

Saturs

1. Ievads	5
1.1. Darba motivācija	6
1.2. Darba mērķi un uzdevumi	7
2. Literatūras apskats	9
2.1. EPR spektroskopija	9
2.1.1. Spina - Hamiltoniānis, tā parametri un to fizikālā jēga	13
2.1.2. EPR spektru hipersīkstruktūra un tās anizotropija	14
2.1.3. EPR spektru interpretācija	18
2.2. EPR eksperimentālā tehnika	19
2.2.1. Spektrometra uzbūve	19
2.2.2. Magnētiskā lauka modulācija	21
2.3. Radiācijas defektu pētījumi	22
2.3.1. Krāsu centru paramagnētiskās īpašības	23
2.3.2. BaF ₂ kristālos	25
2.3.3. LiBaF ₃ kristālos	29
2.3.4. LiYF ₄ kristālos	31
2.3.5. Oksifluorīdu stikla keramikā (OxFGC)	33
3. Eksperimentālā metodika	35
3.1. EPR spektrometrs	35
3.1.1. Rentgenapstarošana	35
3.2. Pētītie paraugi	36
3.3. EPR spektru aprēķinu teorija un metodika	38

4. Rezultāti un diskusija	40
4.1. Neregulārā Cd ⁺ centra pētījumi BaF ₂ kristālos	40
4.2. F-tipa centru EPR pētījumi LiBaF ₃ kristālos	46
4.3. Radiācijas defektu EPR pētījumi LiYF ₄ kristālos	51
4.4. Radiācijas defektu EPR pētījumi OxFGC	55
5. Secinājumi un tēzes	60
5.1. Galvenie rezultāti	60
5.2. Secinājumi	60
5.3. Aizstāvamās tēzes	61
5.4. Nobeigums	61
Izmantotā literatūra	63
Autora publikāciju saraksts	67
Dalība konferencēs	68

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 stariem pie istabas temperatūras. 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 izotropu hss mijiedarbību.

Abstract

In the present work investigations of the structure of radiation induced defects have been performed in $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$, LiBaF_3 , LiYF_4 crystals and in the oxyfluoride glass ceramics (OxFGC) by the electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy techniques.

Radiation defects in LiBaF_3 , LiYF_4 crystals and in the OxFGC have been created using X-ray irradiation at room temperature (RT). The radiation defect in the $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$ crystal has been induced by γ -irradiation.

Measurements of angular dependencies of EPR spectra and obtained EPR parameters let us to explain crystallographic structure of radiation induced defects in investigated materials.

A perturbed EPR spectrum of the $\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$ crystal has been explained with one nearest fluorine vacancy V_F adjacent to the Cd impurity.

In the LiBaF_3 crystal of high purity, the F-type centre has been observed, which EPR spectrum allowed to clarify in more details the g -tensor components and hyperfine structure (hfs) constants A_{Li} and A_F due to electron interaction with its nearest lithium and fluorine nuclei.

A proposed model of the radiation defect in LiYF_4 crystal is a F-type centre where electron has hfs interaction with two nearest fluorine nuclei. Our calculations with following parameters: $g_{\parallel} = 2.00$, $g_{\perp} = 1.975$ and $A = 27.85$ MHz are in good agreement with experimental EPR spectra of this centre.

Observed hfs of the EPR spectra of a radiation defect in oxyfluoride glass ceramics has been explained with F-type centre model in YF_3 crystalline phase. It's structure could be explained by an hfs interaction with it's nearest 10 fluorine and 4 yttrium nuclei.

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 elektronika 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 piemēlēts 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 vielā 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 rezonanšu 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 rezonanšu 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 na-

noizmēru 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. Problēmas šinī situācijā var sagādāt līdz galam neiztvaikojušais skābeklis, kuru identificēt gan ar optiskās, gan ar magnētisko rezonāņu metodēm ir grūti. Kristālā var būt palikuši arī saistītāvielas piejaukumi, piemēram svina atomi vai arī reto zemju elementu piejaukumi. EPR ir ļoti jutīga metode, tāpēc īpaši piemērota šādu situāciju pētniecībai, kad nepieciešams identificēt paramagnētiskos centrus salīdzinoši niecīgās koncentrācijās.

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 rezonānses 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 rezonāņu 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. Autora veikums bija pilnībā visu eksperimentālo EPR rezultātu iegūšana. 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 – promocijas darba priekšizstāvēšanā – 2008. gada 25. februārī.

Darba zinātniskā novitāte

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

2. nodaļa

Literatūras apskats

2.1. EPR spektroskopija

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

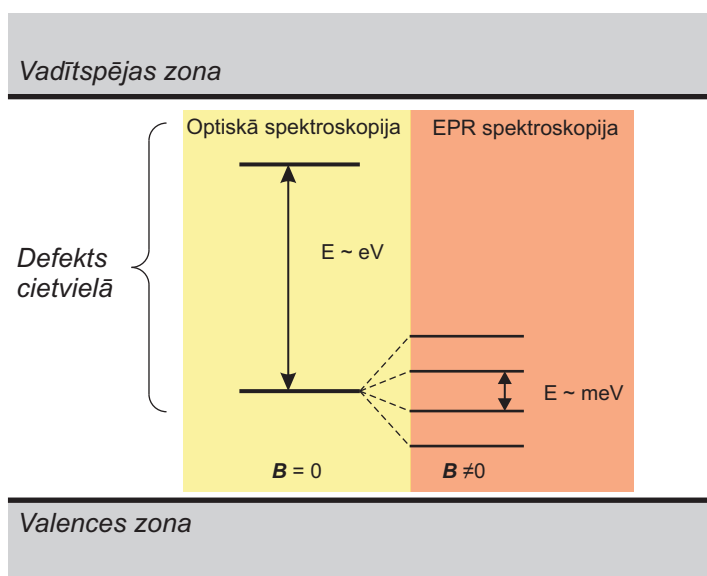
EPR spektrs tiek aprakstīts ar trīs galvenajām parametru grupām:

- 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. Rezonances 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.



2.1. attēls. Paramagnētiskā centra (defekta) spina enerģijas līmeņu struktūra salīdzinājumā ar optiskajiem enerģijas līmeņiem.

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

EPR parādību labi var raksturot ar vektoriālo modeli (skat. 2.2. attēlu). Elektrona leņķiskais moments ir

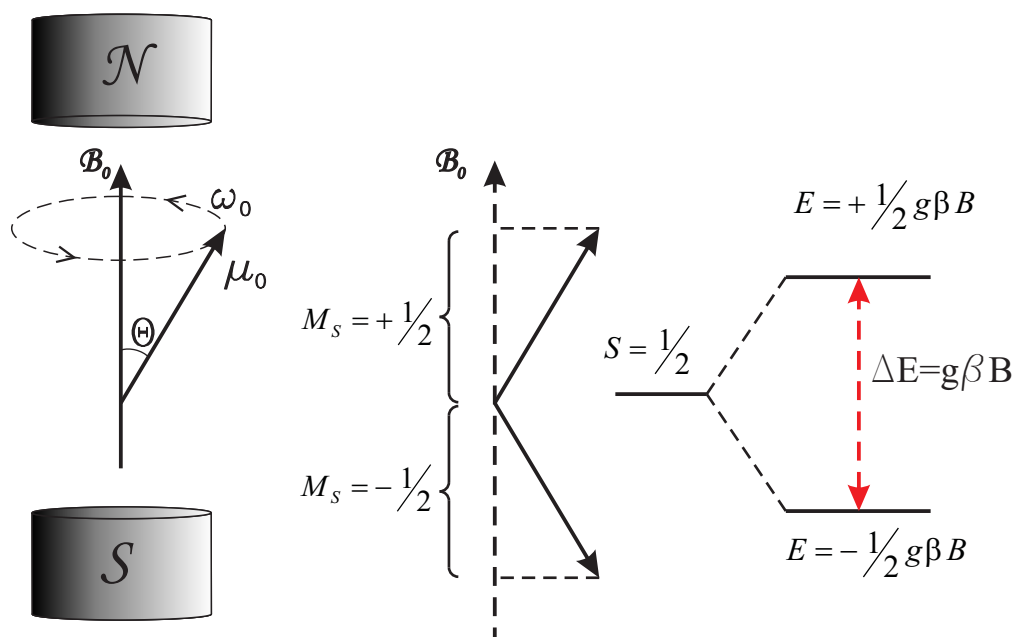
$$p_s = h \cdot \sqrt{s(s+1)}$$

kur s – elektrona spins, bet h – Planka konstante. Elektrona magnētiskais moments ir

$$\mu_s = -g\gamma\hbar \cdot \sqrt{s(s+1)}$$

kur γ - žiromagnētiskā attiecība $\gamma = e/mc$.

Tad var rakstīt:



2.2. attēls. Elektronu paramagnētiskās rezonances vektoriālais modelis un elektrona spina enerģētisko līmeņu sašķelšanās shēma.

$$\mu_s = -g\beta \cdot \sqrt{s(s+1)}$$

kur β - Bora magnetons $\beta = eh/4\pi mc$. Magnētiskā momenta komponente, kas vērsta lauka B virzienā ir

$$\mu_B = g\beta M$$

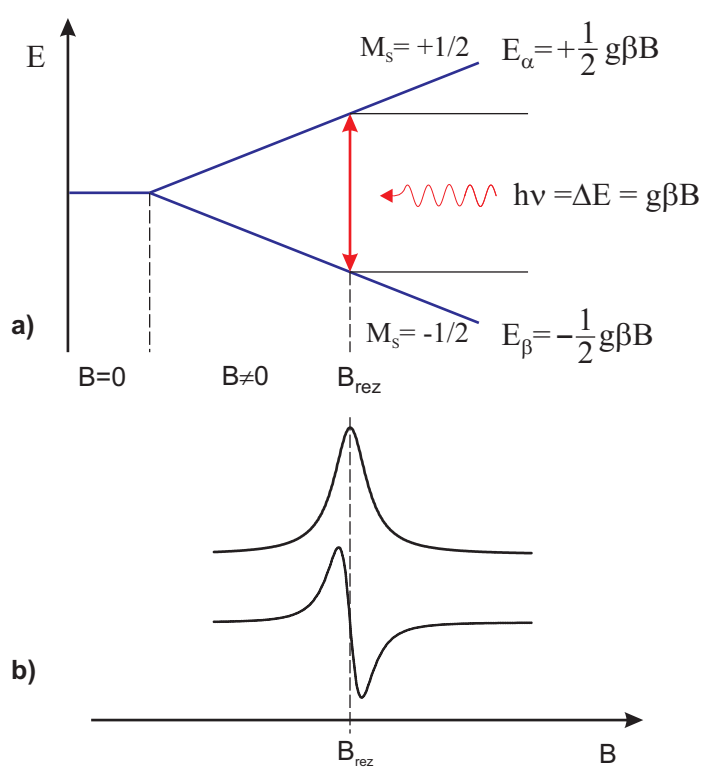
Enerģija laukā B_0 , kas piemīt magnētiskajam dipolam ar momentu μ_s ir

$$E = \mu_s B_0 \cos \theta \quad \text{vai} \quad E = g\beta B_0 M_s \quad (2.2)$$

Tā kā magnētisko dipolu pāreju izvēles likumi ir $\Delta M_s = \pm 1$, tad $E_2 - E_1 = g\beta B_0$. Magnētiskā dipola μ_s precesijas frekvence laukā B_0 (Larmora frekvence) ir

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.3)$$

Ja starojuma frekvence ir vienāda ar šo elektrona magnētiskā dipola precesijas frekvenci laukā B_0 , tad realizējas rezonances enerģijas absorbcijas nosacījums $(E_2 - E_1)/\hbar = \omega_0$.



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

Tādējādi ievietojot izteiksmē (2.3) lielumus $\gamma = g\beta B_0/\hbar$ un $\omega = 2\pi\nu$, iegūst izteiksmi (2.1):

$$\nu = \frac{g\beta B_0}{h} \quad \text{vai} \quad h\nu = g\beta B_0 \quad (2.4)$$

2.1.1. Spina - Hamiltoniānis, tā parametri un to fizikālā jēga

Vispārīgi paramagnētiskās rezonanses mijiedarbības apraksta ar spina Hamiltoniāni:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \underbrace{\beta\mathbf{S}\hat{g}\mathbf{B}}_{\hat{H}_{EZ}} + \underbrace{\mathbf{S}\hat{D}\mathbf{S}}_{\hat{H}_{SS}} + \underbrace{\mathbf{I}\hat{A}\mathbf{S}}_{\hat{H}_{hss}} + \underbrace{\mathbf{I}\hat{Q}\mathbf{I}}_{\hat{H}_Q} + \underbrace{\beta_N\mathbf{I}g_N\mathbf{B}}_{\hat{H}_{KZ}} \quad (2.5)$$

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 Hamiltoniānā locekļos ietvertajiem apzīmējumiem ir šāda nozīme:

- β – Bora magnetons;
- \mathbf{S} – elektrona spina operators;
- \hat{g} – g-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 līniju novietojumu EPR spektrā. g -faktors nav tieši tas pats Landē faktors g_L , kas apraksta spin-orbitālo mijiedarbību brīvam jonam:

$$g_L = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L-1)}{2I(I+1)} \quad (2.6)$$

jo papildus spin-orbitālajai mijiedarbībai uz jonu iedarbojas arī kristāliskais lauks, kas, protams, ir atšķirīgs dažādām vielām [4].

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) ortorombiskā – g_{xx} , g_{yy} un g_{zz} .

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

$$g_{ef}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (2.7)$$

kur θ ir leņķis starp magnētiskā lauka \mathbf{B} virzienu un defekta simetrijas asi. Zēmana efekta terms spina Hamiltoniānī šajā gadījumā ir sekojošs:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \left[g_{\perp} \left(B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y \right) + g_{\parallel} B_z \hat{S}_z \right] \quad (2.8)$$

Brīva elektrona g -faktora vērtība ir 2.0023. Kā vēlāk tiks parādīts, kristālos vienelektrona paramagnētiskajiem centriem šī vērtība ir atšķirīga, un tieši pēc šīs nobīdes lieluma var spriest par paramagnētiskā centra tipu.

2.1.2. EPR spektru hipersīkstruktūra un tās anizotropija

Iepriekš aprakstītā spin-hamiltoniāna 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.

