



LATVIJAS UNIVERSITĀTE
CIETVIELU FIZIKAS INSTITŪTS

Edgars Elsts

Scintilatoru materiālu spektroskopiskie
pētījumi: CsI:Tl, CdWO₄:Mo un ar Tb aktivēti
oksifluorīdi

Promocijas darbs

Darba vadītājs:
Prof. Uldis Rogulis

Rīga, 2010

Saturs

1. Ievads	5
1.1. Darba motivācija	5
1.2. Darba mērķis	6
1.3. Darba uzdevumi	6
1.4. Darba zinātniskā novitāte	6
1.5. Autora ieguldījums	6
2. Literatūras apskats	7
2.1. Jonizējošā starojuma detektēšanas veidi	7
2.2. Atmiņas ekrāni	9
2.3. Scintilatori	11
2.3.1. Scintilatorus raksturojošie lielumi	11
2.3.2. Scintilatoru iedalījums	14
2.3.3. Neorganiskie scintilatori	16
2.4. Cietu vielu raksturojums	18
2.4.1. Defekti cietās vielās	20
2.4.2. Krāsu centri	23
2.5. Magnētisko rezonанšu spektroskopija	27
2.6. Silikāta stiklu saites un struktūra	53
2.7. Luminiscences ierosināšanas veidi	57
3. Eksperimentu metodika	58
3.1. EPR eksperimentu metodika	58
3.2. ODMR eksperimentu metodika	59
3.3. Izmantotās aprēķinu programmas	61
3.3.1. EPR-NMR	61
3.3.2. PCS	61
4. Rezultāti un diskusija	62
4.1. Ar molibdēnu saistītā defekta hipersīkā struktūra CdWO ₄ kristālā	62
4.1.1. CdWO ₄ :Mo raksturojums	62
4.1.2. Rezultāti	64
4.1.3. CdWO ₄ :Mo eksperimentāli novērotā spektra aprēķins	65
4.1.4. Diskusija	68
4.1.5. Secinājumi	70
4.2. Ar talliju saistītais radiācijas defekts CsI:Tl kristālā	71
4.2.1. CsI:Tl raksturojums un ar Tl saistītie defekti kristālos ar NaCl struktūru	71
4.2.2. Rezultāti	72
4.2.3. CsI:Tl spektru aprēķins	76
4.2.4. Diskusija un secinājumi	78
4.3. Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku katodluminiscences pētījumi	80
4.3.1. Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku raksturojums	80
4.3.2. Rezultāti	80
4.3.3. Diskusija	86
4.3.4. Secinājumi	86

5. Kopsavilkums	87
5.1. Galvenie rezultāti	87
5.2. Aizstāvamās tēzes	87
5.3. Nobeigums	88
6. Autora publikāciju saraksts.....	89
7. Konferenču tēzes.....	90
8. Izmantotā literatūra	91

Anotācija

Darbā iekļauti triju scintilatoru materiālu: $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$, CsI:Tl un oksifluorīdu stiklu un stiklu keramiku, pētījumi. CdWO_4 ar Mo piejaukumiem EPR hipersīkās struktūras spektru var izskaidrot, izmantojot hipersīkās mijiedarbības modeli ar divām Cd kodolu grupām, kurās ir 2 un 3 ekvivalentie kodoli. Tika pētīts apstarota CsI:Tl kristāla EPR leņķisko atkarību spektrs, kas tika detektēts ar absorbcijas magnētisko cirkulāro dihroismu (MCD). Eksperimentālo spektru var izskaidrot vienīgi ar nespārnotā spina hipersīko mijiedarbību ar 3 Tl kodoliem. Katodluminescences spektri un dzišanas laiki tika pētīti ar Tb un Yb aktivētiem oksifluorīdu stikliem un stiklu keramikām ar sastāvu $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{LaF}_3 - \text{NaF}$ un tika analizētas dzišanas laiku un luminescences joslu attiecību atkarības no Tb koncentrācijas.

Atslēgas vārdi: $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$, CsI:Tl , Tb oksifluorīdi.

Abstract

The present work includes studies of three scintillator materials: $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$, CsI:Tl and oxyfluoride glasses and glass ceramics. The EPR hyperfine structure spectrum of the CdWO_4 crystal with Mo impurities could be explained using a model of a hyperfine interaction with two Cd groups of 2 and 3 equivalent nuclei, respectively. EPR angular dependency spectrum of the irradiated CsI:Tl crystal detected by the magnetic circular dichroism of absorption (MCD) has been studied. Spectra could be explained only by an unpaired spin hyperfine interaction with 3 Tl nuclei. Cathodoluminescence spectra and decay times of Tb and Yb activated oxyfluoride glass and glass ceramics with the composition $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{LaF}_3 - \text{NaF}$ have been studied. Dependences of the decay times and luminescence bands ratios on Tb concentration have been analyzed.

Key words: $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$, CsI:Tl , Tb oxyfluoride.

1. Ievads

1.1. Darba motivācija

Cietvielu scintilatori ir vielas, kas jonizējošo starojumu pārvērš redzamās gaismas impulsos. Neskatoties uz daudzu tradicionālo scintilatoru materiālu ilgstošu pielietojumu vēsturi, joprojām notiek zinātniskie pētījumi, lai gan uzlabotu tradicionālo scintilatoru materiālu īpašības, gan arī izstrādātu jaunus scintilatoru materiālus. Scintilatoru īpašības bieži ietekmē punktveida defektu klātbūtne.

Šo defektu centru struktūras noskaidrošanai ļoti informatīvas ir magnētisko rezonanšu spektroskopijas metodes – elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR), optiski detektējamo magnētisko rezonanšu metodes, taču scintilatoru materiālu pētījumos šīs metodes līdz šim pielietotas samērā reti.

Uz promocijas darba sākumu CsI:Tl, CdWO₄:Mo bija novērotas defektu centru magnētiskās rezonances, taču defektu identifikācija vēl nebija veikta vai arī bija nepieciešams veikt papildus spektru aprēķinus.

Darbā pētītie kristāliskie scintilatoru materiāli tiek plaši izmantoti: CdWO₄ - kā jonizējošās radiācijas detektors un datortomogrāfijā [1], CsI:Tl - daļiņu un eksperimentālajā fizikā [2], infrasarkanajos Furjē spektrometros [3].

CdWO₄ kristālam ar dažādiem piejaukumiem, tai skaitā molibdēnu, bija pētīti optiskās absorbcijas spektri [4]. CdWO₄:Mo 20 K temperatūrā EPR tika novērots EPR spektrs [5] un molibdēna piejaukumi pēc spektra tika noskaidroti viennozīmīgi. Tomēr netika pietiekoši apsvērtas nesapārotā spina mijiedarbības ar Cd kodoliem.

Cēzija jodīda kristālam ar tallija piejaukumiem bija labi izpētīta luminiscence [6], taču ar Tl saistītie defekti nebija identificēti ar magnētisko rezonanšu metodēm.

Pēdēju desmit gadu laikā strauji attīstās jaunu materiālu klases – oksifluorīdu kompozītmateriālu – stikla keramikas pētījumi, taču to kā scintilatoru materiālu pielietojami nebija skaidri.

Ar reto zemju piejaukumiem aktivēto stiklu un stiklu keramiku perspektīvie pielietojumi ir augsto enerģiju fizikā (elementārdaļiņu fizikā), rentgenstaru datortomogrāfijā, attēlu iegūšanai rūpnieciskajā ražošanā un medicīnā [7] un augšup-pārveides (*up-conversion*) luminiscencei [8]. Šajā darbā tiek pētīti luminiscences mehānismi, kas var ietekmēt to īpašības.

Stikla keramiku materiālu priekšrocības salīdzinājumā ar monokristāliem ir to zemās izmaksas un iespēja ražot liela izmēra paraugus [9]. Darbā tiek pētīts CFI izaudzēts ar terbiju aktivēts oksifluorīdu scintilators, kam raksturīgas terbija luminiscences joslas

1.2. Darba mērķis

Darba mērķis ir izpētīt dažu tradicionālu, gan arī jaunu scintilatoru materiālu īpašības - defektu struktūras kristāliem $\text{CdWO}_4\text{:Mo}$ un CsI:Tl un luminiscences īpašības ar terbiju aktivētiem stikliem un stiklu keramikām.

