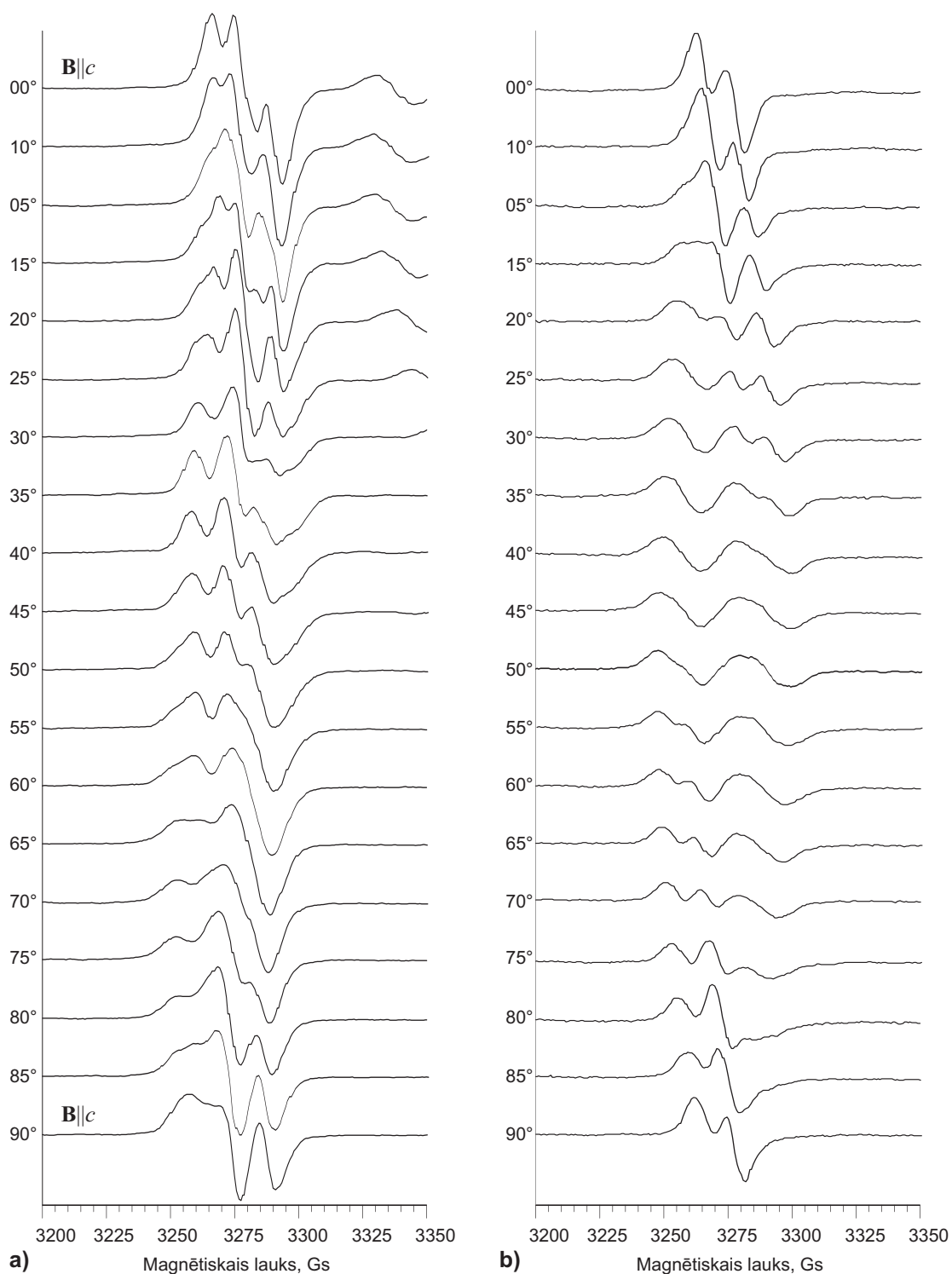
$$\hat{\mathcal{H}} = \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \hat{g} \cdot \mathbf{S} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{S} \cdot \hat{A} \cdot \mathbf{I}_i \quad (5.2)$$

kur μ_B ir Bora magnetons, \hat{g} – aksiāls g -tenzors, A – raksturo hipersīkstruktūras mijiedarbības konstanti starp nespārotu elektrona spinu $S = 1/2$ un diviem fluora ¹⁹F kodoliem ar $I = 1/2$. Analīze tika veikta tuvinājumā, kad A ir izotropiska un vienāda abiem fluora kodoliem.

