

ОПТИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ЭПР F -ЦЕНТРОВ В ОБОГАЩЕННЫХ ИЗОТОПОМ КРИСТАЛЛАХ $^{85}\text{RbCl}$ И $^{87}\text{RbCl}$

П.Г.Баранов, Ю.П.Вещунов, Н.Г.Романов

Проведены прямые эксперименты, позволившие установить природу ширины линий ЭПР F -центров в релаксированном возбужденном состоянии (РВС) и сделать вывод о локализованном характере волновой функции РВС. Объяснены наблюдаемые для РВС F -центров в щелочно-галогидных кристаллах сдвиги g -факторов.

F -центры являются простейшими локализованными электронными центрами в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК), однако вопрос о пространственном распределении волновой функции этих центров в релаксированном возбужденном состоянии (РВС), а также природе уширения линий ЭПР в РВС однозначно не решен. В работах [1 - 5] РВС F -центров в ЩГК изучалось методом оптического детектирования ЭПР. В настоящей работе впервые получены и исследованы спектры ЭПР в основном состоянии (ОС) и РВС F -центров в кристаллах RbCl с выделенными изотопами рубидия ^{85}Rb и ^{87}Rb .

Для оптического детектирования ЭПР использовалась установка [3], позволяющая регистрировать изменения интенсивности люминесценции F -центров в момент резонанса. На рис. 1 приведены зарегистрированные оптическим методом спектры ЭПР F -центров в кристаллах $^{87}\text{RbCl}$ (а) и $^{85}\text{RbCl}$ (б) (обогащение 98%), а также в RbCl с природным содержанием изотопов (72% ^{85}Rb с ядерным спином $I = 5/2$ и ядерным магнитным моментом $\mu_N = 1,35$ и 28% ^{87}Rb с $I = 3/2$, $\mu_N = 2,74$). Полученные спектры представляют собой наложение сигналов ОС и РВС F -центров (последние на рис. 1 показаны пунктирными линиями). Существенное различие спектров для кристаллов с разным содержанием изотопов рубидия свидетельствует о влиянии суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) электрона F -центра с магнитными моментами ядер рубидия на

ширины линий ЭПР как для ОС, так и для РВС. Суперсверхтонкая структура (ССТС), наблюдаемая в зарегистрированных оптически спектрах (рис.1), идентична ССТС, которая наблюдается для ОС F -центров при использовании обычной методики ЭПР (рис.2). Насколько нам известно, ССТС в ионных кристаллах зарегистрирована методом оптического детектирования ЭПР впервые.

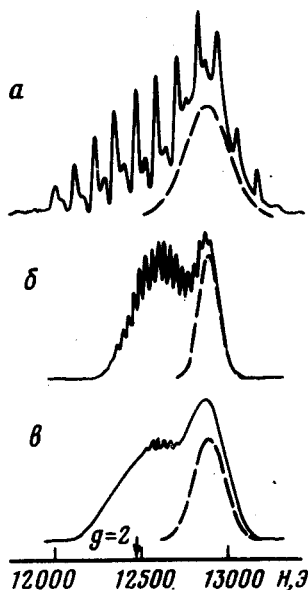


Рис.1. Зарегистрированные оптическим методом спектры ЭПР (линии поглощения) F -центров в кристаллах $^{87}\text{RbCl}$ (а), $^{85}\text{RbCl}$ (б), RbCl (в). $T = 1,8 \text{ К}$; $\nu = 43,9 \text{ ГГц}$; $H \parallel [111]$

Для ОС F -центров в ЩГК волновая функция сильно локализована вблизи анионной вакансии, и ССТВ с ядрами ближайших шести ионов Rb^+ намного превосходит взаимодействие с ядрами ионов других координационных сфер [6]. Отношение ширин для огибающих линий ЭПР ОС F -центров в $^{87}\text{RbCl}$ и $^{85}\text{RbCl}$ равно теоретическому значению 2,2, полученному в предположении, что эти ширины определяются только ССТВ с ионами Rb^+ .

Зарегистрированные для кристаллов $^{87}\text{RbCl}$ и $^{85}\text{RbCl}$ линии ЭПР F -центров в РВС имеют гауссову форму. Отношение ширин линий РВС для этих кристаллов $2,15 \pm 0,1$ практически совпадает с отношением для ОС. Таким образом, ширина и форма линий ЭПР для РВС F -центров в RbCl определяется ССТВ с ионами Rb^+ . Если рассматривать РВС F -центров как диффузное состояние [5], то в ширине линии ЭПР должно проявиться ССТВ с ионами Cl^- , что приведет к уменьшению отношения ширин линий для РВС F -центров в $^{87}\text{RbCl}$ и $^{85}\text{RbCl}$ до 1,93. Приведенные соображения позволяют сделать вывод о том, что волновая функция РВС F -центров, по-видимому, не является диффузной, и ширина линии ЭПР определяется ССТВ с шестью ближайшими ионами рубидия. Этот вывод подтверждается также результатами оптического детектирования ЭПР в РВС F -центров в кристаллах ^{41}KCl , для которых наблюдалось сужение линии РВС по сравнению с природным KCl . Такое сужение не должно иметь места в случае диффузной волновой функции РВС F -центров.