1.3. Darba uzdevumi

1. Noteikt EPR hipersīkās mijiedarbības parametrus molibdēna defektam CdWO_4 kristālā un tallija defektam CsI kristālā.
2. Izveidot atbilstošo paramagnētisko centru modeļus.
3. Izpētīt luminiscences procesus ar terbiju aktivētā $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{LaF}_3 - \text{NaF}$ stiklā un stikla keramikā.

1.4. Darba zinātniskā novitāte

Darbā izskaidrota ar Mo saistītā defekta struktūra CdWO_4 kristālā un ar Tl saistītā defekta struktūra CsI:Tl kristālā, kuras pirms tam bija neskaidras.

Darbā tika izpētīti ar Tb^{3+} aktivēto oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku katodluminiscences spektri un dzišanas kinētikas, lai šos oksifluorīdus varētu izmantot kā scintilatoru materiālus.

1.5. Autora ieguldījums

Autors ir analizējis eksperimentālos datus, veicis to teorētisko analīzi un modelējis EPR spektrus ar specializētām datorprogrammām.

Promocijas darba priekšizstāvēšana ir notikusi Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta zinātniskajā seminārā 2010. gada 28. maijā.

2. Literatūras apskats

2.1. Jonizējošā starojuma detektēšanas veidi

Jonizējošā radiācija ir daļiņas vai viļņi ar tik lielu enerģiju, ka tie var atraut (jonizēt) no atoma vai molekulas vismaz vienu elektronu.

Beta daļiņas, neitroni un alfa daļiņas ir jonizējošā radiācija. Rentgenstari un gamma stari var jonizēt gandrīz jebkuru atomu vai molekulu, ultravioletā gaisma var jonizēt daudzus atomus vai molekulas, redzamais un tuvu ultravioletam esošais starojums var jonizēt ļoti nedaudzas molekulas, bet mikroviļņi un radioviļņi ir nejonizējošā radiācija (tabula 2.1.). Jonizēšanas spējas ir atkarīgas no katras daļiņas vai viļņa enerģijas, nevis no to skaita.

Neskaitot scintilatorus, kas darbojas ar fotoelektronu pavairotāju, pastāv arī citas jonizējošā starojuma notiekšanās metodes.

Tabula 2.1. Jonizējošā starojuma veidi.

Starojums	Starojuma tips	Masa (Atomārajās masas vienībās)	Lādiņš	Ekranējošais materiāls
Alfa	Daļiņa	4	+2	Papīrs, āda, drēbes
Beta	Daļiņa	1/1836	-1	Plastmasa, stikls, metāls
Gamma stari, rentgenstari	elektromagnētisks vilnis	0	0	Blīvs metāls, dzelzsbetons, zeme
neitroni	Daļiņa	1	0	Ūdens, dzelzsbetons, polietilēns, nafta

Termoluminiscentie dozimetri

Termoluminiscentais dozimetrs (TLD) ir dozimetra tips, kas paredzēts jonizējošās radiācijas mērīšanai, mērot redzamo gaismas daudzumu, ko emitē karsējot kristāla detektors. Emitētās gaismas apjoms ir atkarīgs no radiācijas dozas [10], [11].

Termoluminiscentie dozimetri (TLD) atšķiras no scintilatoriem ar to, ka TLD saglabā enerģiju no jonizējošās radiācijas līdz brīdim, kad tie tiek uzsildīti, bet scintilatori izstaro gaismas veidā jau tūlīt. Radiācijai iedarbojoties uz kristālu, elektroni kristāla atomos pāriet uz augstākiem enerģijas līmeņiem, kur tie paliek pateicoties piejaukumiem, kas visbiežāk ir mangāns vai magnijs. Kristāla sildīšana liek elektroniem nonākt atpakaļ to pamata stāvoklī, atbrīvojot enerģijas fotonu, kas ir vienāds ar enerģijas atšķirību starp satveršanas stāvokli (*trap state*) un pamata stāvokli (*ground state*). Elektroni var pārvietoties atpakaļ uz pamata stāvokli arī pēc ilga laika, šo efektu sauc par izbalēšanu (*fading*) un tas ir atkarīgs no materiāla raksturlielumiem.

TLD Jūtība

TLD materiālam jutību formāli definē termoluminiscentā signāla un absorbētā signāla attiecība. Šādi definēt parametrus ir sarežģīti, jo jutība ir atkarīga termoluminiscentās nolasīšanas sistēmas veida, temperatūras un citiem raksturlielumiem. Tāpēc parasti nosaka relatīvo jutību, salīdzinot termoluminiscento signālu pētāmajam materiālam ar LiF TLD-100 signālu [12]. Ja TLD-100 tiek piedēvēta jutība 1, relatīvā $R(D)$ jutība tiek definēta:

$$R = \frac{S(D)_{material}}{S(D)_{TLD-100}}.$$

$S(D)_{material}$ ir materiāla termoluminiscentais signāls un $S(D)_{TLD-100}$ ir TLD-100 termoluminiscentais signāls pie dozas D . Katram materiālam piemīt sava $S(D)$ funkcija, kam raksturīgas dažādas nelineāras īpašības salīdzinājumā ar LiF TLD-100, pats $R(D)$ ir atkarīgs no dozas. Tādējādi, dozas reakcija dotajam materiālam ir atkarīga no dozas tipa. Dažiem materiāliem novērojamas lielas jutības izmaiņas, sildot paraugu.

Termoluminiscentie materiāli ir :

- Litija fluorīds ar magnija, vara, fosfora, titāna piejaukumiem: LiF : Mg, Cu, P, Ti (TLD – 100);
- Litija fluorīds ar disprozija, mangāna piejaukumiem: CaF₂: Dy, Mn (TLD – 200, TLD – 400, TLD – 700);
- Litija tetraborāts ar mangāna piejaukumiem: Li₂B₄O₇:Mn (TLD – 800);
- Alumīnija oksīds ar oglekļa piejaukumiem: Al₂O₃:C (TLD – 500);
- Kalcija sulfāts ar disprozija piejaukumiem: CaSO₄ : Dy (TLD – 900);
- Berilija oksīds (BeO).

Geigera Millera caurule (*The Geiger – Müller Tube*)

Geigera – Millera skaitītājs sastāv no caurules, kas piepildīta ar hēliju, neonu vai argonu un organiskas gāzes vai halogēna gāzes, un elektrodiem, starp kuriem ir potenciālu atšķirība, bet nav strāvas [13]. Kad jonizējošais starojums virzās cauri caurulei, gāzes molekulas tiek jonizētas, veidojot jonus un elektronus. Veidojas īsi intensīvi strāvas impulsi, kas virzās no negatīvā elektroda uz pozitīvo elektrodu un tiek mērīti.

Var mērīt alfa α , beta β un gamma γ starojumu. Atmosfēras izmaiņas neietekmē darbību un jutību. Piemīt skaņas un vizuālā brīdinājuma signāli.

Jonu kamera (*The Ion Chamber*)

Jonu kamera sastāv no diviem elektrodiem, starp kuriem ir gāze – argons vai ksenons [11]. Starp diviem elektrodiem ir līdzstrāva. Radiācijas mijiedarbība ar gāzes atomiem izraisa elektronu virzību uz pozitīvo elektrodu, bet joni virzās uz negatīvo elektrodu.

Atšķirībā no Geigera - Millera skaitītāja tā ļauj ne tikai konstatēt jonizācijas faktu, bet arī noteikt tās lielumu. Reaģē uz starojumu lēni, jūtīgs pret mitrumu un gaisa spiediena izmaiņām. Var mērīt gamma γ un beta β starojumu.