Hipersīkstruktūras mijiedarbību var apskatīt kā elektrona un kodola magnētiskā momenta dipola - dipola mijiedarbību (skat. 2.4. attēlu), kuru klasiskā veidā apraksta ar enerģiju:

$$W_{dip} = \frac{\mu_e \cdot \mu_N}{r^3} - \frac{3(\mu_e \cdot \mathbf{r})(\mu_N \cdot \mathbf{r})}{r^5} \quad (2.9)$$

kur \mathbf{r} ir rādiusvektors, kas savieno elektronu un kodolu, μ_e un μ_N - attiecīgi elektrona un kodola magnētiskie momenti [5]. Nomainot magnētiskos momentus ar attiecīgajiem operatoriem, Šrēdingera vienādojums iegūst šādu izskatu:

$$\hat{H}_{dip} = -g\beta g_N \beta_N \left[\frac{\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (2.10)$$

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:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B} + h \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_N \beta_N \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2.11)$$

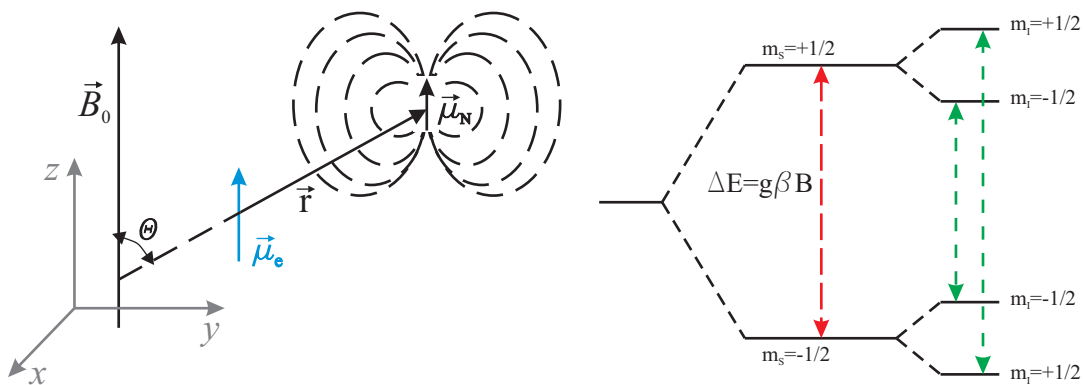
Ja nesapārotā elektrona tuvākajā apkārtnē atrodas vairāki kodoli, kuriem piemīt hipersīkstruktūras mijiedarbība, tad spina hamiltoniānam jāapraksta katra kodola ieguldījums šajā mijiedarbībā:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B} + \sum_i^n \left(h \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{A}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_i - g_{N_i} \beta_{N_i} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}}_i \right) \quad (2.12)$$

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 2.5. attēlā. Ja paramagnētiskajā centrā ar $S = 1/2$ ir N kodoli ar $I = 1/2$, tad kopējais apakšlīmeņu skaits ir

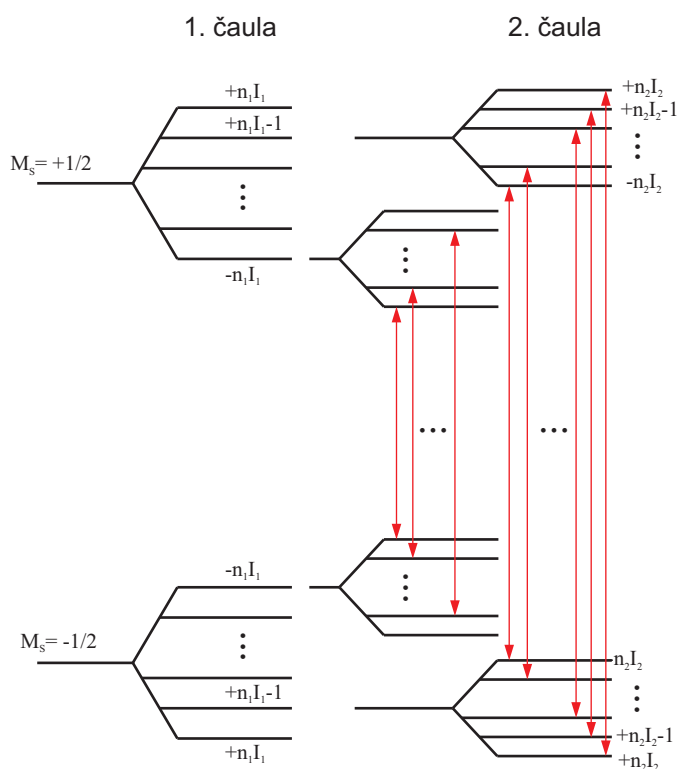
$$n = (2S + 1)(2 \cdot I + 1)^N \quad (2.13)$$

kurā, atbilstoši izvēles likumiem, var realizēties $n/2$ pārejas. Vispārīgi spina apakšlīmeņu skaitu n mijiedarbības rezultātā var aprēķināt pēc sakarības:



2.4. attēls. Kodola un elektrona spinu hi-

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



2.6. 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 .

$$k = (2S + 1) \prod_i (2I_i + 1)^{N_i} \quad (2.14)$$

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:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

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:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

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:

$$A_{eff}^2 = A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (2.17)$$

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

$$a + \begin{pmatrix} -b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

vai $A_{\parallel} = a + 2b$ un $A_{\perp} = a - b$ [5].

										<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

2.7. 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 .

2.1.3. EPR spektru interpretācija

Jau iepriekš tika minēts, ka, ja nesapārotais elektrons mijiedarbotos tikai ar magnētisko lauku, tad spektrā noderīgākā informācija būtu g -tenzora anizotropija, vai arī varētu konstatēt mijiedarbojošos jonu vai paramagnētiskā centra tipu pēc tā g -faktora. Tomēr pārsvarā gadījumu paramagnētiskais elektrons mijiedarbojas ar tuvākajā apkārtnē esošajiem kodoliem. Un tieši šī hss mijiedarbība mums sniedz jau pilnīgāku informāciju par centra uzbūvi, struktūru un simetriju.

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

$$k = \prod_i (2N_i I_i + 1) \quad (2.19)$$

kur N_i – attiecīgās ekvivalento kodolu grupā ietilpstošo kodolu skaits [5].

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 binomiāls intensitāšu sadalījums ar līniju intensitāšu attiecībām, kā parādīts 2.7. attēlā. Līniju intensitātes ir atkarīgas no pāreju skaita noteiktajā enerģijas diapazonā, tāpēc rezultējošais spektrs ir interpretējams kā visu iespējamo pāreju spektru superpozīcija. Elektrona spina enerģētisko līmeņu sašķelšanās pie noteikta kodolu skaita ar $I = 1/2$ ir redzams 2.6. attēlā.

2.2. EPR eksperimentālā tehnika

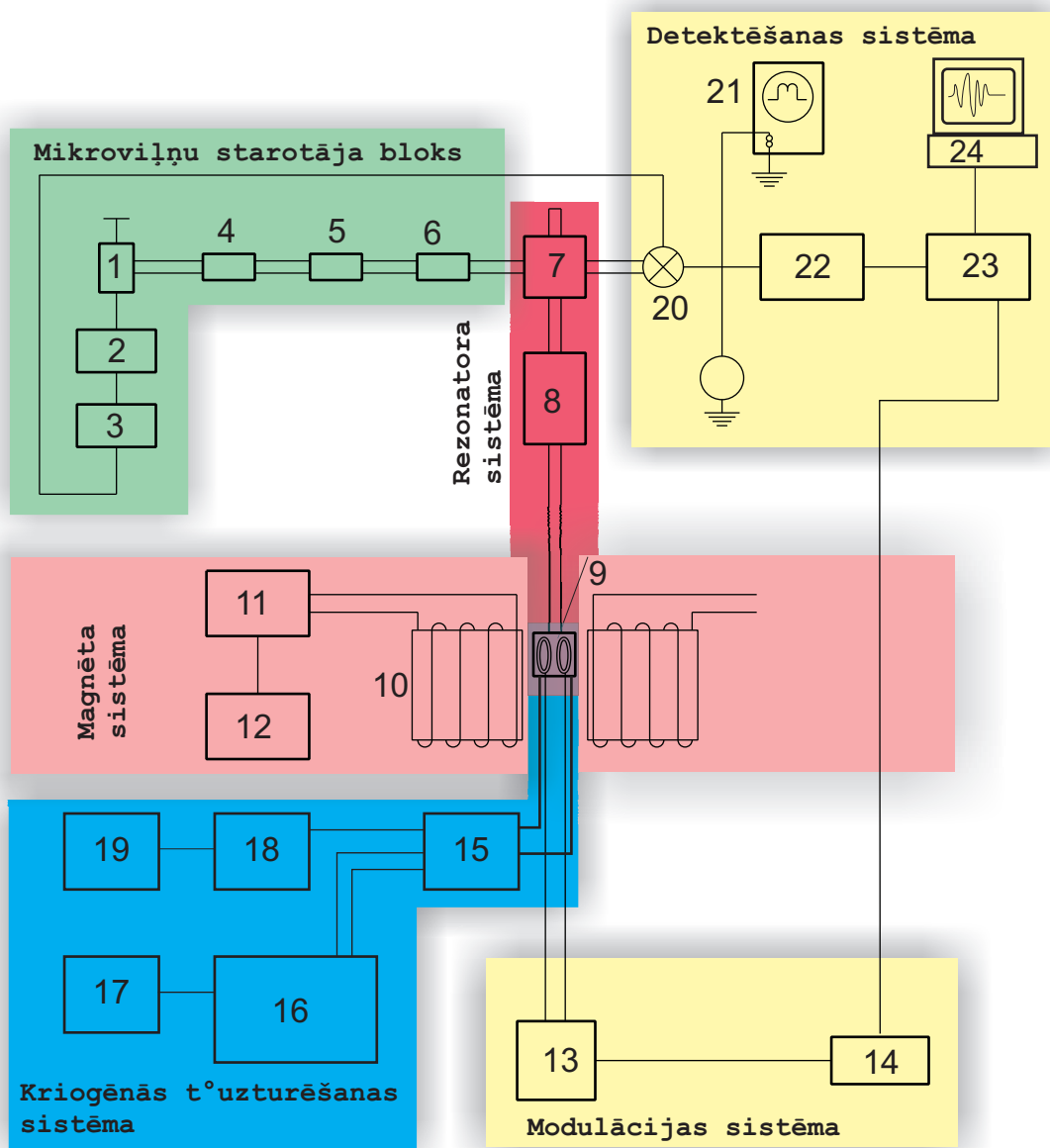
2.2.1. Spektrometra uzbūve

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. Kā jau minēts iepriekšējā nodaļā, attālums starp spina enerģijas līmeņiem ir proporcionāls magnētiskā lauka intensitātei saskaņā ar (2.1). Absorbcijas līnijas tiks novērotas mirklī, kad attālums starp enerģijas līmeņiem būs vienāds ar mikroviļņa fotona enerģiju $h\nu$.

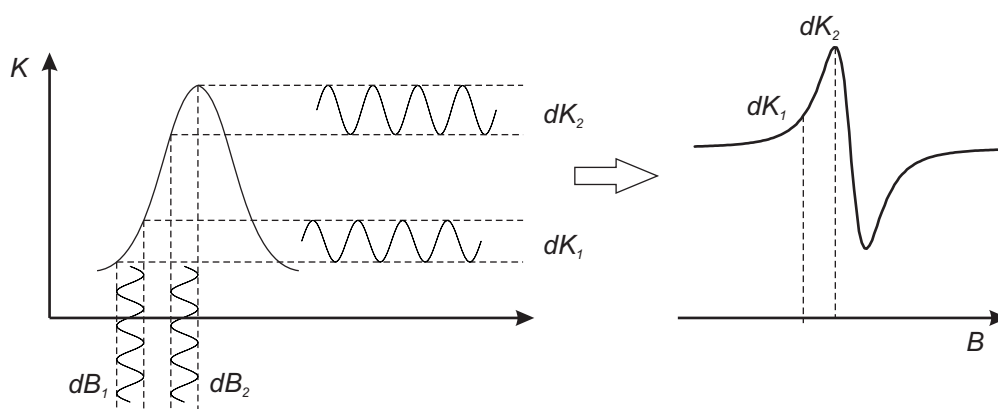
Spektrometra sastāvdaļas var iedalīt četrās lielās grupās:

- 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 spektrometra principiālā blokshēma ir parādīta 2.8. attēlā. Iekārtas galvenie bloki ir sekojoši: 1 – klistrons; 2 – klistrona barošanas bloks; 3 – automātiska frekvences regulēšanas sistēma; 4 – ventilis; 5 – viļņmērs; 6 – vājinātājs; 7 – cirkulators; 8 – viļņvada un rezonatora saites saskaņošanas sistēma; 9 – rezonators ar spolēm magnētiskā lauka modulēšanai (100kHz); 10 – elektromagnēts; 11 – magnēta barošanas bloks; 12 – magnētiskā lauka skanēšanas bloks; 13 – pastiprinātājs 100kHz joslai; 14 – augstfrekvenču ģenerators (100kHz); 15 – kriostata galva EPR mērījumiem DMX-15; 16 – kriostats CSW-202; 17 – kriostata vadības bloks; 18 – vakuuma sūkns; 19 – vakuuma sūkņa vadība, 20 – kristāliskais detektors; 21 – oscilogrāfs; 22 – signāla pastiprinātājs; 23 – signāla detektors; 24 – spektra reģistrācijas iekārta (PC).



2.8. attēls. Standarta EPR spektrometra blokshēma.



2.9. attēls. Magnētiskā lauka modulācijas princips.

2.2.2. Magnētiskā lauka modulācija

Signāla reģistrāciju apgrūtina 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. 2.9. attēlu. Var redzēt, ka līnijas pusplatuma vietā tas būs maksimāls, bet līnijas pārlikuma punktā tas būs 0. Šādā veidā tiek iegūts absorbcijas līnijas atvasinājums. Tipiskā starojuma jauda ir aptuveni 1 mW. Šāda vāja starojuma uztveršanai tiek izmantota superheterodīnu sistēma.

2.3. Radiācijas defektu pētījumi

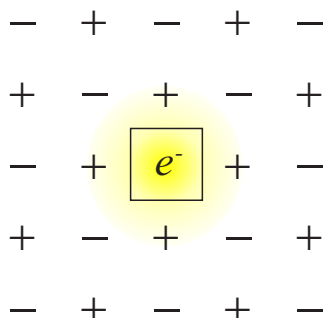
Dažādu materiālu un jonizējošā starojuma mijiedarbības izpēte ir viena no fundamentālās un pielietojumu zinātnes pamatdisciplīnām. Atrodoties šāda starojuma ietekmē, materiālā var rasties dažādas struktūras izmaiņas, kas ne vienmēr ir vēlamas. Tāpēc svarīgi ir paredzēt, kas norisināsies ar materiālu, 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.

Radiācijas defektu veidošanos kristālā pamatā nosaka divi mehānismi: 1) daļiņu sadursmju mehānismi un 2) elektronisko ierosinājumu sabrukšanas mehānismi [6]. Jau agrīnos eksperimentos tika konstatēts, ka starojuma daļiņas, saduroties ar materiāla atomiem, spēj izsist tos no to līdzsvara pozīcijām starpmezglu stāvokļos, tādējādi radot t.s., Frenkeļa defektus. Lielākajā daļā cietvielu materiālu, to skaitā metālos un pusvadītājos, radiācijas ceļā ierosināti punktveida defekti rodas starojuma daļiņu (elektronu, protonu, utt.) elastīgu sadursmju ar vielas atomu kodoliem rezultātā. Šis mehānisms ir salīdzinoši vienkāršs. Divu daļiņu elastīgā sadursme pakļaujas enerģijas un impulsa saglabāšanās likumiem. Gadījumā, ja sadursmes ceļā pārnestā enerģija pārsniedz kādu noteiktu sliekšni $E > E_d$, izveidojas frenkeļa defektu pāris, kur starpmezglu telpā izsistais jons attālinās no izveidotās vakances. Ja starojuma daļiņa, krītot leņķī φ ir ar kinētisko enerģiju E_0 un masu m_0 , bet materiāla atoma masa ir M , tad sadursmes rezultātā no kristāliskā režģa mezgla izsistais atoms saņem enerģiju

$$E = E_0 \frac{4Mm_0}{(m_0 + M)^2} \cos^2 \varphi \quad (2.20)$$

Piemēram, lai KCl kristālā starpmezglu telpā izsistu Cl^- jonu, ir nepieciešama 5 eV liela enerģija. Izmantojot elektronu starojumu, tā enerģijai ir jābūt 300 keV lielai. Tomēr defektu veidošanos nosaka arī tā saucamie “zemsliedzē” mehānismi jeb elektronisko ierosinājumu sabrukšanas mehānismi.