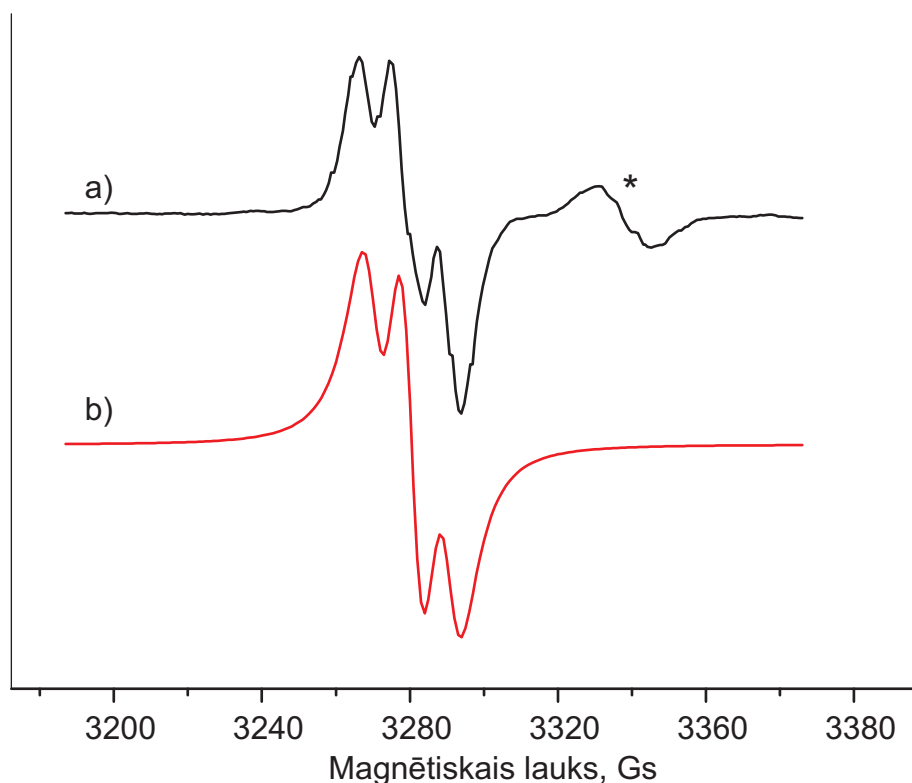
5.8. attēlā ir parādīts pēc (5.2) aprēķinātais spektrs orientācijai $\mathbf{B} \parallel c$ (līkne b), pieņemot, ka $A = 10.0$ Gs. Rēķinā tika izmantoti sekojošas g -faktora vērtības: $g_{\perp} = 2.00$ un $g_{\parallel} = 1.975$. No leņķisko atkarību mērījumiem tika noteikts, ka starp g -tenzora z asi un ceturtās kārtas simetrijas asi c leņķis ir $\varphi = 65^\circ$.

g -faktora vērtības, kas ir mazākas par 2.0, ir raksturīgas radiācijas defektiem, kuros ir lokalizēties elektrons. Tādējādi iegūtie rezultāti liecina, ka radiācijas defekts verētu būt F-tipa centrs ar fluora vakancē lokalizētu elektronu. Novērojamais hipersīkstruktūras mijiedarbības līniju skaits norāda, ka nespārotajam elektronam ir hss mijiedarbība ar diviem tuvāk esošajiem fluora kodoliem.

Pēc pieejamās informāciju par LiYF₄ kristalogrāfisko struktūru fluora vakancei ir iespējami atšķirīgos attālumos esoši četri tuvākie fluora kaimiņu atomi (skat. 3.4. attēlu) [18]. Ņemot vērā fluora spēcīgo hss mijiedarbības dabu, arī šinī gadījumā tā tiek uzskatīta par galveno EPR novērojamo hss cēloni līdzīgi kā tas ir citos fluorīdos. Tā kā hss mijiedarbība ir atkarīga no starpkodolu attāluma LiYF₄ kristālā, tad šinī gadījumā tai nebūs tik

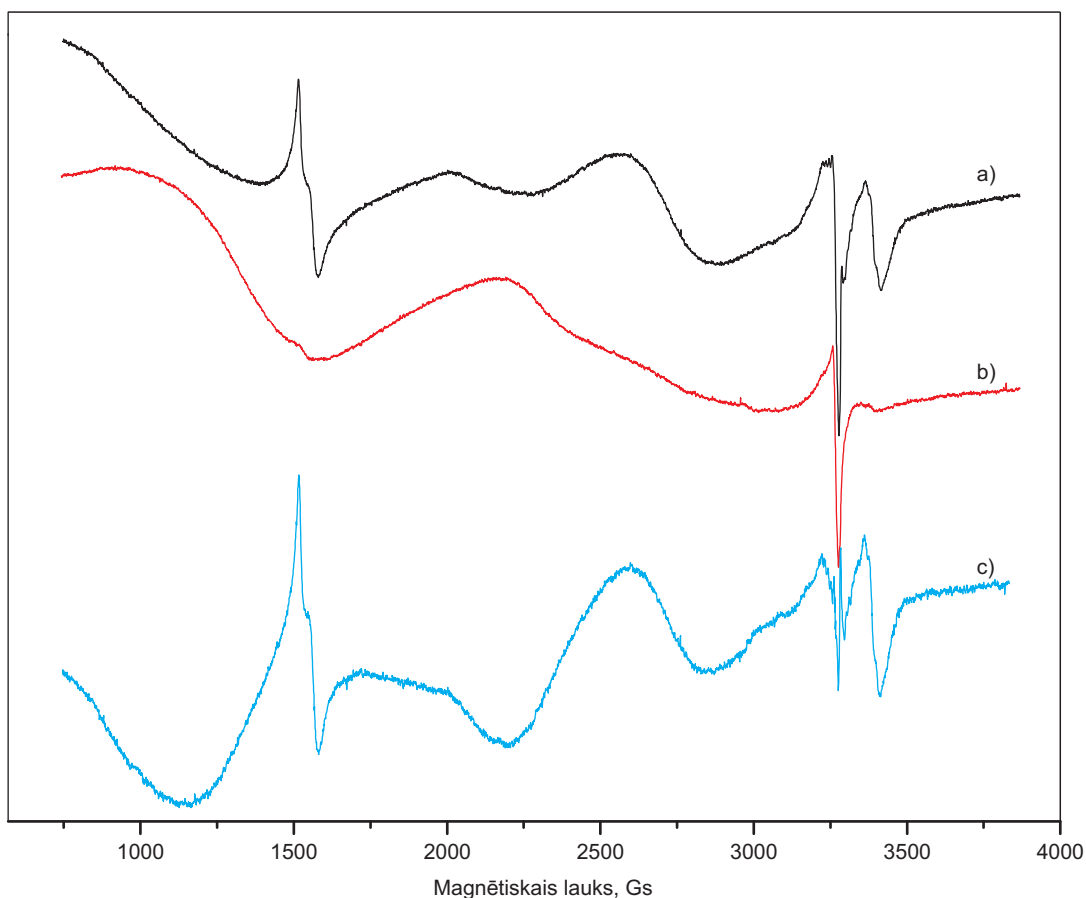


5.7. attēls. Eksperimentālie radiācijas defekta EPR spektri LiYF_4 kristālā. a) Magnētiskā lauka orientācijai no $\mathbf{B} \parallel c$ līdz $\mathbf{B} \perp c$, b) plaknē ab, griežot kristālu ap c asi.