Pusvadītāju starojuma detektori

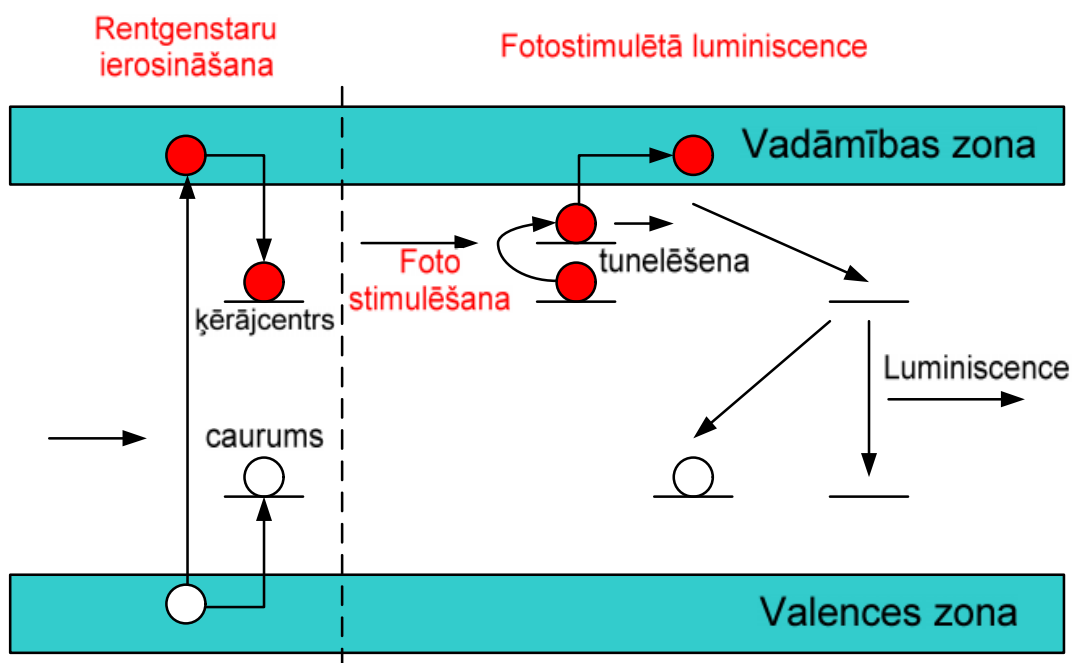
Pusvadītāju detektoru darbība ir līdzīga jonizējošo kameru darbības principam. Lādiņa nesēji pusvadītāju detektoros nav elektroni vai joni, bet elektroni un caurumi [14]. Jonizētā daļiņa, kas nokļūst detektorā, rada elektrona-cauruma pārus, kas tiek savākti ar elektriskā lauka palīdzību. Elektriskā impulsa enerģija ir proporcionāla enerģijai, ko zaudē gamma kvants vai daļiņa detektorā. Lādiņu savākšanas process pusvadītāja detektorā ir sarežģītāks nekā jonizācijas kamerā. Pusvadītāju detektori ir ļoti jutīgi.

2.2. Atmiņas ekrāni

Tradicionālo foto filmu pielietošana rentgenstaru attēlu iegūšanai ir sarežģīts process, tāpēc atmiņas ekrāni (*X-ray storage phosphors - XRSP*) ir laba alternatīva [15]. Tie uzglabā rentgenstaru attēlu apslēptu. Attēlu var atklāt vēlāk, kad uz atmiņas ekrānu iedarbojas ar gaismu (vai temperatūru). Šo ekrāna īpašību sauc par fotostimulēto luminiscenci (*Photostimulated Luminiscence - PSL*).

Informācijas ierakstīšana

Rentgenstari (X-ray) tiek absorbēti atmiņas ekrāna atomā (attēls 2.1). Šie enerģētiskie elektroni izkliedējas uz citiem atomiem, atbrīvojot vairāk elektronus. Elektrona enerģija kļūst zemāka, kamēr sasniedz vadāmības zonas apakšu. Vairumam materiālu elektroniem vajadzētu nekavējoties nonākt atpakaļ valences zonā, emitējot gaismas fotonus, bet atmiņas ekrānā elektronu daļa paliek elektronu ķērājcentros (F-centros), padarot rekombināciju neiespējamu. Krāsu centros uzkrāto elektronu koncentrācija ir proporcionāla absorbētās radiācijas dozai [16]. Tas pats ir spēkā caurumiem (elektronu vakancēm, kam kopumā ir pozitīvs lādiņš).



Attēls 2.1. Atmiņas ekrāna darbības mehānisms [15].

Nolasīšanas process

Atmiņas ekrāni var uzglabāt rentgenstaru enerģiju noteiktu laiku. Paslēptais attēls atmiņas ekrāna materiālā tiek atjaunots, kad attēla plate tiek pakļauta sarkanās gaismas iedarbībai. Gaismas fotoni stimulē elektronus ārā no to ķērājcentriem un ļauj tiem rekombinēt. Enerģija, kas tiek izstarota rekombinācijā, tiek aizvadīta uz fluorescentajiem joniem, kas emitē zilās gaismas fotonus. Šo starojumu var reģistrēt.

Pielietojums

Galvenais sasniegums ir fotogrāfisko rentgenstaru tehniku aizvietošana medicīniskajā rentgenoloģijā, bet pastāv arī citi pielietojumi: bagāžas pārbaude lidostās vai cauruļu pārbaude.

Ļoti smalki šķiedru optiskie kabeļi, kas veidoti no caurspīdīgiem stikla keramikas atmiņas ekrāniem var tik ievietoti ķermenī, kad tiek veikta vēža radiācijas terapija, lai noskaidrotu, kur precīzi radiācija iedarbojas. Pašlaik šis process balstās uz aprēķiniem, kam ir lielāka nenoteiktība.

Atmiņas ekrāni var tikt pielietoti arī signālu pastiprināšanai starpkontinentu optisko sakaru līnijās, kas iet pa okeāna dzelmi.

Rentgenstaru atmiņas ekrāni pulveru formā tiek lietoti rentgenogrammās slimnīcās. Šo pulveru problēma ir tāda, ka atsevišķi kristāli izkļiedē nolasīšanas gaismu, kas padara attēlu izplūdušu.

Tādus termiski stimulētos atmiņas ekrānus, kā, piemēram, CaS: Dy , $\text{Mg}_2\text{SiO}_4: \text{Tb}$, un LiF: Mg, Ti , var izmantot personālajiem radiācijas dozimetriem.

2.3. Scintilatori

Par scintilatoru pirmsākumiem var uzskatīt 1895. gada novembri, kad Vilhelms Konrāds Rentgens pamanīja atspīdumu no bārija platīna cianīda ekrāna, kas novietots blakus darbībā esošai izlādes caurulei.

1896. gada sākumā, dažas nedēļas pēc Rentgena atklājuma, Maikls Pupins (*Michael Pupin, Mihajlo Pupin*) noskaidroja, ka CaWO_4 pulvera slānis ir vispiemērotākais materiāls, lai pārveidotu rentgenstaru enerģiju par redzamo gaismu [17].

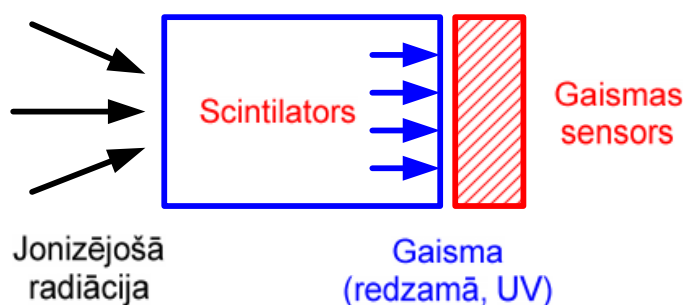
Mūsdienās scintilatoru pielietojumi ir dažādi. Scintilatori tiek izmantoti jonizējošā starojuma detektoriem, medicīnas aparatūrā – rentgenstaru datortomogrāfijā, lāzeriem un to pastiprinātājiem, optiskajiem telekomunikāciju tīkliem, elementārdaļiņu fizikas iekārtām un astrofizikā.

Pēc sastāva scintilatori var būt neorganiski un organiski. Pēc struktūras scintilatori var būt kristāliski, stiklveida, keramiski vai gāzveida.

Scintilatora emitēto fotonu skaits ir aptuveni proporcionāls absorbētajai starojuma enerģijai, kas ļauj iegūt starojuma enerģētiskos spektrus.