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 platzonas tika novērota platzonu materiālu “krāsošanās”, jeb tā saucamā krāsu jeb F-centru veidošanās, tos apstarojot ar *miksto*



2.10. attēls. F-tipa centra struktūra.

rentgenstarojumu (10-100 keV). F-centrs būtībā ir anjona vakancē lokalizējies elektrons (skat. 2.10. attēlu). Šādu defektu veidošanās procesi sārmu halogenīdu kristālos tika noskaidroti jau pagājušā gadsimta piecdesmitajos gados [7]. Tad arī turpinājās intensīvi krāsu centru pētījumi sārmu halogenīdu kristālos ar magnētisko rezonānšu metodēm. Fluorīdu kristālos F-tipa centrs tika novērots LiF kristālā, apstarojot to ar neitronu starojumu [8]. Novērotā *hss* sašķelšanās spektrā tika izskaidrota ar F-centra elektrona *hss* mijiedarbību ar tuvākajā apkārtnē esošajiem fluora un litija kodolu spiniem. Radiācijas defektu kontekstā svarīgi ir pieminēt arī V - tipa paramagnētiskos centrus (skat. 2.11. attēlu). Šo centru būtiskā atšķirība ir tā, ka nesapārotā magnētiskā momenta nesējs ir caurums. Fundamentāli šo centru paramagnētiskās rezonances pētījumi sārmu halogenīdu kristālos, tostarp LiF, tika veikti darbos [9–15]

2.3.1. Krāsu centru paramagnētiskās īpašības

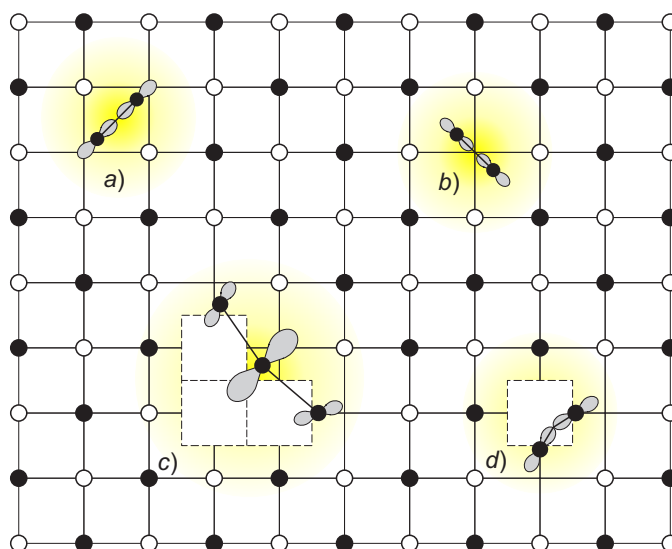
Viena elektrona sistēmām izotropiskās *hss* mijiedarbības enerģija tiek izteikta kā

$$E_{izo} = -\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \mu_e \mu_N \quad (2.21)$$

kur $\psi(0)$ - elektrona viļņu funkcijas vērtība uz kodola, μ_e un μ_N – attiecīgi elektrona un kodola magnētiskiem momenti. Viena elektrona viļņu funkcija stāvoklim $1s$ ir

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi r_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-r}{r_0} \right) \quad (2.22)$$

kur r_0 – Bora orbītas rādiuss (0.0529 nm). Punktā, kad $r = 0$, $|\psi(0)|^2$ ir vienāds ar $1/\pi r_0^3$. Gan teorētiski, gan eksperimentāli ir pārbaudīts, ka kristālos viļņu funkcijas



2.11. attēls. *V-tipa centru iespējamās struktūras sārnu halogenīdu kristālos. Parādīta arī p-elektronu viļņu funkciju orientācija. Redzami sekojoši paramagnētiskie centri: a) V_K , b) H , c) V_1 , d) V_F .*

moduļa kvadrāts uz tuvākajiem kaimiņiem ir apgriezti proporcionāls režģa konstantes kubiskai vērtībai. Eksperimentāli ir apstiprināts, ka paramagnētiskā centra elektrona lādiņa blīvuma sadalījuma lielākā daļa ir iekļauta sfēriskā tilpumā, kas aptver tuvākos kaimiņus. Tika novērots, ka lādiņa blīvuma sadalījums F-tipa centra gadījumā ir sekojošs: $\sim 60\%$ vakancē, $\sim 30\%$ – pirmajā koordinācijas sfērā, $\sim 6\%$ – otrajā un mazāk par 1% ir izkliedēts vēl tālāk kristālā. Shematiski tas ir redzams 2.10. attēlā [16].

F-tipa centriem g -faktora vērtība parasti ir mazāka par 2, bet V-tipa, jeb caurumu ķērājcentriem g -faktors parasti ir ≈ 2 . Kā tika noskaidrots, šī nobīde rodas elektrona spina un orbitālā momenta mijiedarbības rezultātā, s -orbitālei jaucoties ar citu tipu orbitālēm [17, 18].

2.3.2. BaF₂ kristālos

BaF₂ kristāli tiek plaši izmantoti kā ātri scintilatoru materiāli. Šo kristālu labās optiskās īpašības negatīvi var ietekmēt skābekļa piejaukums, kurš audzēšanas procesā paliek materiālā. Lai samazinātu skābekļa daudzumu, tā saucamā *savācējviela* tiek pievienota izkusušajam izejvielu maisījumam. BaF₂ gadījumā pamatā tiek izmantots svins (Pb) kā skābekli saistošā viela. Neliels daudzums svina fluorīda tiek pievienots izkausētam izejvielu maisījumam, kur tas sasaistās ar skābekli un līdz ar to izgaro no maisījuma. Diemžēl ir grūti atrast precīzu nepieciešamo koncentrāciju, lai nodrošinātu kā tīrību no skābekļa, tā arī tīrību no pāri palikušajiem svina joniem, gadījumā, ja svina fluorīds ir pievienots par daudz. Abiem šiem piejaukumiem piemīt absorbcijas joslas UV spektra daļā, kas var nopietni traucēt mērījumus šajā spektra diapazonā.

Kā alternatīva skābekļa saistītājviela BaF₂ kristālos var tikt izmantots kadmījs (Cd), kuru līdzīgā veidā kā svinu pievieno izkusušajam izejvielu maisījumam. Cd piejaukums viedojas, tam pilnīgi neiztvaikojot no materiāla. Tādā gadījumā kadmījs aizvieto bāriju BaF₂ kubiskajā struktūrā (skat. 2.12. attēlu).

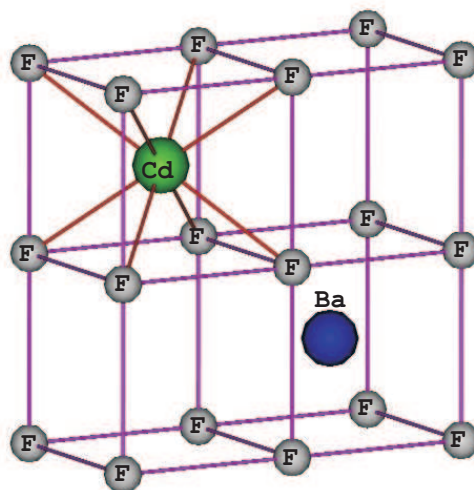
Kadmija piemaisījuma defekts BaF₂ kristālos ar optiskajām un magnētisko rezonanšu metodēm līdz šim ir pētīts darbos [19–21] kā arī [22]. Darbā [19] tika noteikti Cd⁺ piejaukumdefekta *regulārās struktūras* EPR parametri CaF₂, SrF₂ un BaF₂ kristālos. Šajā konfigurācijā kadmija jons Cd²⁺ aizvieto attiecīgo 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 centrs.

Regulārā Cd⁺ piejaukumdefekta EPR parametri dažos fluorīdu kristālos ir apkopoti 2.1. tabulā.

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

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta B\hat{S} + SA^{Cd}I^{Cd} + \sum_i (SA_i^F I_i^F) \quad (2.23)$$

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=1/2).



2.12. attēls. Regulārā Cd^+ BaF_2 piejaukumdefekta kristalogrāfiskā struktūra.

Kristāls	T, K	λ	g	A_{\parallel}	A_{\perp}	a	b
BaF_2	77	3cm	1.9896	287.9	186.0	220.0	34.0
		8mm	1.9889				
	4.2	8mm	2.0003				
SrF_2	77	3cm	1.9965	390.1	268.4	309.1	40.7
		8mm	1.9947				
	300	3cm	1.9896	284.0	184.6	217.8	33.1
CaF_2	77	3cm	1.9984	479.3	347.0	391.0	44.0
		8mm	1.9980				

2.1. tabula Cd^+ piejaukumdefekta EPR parametri dažos homoloģiskos fluorīdu kristālos [19]. Hipersīkstruktūras konstantes A_{\parallel} , A_{\perp} , a un b dotas MHz.

Cd nepāra izotopu EPR spektri salīdzinoši mazo koncentrāciju dēļ (12.75% - ^{111}Cd un 12.26% - ^{113}Cd attiecīgi) ir ar mazāku intensitāti, piedevām līdzīgo hipersīkstruktūras sašķelšanās konstanšu dēļ tie pārklājas, kas apgrūtina to izšķiršanu. Summa spina Hamiltoniānī (2.23) apraksta katra tuvākā fluora kodola spina hipersīkstruktūras mijiedarbību ar $A_i^F I_i^F$ ar elektronu.

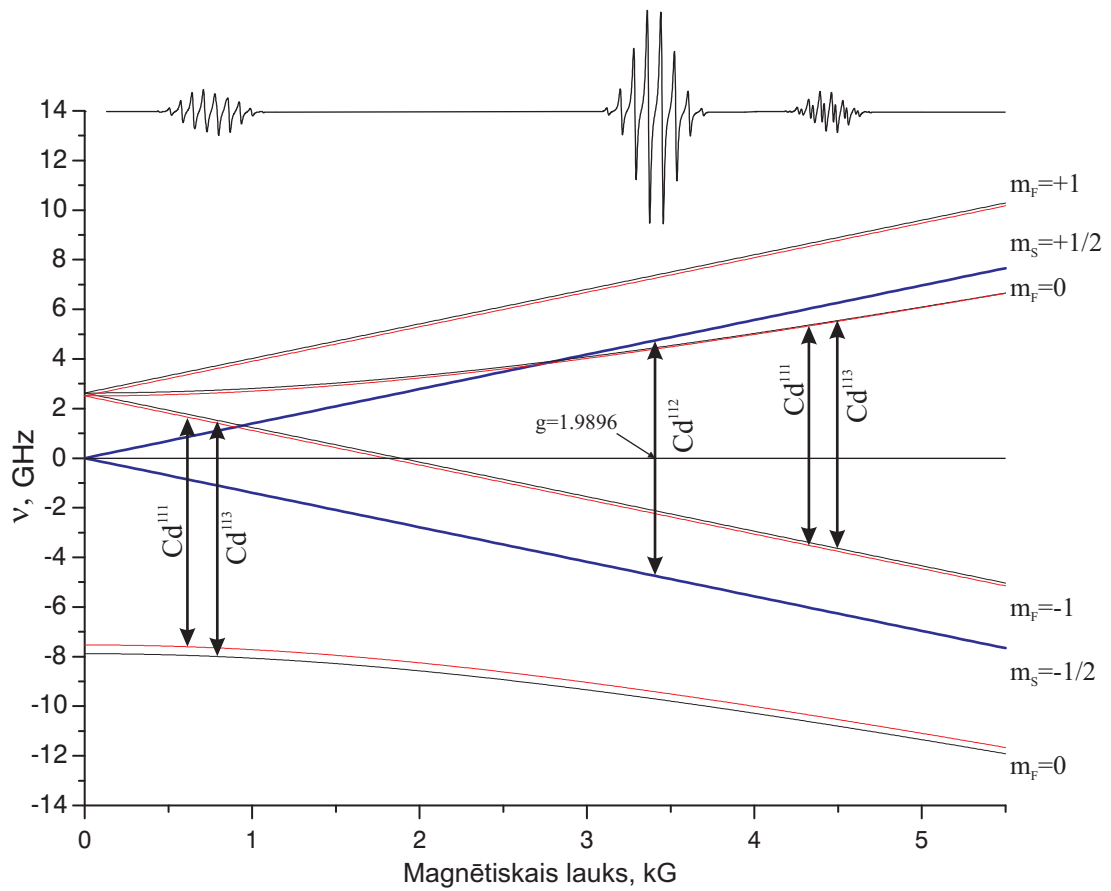
Cd^+ joni, atradami laukā ar kubisku simetriju, izsauc aksiālas kristāliskā lauka deformācijas uz katru tuvāko fluora atomu (skat. 2.12. attēlu). Deformācijas asis sakrīt ar kuba diagonālēm. Lai realizētos spina pāreja $(1/2, m) \leftrightarrow (-1/2, m)$ (skat. attēlu), ir nepieciešams kvants:

$$h\nu = g\beta B + Km + \frac{1}{4g\beta B} \left[A_{\perp}^2 \left(1 + \frac{A_{\parallel}^2}{K^2} \right) [I(I+1) - m^2] + 2 \frac{(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)^2}{K^2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right] \quad (2.24)$$

kur

$$K = [(A_{\parallel} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta)^2 + (A_{\parallel} - A_{\perp})^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta]^{1/2} \quad (2.25)$$

Spektrālīniju salīdzinoši lielais platums ir izskaidrojams ar augstākas kārtas *hss* sašķelšanos, kura ir atkarīga no $[I(I+1) - m^2]$ (2.24) vienādojumā. Stāvokļiem ar vienādu *m* būs atšķirīga enerģija atkarībā no *I*. Tādējādi tiek noņemta *I* deģenerācija un izmainās binomiālais līniju intensitāšu sadalījums. Visizteiktāk šī *hss* papildus sašķelšanās izpaužas CaF_2 un SrF_2 kristālos, BaF_2 kristālā tā ir mazāk izteikta.



2.13. attēls. Neregulārā Cd⁺ centra elektrona Zēmana līmeņu sašķelšanās.

2.3.3. LiBaF₃ kristālos

LiBaF₃ kristāli ir daudzsološi materiāli dažādos ar optiskiem pētījumiem saistītos virzienos, tostarp tie ir pazīstami kā labi scintilatori [1].

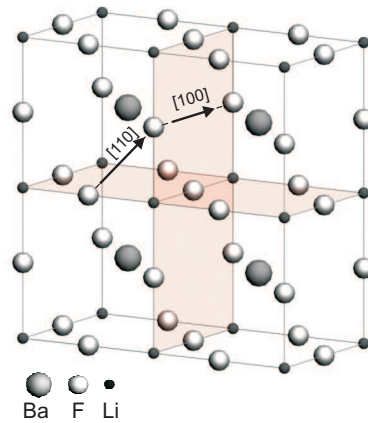
Līdz šim F-tipa centri LiBaF₃ kristālos ir pētīti ar optiskās spektroskopijas metodēm [23], magneto-optiskajām metodēm (MCD-EPR) [24], kā arī ar EPR ar Fe leģētā kristālā [25]. Šajos darbos tomēr netika pilnībā nokaidroti šī defekta struktūras parametri. Ar MCD-EPR metodi veiktajos mērījumos netika novērota F-centra elektrona hipersīkstruktūras mijiedarbība ar apkārtesošajiem fluora un litija kodoliem. Savukārt ar Fe aktivētajā kristālā F-centra EPR spektrs daļēji pārklājās ar neidentificējamu spektru (skat. 2.16. attēlu), tādējādi neļaujot novērot visu F-tipa defekta EPR spektra struktūru [26].

Eksperiments	g_{\parallel}	g_{\perp}	$g_{54^{\circ}}$
RL-EPR	1.96	1.98	1.975
MCD-EPR pie 500 nm Rtg pie 4.2 K	–	–	1.975
MCD-EPR pie 444 nm Rtg pie 300 K	–	–	1.98

2.2. tabula Elektrona ķērājcentra g -tenzora parametri LiBaF₃ kristālā [24].

LiBaF₃ kristālam ir antiperovskita struktūra (skat. 4.5. 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 LiBaF₃ kristālā ar Fe piejaukumu [25]. 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 LiBaF₃ kristālā tika veikti ar optiski detektējamās EPR meto-
di, 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 apkārtņē esošo atomu kodoliem.