5.8. attēls. Eksperimentālais a) un aprēķinātais b) EPR spektrs $\mathbf{B} \parallel c$ orientācijai.

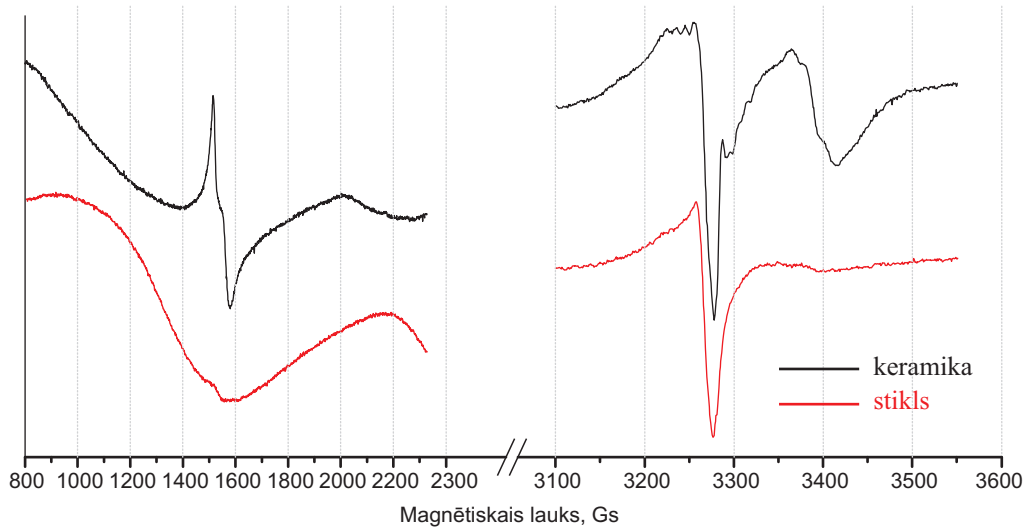
regulāra struktūra, kā tas tika novērots LiBaF₃ un LiF kristālos [38,39], [1]*. Ir iespējams, ka *hss* mijiedarbojas ar atsevišķiem kodoliem ir izteiktāka. Novērotā līniju leņķiskā atkarība spektros tika izskaidrota ar *g*-tenzora anizotropiju. LiBaF₃ kristālā galvenā *g*-tenzora ass ir Li virzienā [38], [1]*. Tas ir iespējams arī LiYF₄ gadījumā, tā kā attālums starp F un Li šajā struktūrā ir visīsākais. F-Li virziens nesakrīt ar kristāla simetrijas asi *c*, bet atrodas leņķī φ pret to. Kristāla simetrijas dēļ struktūrā ir iespējami 4 magnētiski neekvivalenti F-centru *g*-tenzoru virzieni. Novērojamais līniju skaits un to leņķiskā atkarība norāda, ka šādi orientēti centri struktūrā pastāv. Līdz ar to rezultējošais EPR spektrs ir labi aprakstāms ar sekojošiem parametriem: $g_{\parallel} = 2.00$, $g_{\perp} = 1.975$, $A = 10$ Gs. *g*-tenzora ass ir orientēta $\varphi = 65^{\circ}$ grādos attiecībā pret ceturrtās kārtas simetrijas asi *c*. Veiktie aprēķini parāda, ka izvirzītais modelis labi apraksta eksperimentāli novēroto EPR spektru (skat. 5.8. attēlu).



5.9. attēls. Eksperimentālie EPR spektri radiācijas centram: a) oksifluorīdu stiklā, b) oksifluorīdu stikla keramikā, c) tikai kristāliskajās fāzēs.

5.4. Radiācijas defektu EPR pētījumi OxFGC

Pirms apstarošanas paraugos EPR signāls netika novērots. Pēc apstarošanas abos paraugos tika novēroti radiācijas defektu EPR spektri (skat. 5.9. attēlu). Salīdzinot EPR spektrus stiklā un stikla-keramikā, var redzēt ievērojamas atšķirības: 1) intensīva līnija pie 1500 Gs, 2) divas platas joslas starp 2000 Gs un 3000 Gs, 3) divas platas līnijas pie 3250 Gs, viena no kurām daļēji aizsedz hipersīkstruktūras spektru ar $g = 1.975$. Asā līnija pie 3200 Gs ir kopīga abiem materiāliem, līdz ar to var pieņemt, ka tā ir raksturīga radiācijas defekta līnija silikātu stiklos. 5.10. attēlā ir tuvāk parādīta izteiktāko EPR līniju struktūra. Starp 3200 Gs un 3400 Gs redzamais hipersīkstruktūras spektrs ir novērojams tikai pie 77 K, tāpat tas nav stabils pie istabas temperatūras. Stikla keramikas spektrs satur gan stikla matricas EPR spektru, gan komponentes, ko dod materiālā izveidojušies kristalīti. Šie spektri tika atdalīti, no stikla-keramikas EPR spektra atņemot stikla spektru (skat. līkni c 5.9. attēlā).



5.10. attēls. Detalizēta radiācijas defektu EPR spektru aina.