Galvenais scintilatoru pielietojums ir kodolu starojuma scintilatoru detektori.

Scintilatoru detektorā gaisma, kas tiek izstarota scintilācijas procesā, tiek savākta uz fotouztvērēja (parasti tas ir fotoelektronu pavairotāja fotokatods, daudz retāk izmanto fotodiodes un citus fotouztvērējus), pēc tam gaisma tiek pārvērsta par strāvas impulsiem, kas tiek pastiprināti un ierakstīti (attēls 2.2.).



Attēls 2.2. Scintilācijas detektora darbības princips.

2.3.1. Scintilatorus raksturojošie lielumi

Gaismas iznākums (*Light yield*)

Gaismas iznākums ir fotonu skaits, ko izstaro scintilators, absorbējot noteiktu enerģijas daudzumu (parasti 1 MeV). Par lielu gaismas iznākumu uzskata 50 000 - 70 000 fotonu uz MeV. Tomēr, lai detektētu daļiņas ar augstu enerģiju, izmanto scintilatorus ar mazāku gaismas iznākumu, piemēram, svina volframātu (PbWO_4).

Dzišanas laiks (*decay time*)

Laiku, kurā scintilatorā absorbētā enerģija pavēršas par gaismu, sauc par izspīdināšanas laiku. Scintilatora izspīdināšanas atkarība no laika, kad daļiņa absorbēta, parasti ir dilstoša eksponente vai vairāku eksponentu summa:

$$f(t) = \sum_{i=1} A_i \exp(-t/\tau_i) + B,$$

A – dzišanas amplitūda;

τ - dzišanas laiks;

B - pamata (*baseline offset*) konstante.

Dažiem scintilatoriem pie ātras izspīdināšanas, kas notiek pēc apstarošanas var būt lēni norimstoša aste, kas ir trūkums. Tipiskais izspīdināšanas laiks neorganiskajiem scintilatoriem ir no desmitiem nanosekundēm līdz desmitiem mikrosekunžu. Plastiskie un šķidrie organiskie scintilatori izspīd nanosekunžu laikā. Tabulā 2.2. parādīti dzišanas laiki dažādiem scintilatoru materiāliem.

Scintilatoru efektivitāte (*Scintillator efficiency*)

Scintilatora efektivitāti raksturo emitēto fotonu skaits uz absorbētās enerģijas vienību un fotoelektronu pavairotāja jutība. Parasti scintilatora efektivitāti nosaka, salīdzinot šī scintilatora efektivitāti ar scintilatora, kas ir pieņemts par standartu, efektivitāti.

Radiācijas izturība (*Radiation hardness*)

Radiācijas izturība ir apstarošanas doza, kādu var izturēt scintilators bez īpašību būtiskas pasliktināšanās. Apstarotie scintilatori pakāpeniski degradējas.

Izspīdināšanas spektrs (*Emission spectrum*)

Izspīdināšanas spektrs ir relatīvais fotonu skaits, kuru atkarībā no viļņu garuma emitē scintilators. Lai nezaudētu gaismu, izspīdināšanas spektram ir jābūt optimāli saskaņotam ar izmantojamā fotouztvērēja gaismas jutību. Ar uztvērēja jutību nesaskaņots izspīdināšanas spektrs pazemina enerģētisko izšķiršanu.

Enerģētiskā izšķiršana (*Energy resolution*)

Pat absorbējot daļiņas ar vienādu enerģiju, impulsa amplitūda fotouztvērēja izejā dažādos gadījumos ir dažāda.

To ietekmē:

- Fotonu savākšana fotouztvērējā un tālākās pastiprināšanas statistiskais raksturs.
- Dažāda fotona nogādāšanas varbūtība uz foto uztvērēju no dažādajiem scintilācijas punktiem.
- Izstaroto fotonu sadalījums pa enerģijām.

Rezultātā savāktā spektra līnija, kura ideālam detektoram ir delta funkcija, ir izplūdusi, to var iztēloties kā Gausa līniju ar dispersiju $\tilde{\sigma}$. Enerģētiskai izšķiršanai

detektora raksturošanai lieto līnijas pilno platumu pusaugstumā (FWHM – *Full Width on Half Maximum*). Tā tiek attiecināta pret līnijas mediānu un tiek izteikta procentos, FWHM ir 2,355 reizes lielāks par dispersijas gausiānu. Enerģētiskā izšķiršana atkarīga no enerģijas (parasti ir proporcionāla $E^{-1/2}$), to ir jānorāda konkrētai enerģijai. Visbiežāk enerģētisko izšķiršanu norāda Cēzija -137 gamma līnijas enerģijai (661 keV).

Vājinājuma (*Quenching*) faktors vai alfa – beta attiecība

Daļiņas ar dažādām īpašībām, bet ar vienādu enerģiju, scintilatoram tās absorbējot, dod dažādu gaismas iznākumu. Daļiņas ar augstu jonizācijas blīvumu (protoni, α daļiņas, smagie joni, dalīšanās šķembas) scintilatorā dod galvenokārt mazāku fotonu skaitu kā γ kvanti, β beta daļiņas, ātrie elektroni un rentgens.

Tabula 2.2. Dažādu neorganiskie scintilatoru parametru salīdzinājums.

Formula	Dzišanas laiks [ns]	Scint. Mehānisms	Emisijas maksimums	Atsauce
BaF ₂	0,6	CV	220	[18]
NaI:Tl	240	Tl	410	[19]
CsI:Tl	980	Tl	530	[18]
CdWO ₄	5 000 - 20 000	SA	480	[18]
SiO ₂ · MgO · Al ₂ O ₃ · Ce ₂ O ₃ · Li ₂ O · Li	57	Ce		[20]
B ₂ O ₃ –Li ₂ O:CeO ₂	30 – 45	Ce	350	[21]
Na _x Gd _y Tb _z	1,35 – 5,68 · 10 ⁶	Gd un Tb	312 , 542	[22]
SiO ₂ · Li ₂ O · SrO · Al ₂ O ₃ · Tb ₂ O ₃	3,21 – 3,43 · 10 ⁶	Tb	542	[23]
SiO ₂ · Al ₂ O ₃ · Na ₂ CO ₃ · LaF ₃ · NaF : Tb ₂ O ₃ , TbF ₃ , YbF ₃	0,82 – 1 · 10 ⁶	Tb	545	[3*]

2.3.2. Scintilatoru iedalījums

Neorganiskie scintilatori

Visizplatītākie scintilatori ir neorganiskie monokristāli, dažreiz, lai uzlabotu gaismas iznākumu, kristālā ievada aktivatoru. Scintilatorā NaI(Tl) nātrija jodīda kristāliskajā matricā ir tallija aktivācijas centri (piejaukumi, kas sastāda procenta simtdaļu).

Scintilatorus, kas spīd bez aktivatoriem, sauc par pašvielas scintilatoriem.

Gāzes scintilatori

Gāzes scintilatoru skaitītājos izmanto gaismu, ko izstaro atomi, kas tiek ierosināti, mijiedarbojoties ar lādētām daļiņām, pēc tam atgriežoties pamata stāvoklī. Ierosināto līmeņu dzīves ilgums ir vairāku nanosekunžu diapazonā. Gaismas iznākums gāzes scintilatoriem nav augsts sakarā ar to zemo blīvumu. Tomēr kā gāzes scintilatorus var izmantot arī sašķidrinātas inertās gāzes.

Organiskie scintilatori

Organiskie scintilatori parasti ir divu vai trīs komponentu maisījums. Fluorescences primārie centri tiek ierosināti, kad cauri lidojošās daļiņas zaudē savu enerģiju. Sabrūkot šiem ierosinātajiem stāvokļiem, ultravioletajā viļņu garuma diapazonā tiek izstarota gaisma. Šī ultravioletā absorbētā viļņa garums ir mazs: fluorescences centri nav caurspīdīgi pašu izstarotajai gaismai.

Gaismas iznākums tiek palielināts, pievienojot scintilatoram otru komponenti, kas absorbē primāro izstaroto gaismu un atkal izstaro. Izotropi ar lielākiem viļņu garumiem ir, tā sauktie, spektra jaucēji.