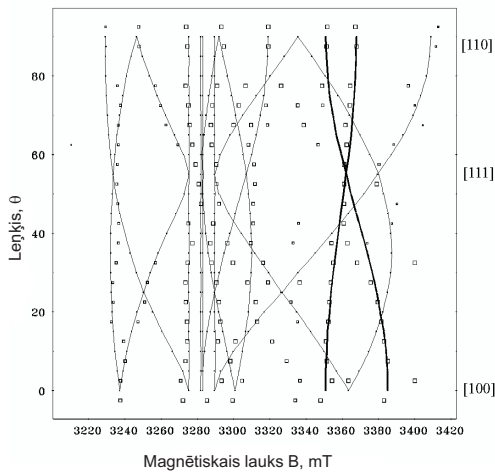
Lai izskaidrotu RL-EPR spektru leņķisko atkarību, tika izmantots spina Hamiltoniānis:



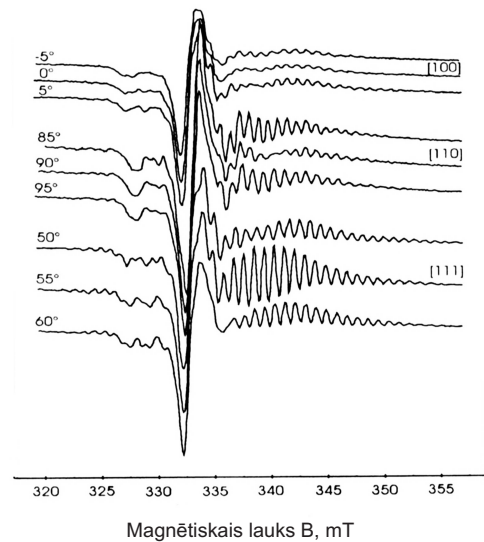
2.14. attēls. LiBaF_3 kristāla struktūra.

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \hat{g} \cdot \mathbf{S} \quad (2.26)$$

pieņemot, ka $S = 1/2$ un g -tenzors ir aksiāls ar tā galveno asi kristāla $[100]$ virzienā. RL-EPR un MCD mērījumos iegūtie EPR parametri ir apkopoti 2.2. tabulā.



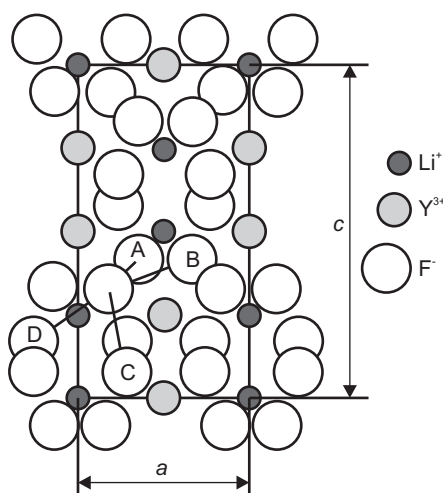
2.15. attēls. RL-EPR spektru leņķiskās atkarības LiBaF_3 kristālā. Treknās līnijas raksturo F -centra g -faktora anizotropiju [24].



2.16. attēls. F -tipa centra spektrs LiBaF_3 kristālā ar Fe piejaukumu [26].

2.3.4. LiYF₄ kristālos

LiYF₄ kristāli līdzīgi kā citi šajā darbā aplūkoti materiāli tiek izmantoti gan kā scintilatori, gan ir populāri lāzeru aktīvās vides materiāli [1, 27, 28]. Kristāla struktūra ir pateicīga vide, kurā var iebūvēties tādi trīsvērtīgie reto zemju elementu joni kā Nd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Ce³⁺ aizvietojojot Y³⁺ jonus bez lādiņa kompensācijas [29–31].



2.17. attēls. LiYF₄ kristalogrāfiskās struktūras projekcija ac plaknē [34].

Līdz šim ir veikti virkne pētījumu, kuri skar gan piejaukum-, gan pašvielas defektu optisko un magnētisko īpašību izpēti LiYF₄ kristālā [29–38]. Radiācijas defekti, ierosinot tos ar rentgenstariem pie 77 K tīros LiYF₄ kristālos, ir pētīti darbos [33–35]. Šajos darbos ir novērots V_K tipa centrs (F₂⁻), kura pilnīga struktūras analīze ir veikta darbā [35]. Šī centra EPR spektrs sastāv no četrām hipersīkstruktūras līnijām, kas raksturo autolokalizētā cauruma *hss* mijiedarbību ar diviem fluora kodoliem. V_K centra struktūra LiYF₄ ir līdzīga vienkāršākos sārnu halogenīdos novērojamajiem V_K centriem, taču LiYF₄ 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 2.17. attēlā, kur tuvākie fluora kaimiņu joni ir apzīmēti ar A, B, C un D. Kā stabilākais centrs tiek uzskatīts C variants. Šī centra EPR spektru apraksta sekojošs spina Hamiltoniānis:

$$\hat{\mathcal{H}} = g_{\parallel}\beta B_z S_z + g_{\perp}\beta(B_x S_x + B_y S_y) + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + AS_z(I_z^1 + I_z^2) \quad (2.27)$$

kur $S=1$, $I^1 = I^2 = 1/2$ (fluora kodola spins), $g_{\parallel} = 1.99$, $g_{\perp} = 2.00$, $A = 470$ G un $D = 470$ G. g -tenzora komponentes ir raksturīgas autolokalizētiem caurumu centriem F_2^- centru gadījumā. Šādi centri neveidojas pie temperatūrām virs 120 K.

Cits iespējamais variants $LiYF_4$ struktūrā ir F-tipa centrs. Šāda tipa centra varbūtība tika izteikta [33] darbā. Kā iespējamo modeli autori piedāvā defektu, kura dipols ir novietots gar jonu Y^{3+} - Y^{3+} virzienu. Kopumā ir iespējami astoņi šādi virzieni, kas var nebūt spektrāli izšķirami, pārklājoties spektrālīnijām. Darbā [36] 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. Interesants fakts darbā [36] ir novērotais stimulētās emisijas efekts, ierosinot dažu tipu krāsu centrus.

2.3.5. Oksifluorīdu stikla keramikā (OxFGC)

Oksifluorīdu stikla keramika (OxFGC) ir salīdzinoši jauns materiāls. Tikai pavisam nesen ir uzsākta un veiksmīgi tiek attīstīta šo materiālu sintēze Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institutā [39]. Šo materiālu pielietošana ir daudzsoļa 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+} [40–45], Nd^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} [46, 47]. 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 [40, 45]. Pamatā literatūrā ir aprakstīti optiskās spektroskopijas – luminescences un absorbcijas pētījumi. Tāpat praktiski nav ziņu par radiācijas radītu pašvielas paramagnētisko defektu pētījumiem šajā virzienā. Tā kā arī šos materiālus var izmantot augstas 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 silikātu, 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. Tādējādi fluorīdi noteiktos apstākļos var veidot savas kristāliskās struktūras. 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.

Mūsu pētījumos izmantotās OxFGC parauga sintēze ir aprakstīta [39] darbā. Stikla sintēzē tika izmantotas sekojošas izejvielas: SiO_2 , Li_2CO_3 , YF_3 , YbF_3 un ErF_3 . Turpmāk veiktajos optiskās absorbcijas un luminescences pētījumos tika konstatēts, ka pēc termiskās apstrādes 555°C temperatūrā, materiālā ir izveidojušās kristāliskās fāzes [45].

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 kristalītu 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 [48]. Līdzīga situācija ir ar YF_3 kristālu, kuru monokristāla veidā ir ļoti grūti iegūt [49]. Tādējādi šādas stikla keramikas ar inkorporētiem YF_3 kristalītiem var būt alternatīva YF_3 monokristālu izmantošanai.

Defektu pētījumi YF_3 kristālos ir veikti gan ar optiskās spektroskopijas [50], gan ar EPR metodēm [51]. Šie pētījumi ir saistīti ir reto zemju elementu piejaukumiem, taču par radiācijas radītu krāsu centriem informācijas praktiski nav.

3. nodaļa

Eksperimentālā metodika

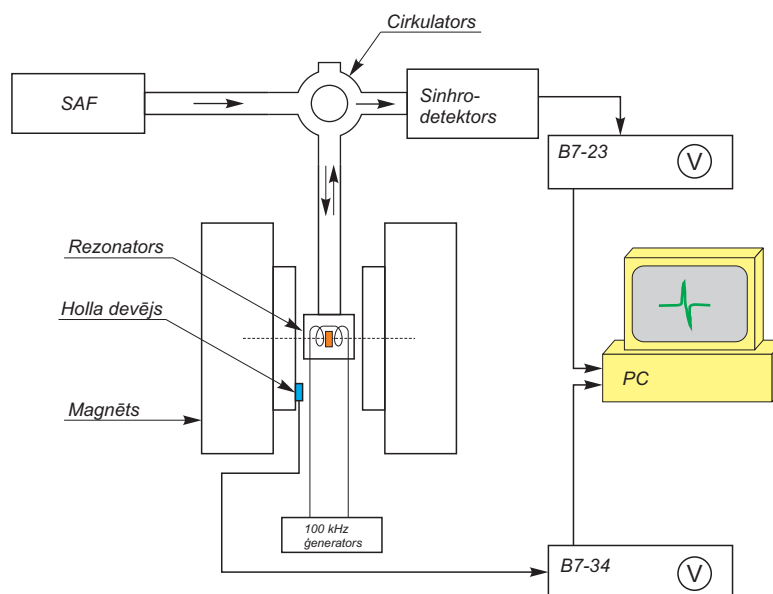
3.1. EPR spektrometrs

EPR spektru mērījumiem tika izmantots standarta EPR spektrometrs PЭ-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 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 3.1. attēlā.

LiBaF₃, LiYF₄ kristālu un OxFGC EPR mērījumi tika veikti šķidrā slāpekļa temperatūrā – 77 K. BaF₂:Cd⁺ EPR mērījumi tika veikti istabas temperatūrā. Mērījumi 77 K temperatūrā tika realizēti, izmantojot stikla djuāru, kurā tika iepildīts šķidrslāpekļis un ievietots pie kvarca paraugtura piestiprināts paraugs (skatīt 3.2. attēlu).

3.1.1. Rentgenapstarošana

Rentgenapstarošanai tika izmantots barošanas bloks, kurš spēj nodrošināt max. 20 mA strāvu pie 60 kV sprieguma. Rentgenlampas tips BCB2-W ar volframa anoda materiālu. Tipiski starošana tika veikta, izmantojot ~ 50 kV spriegumu un 10 mA anodstrāvu 30 min – 1 h ilgos laika intervālos.



3.1. attēls. EPR spektrometra PΘ-1306 shematisks attēlojums.

3.2. 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. Ichnose, K. Shimamura). Visiem kristāliskajiem paraugiem tika noteikta galeveno kristalogrāfisko asu orientācija. Tādā veidā bija iespējams veikt leņķisko atkarību mērījumus, orientējot magnētisko lauku noteiktā kristalogrāfiskajā plaknē.

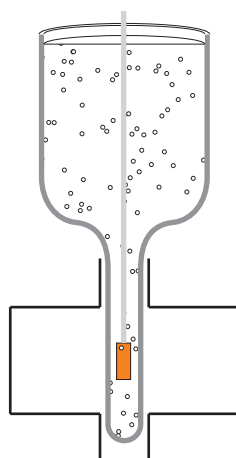
$\text{BaF}_2:\text{Cd}^+$

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° .

LiBaF_3

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.

LiYF_4



3.2. attēls. Stikla djuāra un parauga novietojums rezonatorā mērījumiem šķidrā slāpekļa temperatūrā.

LiYF_4 kristālam ir šēlīta struktūra, kurai ir tetragonāla simetrija. Simetrijas grupa ir $I4_1/a$, kas ir atbilstoša labi zināmajai CaWO_4 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 Y^{3+} jona apkārtnē ir astoņi fluora atomi, kas veido tetragonālu desmitskaldni [31]. Kristāla optiskā ass c tika noteikta izmantojot polarizācijas mikroskopu. Rentgenapstarošana tika veikta pie RT. EPR mērījumi tika veikti divās kristalogrāfiskajās plaknēs 1) orientējot magnētisko lauku no $\mathbf{b} \parallel \mathbf{c}$ līdz $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ 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% SiO_2 , 25 mol% Li_2CO_3 , 20 mol% YF_3 , 3 mol% YbF_3 un 2 mol% ErF_3 . 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.

3.3. EPR spektru aprēķinu teorija un 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 [52].

Vienkāršākā no aproksimācijas metodēm ir matemātiska EPR pāreju pozīciju aprēķināšana spektrā un to attiecīga aproksimēšana ar kādu absorbcijas līnijai raksturīgu funkciju. Parasti tā ir *Lorenca* vai *Gausa* tipa funkcija. Kā jau zināms no 2. nodaļas, tad mūsu aplūkotā paramagnētiskā centra spina hamiltoniāns ir kā parādīts sakarībā (old11):

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta B \hat{S} + \sum_i^n A_i \hat{S} \cdot \hat{I}_i \quad (3.1)$$

Kura ietilpstošās kvantu mehāniskās sistēmas spinu vērtības ir šādas:

$$|M_S; M_{I_1}, M_{I_2}, \dots, M_{I_n}\rangle \quad (3.2)$$

ku stāvokļu enerģijas tiek izteiktas ar sakarību:

$$E(M_S, M_{I_1}, M_{I_2}, \dots, M_{I_n}) = M_S \{g\beta B + \sum_i^n A_i \cdot M_{I_i}\} \quad (3.3)$$

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:

$$h\nu = g\beta B + \sum_i^n A_i \cdot M_{I_i} \quad (3.4)$$

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:

$$B_i = B_0 - \sum_i^n A_i \cdot M_{I_i} \quad (3.5)$$

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

$$y(B) = \frac{Amp(i)}{1 + 4 \left(\frac{B - B_i}{\Delta B} \right)^2} \quad (3.6)$$

Kur $Amp(i)$ – i -tās līnijas intensitāte (skat. līniju binomiālo sadalījumu 2.7. att.), ΔB – spektrālīnijas pusplatums. Svarīgi atzīmēt, ka gan eksperimentāli uzņem, gan teorētiski rēķinātajiem spektriem piekārto šīs funkcijas pirmās kārtas atvasinājumu.

Teorētisko spektru modelēšanai tika izmantotas sekojošas programmas: EPR-NMR [52], Easyspin [53], PCS.