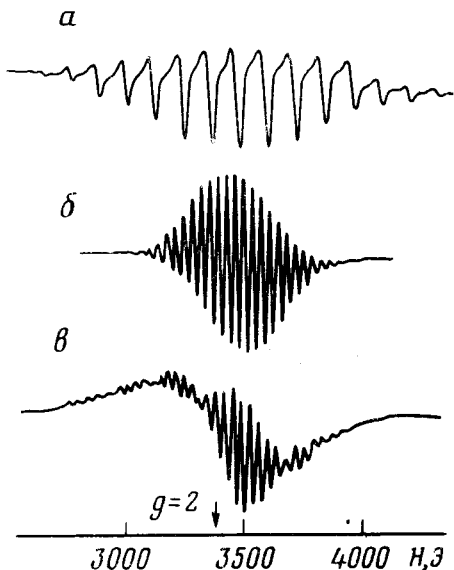


Рис.2. Спектры ЭПР (производные линий поглощения) для ОС F -центров в кристаллах $^{87}\text{RbCl}$ (а), $^{85}\text{RbCl}$ (б), RbCl (в). $T = 300 \text{ К}$, $\nu = 9,2 \text{ ГГц}$, $H \parallel [111]$

Уменьшение ширин линий для РВС F -центров в RbCl по сравнению с ширинами линий для ОС свидетельствует об увеличении делокализации электрона на вторую и третью координационные сферы. Константы изотропного ССТВ с ядрами ионов Rb^+ первой координационной сферы для РВС F -центров в RbCl , полученные из ширин линий ЭПР, равны 130 МГц (^{87}Rb) и 39 МГц (^{85}Rb).

В зарегистрированных оптическим методом спектрах ЭПР F -центров как в KCl , так и в RbCl наблюдались дополнительные линии, установление природы которых требует дальнейших исследований.

Для РВС F -центров в ШГК наблюдаются большие отрицательные сдвиги g -факторов относительно g -фактора свободного электрона, которые сильно различаются для разных кристаллов и в ряде случаев на порядок превосходят сдвиги для ОС. Сдвиги f -факторов для РВС F -центров могут быть объяснены, если считать РВС локализованным состоянием типа $2s$. Представим волновую функцию F -центров в РВС в виде определителя, составленного из водородоподобной $2s$ -функции и волновых функций лигандов. Эта многоэлектронная волновая функция может быть заменена одноэлектронной, полученной путем ортогонализации $2s$ -функции к волновым функциям лигандов. Полученная таким образом волновая функция F -центра $|F^{\text{РВС}}\rangle$ содержит примесь s - и p -оболочек лигандов, причем p -оболочки дают основной вклад в Δg . Сдвиг Δg_i , вызываемый i -м ионом, может быть вычислен во втором порядке теории возмущений с учетом спин-орбитального взаимодействия на лигандах [7]

$$\Delta g_i = \frac{4 \beta^2 Z_i}{\Delta E} \langle F^{\text{РВС}} | \frac{L_i^2}{r^3} | F^{\text{РВС}} \rangle, \quad (1)$$

где β — магнетон Бора, Z_i — эффективный заряд ядра [8].

Кристалл	$\Delta g_{\text{теор.}}$	$\Delta g_{\text{эксп.}}$
NaCl	-0,057	-0,032
KF	-0,012	-0,008
KCl	-0,024	-0,032
KBr	-0,246	-0,129
KI	-0,390	-0,372
RbCl	-0,114	-0,067
RbBr	-0,186	-0,162
RbI	-0,474	-0,368
CsI	-0,83	-0,60

В качестве средней энергии возбуждения ΔE бралась полусумма первого возбужденного уровня РВС E_1 [9] и глубины залегания нижнего уровня РВС под зоной проводимости E_2 [6]. Для галогенидов рубидия и цезия принималось $\Delta E \approx E_2$, поскольку величина E_1 для этих кристаллов неизвестна. При вычислениях использовались значения констант анизотропного ССТВ A_p F-центров в РВС, так как в выражения для A_p входят такие же интегралы, как в (1). Из рассмотрения функции $|F_{\text{РВС}}^p\rangle$ следует, что величины A_p для РВС составляют примерно 3% от констант изотропного ССТВ A_s . Оценки констант A_p для РВС F-центров были проведены в [3]. Результаты расчетов показывают, что проведенное рассмотрение позволило правильно предсказать порядок величины и относительные изменения Δg для различных ШГК (таблица).

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4 марта 1980 г.

Литература

- [1] Y.Ruedin, P.A.Schnegg, C.Jaccard, M.A.Aegerter. Phys. State. Sol. (b), **54**, 565, 1972.
- [2] L.F.Mollenauer, S.Pan. Phys. Rev., B., **6**, 772, 1972.
- [3] П.Г. Баранов, Ю.М.Вещунов, Н.Г.Романов. ФТТ, **20**, 2622, 1978.
- [4] П.Г.Баранов, Ю.М.Вещунов, Н.Г.Романов. ФТТ, **20**, 3627, 1978.
- [5] H.J.Reyher, K.Hahn, Th.Vetter, A.Winnaker. Z. Phys. B, **33**, 357, 1979.
- [6] Physics of Color Centers (ed. W.B.Fowler), Academic Press, New York - London, 1968.
- [7] F.Adrian. Phys. Rev., **107**, 488, 1957.
- [8] R.G.Bannes, W.H.Smith. Phys. Rev., **93**, 95, 1954.
- [9] I.Schneider. Abstr. Int. Conf. on Defects in Insulating Crystals, Gatlinburg, 1977, p.385.