Divas aktīvās komponentes organiskajos scintilatoros vai nu izšķīst organiskajā šķīdumā, vai sajaucas ar organisko materiālu tā, lai veidotu polimēru struktūru. Lielākajā daļā gadījumu tiek izgatavotas scintilatoru loksnes ar 1 – 30 mm biezumu.

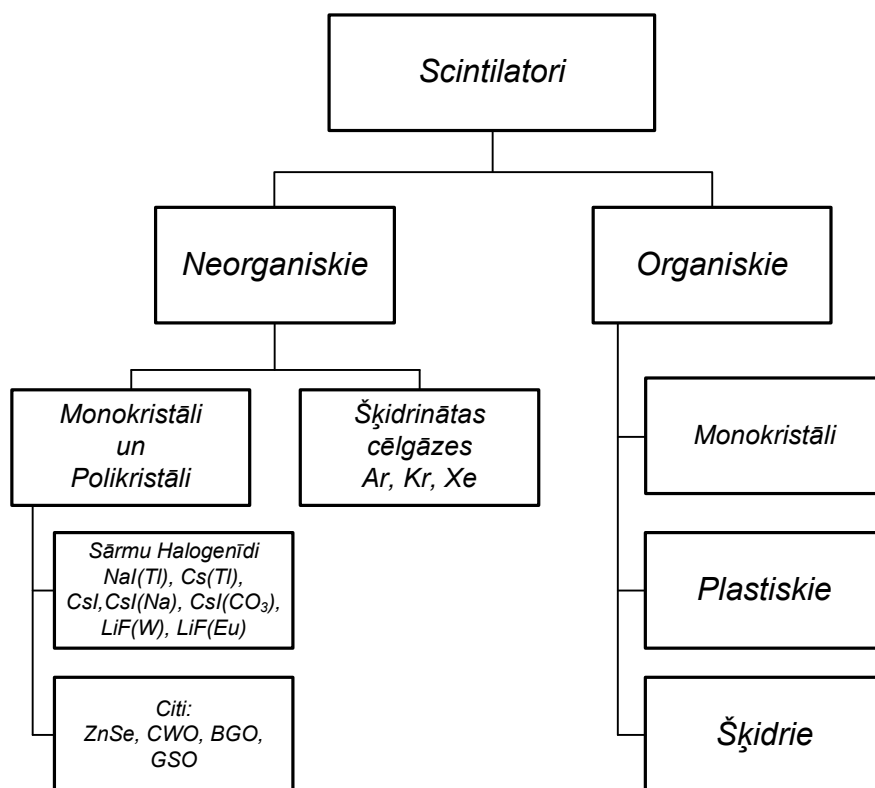
Organiskajiem scintilatoriem ir daudz mazāks izspīdināšanas laiks (no dažām līdz dažiem desmitiem nanosekunžu) salīdzinājumā ar neorganiskajiem, bet ir mazāks gaismas iznākums. Tabulā 2.3. salīdzināti organisko scintilatoru parametri.

Šķīdrie scintilatori ir šķīdumi, kas sastāv no organiska luminiscentā savienojuma un papildus piedevām šķīdrajā organiskajā šķīdinātājā.

Plastiskie scintilatori ir šķīdumi, kas sastāv no organiskā luminiscentā savienojuma un papildus piedevām polimēriskajā organiskajā šķīdinātājā. Attēlā 2.3. parādīts scintilatoru iedalījums.

Tabula 2.3. Organisko scintilatoru parametru salīdzinājums [24].

	Emisijas maksimums [nm]	Izspīdināšanas laiks [ns]	Gaismas iznākums (attiecība pret NaI – 38 000 Fotoni / MeV)
Naftalīns	348	96	0,12
Antracēns	440	30	0,5
p-terfenils	440	5	0,25



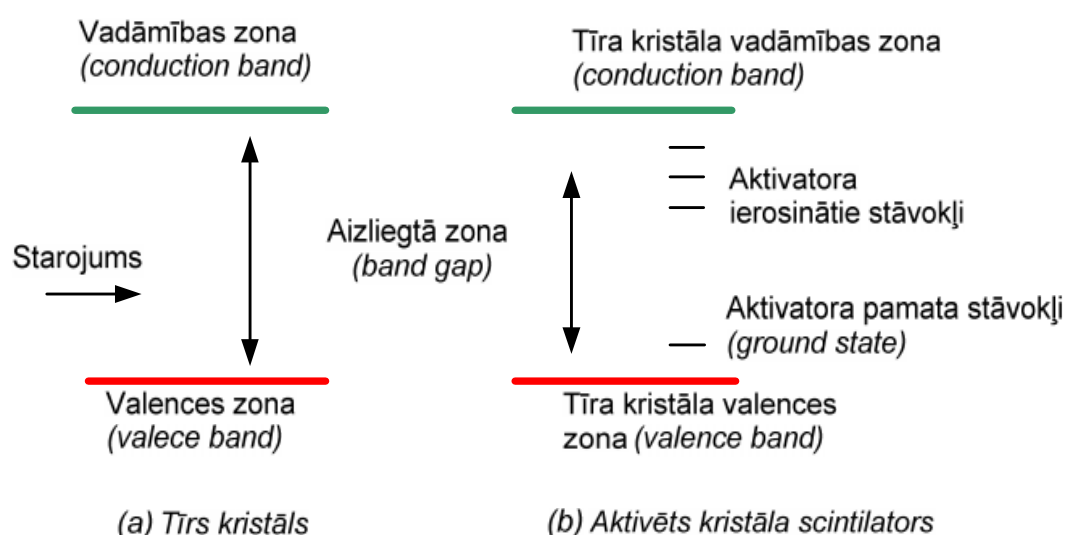
Attēls 2.3. Scintilatoru iedalījums [25].

2.3.3. Neorganiskie scintilatori

Aktivētie scintilatori

Enerģijas absorbcija kristālā var pacelt elektronus no valences zonas uz vadāmības zonu, atstājot caurumus valences zonā [26], [27], [28]. Ierosinātās luminiscentās daļiņas atgriežas pamata stāvoklī, emitējot fotonu vai termiski dzēšoties (*thermal quenching*).

Aizliegtās zonas platums tīrā kristālā var būt tāds, ka emitētais fotons neatrodas redzamajā spektra diapazonā. Paraugā aktivatoru atrašanās vietās enerģijas līmeņi tiek radīti vietās, kur tīrā kristālā būtu bijusi aizliegtā zona un var tikt izstaroti fotoni, kuri atrodas redzamajā spektra diapazonā (attēls 2.4.).



Attēls 2.4. Enerģijas zonu struktūra neorganiskā aktivētā scintilatorā.

Pašaktivēti scintilatori

Pašaktivētiem scintilatoriem (CaWO_4 , CdWO_4 , CdF_2 u.c.) scintilācijas procesā var iesaistīties eksitons (elektrona un cauruma saistītais stāvoklis) vai arī emisijā iesaistās pārejas jonu iekšienē (*intraionic*) [26], [27], [28]: CaWO_4 un CdWO_4 gadījumā tās ir lādiņa pārnese pārejas (WO_4)²⁻ iekšienē.

Iekšējo elektronu čaulas zonas – valence zonas luminiscences scintilatori

Šajos scintilatoros [26], [27], [28] jonizējošā radiācija rada elektrona vakanci augšējā atoma *core* (iekšējo elektronu čaulu) līmenī un vakance nekavējoties tiek papildīta ar elektroniem no cita atoma valences zonas, tādējādi izstarojot gaismu (attēls 2.5.).

Core (iekšējo elektronu čaulas) - valences luminiscence: šajos materiālos (piemēram, BaF₂, CsF, RbF, KMgF₃, BaLu₂F₈) enerģijas zona starp valences zonu un iekšējo elektronu čaulas zonas augšu ir mazāka nekā citiem materiāliem, fotons tiek emitēts, kad elektrons valences zonā aizpilda jonizācijas caurumu iekšējo elektronu čaulas zonas augšpusē. Tas ir atļautais process un dzišanas laiks ir ar kārtu 1 ns, gaismas iznākums nav liels, jo caurumu veidošanās iekšējo elektronu čaulas zonas augšā nav efektīva.