4. nodaļa

Rezultāti un diskusija

4.1. Neregulārā Cd^+ centra pētījumi BaF_2 kristālos

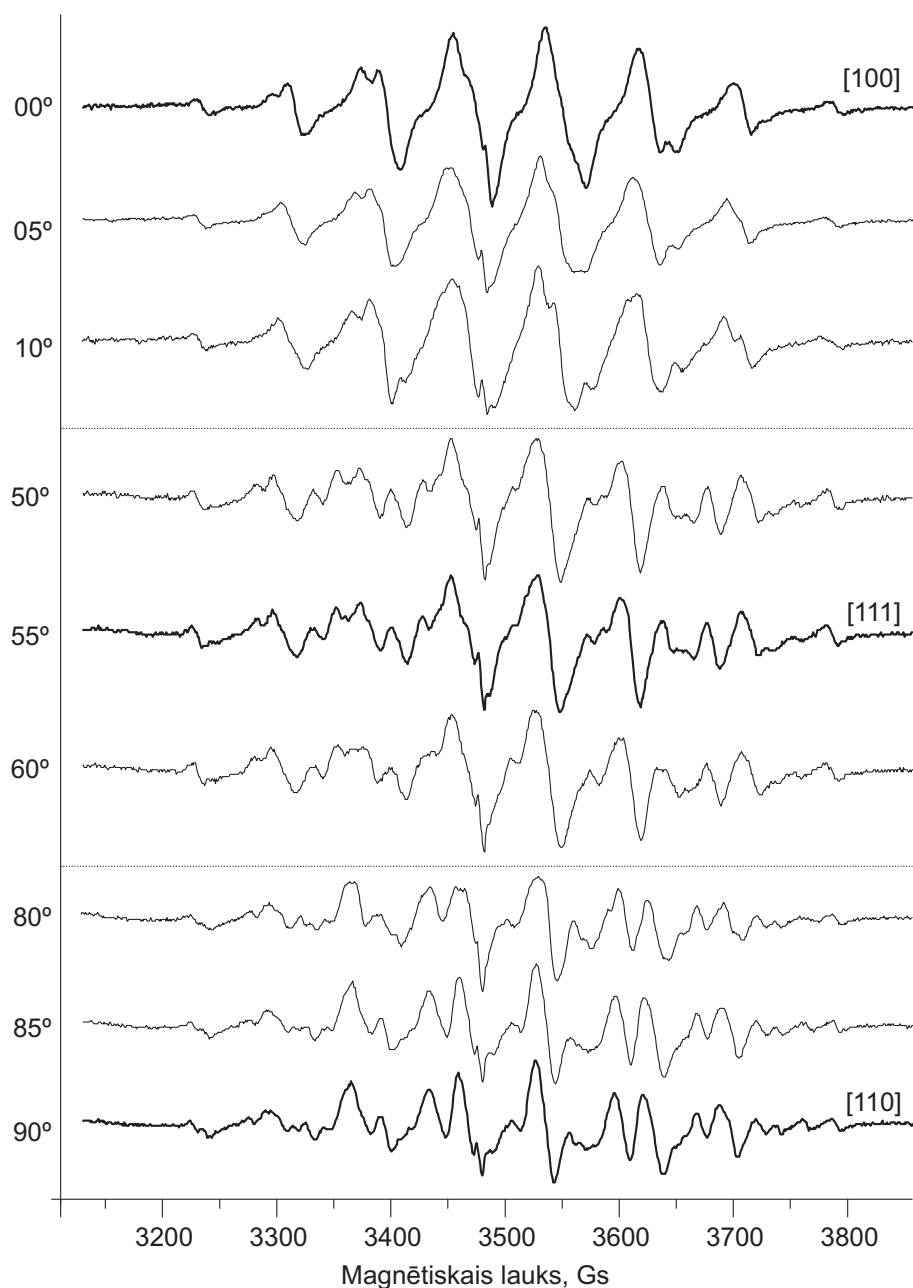
Eksperimenta gaitā tika uzņemti pētāmā kristāla EPR spektru leņķiskās atkarības. Mērījumi tika veikti istabas temperatūrā normālos apstākļos ar mikroviļņu frekvenci $\nu=9.605 \pm 0.001$ GHz. Kā jau minēts metodiskajā daļā, tika veikta mērījumu sērija, mainot kristāla orientāciju magnētiskajā laukā ik pa 5° , līdz kristāls tika pagriezts no [100] līdz [110] virzienam. 4.1. 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 ~ 45 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 4.1. tabulā. Visas efektīvās hipersīkstruktūras konstantes katram virzienam ir izrēķinātas pēc (2.17) sakarības.

4.3. 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 $k =$

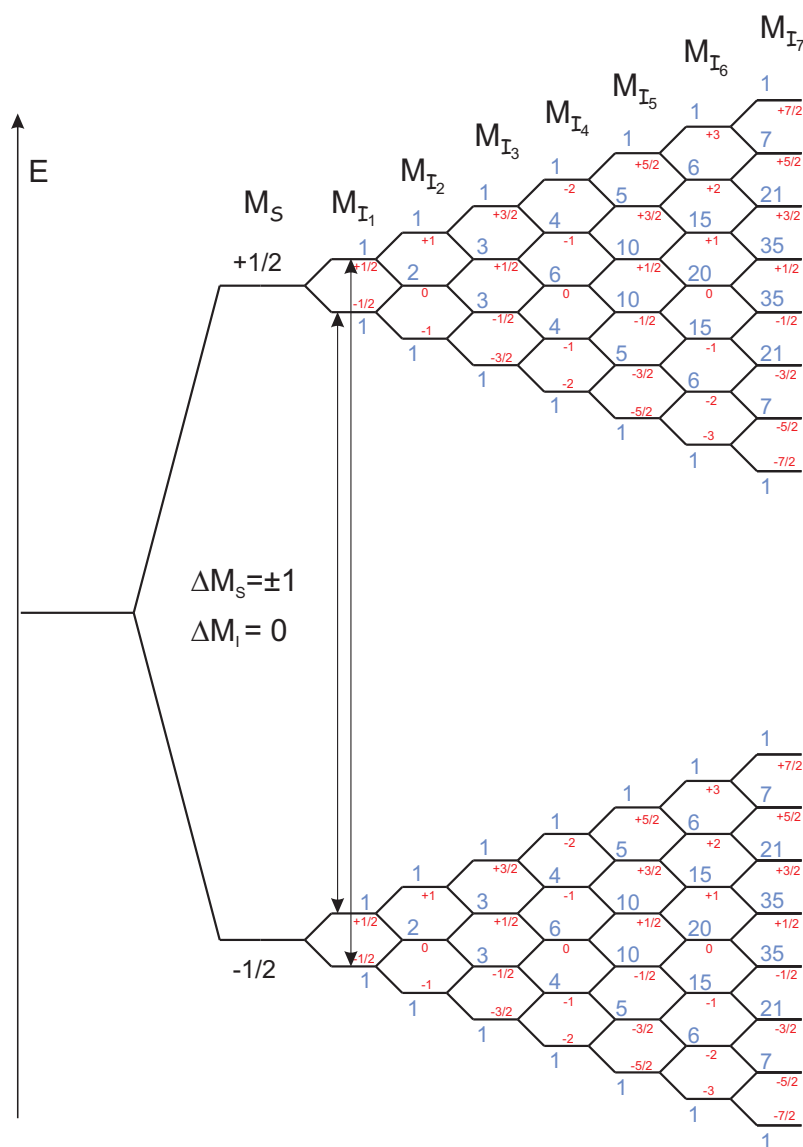


4.1. attēls. Eksperimentālie EPR spektri perturbētajam Cd^{+} centram BaF_2 kristālā.

$(2nI + 1) = 8$ 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. 4.2. attēlu). Eksperimentālajam

spektram šis sadalījums ir nedaudz novirzījies vājākā lauka virzienā.

Laba aprēķināto spektru sakritība ar eksperimentāli uzņemtajiem spektriem ir novērojama 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.



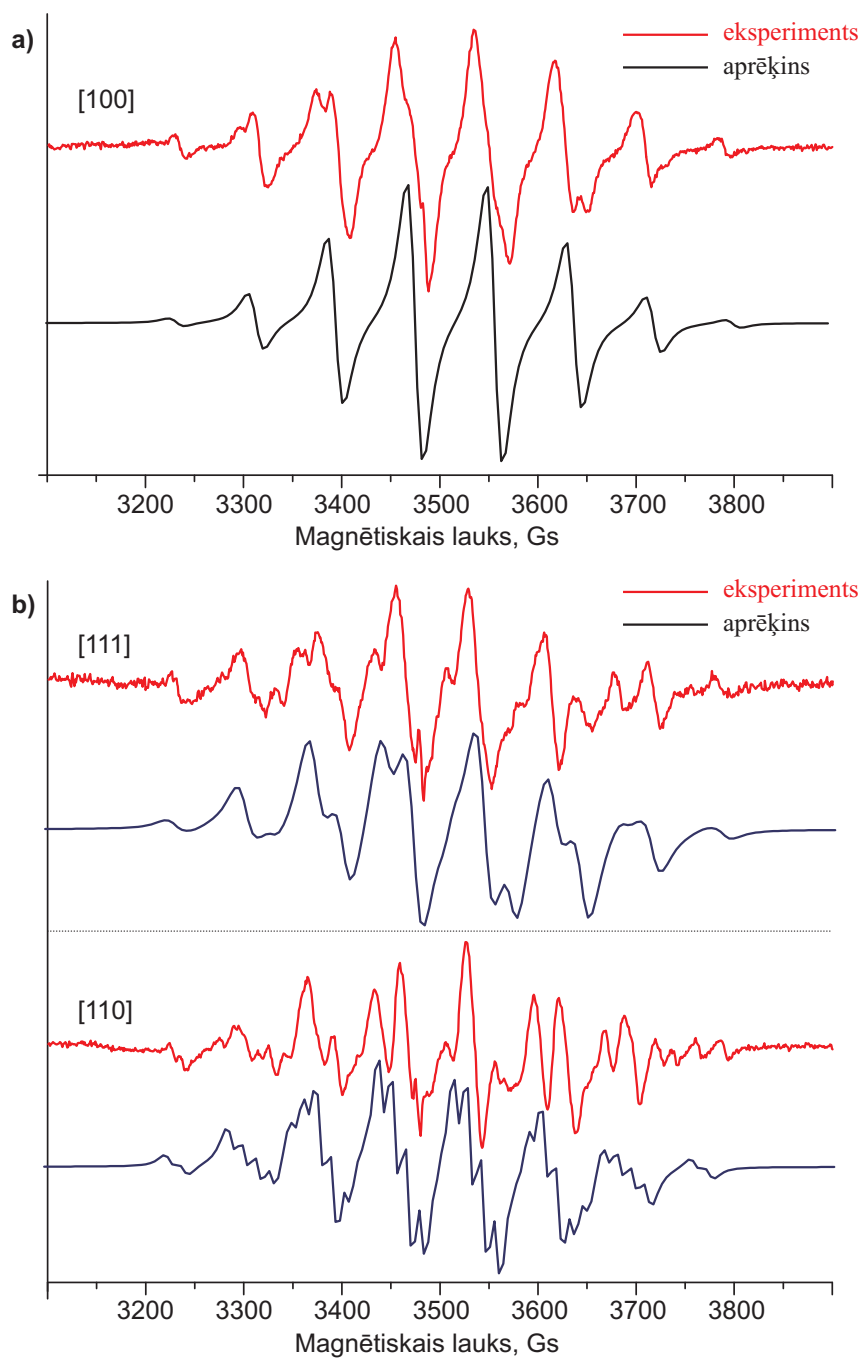
4.2. attēls. Neregulārā Cd^{+} centra elektrona hss līmeņu sašķelšanās. Shēmā norādīta attiecīgo līniju intensitāte un efektīvais $n F^{19}$ kodolu spins.

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		
$F^{19} A_{eff}^F$, 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		
$Cl^{35}, Cl^{37} A_{eff}^{Cl}$, 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		
$Br^{79}, Br^{81} A_{eff}^{Br}$, MHz	112.5	143.5 ($\theta = 0^\circ$) 100.0 ($\theta = 71^\circ$)	93.0 ($\theta = 90^\circ$) 129.5 ($\theta = 35.5^\circ$)
Cd^{111} kodola spins	1/2		
Cd^{113} kodola spins	1/2		
Cd^{111} A, GHz	10.04 [20]	–	–
Cd^{113} A, GHz	10.51 [20]	–	–

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

Teorētiskajos aprēķinos tika pārbaudīta arī hipotēze, vai viena fluora atoma vietā nav iebūvējies kāds no tam homoloģiem halogēnu atomiem – hlora (Cl^{35}, Cl^{37}) vai broma (Br^{79}, Br^{81}) jons. Aprēķinos izmantotie šo halogēnu EPR parametri ir redzami 4.1. 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 ainās 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.

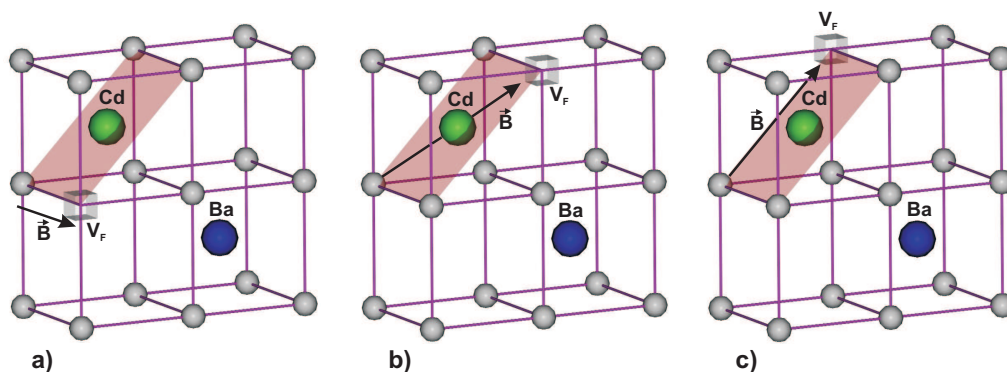
Visi perturbētā Cd eksperimentālie, gan arī teorētiski iegūtie rezultāti liecina, ka Cd nesapārotajam elektronam ir spēcīgi izteikta hipersīkstruktūras mijiedarbība ar 7 fluora



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

kodoliem. Par to, ka Cd mijiedarbojas tieši ar 7 kodoliem viennozīmīgi liecina [100] orientācijā uzņemtais spektrs, kurā ir labi redzamas $k=2nI+1=8$ spektrālīnijas (skat. 4.1.

attēlu). Šo hipotēzi apstiprina arī teorētiski aprēķinātie spektri (skat. 4.3. attēlu). Pārējo orientāciju sakritība ir skaidrojama ar dotā centra hipersīkstruktūras perturbēto dabu. Iespējams, ka fluora vietā esot vakancei, Cd jons lādiņa kompensācijas rezultātā nobīdās pārējo fluoru virzienā.



4.4. attēls. Neregulārā Cd^{+} centra kristalogrāfiskais modelis.

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

Broma klātbūtne aplūkojamajā centrā ir ļoti mazvarbūtīga, ņemot vērā broma izotopu lielo hipersīkstruktūras sašķelšanās konstanti (skat. 4.1. 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 4.4. attēlā.

4.2. F-tipa centru EPR pētījumi LiBaF₃ kristālos

Eksperimentālie EPR spektri gar galvenajām kristalogrāfiskajām asīm ir parādīti 4.6. attēlā. Visas F-tipa centra hipersīkstruktūras līnijas ir labi izšķiramas pretēji tam, kā tas bija ar Fe aktivētajā LiBaF₃ kristālā [25, 26], kur liela daļa no F-centra spektra pārklājās ar platu nenosakāmas izcelsmes spektrālīniju.

Kā redzams 4.6. 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 [25, 26]. 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-tipa centra modelis (skat. 4.5. attēlu). EPR spektri tika analizēti galvenajās kristalogrāfiskajās orientācijās B \parallel [111], B \parallel [110] un B \parallel [100], izmantojot sekojošu spina hamiltoniāni:

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \hat{g} \hat{\mathbf{S}} + \sum_{i=1}^8 \hat{\mathbf{S}} \hat{A}_i \hat{\mathbf{I}}_F + \sum_{j=1}^2 \hat{\mathbf{S}} \hat{A}_j \hat{\mathbf{I}}_{Li} \quad (4.1)$$

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 Li⁷ kodoliem, kuru kodola spins $I = 3/2$ un astoņiem F¹⁹ kodoliem ar $I = 1/2$. Šādai spinu konfigurācijai saskaņā ar (2.14) izveidojas $(2S + 1)(2I^F + 1)^{N_F} (2I^{Li} + 1)^{N_{Li}} = 8192$ apakšlīmeņi, kurā, ņemot vērā izvēles likumus, var realizēties 4096 pārejas. Šāda spektra veidošanās ir parādīta attēlā. Sākotnēji elektrona spins sašķeļas 8 fluora kodolu F¹⁹ hss mijiedarbības dēļ, tālāk šos apakšlīmeņu sašķeļ vēl 2 litija Li⁷ kodoli. Hipersīkstruktūras parametri ir doti 4.2. tabulā. hss parametriem ir tradicionālā nozīme, tas ir, $A_{\perp} = a - b$ un $A_{\parallel} = a + 2b$.