Spektra daļa diapazonā no 3200 Gs līdz 3400 Gs norāda, ka tai ir cieša saistība ar kristāliskās fāzes parādīšanos stikla matricā. Šāda spektra cēlonis varētu būt radiācijas centra elektrona hss mijiedarbība ar apkārtņē esošiem atomu kodoliem ar nenulles kodola spinu, struktūra ir līdzīga tai, kas tika novērota mūsu iepriekš pētītajos fluorīdu kristālos. Iespējamās kristāliskās fāzes, ņemot vērā sastāvu, ir šādas: oksīdi – $LiYSiO_4$, Y_2SiO_5 , Li_2SiO_3 un fluorīdi – YF_3 , LiF un $LiYF_4$. Par iespējamajām fluorīdu fāzēm stikla-keramikā liecina arī rentgendifraktometrijas (XRD) dati (A. Mišņevs). Maz ticams, ka šāds radiācijas defekts varētu izveidoties oksīdos, jo 99.962% skābekļa kodola spins ir nulle. Fluoram, savukārt, ir ļoti spēcīga hss mijiedarbība. g -faktors, kurš ir <2 norāda, ka radiācijas defekts ir elektronu ķērājcentrs. Tādi centri ir zināmie F-tipa centri, kas fluorīdu kristālos ir labi izpētīti [37–39], [1]*.

Lai noteiktu F-centra tuvāko kaimiņu skaitu, jānosaka, kādās kristāliskās fāzēs ir iespējama šāds EPR spektrs. hss mijiedarbību šajā gadījumā var izsaukt noteikts fluora kodolu skaits N_F , itrija kodolu skaits N_Y un/vai litija kodoli N_{Li}

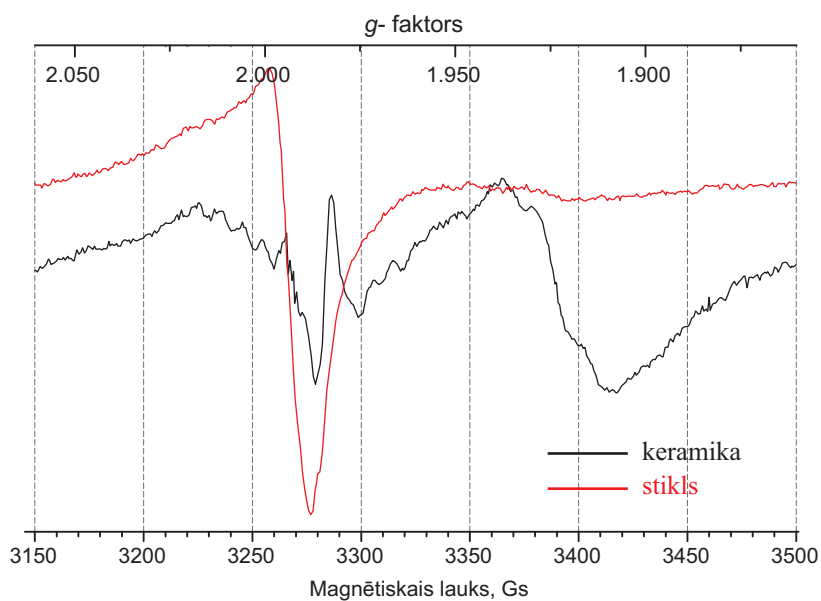
Spektru analīzei var izmantot sekojošus spina Hamiltoniāņus:

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu S \hat{g} B + \sum_{i=1}^{N_F} S A_i^F I_i^F + \sum_{j=1}^{N_{Li}} S A_j^{Li} I_j^{Li} \quad (5.3)$$

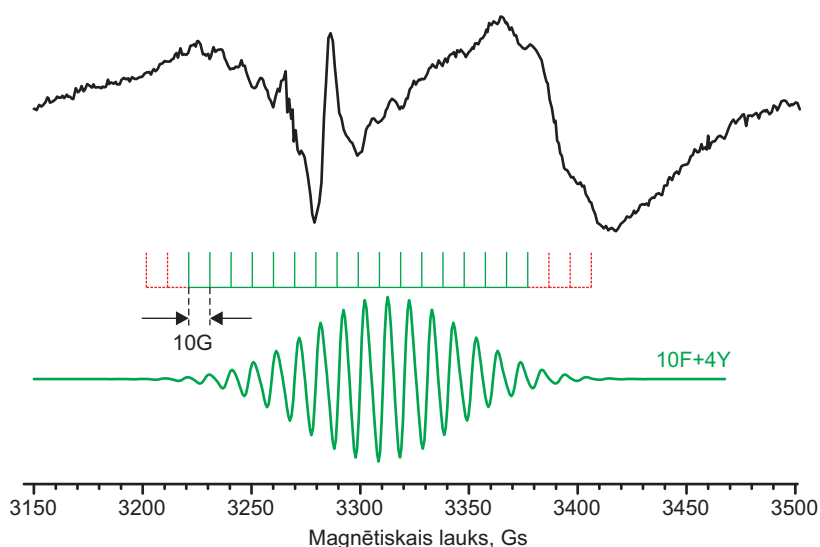
$$\hat{\mathcal{H}} = \mu S \hat{g} B + \sum_{i=1}^{N_F} S A_i^F I_i^F + \sum_{j=1}^{N_Y} S A_j^Y I_j^Y \quad (5.4)$$

Kodolu spini iespējamā fluorīda komponentēm ir $I^Y = 1/2$, $I^F = 1/2$, $I^{Li} = 3/2$. Kodolu skaits ir apzīmēts attiecīgi ar N_F , N_Y un N_{Li} .

Izotops	Dabiskā konc. %	kodola spins I	A , MHz	Skaits
^{19}F	100	1/2	56.02	10
^{89}Y	100	1/2	23.025	4
^7Li	92.58	3/2	-	-

5.3. tabula F -tipa centra modeli raksturojošie parametri YF_3 kristālā.