Attēls 2.5. Zonu shēma iekšējo elektronu čaulas zonas – valence zonas luminiscences scintilatoriem.

2.4. Cietu vielu raksturojums

Cietas vielas ir kristāliskas un nekristāliskas (amorfas vai stiklveidīgas).

Tuvā kārtība ir pa visu cieto vielu vienāda tuvākās apkārtnes konfigurācija visiem dotā tipa atomiem. Tālā kārtība ir katra tipa atomu izvietojuma periodiska atkārtšanās kristāla mērogos.

Saskaņā ar šo klasifikāciju, vissakārtotākie pēc struktūras ir kristāli, kuriem piemīt gan tuvā gan tālā kārtība, bet amorfiem un stiklveidīgiem ķermeņiem ir tikai tuvā kārtība.

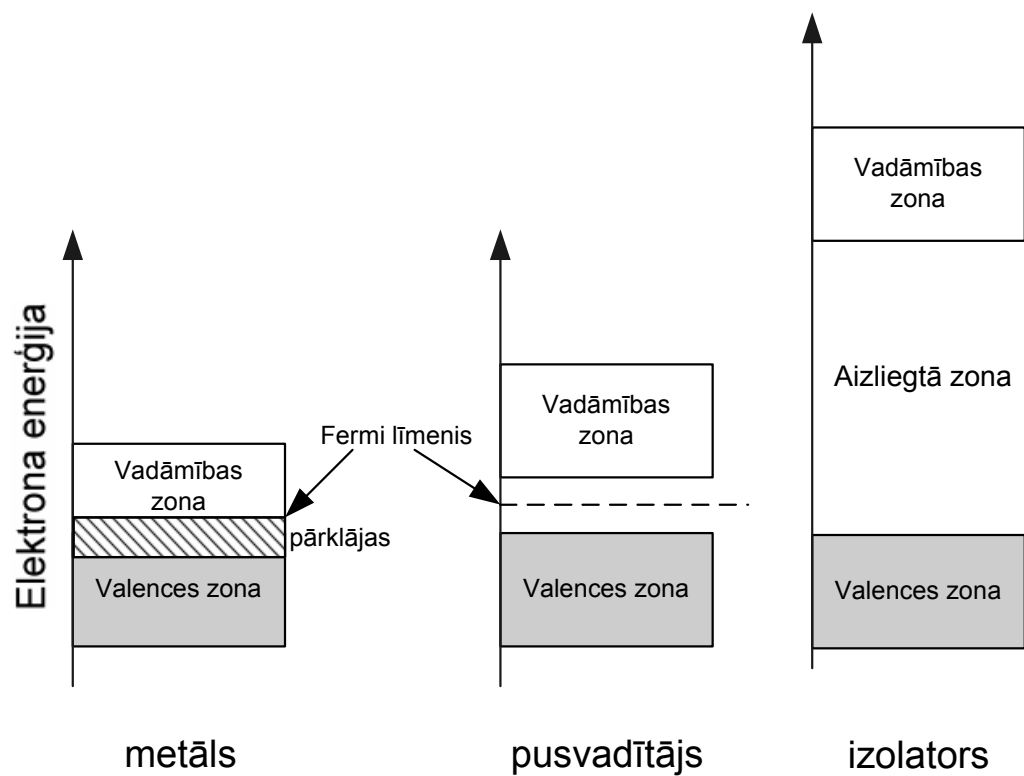
Nemetāliskie kristāli tiek iedalīti [29], [30]:

Izolatoros:

- Plata aizliegtā zona - vairāk par 5 eV, tos sauc arī par platzonu materiāliem (*Широкощелевые, Wide band gap*);
- Salīdzinoši šaura augšējā valentā zona ~2 eV;
- Istabas temperatūrā elektroni nevar iegūt pietiekami daudz siltuma enerģijas, lai pārlektu no aizpildītās valences zonas uz brīvo vadāmības zonu. Šo materiālu vadāmība ir slihta. Attēlā 2.6. parādīta zonu struktūra.
- Izolatoru svarīgākā klase ir jonu kristāli, kas sastāv no II-VI vai I-VII grupas elementiem. Pēdējie ir sārmu halogenīdu (*щелочно галогидные, alkali halides*) kristāli, piemēram, KCl, CsCl, kuros efektīvo lādiņu vērtība ir tuva 1.

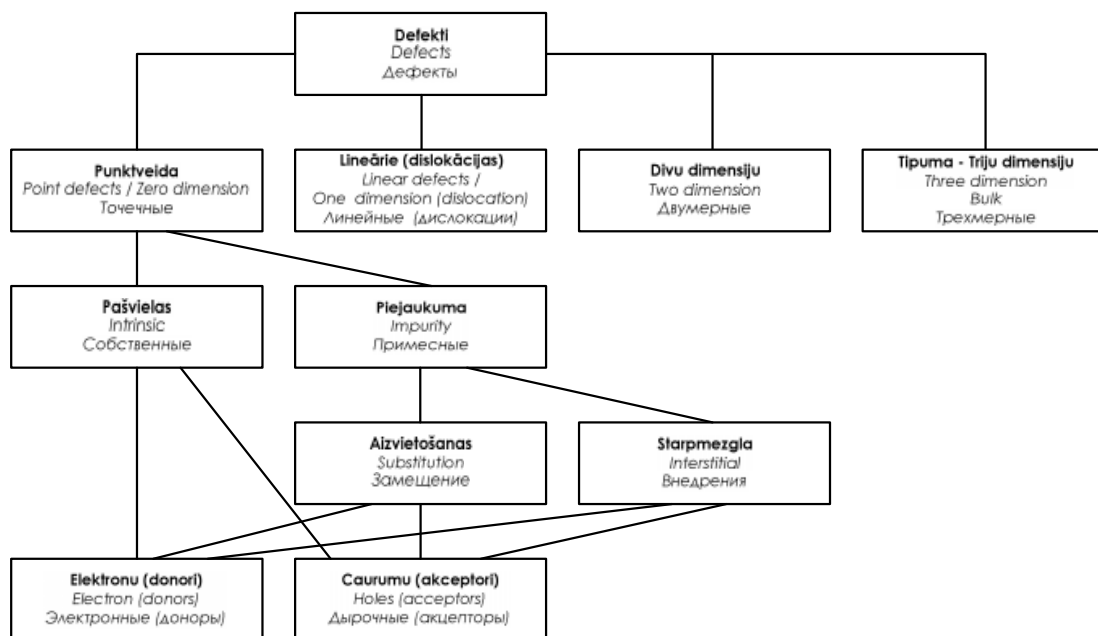
Pusvadītājos:

- Aizliegtās zonas optiskais platums ir salīdzinoši mazs, piemēram, silīcijam - 1,2 eV, tā saucamajos, platzonas pusvadītājos aizliegtās zonas platums var sasniegt 3,5 eV.
- Atšķirībā no izolatoriem pusvadītājiem augšējā valences zona ir plata, piemēram, silīcijam - 12 eV;
- Vadāmība istabas temperatūrā ir tik maza, lai to neņemtu vērā. Istabas temperatūrā daži elektroni, kas atrodas aizpildītajā valences zonā, iegūst pietiekami daudz siltuma enerģijas, lai pārlektu uz tukšo valences zonu. Radušās tukšās vietas valences zonā tiek sauktas par caurumiem. Paaugstinot temperatūru, vairāk elektroni pārvietojas uz vadāmības zonu. Tādējādi pusvadītāju vadītspēja palielinās līdz ar temperatūru.
- Atkarībā no elementu atrašanās vietas periodiskajā tabulā izšķir:
 - valentos pusvadītājus (IV grupas elementi – Ge, Si),
 - bināros pusvadītājus ($A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$)
 - triju komponentu pusvadītājus.



Attēls 2.6. Elektronu zonu struktūra metāliem, pusvadītājiem un izolatoriem.