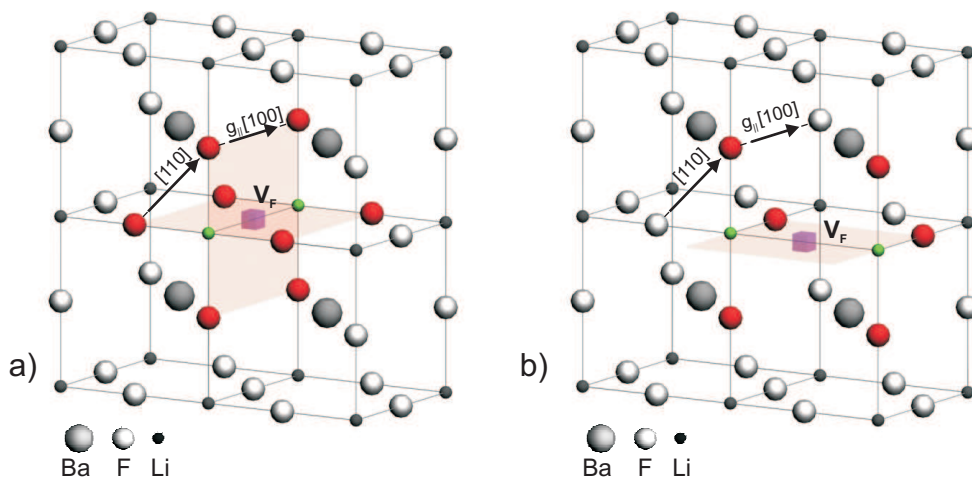
F-centram pastāv divas iespējas izvietoties LiBaF₃ kristalogrāfiskās struktūras gadījumā. Tas ir parādīts 4.5. attēlā. Gadījumā, kad B \parallel [100] spektram ar g_{90° ir divas reizes lielāks “svars” nekā spektram ar g_{0° . Novērota tiek abu šo spektru summa.

Modelētie spektri un to salīdzinājums ar eksperimentālajiem visām trim orientācijām B \parallel [100], B \parallel [111] un B \parallel [110] ir parādīts 4.8. 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 gar LiBaF₃

Izotops	I	a	b	skaits	apdzīvotība
F^{19}	1/2	3.58 3.12 [26]	0 0.20 [26]	8	100%
Li^7	3/2	0.89 0.91 [26]	0 0.03 [26]	2	92.5%

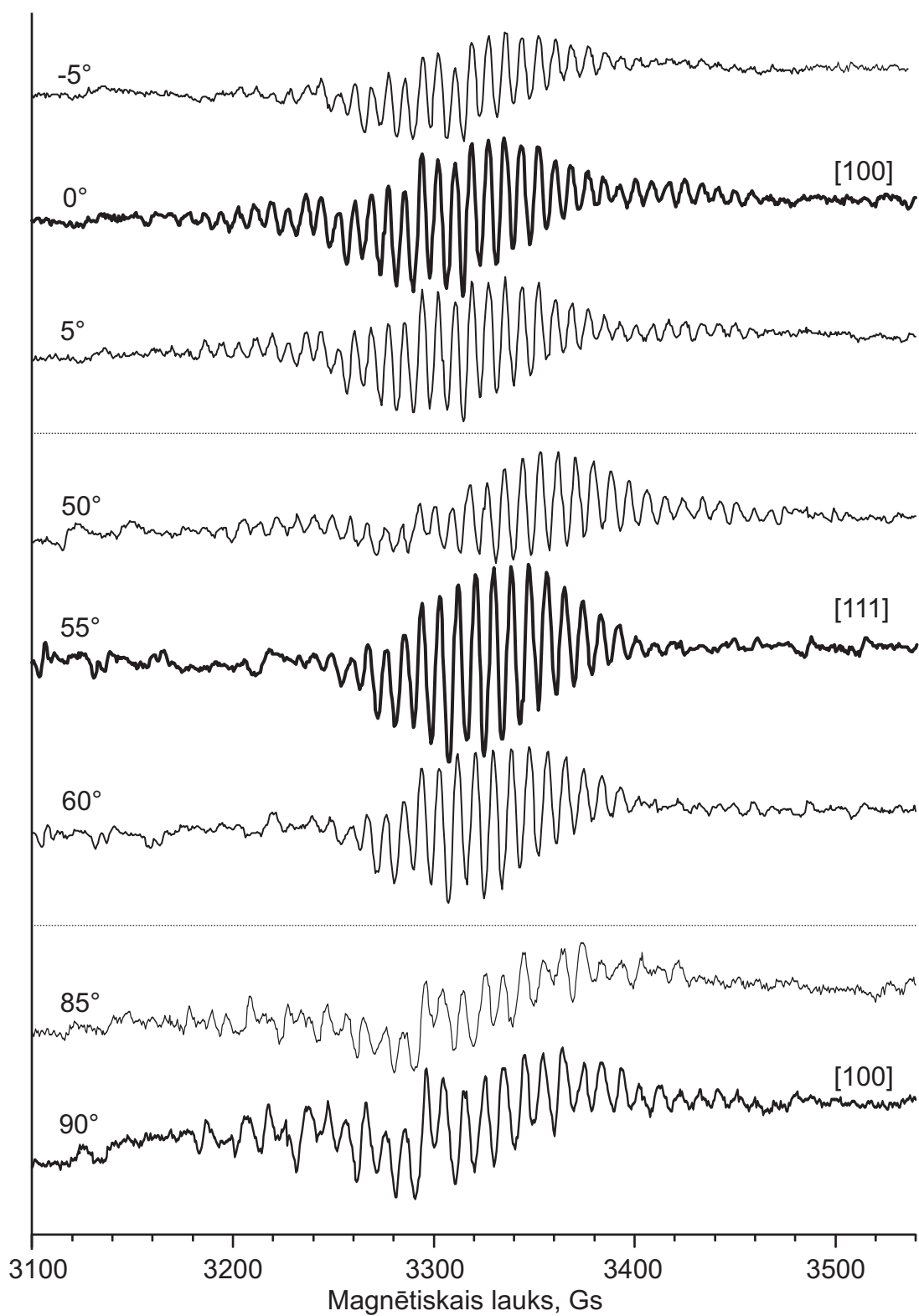
4.2. tabula F-tipa centra LiBaF_3 kristālā raksturojošie parametri. h_s mijiedarbības konstantes dotas mT. Tabulā dots arī salīdzinājums ar iepriekšējos darbos izmantotajiem h_s parametriem.

[100] kristalogrāfisko virzienu, taču netika precizētas g-faktora vērtības.

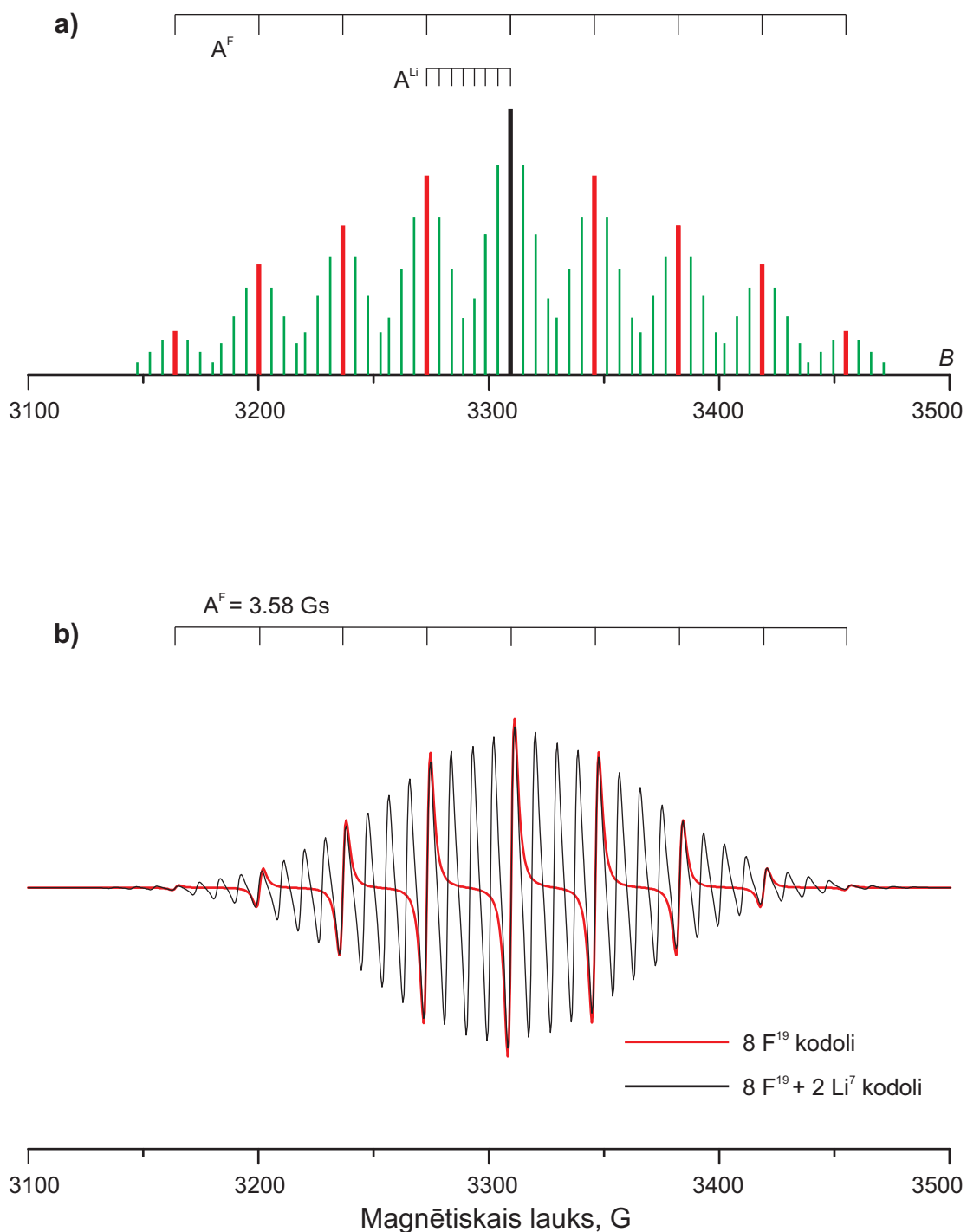


4.5. attēls. F-centra modelis LiBaF_3 kristālā.

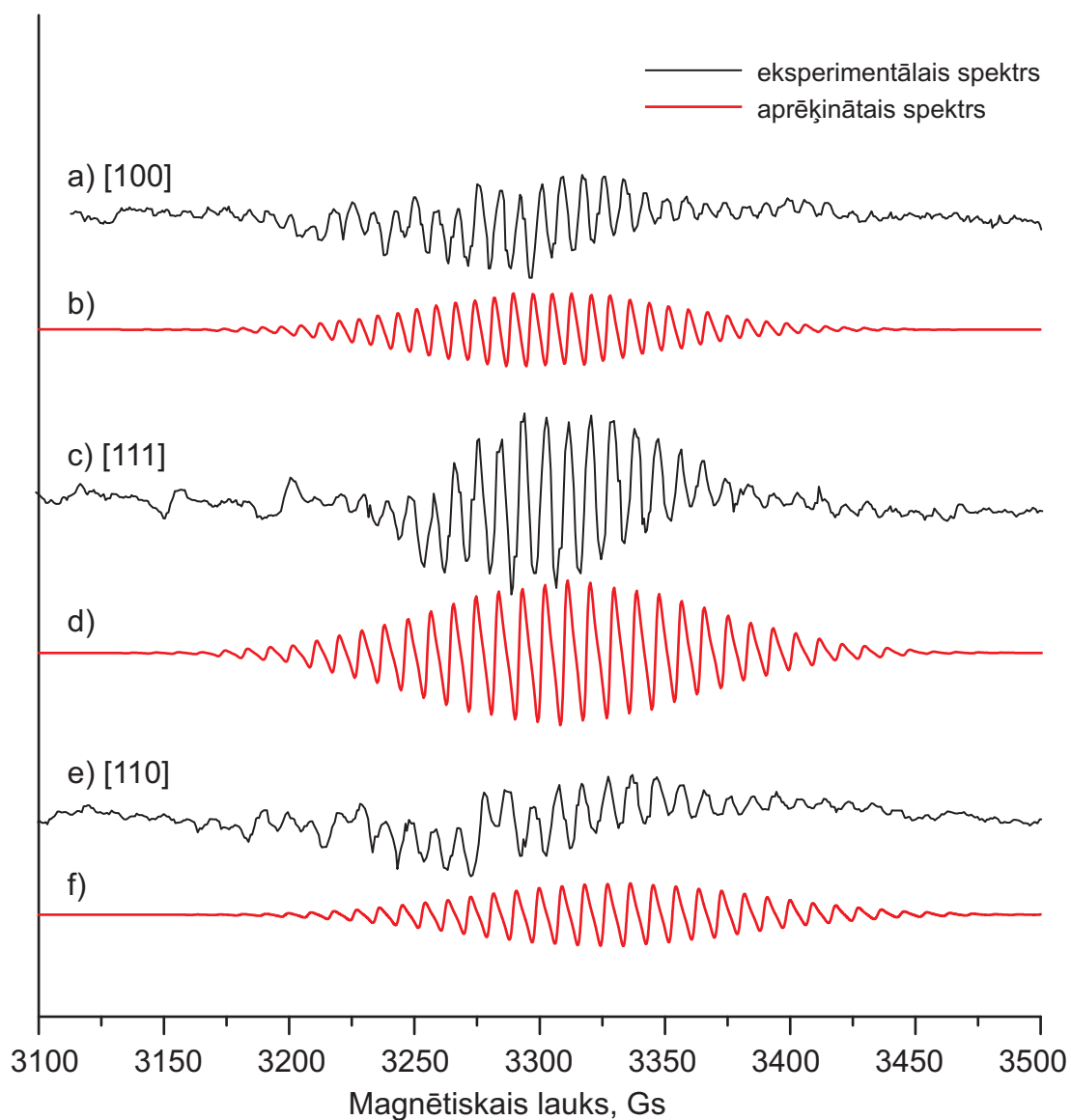
Konkrētajā pētījumā tiek ņemtas vērā g-faktora vērtības, kuras tika noteiktas MCD-EPR pētījumos [24]. g -tenzora vērtības ir $g_{\perp} = 1.980$ un $g_{\parallel} = 1.955$ attiecīgi magnētiskā lauka orientācijām $\mathbf{B} \parallel [100]$ un $\mathbf{B} \parallel [110]$. Mūsu pētījumā h_{ss} konstante tiek uzskatīta par izotropu [1]*. Iepriekš veiktajos pētījumos [25,26] tika ņemta vērā h_{ss} konstantes anizotropā daļa līdzīgi kā tas tika darīts LiF gadījumā [8]. Var secināt, ka mūsu teorētiskais aprēķins labi sakrīt ar izvirzīto F-tipa centra modeli LiBaF_3 kristālā.



4.6. attēls. Rtg-apstarota LiBaF₃ kristāla eksperimentālie EPR spektri galvenajos kristalo-grāfiskajos virzienos.



4.7. attēls. Atsevišķa 8 F un 2 Li kodolu hss mijiedarbības ietekme uz F -tipa centra EPR spektru LiBaF_3 kristālā: a) spektrālīniju pozīcijas, b) modelētais spektrs $[111]$ orientācijas gadījumā.



4.8. attēls. F-centra LiBaF₃ kristālā teorētiski aprēķināto EPR spektru salīdzinājums ar eksperimentālajiem rezultātiem.

4.3. Radiācijas defektu EPR pētījumi LiYF_4 kristālos

Kristāls tika audzēts kā nomināli tīrs, tomēr neapstarotam paraugam 77 K temperatūrā ir novērojama intensīva līnija ar izteiktu g -anizotropiju. Šim spektram nav izteiktas sīkākas 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. 4.9. 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. 4.10. attēlu). Izveidotais defekts ir stabils pie istabas temperatūras un tam nav novērojama sabrukšana, tam ilgstoši atrodoties diensgaismā. Cita tipa defektu EPR, kā piemēram [35], pēc apstarošanas pie 77 K temperatūras netika novēroti.