5.11. attēls. Detalizēts EPR hipersīkstruktūras spektrs OxFGC.



5.12. attēls. Aprēķinātais EPR spektrs *F*-tipa centram YF_3 kristālītos.

Tā kā visas *hss* līnijas spektrā nav izšķiramas, tad precīzu to skaitu var paredzēt, tikai izvirzot konkrētu fluorīda kristālisko modeli. Kā visvarbūtīgākā šinī gadījumā var būt YF_3 kristāliskā fāze. Tajā ir iespējama elektrona *hss* mijiedarbība ar apkārtesošajiem $N_F = 10$ kodoliem un $N_Y = 4$ kodoliem. Tabulā 5.3. ir apkopoti spektram raksturīgie EPR parametri. Pēc šiem parametriem aprēķinātajam spektram spektrs ir redzama laba sakritība ar eksperimentāli novērojamo (skat. 5.12. attēlu). Citi gadījumi, kad paramagnētiskā centra tuvākajā apkārtne būtu Li kodoli, ir mazāk ticami. Ja *hss* mijiedarbībā iekļautos divi litija kodoli, tad apkārtesošo fluoru skaitam būtu jāsamazinās līdz 3, kas nav raksturīgs fluorīdu kristāliem un nesaskan ar mūsu iepriekš veiktajiem pētījumiem tajos. Tādējādi turpmākajā analīzē Li kodolu *hss* mijiedarbība nav iekļauta.

6. nodaļa

Secinājumi un tēzes

6.1. Galvenie rezultāti

- 1) Novērota un izskaidrota perturbēta Cd^+ piejaukumdefekta *hss* mijiedarbība un tās leņķiskā atkarība $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$ kristālā.
- 2) Novērota un precizēta F-tipa centra *hss* mijiedarbības un *g*-faktora anizotropija augstas tīrības pakāpes LiBaF_3 kristālā.
- 3) Novērota un izskaidrota F-tipa centra *hss* mijiedarbība un *g*-faktora anizotropija tīrā LiYF_4 kristālā.
- 4) Novērots elektrona *hss* mijiedarbībai ar ^{19}F kodoliem raksturīgs spektrs oksifluorīdu stikla keramikā.

6.2. Secinājumi

- 1) Neregulārajam Cd^+ centram BaF_2 kristāla struktūrā iztrūkst *hss* mijiedarbība ar vienu no tuvākajiem ^{19}F kodoliem.
- 2) Augstas tīrības pakāpes LiBaF_3 kristālā pilnībā ir novērojams ar rentgenstariem ierosināta F-tipa centra EPR spektrs. Teorētiskie aprēķini apstiprina sekojošu hipotēzi par centra *g*-faktora anizotropiju ar sekojošām komponentēm: $g_{\parallel} = 1.955$ un $g_{\perp} = 1.98$.
- 3) LiYF_4 novērojamais spektrs ir izskaidrojams ar F-tipa centra modeli, kurā fluora vakancē lokalizētajam elektronam ir *hss* mijiedarbība ar diviem tuvākajiem ^{19}F kodoliem un aksiālu *g*-tenzoru ar komponentēm $g_{\parallel} = 2.00$ un $g_{\perp} = 1.975$.
- 4) OxFGC paraugā novērotais EPR spektrs var tikt aprakstīts ar F-tipa centra modeli YF_3 kristālā.

6.3. Aizstāvamās tēzes

- 1) γ -apstarotā $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$ EPR neregulāro spektru nosaka viena fluora iztrūkums Cd^+ piejaukuma defekta tuvākajā apkārtnē.
- 2) Rentgenapstarotā LiYF_4 novērotā elektronu centra EPR spektru leņķiskā atkarība ir izskaidrojama ar centra g -faktora anizotropiju un EPR hipersīkstruktūru, kurā dominē mijiedarbība ar diviem fluora kodoliem.
- 3) Oksifluorīdu stikla keramikā novērotā radiācijas defekta EPR hipersīkstruktūras mijiedarbību var izskaidrot ar F-tipa centra modeli YF_3 kristalītos.

6.4. Nobeigums

Darbā veiktie pētījumi ļāvuši izskaidrot ar jonizējoša starojuma radītu noteiktu defektu struktūru fluorīdu kristālu matricās. EPR leņķisko atkarību pētījumi gan istabas, gan zemajās temperatūrās tika veikti pielietojumos svarīgos scintilatoru kristālos: BaF_2 , LiBaF_3 , LiYF_4 , kā arī oksifluorīdu stikla keramikā. Pēc apstarošanas ar rentgenstariem, vai citu jonizējošo starojumu, paramagnētiskie centri fluorīdu kristālos izveidojas, elektronam lokalizējoties anjona vakancē (F-tipa centrs) vai uz kāda piemaisījuma defekta. Fluorīdu gadījumā stabili radiācijas defekti pamatā ir vienelektrona centri ar $S = 1/2$, tāpēc nav novērojama papildus sīkstruktūra, kas rodas spina apakšlīmeņiem papildus sašķeļoties kristāliskajā laukā. Paramagnētisko centru struktūru fluorīdu gadījumos ļauj noteikt spēcīgā hipersīkstruktūras mijiedarbība ar tuvākajiem fluora ^{19}F kodoliem ar spini $I = 1/2$. Šinī gadījumā novērojamo *hss* līniju skaits un intensitāšu sadalījums ļauj noteikt paramagnētiskā elektrona tuvākajā apkārtnē esošo fluoru atomu skaitu un mijiedarbības enerģiju.