2.4.1. Defekti cietās vielās



Attēls 2.7. Defektu klasifikācija kristālos pēc [29], 17. lpp

Kristāla defekts ir kristāliskā režģa neregularitāte vienā vai vairākās dimensijās, kuras lielums ir ar atoma diametra kārtu.

Defekti izmaina cietā ķermeņa tuvo un tālo kārtību un noved pie to īpašību izmaiņām. Atkarībā no izmaiņu apgabala periodiskuma lieluma kristālam izšķir vairākus defektu tipus (attēls 2.7.) [29]:

Punktveida – nulles dimensijas (*Point defects, Zero dimension, Точечные, нулемерные*) – izmaiņas dažos režģa mezglos.

Tie ir lokalizēti pārrāvumi kristāla režģī, kurā iesaistīts viens vai vairāki atomi [31].

Vienkāršākais punktveida defekts ir vakance, tā ir vieta kristāliskajā režģī, kur trūkst atoms vai jons. Vakancei komplementārs defekts ir starpmezgla defekts.

Starpmezgla (*interstitial, внедрения*) atoms ir piejaukuma atoms, kas atrodas cietā vielā, ieņemot starpmezgla telpu pamatvielas matricā, kur regulārā kristāla struktūrā tādām nevajadzētu būt.

Aizvietošanas (*substantial, замещение*) atoms ir piejaukuma atoms, kas aizņem pamatvielas atomu un aizņem tā vietu pamatvielas matricā.

Lineārie – vienas dimensijas defekti, ko sauc arī par dislokācijām (*Line defects, One dimension, Area defects, dislocation, Линейные, одномерные, дислокации*) ir atomu rindas nobīde.

Divu dimensiju (*Planar, Two dimension, Двумерные*)- veselu atomu plakņu nobīde – fāzu robežas un kristālu virsmas.

Tilpuma – Triju dimensiju (*Three dimension, Bulk, Трехмерные*) – poras, burbuļi, metāla koloīdi.

No punktveida defektu rašanās viedokļa kristālos izšķir:

- radiācijas (veidojas, apstarojot kristālu, piemēram ar γ - stariem vai elektroniem) radītus defektus;
- termiski radītus defektus;
- ķīmiski (kristālā ievadīti piejaukuma atomi) radītie defekti.

Defekti, kas tiek radīti apstrādājot (piemēram, apstarojot ar radiāciju) ir tā sauktie primārie defekti, pēc tam tiem mijiedarbojoties, to struktūra var mainīties, kas izraisa sekundāro defektu veidošanos.

No kristāla ķīmiskā sastāva viedokļa punktveida defekti tiek iedalīti:

- pašvielas defektos (to sastāvā nav citu atomu);
- piejaukumu; kas bieži tiek speciāli ievadīti, lai pētītu to ietekmi uz kristāla cietās matricās vai, lai iegūtu vajadzīgo materiālu, tomēr jebkurā reālā cietā vielā pastāv arī nekontrolējami piemaisījumi, kas tur nokļuvuši, piemēram, to audzējot.

Piejaukuma aizvietošanās defekts ir piejaukuma atoms vai jons, kas aizvieto pamatvielas (matricas) atomu kristālrežģa mezglā. Ja piejaukuma atoms atrodas starp mezgliem, tad tas ir starpmezgla piejaukuma defekts.

Pēc savām īpašībām defektus iedala elektronu un caurumu ķērājcentros [29]. Tāds sadalījums saistīts ar to, ko vieglāk atdot, ja viela tiek apstarota vai uzsildīta – elektronu vai caurumu. Parasti elektronu centru enerģētiskie līmeņi atrodas nedaudz zemāk par vadāmības zonas apakšu, bet caurumu – virs valentās zonas. Ja attālums līdz zonas malai ir daudz mazāks (aptuveni 1/10) no aizliegtās zonas platuma, centru sauc par seklu, pretējā gadījumā par dziļu. Centra dziļums ir saistīts ar tā viļņa funkcijas lokalizācijas pakāpi. Tādējādi dziļie centri ir centri ar mazu rādiusu, bet seklie centri ar lielu rādiusu. Seklie centri raksturīgi pusvadītājiem.

Pusvadītāju fizikā pieņemts runāt par donoriem un akseptoriem, nevis par elektronu un caurumu defektiem. Par donoriem sauc piejaukuma defektu, kas optiska vai termiska ierosinājuma gadījumā var atdot elektronu vadāmības zonā, bet akseptors viegli noķer elektronu no valentās zonas, radot tajā pozitīvi lādētu caurumu. Donori parasti ir atomi, kas atrodas periodiskajā sistēmā pa labi no pašas pamatvielas atomiem, tāpat tiem piemīt arī brīvie elektroni. Akseptori periodiskajā sistēmā atrodas pa kreisi no pamatvielas atomiem.

Pašvielas defekti

Tie ir pamatvielas vakances (tukši mezgli kristāliskajā režģī) un starpmezglu atomi (joni), un to sakopojumi. Šie defekti tiek radīti, ar jonizējošo radiāciju. Binārajās pusvadītājās pastāv defekti, kas veidojas vienlaicīgi pārvietojot atomu pārus A un B ar vietām režģa mezglos.

Punktveida defektu ietekme uz cietas vielas īpašībām

Defektiem piemīt optiskas īpašības, jo kristāla aizliegtajā zonā rodas lokālo stāvokļu enerģētiskie līmeņi. Pārejas starp dažādiem viena defekta līmeņiem tiek pavadītas ar gaismas absorbciju vai luminiscenci ar šim defektam raksturīgo fotonu enerģiju, ko izmanto tā identificēšanai. Gaismas absorbciju un luminiscenci raksturo ar spektru enerģiju (joslu), ko nosaka defekta elektronu mijiedarbība ar jonu svārstībām to apkārtņē. Šī jonu svārstība var izraisīt arī defektu siltumjonizāciju. Ar enerģijām saprot atbilstošo joslu maksimumu atbilstību. Bez tam gaismas absorbcija var izraisīt defekta optisko jonizāciju, ko raksturo enerģija, kas tiek pievadīta pārnēsējam – elektronam vai caurumam, lai tas pārietu uz vadāmības zonu vai valento zonu. Šīs enerģijas nosaka defektu līmeņus attiecībā pret zonu robežām kristālam.

Savstarpējais stāvoklis elektronu un caurumu defektiem nosaka enerģiju to tuneļrekombinācijai (luminiscencei).

Magnētiskās īpašības defektu magnētiskās īpašības raksturo spinu blīvumu defekta nesapārotajiem elektroniem uz apkārtnes atomiem. Tā lielums atkarīgs no viļņu funkcijas delokalizācijas līmeņa un tiek mērītas ar elektronu EPR un dubulto elektronu kodolu paramagnētisko rezonansi ENDOR.

2.4.2. Krāsu centri

Sakarā ar plato aizliegtu zonu izolatoru materiāli parasti ir caurspīdīgi, tomēr dažkārt tie var iekrāsoties. Šī iekrāsošanās ir saistīta ar dažādu tipu kristāliskā režģa atomu un elektronu defektiem, kas veido absorbcijas joslas kristālos, piemēram, sārmu halogenīdos, reto zemju fluorīdos vai metālu oksīdos. Ja kristālā ir papildus piejaukumi, krāsu centrus var veidot ar gamma radiācijas vai rentgenstaru, vai dažkārt ar elektrolīzes palīdzību [32], [33]. Labi zināms piemērs ir F – centrs sārmu halogenīdā NaCl.

Krāsu centri pirmo reizi tika novēroti pagājušā gadsimta trīsdesmitajos gados. Apzīmējums F-centrs ir no vācu valodas un apzīmē vārdu krāsa (*Farbe*).

Par F- centriem sauc punktveida defektus, ko veido anjona vakances ar elektroniem tajās.

Uz F-centru sārmu halogenīdu kristālos parasti norāda zvana formas selektīvā absorbcijas josla (F-josla) spektra redzamajā daļā, kristāliem ar vienādiem anjoniem (katjoniem) un atšķirīgiem katjoniem (anjoniem), pieaugot to atoma svaram, tā parasti pārvietojas uz garo viļņu pusi. Piemēram, NaCl F-joslai absorbcijas maksimums ir zilajā spektra joslā ($\lambda = 465 \text{ nm}$) un kristāla krāsa ir dzeltenīgi brūna (papildus krāsa), KCl absorbcijas maksimums ir zaļajā apgabalā ($\lambda = 563 \text{ nm}$) un kristāls izskatās violets.