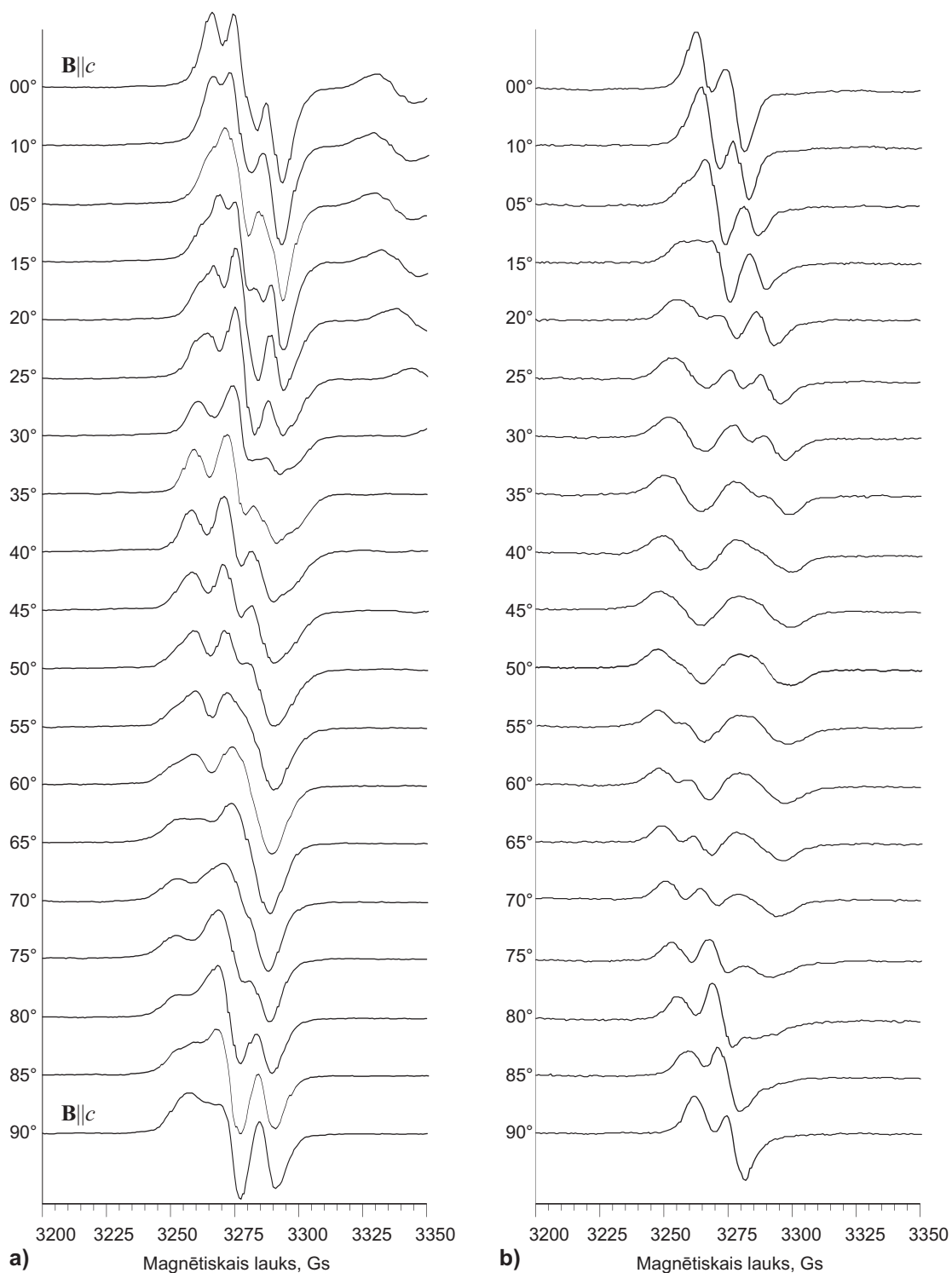
Radiācijas defekta spektru un to leņķiskās atkarības analīzei tika izmantots sekojošs spina Hamiltoniānis:

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \hat{g} \cdot \mathbf{S} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{S} \cdot \hat{A} \cdot \mathbf{I}_i \quad (4.2)$$

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 F^{19} kodoliem ar $I = 1/2$. Analīze tika veikta tuvinājumā, kad A ir izotropiska un vienāda abiem fluora kodoliem.

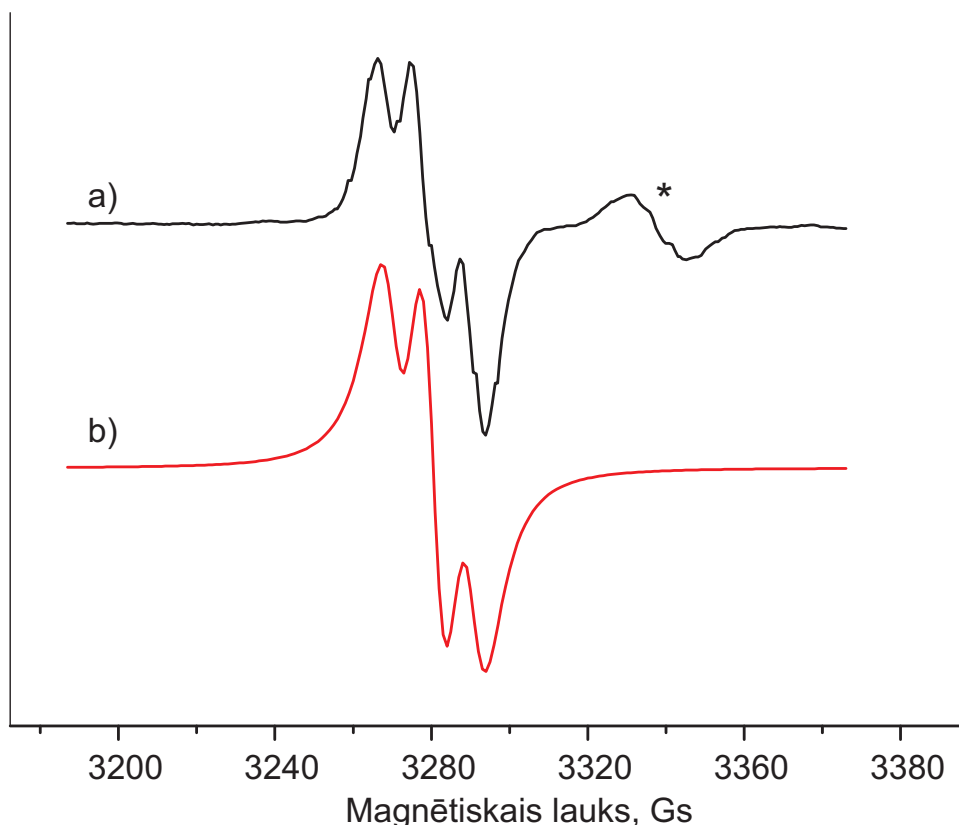
4.10. attēlā ir parādīts pēc (4.2) aprēķinātais spektrs orientācijai $\mathbf{B} \parallel c$ (līkne b), pieņemot, ka $A = 10.0$ Gs. Spektrālīniju leņķisko atkarību aprēķins ab -plaknē ir parādīts 4.11. attēlā. Rēķinā tika izmantoti sekojošas g -faktora vērtības: $g_{\perp}=2.00$ un $g_{\parallel}=1.975$. 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 lokalizējies elektrons. Tādējādi iegūtie rezultāti liecina, ka radiācijas defekts verētu būt F-tipa centrs ar fluora vakancē lokalizētu elektronu. Novērojamais hipersīkstruktūras



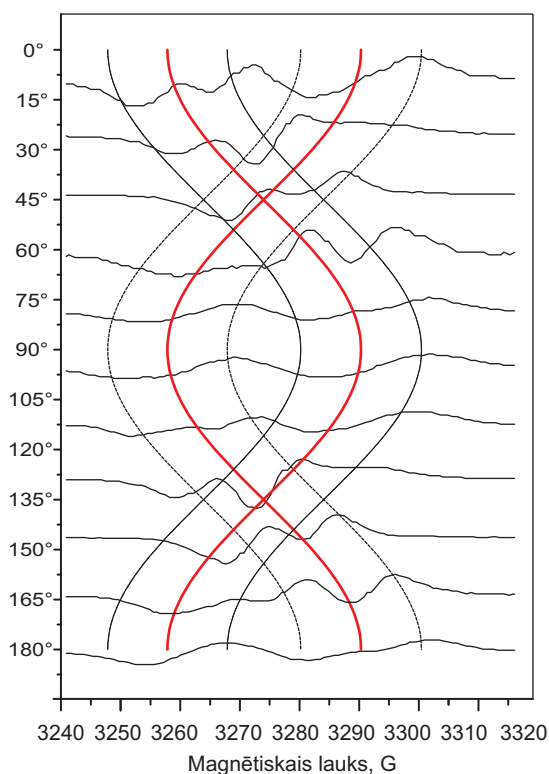
4.9. attēls. Eksperimentālie radiācijas defekta EPR spektri LiYF_4 kristālā. a) Magnētiskā lauka orientācijai no $\mathbf{B} \parallel c$ līdz $\mathbf{B} \perp c$, b) plaknē ab, griežot kristālu ap c asi.

mijiedarbības līniju skaits norāda, ka nesapārotajam elektronam ir *hss* mijiedarbība ar diviem tuvāk esošajiem fluora kodoliem.



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

Pēc pieejamās informāciju par LiYF_4 kristalogrāfisko struktūru fluora vakancei ir iespējami atšķirīgos attālumos esoši četri tuvākie fluora kaimiņu atomi (skat. 2.17. attēlu) [34]. 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 LiYF_4 kristālā, tad šinī gadījumā tai nebūs tik regulāra struktūra, kā tas tika novērots LiBaF_3 un LiF kristālos [8, 26], [1]*. Ir iespējams, ka *hss* mijiedarbība ar atsevišķiem kodoliem ir izteiktāka. Novērotā līniju leņķiskā atkarība spektros tika izskaidrota ar *g*-tenzora anizotropiju. LiBaF_3 kristālā galvenā *g*-tenzora ass ir Li virzienā [26], [1]*. Tas ir iespējams arī LiYF_4 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,



4.11. attēls. EPR līniju leņķisko atkarību aprēķins, \mathbf{B} atrodies plaknē ab.

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 ceturtās kārtas simetrijas asi c . Veiktie aprēķini parāda, ka izvirzītais modelis labi apraksta eksperimentāli novēroto EPR spektru (skat. 4.10. attēlu).

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

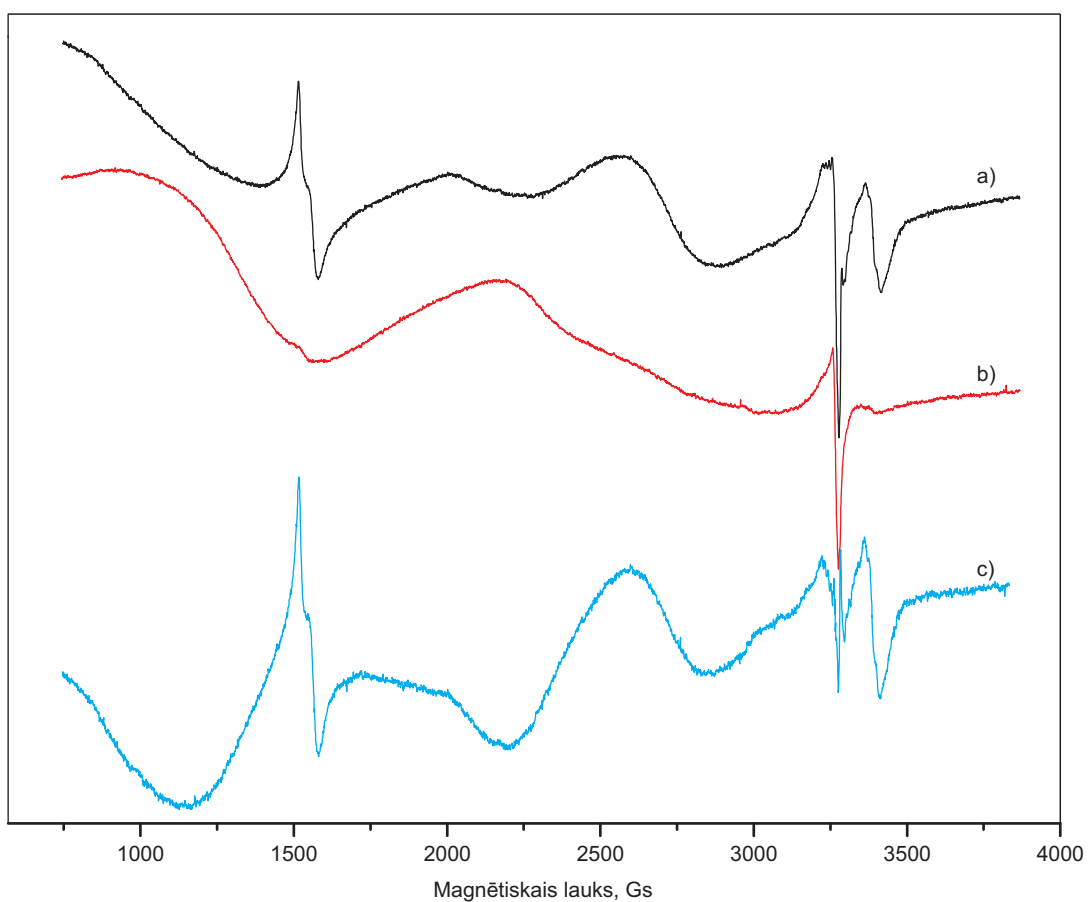
4.3. tabula *F-tipa centra modeli raksturojošie parametri YF₃ kristālā.*

4.4. Radiācijas defektu EPR pētījumi O_xFGC

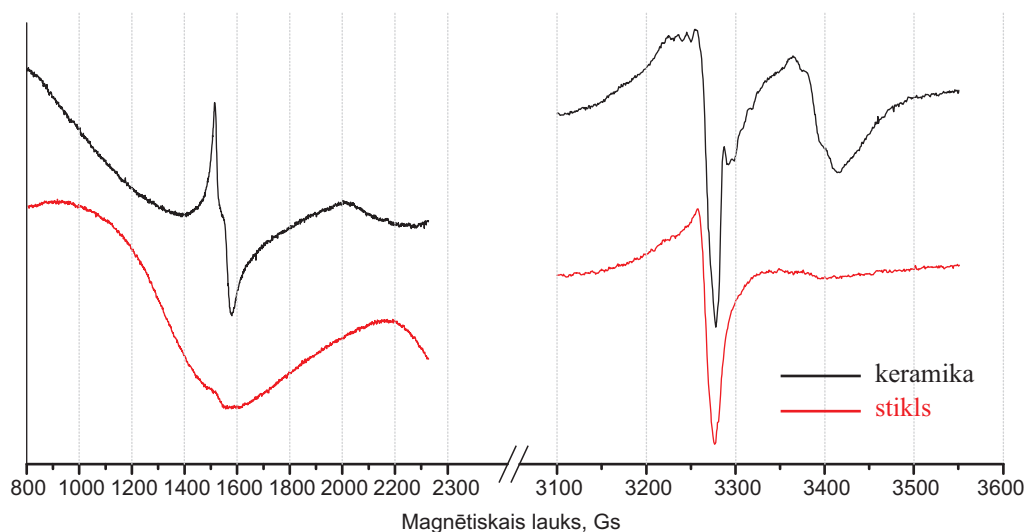
Pirms apstarošanas EPR signāls netika novērots. Pēc apstarošanas abos paraugos tika novēroti radiācijas defektu EPR spektri (skat. 4.12. attēlu). Salīdzinot EPR spektrus stiklā un stikla-keramikā, var redzēt ievērojamas atšķirības: 1) intensīva līnija pie 1500 Gs, 2) divas platas joslas starp 2000 Gs 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 silīkātu stiklos. 4.13. attēlā ir tuvāk parādīta izteiktāko EPR līniju struktūra. Starp 3200 Gs un 3400 Gs redzamais hipersīkstruktūras spektrs (skat. attēlu) 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* 4.12. attēlā).