$\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$ kristāla gadījumā elektrons ir lokalizējies uz Cd^+ jona, kurš ir aizvietojis bāriju. Spektros novērojamā *hss* liecina, ka centrs ir perturbēts, jo iztrūkst mijiedarbība ar vienu no apkārtesošo astoņu fluoru kodoliem. Veiktie aprēķini apstiprina izvirzīto hipotēzi par fluora vakanci. Jautājums par to, kas atrodas fluora vakances vietā, ir palicis atklāts. Citiem fluora homoloģiskās grupas elementiem Br un Cl ir nenulles kodola spins un tam vajadzētu atsaukties uz novērojamajiem spektriem. Pastāv arī varbūtība, ka vakancē atrodas skābeklis, kuru ar EPR praktiski nevar identificēt.

LiBaF_3 un LiYF_4 kristālos radiācijas rezultātā ir izveidojušies F-tipa krāsu centri. LiBaF_3 gadījumā radiācijas centrs pie istabas temperatūras sabrūk dažu stundu laikā, taču LiYF_4 gadījumā izveidotais centrs ir stabils. Pēc EPR spektros novērojamās *hss* mijiedarbības var noteikt F-centra elektrona tuvākos kaimiņus. LiBaF_3 gadījumā tie ir astoņi ^{19}F kodoli ar $I^F = 1/2$ un divi ^7Li kodoli ar $I^{Li} = 3/2$. LiYF_4 gadījumā F-centra elektronam novērojama *hss* mijiedarbība ar diviem fluora kodoliem, kā arī izteikta g -faktora anizotropija.

Viens no interesantākajiem rezultātiem ir radiācijas centra novērošana oksifluorīdu stikla keramikā. Līdz šim šajos materiālos plaši pētīti ir tieši reto zemju piejaukumi, kamēr par pašvielas defektiem ziņu ir visai maz. Mūsu novērotajos EPR spektros redzams, ka radiācijas defekti O_xFGC izveidojas gan stikla matricā, gan tajā esošajās kristāliskajās fāzēs. Novērotais EPR *hss* spektrs var tikt aprakstīts ar F-centra modeli YF₃ kristālā. Šinī gadījumā gan *g*-faktoram, gan *hss* mijiedarbības konstantei ir izotropiskas vērtības. Precīzai radiācijas centra struktūras noteikšanai jāveic vēl papildus pētījumi ar optiskās spektroskopijas un rentgenstruktūranalīzes metodēm.

Izmantotā literatūra

- [1] Carel W. E. van Eijk, *Inorganic-scintillator development*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **460**, (2001), p. 1.
- [2] A. Kerek, W. Klamra, L. O. Norlin, D. Novak, S. Westman, KTH, J. Lidberg, S. Mannervik, *Fast inorganic scintillators for beam diagnostics at extreme high vacuum*, Nuclear Science Symposium Conference Record, 2001 IEEE, **1**, (2001), p. 346.
- [3] M. Globus, B. Grinyov, Jong Kyng Kim, *Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications* (2005).
- [4] Дж. Верц, Дж. Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР, МИР (1975).
- [5] Frederick Seitz, *Color centers in alkali halide crystals. II*, Reviews of Modern Physics, **26**, (1954), p. 7.
- [6] В. Ф. Крутиков, Н. И. Силкин, В. Г. Степанов, ЭПР примесных центров Cd^{+} в кристаллах гомологического ряда флуорита, Физика Твёрдого Тела, **18**, (1976), p. 2958.
- [7] U. Rogulis, J. Trokss, A. Veispals, I. Tale, P. Kulis, M. Springis, *ODMR of Cd impurity centers in γ irradiated BaF_2 crystals*, Radiation Effects and Defects in Solids, **135**, (1995), p. 361.
- [8] M. Springis, A. Veispals, P. Kulis, U. Rogulis, I. Tale, J. Trokss, *Optical and spectral properties of the Cd containing BaF_2* , Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their applications, Scint95, (1996), p. 403.
- [9] E. Radzhabov, M. Kirm, *Triplet luminescence of cadmium centres in alkaline-earth fluoride crystals*, Journal of Physics: Condensed Matter, **17**, (2005), p. 5821.
- [10] U. Rogulis, V. Ogorodnik, I. Tale, A. Veispals, *EPR of radiation defects in $LiBaF_3$ crystals*, Radiation Effects and Defects in Solids, **157**, (2002), p. 699.

- [11] A. Bensalah, K. Shimamura, V. Sudesh, H. Sato, K. Ito, T. Fukuda, *Growth of Tm, Ho-codoped YLiF₄ and LuLiF₄ single crystals for eye-safe lasers*, Journal of Crystal Growth, **223**, (2001), p. 539.
- [12] C. M. Combes, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, C. Pedrini, H. W. Den Hartog, J. Y. Gesland, P. A. Rodnyi, *Optical and scintillation properties of Ce³⁺ doped LiYF₄ and LiLuF₄ crystals*, Journal of Luminescence, **71**, (1997), p. 65.
- [13] J. P. Sattler, J. Nemanich, *Electron paramagnetic resonance spectra of Nd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺ in lithium yttrium fluoride*, Physical Review B, **4**, (1971), p. 1.
- [14] Vishwamittar, S. P. Puri, *Interpretation of the crystal-field parametres in rare-earth substituted LiYF₄ crystal*, Journal of Physics C: Solid State Physics, **7**, (1974), p. 1337.
- [15] T. Yosida, M. Yamaga, D. Lee, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, B. Henderson, *The electron spin resonance and optical spectra of Ce³⁺ in LiYF₄*, Journal of Physics: Condensed Matter, **9**, (1997), p. 3733.
- [16] A. Bensalah, M. Nikl, A. Vedda, K. Shimamura, T. Satonaga, H. Sato, T. Fukuda, G. Boulon, *X-ray induced color centres in pure and doped LiYF₄ and LiLuF₄ single crystals*, Radiation effects and defects in Solids, **157**, (2002), p. 563.
- [17] G. M. Renfro, L. E. Halliburton, W. A. Sibley, R. F. Belt, *Radiation effects in LiYF₄*, Journal of Physics C: Solid State Physics, **13**, (1980), p. 1941.
- [18] W. Hayes, M. Yamaga, D. J. Robbins, B. Cockayne, *Optical detection of exciton EPR in LiYF₄*, Journal of Physics C: Solid State Physics, **13**, (1980), p. L1001.
- [19] M. Herget, A. Hofstaetter, A. Scharmann, *EPR of the F₂⁻ centre in LiYF₄*, Phys. Stat. Sol. (b), **127**, (1985), p. K83.
- [20] М. В. Никанович, А. П. Шкадаревич, Ю. С. Типенко, Д. С. Умрейко, *Исследование радиационных дефектов в кристаллах LiYF₄*, Журнал прикладной спектроскопии, **58**, (1993), p. 187.
- [21] М. В. Никанович, А. П. Шкадаревич, Ю. С. Типенко, С. В. Никитин, Н. И. Силкин, Д. С. Умрейко, *Радиационные центры окраски в кристалле LiLuF₄*, Физика Твёрдого Тела, **30**, (1988), p. 1861.
- [22] K. J. Guedes, K. Krambrock, J. Y. Gesland, *Identification of trivalent rare earth impurities in YF₃, LuF₃ and LiYF₄ by electron paramagnetic resonance*, Journal of Alloys and Compounds, **344**, (2002), p. 251.

- [23] L. Dimitročenko, *Komplekso fluorīdu monokristālu un nanokristālus saturošas stikla keramikas iegūšana un to optiskās īpašības*, Disertācija, Latvijas Universitāte (2007).
- [24] Yu Hua, Zhao Li-Juan, Meng Jie, Liang Qin, Yu Xuan-Yi, Tang Bai-Quan, Xu Jing-Jun, *Nanocrystal formation and structure in oxyfluoride glass ceramics*, Chinese Physics, **14**(9), (2005), p. 1799.
- [25] Zhang Li-Yan, Xu Shi-Qing, Hu Li-Li, *Intense green upconversion luminescence in $Er^{3+}:Yb^{3+}$ codoped fluorophosphate glass ceramic containing $SrTe_5O_{11}$ nanocrystals*, Chinese Physics Letters, **24**(10), (2007), p. 2945.
- [26] Zhihua Li, Longzhen Zheng, Luning Zhang, Leyan Xiong, *Synthesis, characterization and upconversion emission properties of the nanocrystals of Yb^{3+}/Er^{3+} -codoped YF_3 -YOF- Y_2O_3 system*, Journal of Luminescence, **126**, (2007), p. 481.
- [27] Daqin Chen, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, En Ma, Zhongjian Hu, *Spectroscopic properties of Er^{3+} ions in transparent oxyfluoride glass ceramics containing CaF_2 nano-crystals*, Journal of Physics: Condensed Matter, **17**, (2005), p. 6545.
- [28] V. D. Rodriguez, V. K. Tikhomirov, J. Mendez-Ramos, A. B. Seddon, *The shape of the 1.55 μm emission band of the Er^{3+} -dopant in oxyfluoride nanoscaled glass-ceramics*, Europhysics Letters, **69**, (2005), p. 128.
- [29] A. Sarakovskis, L. Dimitročenko, A. Misnevs, U. Rogulis, M. Springis, *Up-conversion process in erbium doped lithium fluoride bulk crystal, lithium borate glass and glass ceramics*, Journal of Physics: Conference series, **93**, (2007), p. 012041.
- [30] Zhang Jun-Jie, Kawamoto Yoji, Dai Shi-Xun, *Infrared-to-green upconversion luminescence and mechanism of Ho^{3+} , Nd^{3+} and Yb^{3+} ions in oxyfluoride glass ceramics*, Chinese Physics, **13**(7), (2004), p. 1156.
- [31] S. Gonzalez-Perez, F. Lahoz, J. M. Caceres, V. Lavin, I. da Silva, J. Gonzalez-Platas, I. R. Martin, *Energy transfer in Pr^{3+} - Yb^{3+} codoped oxyfluoride glass ceramics*, Optical materials, **29**, (2007), p. 1231.
- [32] A. Sen, S. L. Chaplot, R. Mittal, *Vibrational and thermodynamic properties of high-pressure phases in $LiYF_4$* , ArXiv Condensed Matter e-prints, cond-mat/0406427.
- [33] K. Rotereau, Ph. Daniel, A. Desert, J. Y. Gesland, *The high-temperature phase transition in samarium fluoride, SmF_3 : structural and vibrational investigation*, Journal of Physics: Condensed Matter, **10**, (1998), p. 1431.

- [34] Michael J. Mombourquette, John A. Weil, *Operating instructions for computer program EPR-NMR* (2004).
- [35] Stefan Stoll, Arthur Schweiger, *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*, *Journal of Magnetic Resonance*, **177**, (2005), p. 390.
- [36] P. Kulis, I. Tale, M. Springis, U. Rogulis, J. Trokss, A. Veispals, H.-J. Fitting, *F-type centres in LiBaF₃ crystals*, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **149**, (1999), p. 97.
- [37] U. Rogulis, J.-M. Spaeth, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *Magneto-optical studies of defects and recombination luminescence in LiBaF₃*, *Radiation Measurements*, **38**, (2004), p. 663.
- [38] V. Ogorodnik, U. Rogulis, I. Tale, A. Veispals, *EPR of F-type centres in LiBaF₃*, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, **2**, (2004), p. 62.
- [39] R. Kaplan, P. J. Bray, *Electron-Spin Paramagnetic Resonance Studies of Neutron-Irradiated LiF*, *Physical Review*, **129**(5), (1963), p. 1919.