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 – LiYSiO₄, Y₂SiO₅, Li₂SiO₃ un fluorīdi – YF₃, LiF un LiYF₄. 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 [8, 24, 26], [1]*.

Spektru analīzei var izmantot sekojošus spina Hamiltoniāņus:



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



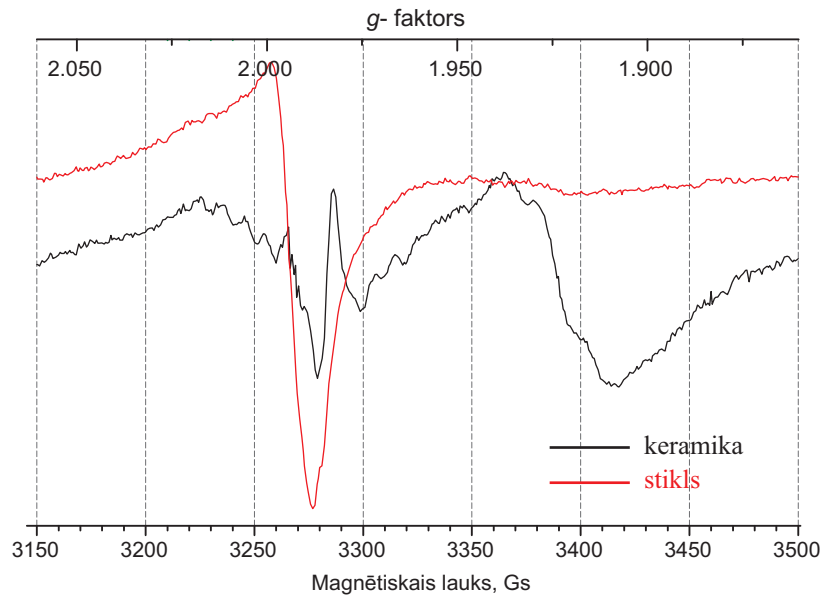
4.13. attēls. Detalizēta radiācijas defektu EPR spektru aina.

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu S \hat{g} B + \sum_{i=1}^{N_F} S A_i^F I_i^F + \sum_{j=1}^{N_{Li}} S A_j^{Li} I_j^{Li} \quad (4.3)$$

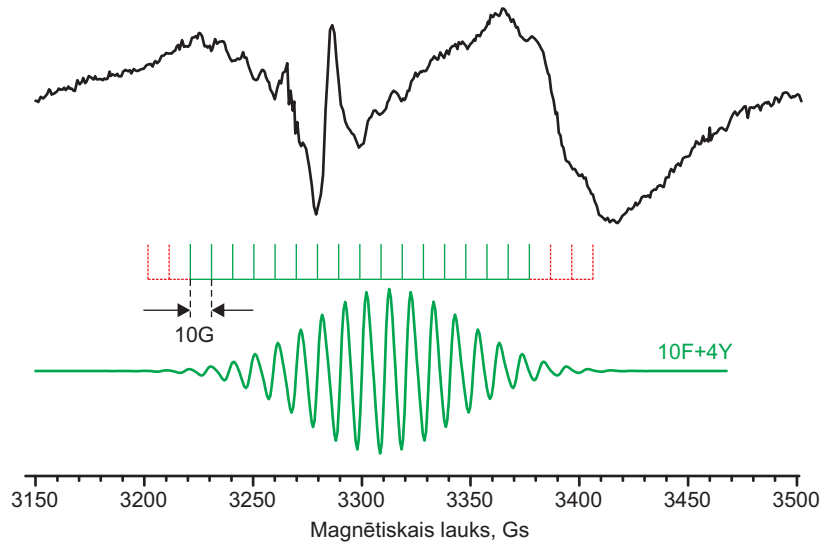
$$\hat{\mathcal{H}} = \mu S \hat{g} B + \sum_{i=1}^{N_F} S A_i^F I_i^F + \sum_{j=1}^{N_Y} S A_j^Y I_j^Y \quad (4.4)$$

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} .

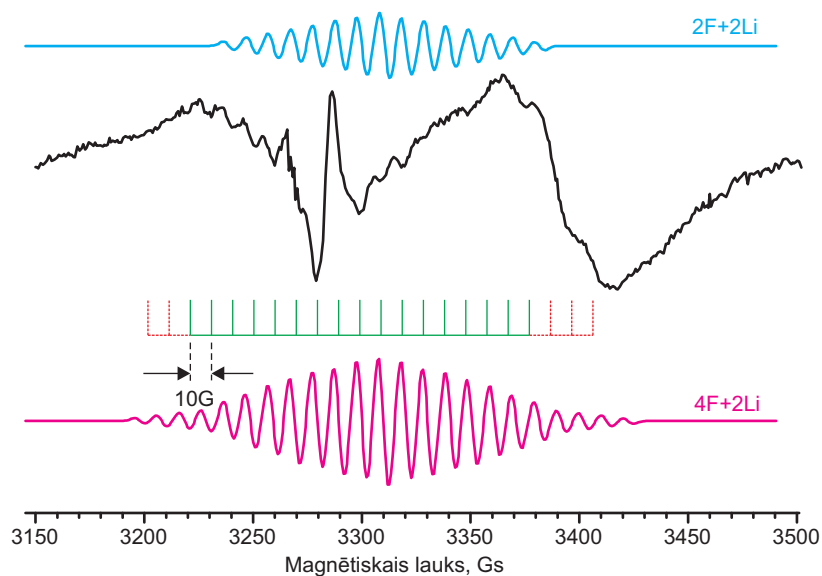
Tā kā visas hss līnijas spektrā nav izšķiramas, tad par precīzu to skaitu var paredzēt, tikai izvirzot konkrētu fluorīda kristālisko modeli. Kā visvarbūtīgākā šinī gadījumā var būt YF_3 kristāliskā fāze. Tajā ir iespējama elektrona hss mijiedarbība ar apkārtesošajiem $N_F = 10$ kodoliem un $N_Y = 4$ kodoliem. Tabulā 4.3. ir apkopoti spektram raksturīgie EPR parametri. Pēc šiem parametriem aprēķinātajam spektram spektrs ir redzama laba sakritība ar eksperimentāli novērojamo (skat. 4.15. attēlu). Citi gadījumi, kad paramagnētiskā centra tuvākajā apkārtnē būtu Li kodoli, ir mazāk ticami. Attēlos 4.16. un 4.17. ir redzami teorētiski aprēķinātie spektri ņemot vērā hss mijiedarbību ar noteiktu Li kodolu skaitu. 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 analizē Li kodolu hss mijiedarbība nav iekļauta.



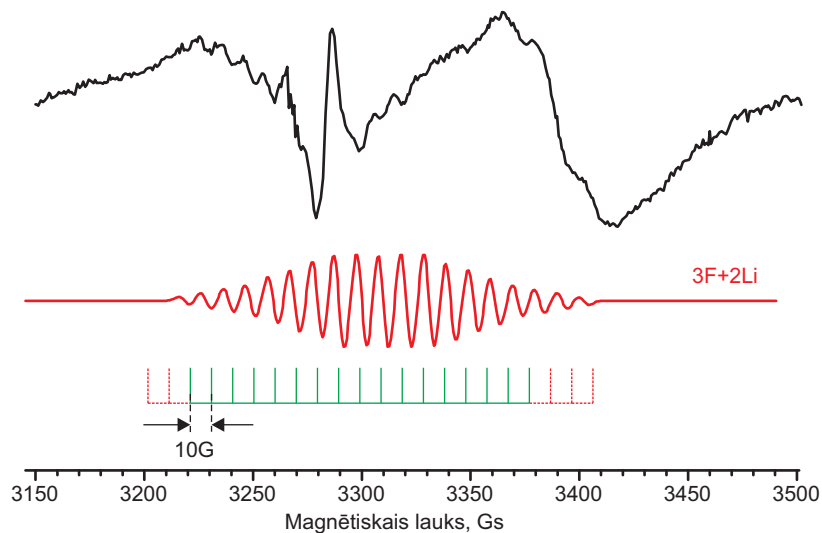
4.14. attēls. Detalizēts EPR hipersīkstruktūras spektrs OxFGC.



4.15. attēls. Aprēķinātais EPR spektrs F-tipa centram YF_3 kristalītos.



4.16. attēls. Aprēķinātais EPR spektrs ņemot vērā hss mijiedarbību ar Li kodoliem.



4.17. attēls. Aprēķinātais EPR spektrs ņemot vērā hss mijiedarbību ar 3 Li kodoliem.

5. nodaļa

Secinājumi un tēzes

5.1. 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 F^{19} kodoliem raksturīgs spektrs oksifluorīdu stikla keramikā.

5.2. Secinājumi

- 1) Neregulārajam Cd^+ centram BaF_2 kristāla struktūrā iztrūkst *hss* mijiedarbība ar vienu no tuvākajiem F^{19} 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 F^{19} 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.

5.3. 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 kristālītos.

5.4. Nobeigums

Darbā veiktie pētījumi ļāvuši izskaidrot noteiktu defektu struktūru fluorīdu kristālu matricās. 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 kodoliem ar $I = 1/2$. Šinī gadījumā novērojamo *hss* līniju skaits un intensitāšu sadalījums ļauj noteikt 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.

LiBaF₃ un LiYF₄ kristālos radiācijas rezultātā ir izveidojušies F-tipa centri. Pēc EPR spektros novērojamās *hss* mijiedarbības var noteikt F-centra tuvākos kaimiņus. LiBaF₃ gadījumā tie ir astoņi F¹⁹ kodoli ar $I^F = 1/2$ un divi Li⁷ kodoli ar $I^{Li} = 3/2$. LiYF₄ 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 OxFGC 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 Kyung Kim, *Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications*, National Academy of Sciences of Ukraine (2005).
- [4] J.-M. Spaeth, *Physical Methods of Chemistry*, vol. 5, John Wiley and Sons Inc. (1990).
- [5] Дж. Верц, Дж. Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР, МИР (1975).
- [6] Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах, Наука (1986).
- [7] Frederick Seitz, *Color centers in alkali halide crystals. II*, Reviews of Modern Physics, **26**, (1954), p. 7.
- [8] R. Kaplan, P. J. Bray, *Electron-Spin Paramagnetic Resonance Studies of Neutron-Irradiated LiF*, Physical Review, **129**(5), (1963), p. 1919.
- [9] Theodore G. Castner, Werner Kanzig, *The electronic structure of V-centers*, J. Phys. Chem. Solids, **3**, (1957), p. 178.
- [10] Truman O. Woodruff, Werner Kanzig, *Paramagnetic resonance absorption of a V center in LiF*, J. Phys. Chem. Solids, **5**, (1958), p. 268.

- [11] M. H. Cohen, *Spin resonance in V-centers*, Physical Review, **101**, (1956), p. 1432.
- [12] M. H. Cohen, W. Kanzig, T. O. Woodruff, *New V-center Spin Resonance in LiF*, Physical Review, **108**, (1957), p. 1096.
- [13] C. Edward Bailey, *Hyperfine Structure of V_K centers in alkali fluoride crystals*, Physical Review, **136**, (1964), p. A1311.
- [14] A. Norman Jette, *Theory of the self-trapped hole in the alkali halides*, Physical Review, **184**, (1969), p. 884.
- [15] Dirk Schoemaker, *g and hyperfine Components of V_K centers*, Physical Review, **7**, (1973), p. 786.
- [16] Стоунхэм, А. М., Теория дефектов в твердых телах, МИР (1978).
- [17] A. H. Kahn, C. Kittel, *F-center wave functions and electronic g-values in KCl crystals*, Physical Review Letters, **89**(1), (1953), p. 315.
- [18] A. F. Kip, C. Kittel, R. A. Levy, A. M. Portis, *Electronic Structure of F Centers: Hyperfine Interactions in electronic Spin resonance*, Physical Review, **91**(5), (1953), p. 1066.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] E. Radzhabov, M. Kirm, *Triplet luminiscence of cadmium centres in alkaline-earth fluoride crystals*, Journal of Physics: Condensed Matter, **17**, (2005), p. 5821.

- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] U. Rogulis, V. Ogorodnik, I. Tale, A. Veispals, *EPR of radiation defects in LiBaF₃ crystals*, Radiation Effects and Defects in Solids, **157**, (2002), p. 699.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] J. P. Sattler, J. Nemarich, *Electron paramagnetic resonance spectra of Nd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺ in lithium yttrium fluoride*, Physical Review B, **4**, (1971), p. 1.
- [30] Vishwamittar, S. P. Puri, *Interpretation of the crystal-field parameters in rare-earth substituted LiYF₄ crystal*, Journal of Physics C: Solid State Physics, **7**, (1974), p. 1337.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.

- [34] 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.
- [35] M. Herget, A. Hofstaetter, A. Scharmann, *EPR of the F₂⁻ centre in LiYF₄*, Phys. Stat. Sol. (b), **127**, (1985), p. K83.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] L. Dimitročenko, *Komplekso fluoridu monokristālu un nanokristālus saturošas stikla keramikas iegūšana un to optiskās īpašības*, Ph.D. thesis, Latvijas Universitāte (2007).
- [40] 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.
- [41] Zhang Li-Yan, Xu Shi-Qing, Hu Li-Li, *Intense green upconversion luminescence in Er³⁺:Yb³⁺ codoped fluorophosphate glass ceramic containing SrTe₅O₁₁ nanocrystals*, Chinese Physics Letters, **24**(10), (2007), p. 2945.
- [42] Zhihua Li, Longzhen Zheng, Luning Zhang, Leyan Xiong, *Synthesis, characterization and upconversion emission properties of the nanocrystals of Yb³⁺/Er³⁺-codoped YF₃-YOF-Y₂O₃ system*, Journal of Luminescence, **126**, (2007), p. 481.
- [43] Daqin Chen, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, En Ma, Zhongjian Hu, *Spectroscopic properties of Er³⁺ ions in transparent oxyfluoride glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals*, Journal of Physics: Condensed Matter, **17**, (2005), p. 6545.

- [44] 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.
- [45] A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] V. Pankratov, M. Kirm, H. von Seggern, *Intrinsic luminescence in yttrium trifluoride*, Journal of Luminescence, **113**, (2005), p. 143.
- [51] K. J. Guedes, K. Krambrock, J. Y. Gesland, *Electron paramagnetic resonance study of gadolinium in Czochralski-grown yttrium fluoride single crystals*, Journal of Physics: Condensed Matter, **11**, (1999), p. 7211.
- [52] Michael J. Mombourquette, John A. Weil, *Operating instructions for computer program EPR-NMR*, University of Saskatchewan, Canada (2004).
- [53] Stefan Stoll, Arthur Schweiger, *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*, Journal of Magnetic Resonance, **177**, (2005), p. 390.

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 oxyfluoride 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. Dimitročenko, *EPR of intrinsic defects in LiYF₄ crystal*, Abstr. of SCINT2007, Winston-Salem, USA, p. 104.
- [13] A. Fedotovs, U. Rogulis, L. Dimitročenko, *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. Dimitročenko, *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 kolēģiem Cietvielu Fizikas Institutā: Uldim Rogulim, Anatolijam Šarakovskim, Mārim Sprinģim un Laurim Dimitročenko 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) finansētajam atbalstam.