Autora publikāciju saraksts

- [1*] A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, A. Gulans, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR hyperfine structure of F-type centres in pure LiBaF₃ crystal*, Physica Status Solidi (c), **4/3**, (2007), p. 1284.
- [2*] L. Dimitrocenko, U. Rogulis, A. Veispals, M. Springis, P. Kulis, A. Fedotovs, A. Misnev, *Luminescence of Ce-doped borate-oxyfluoride glass ceramics*, Physica Status Solidi (c), **4/3**, (2007), p. 753.
- [3*] A. Fedotovs, L. Dimitrocenko, U. Rogulis, *EPR of radiation defects in LiYF₄ crystal*, Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Applications SCINT2005, **1**, (2006), p. 162.
- [4*] A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR of F type centres in LiBaF₃*, Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Applications SCINT2005, **1**, (2006), p. 156.
- [5*] A. Fedotovs, U. Rogulis, *Perturbed Cd centre in BaF₂ crystal*, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, **3**, (2005), p. 62.
- [6*] A. Fedotovs, U. Rogulis, L. Dimitrocenko, *Electron paramagnetic resonance studies of radiation defects in LiYF₄ crystal*, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, **6**, (2006), p. 60.
- [7*] U. Rogulis, A. Veispals, L. Dimitrocenko, M. Springis, P. Kulis, A. Fedotovs, *Optical properties of Ce-doped oxifluoride composites*, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, **2**, (2006), p. 111.

Dalība konferencēs

- [1] L. Dimitrocenko, U. Rogulis, A. Veispals, M. Springis, P. Kulis, A. Fedotovs, *Luminescence of Ce-doped borate-oxyfluoride glass ceramics*, Abstr. of EURODIM2006, Milano, Italy, p. 136.
- [2] E. Elsts, A. Fedotovs, U. Rogulis, A. Guļāns, I. Tāle, *F-tipa centru EPR LiBaF₃ kristālā*, LU CFI 22. zinātniskās konferences tēzes, lpp. 8.
- [3] A. Fedotovs, L. Dimitročenko, U. Rogulis, *Radiācijas defektu EPR LiYF₄ kristālos*, LU CFI 22. zinātniskās konferences tēzes, lpp. 7.
- [4] A. Fedotovs, L. Dimitrocenko, U. and Rogulis, *EPR of radiation defects in LiYF₄ crystal*, Abstr. of SCINT2005, Alushta, Ukraine, p. 62.
- [5] A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, A. Gulans, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR hyperfine structure of F-type centres in pure LiBaF₃ crystal*, Abstr. of EURODIM2006, Milano, Italy, p. 340.
- [6] A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR of F type centres in LiBaF₃*, Abstr. of SCINT2005, Alushta, Ukraine, p. 60.
- [7] A. Fedotovs, V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, U. Rogulis, *EPR spectra of radiation defects in YVO₄ crystals*, Abstr. of SCINT2007, Winston-Salem, USA, p. 143.
- [8] A. Fedotovs, V. Pankratovs, L. Grigorjeva, D. Millers, U. Rogulis, *Tīru un aktivētu YVO₄ kristālu EPR spektri*, LU CFI 23. zinātniskās konferences tēzes, lpp. 38.
- [9] A. Fedotovs, U. Rogulis, *Cd piejaukuma defektu EPR BaF₂ kristālos*, LU CFI 19. zinātniskās konferences tēzes.
- [10] A. Fedotovs, U. Rogulis, A. Šarakovskis, L. Dimitročenko, *Radiācijas defektu EPR fluorīdu kristālos un oksifluorīdu stikla keramikā*, LU CFI 24. zinātniskās konferences tēzes, lpp. 16.
- [11] A. Fedotovs, U. Rogulis, L. Dimitročenko, *Radiācijas defektu EPR LiYF₄ kristālā*, LU CFI 21. zinātniskās konferences tēzes, lpp. 9.

- [12] A. Fedotovs, U. Rogulis, L. Dimitrocenko, *EPR of intrinsic defects in LiYF₄ crystal*, Abstr. of SCINT2007, Winston-Salem, USA, p. 104.
- [13] A. Fedotovs, U. Rogulis, L. Dimitrocenko, *Electron paramagnetic resonance studies of radiation defects in LiYF₄ crystal*, Abstr. of LUMDETR2006, Lviv, Ukraine, p. 190.
- [14] A. Fedotovs, U. Rogulis, A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, *EPR of radiation defects in lithium-oxyfluoride glass ceramics*, Abstr. of ICDIM2008, Aracaju, Brazil.
- [15] U. Rogulis, A. Veispāls, L. Dimitročenko, M. Sprinģis, P. Kūlis, A. Fedotovs, *Optical properties of Ce-doped oxyfluoride composites*, 2. Latvijas konferences "Funkcionālie materiāli un nanotehnoloģijas" tēzes, Rīga, lpp. 61.

Pateicība

Nobeigumā es vēlos izteikt sirsnīgu pateicību saviem kolēģiem Cietvielu Fizikas Institutā: Uldim Rogulim, Anatolijam Šarakovskim, Mārim Sprinģim, Laurim Dimitročenko, Jānim Trokšam par veiksmīgo zinātnisko sadarbību un nenovērtējamu palīdzību rezultātu tapšanā, kā arī kolēģiem Dzintaram, Ilzei, Ļenai un pārējiem maniem tuviem draugiem par atbalstu un būšanu kopā akadēmiskajos priekos un bēdās. Īpaša pateicība, protams, projektēšanas birojam Graf-X, īpaši Rutai Krūskopai, Ilzei, Mārtiņam, nemaz nepiemirstot par Dagniju!

Šis zinātniskais darbs ir tapis, pateicoties Eiropas Sociālā Fonda (ESF) finansiālajam atbalstam.