Krāsu centri eksperimentāli tiek pētīti ar optisko spektroskopiju, luminiscenci, Ramana izkliedi, MCD (magnētisko cirkulāro dihroismu), magnētisko rezonansi un citām.

Tabulā 2.4. apkopoti kristālos pastāvošie dažādie punktveida defekti. Lielākajā daļā šo defektu ir iesaistīti elektroni un tie ir pazīstami kā krāsu centri.

Tabula 2.4. Punktveida defekti cietās vielās [34], 188. lpp.

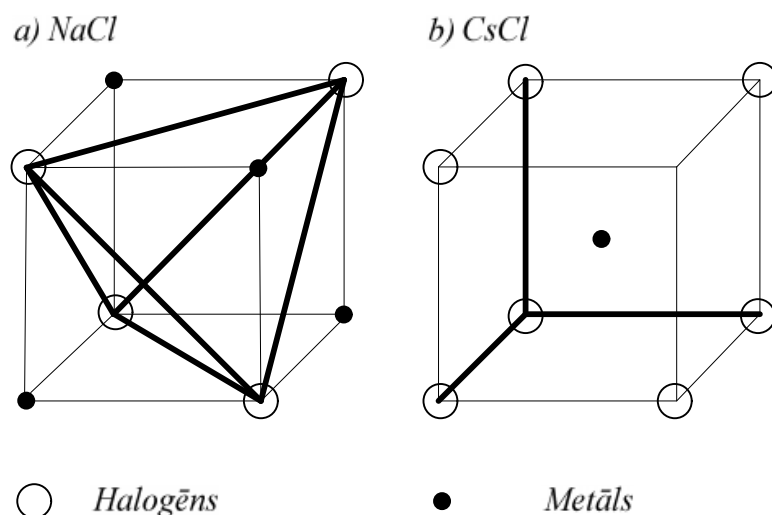
Defekta nosaukums	Modelis
Aizvietošanās defekts	Viens atoms vai jons aizvieto citu
Šotki (<i>Schottky</i>) defekts	Šotki defekts - vakanču pāris materiālā ar jonu saiti, t.i., kristālrežģī trūkst anjons un katjons.
Frenkeļa (<i>Frenkel</i>) defekts	Frenkeļa defekts - dažkārt jons vai atoms izlec no parastās vietas, atstājot vakanci kristālrežģī režģa un pats kļūst par starpmezgla atomu
F centrs	Kristālrežģa vakance, ko izraisa negatīvā jona iztrūkums un šīs vakances aizpildīšana ar elektronu
F_A centrs	F centrs ar vienu apkārtņē esošu pozitīvu jonu, kas tiek aizvietots ar jonu, kam tāds pats lādiņš, bet atšķirīga masa.
M centrs (F_2 centrs)	Divi kaimiņu F centri
R centrs (F_3 centrs)	Trīs kaimiņu F centri
N centrs (F_4 centrs)	Četri kaimiņu F centri
F_2', F_3', F_4' centri	Elektroni, ko saķēruši M, R, N centri
F_2^+, F_3^+, F_4^+ centri	Caurumi, ko saķēruši M, R, N centri
V_K centrs	Caurums, ko saķēris negatīvo jonu pāris
$V_{KA}, V_{KA'}, V_F, V_H,$	Modificēts V_K centrs
H centrs	Divu anjonu molekulas jons, kas aizņem viena anjona vietu
U centrs	Ūdeņraža H^- jons, kas lokalizēts pie negatīva jona vakances sārnu halogenīdu kristālos
H_1^- centrs	Ūdeņraža H^- jons, kas lokalizēts anjona vakances starpmezglu apkaimē
H_1^0 centrs	Caurums, ko saķēris H_1^- centrs

V_K centri

Pirmais caurumu autolokalizācijas spektrus novērojis Verners Kencigs (*Werner Känzig*) pagājušā gadsimta piecdesmitajos gados ar rentģenu apstarotos LiF, KCl, KBr kristālos šķidrā slāpekļa temperatūrā. EPR Spektrā, ko ieguva Kencigs, bija novērojami caurumi, kas lokalizējās KCl kristālā kā molekulāri joni Cl_2^- . Šādus autolokalizētos caurumus vēlāk nosauca par V_K centriem. Autolokalizētie caurumi vēlāk tika atrasti daudzos citos kristālos – amonija halogenīdos un sārmezņu halogenīdos [33].

Apstarojot ar augstas enerģijas daļiņām vai kvantiem, vai ar gaismu no zona – zona pārejas platzonas joslas halogenīdu kristālu, tajā notiek halogenīda jona jonizācija (X^-). Halogenīda atoms, kas rodas X^0 , ir nenoturīgs un relaksācijas procesā veido molekulāro jonu ar kaimiņu jonu $X^- X_2^-$, kas pietiekami zemās temperatūrās ir stabils veidojums: $\langle 110 \rangle$ virzienā skaldnēs centrētos kristālos (*гранецентрированный, face-centred*) un virzienā $\langle 100 \rangle$ (attēls 2.8.) tilpumā centrētos kristālos.

Tilpumā centrētos (attēls 2.8.) kristālos attālums starp halogenīdu kodoliem, kas ietilpst V_K - centrā samazinās par 30 – 40 %, tomēr tas aizņem 2 anjonu vakances.



Attēls 2.1. V_K centru iespējamās orientācijas NaCl tipa skaldnēs centrētos kristālrežģos (a) un tilpumā centrētos režģos CsCl (b)

NaCl tipa kristālrežģos ir seši virzieni $\langle 110 \rangle$, kuri apzīmēti ar treknākām līnijām, režģī CsCl ir trīs virzieni $\langle 100 \rangle$ [33], 40. lpp.

Tādējādi V_K - centrs ir molekulas, kas sastāv no divu atomu molekulārā halogenīda jona X_2^- ar molekulāro asi, kas orientēta virzienā $\langle 110 \rangle$.

EPR spektros V_K centriem ir novērota elektrona nesapārotā spina hipersīkā mijiedarbība ar diviem jonu kodoliem, kas atrodas tam apkārt, uz kuriem lokalizējas caurums. Tas nozīmē, ka V_K centra pamata stāvoklis ir labi lokalizēts, par to liecina izteiktās absorbcijas joslas eksperimentālajos datos un eksperimentālo un teorētisko aprēķināto datu sakritība.

Pamata un ierosināto stāvokli var apskatīt, kā diskreto lokalizētu orbitāļu sistēmu, kas atšķēļas no kristāla valentās zonas.

V_K centri tipa V_{KA} un V_F

Ir V_K centri, kuriem no diviem tuvākajiem katjoniem viens ir vai nu pavisam noņemts (V_F) vai aizvietots ar vieglāku homologisku katjonu (V_{KA}). Tādējādi šo centru fizikālo

īpašību izmaiņas salīdzinājumā ar V_K centriem ideālā režģī nosaka to tuvākā apkārtnē. (Par homologiskiem savienojumiem uzskata savienojumus ar to pašu vispārējo formulu, kam piemīt tās pašas ķīmiskās īpašības, jo ir tā pati funkcionālā grupa, bet molekulas masas un izmēra pieaugums izraisa fizikālo īpašību gradāciju).

EPR pētījumi pierāda šo centru klātesamību, it sevišķi V_F centra, un molekulārās saites izliekumu. Rindā V_K , V_{KA} (Na), V_{KA} (Li) palielinās brīvā telpa, kurā novietojas V_K -centrs (tāpat notiek ar V_F centru) [33].

Rezultātā V_K centrā pieaug telpa starp kodoliem. Tas izraisa izmaiņas EPR spektros: palielinās hipersīkstruktūras mijiedarbības konstantes izotopā daļa un atbilstoši samazinās orbitālās mijiedarbības ieguldījums g -faktorā virzienā, kas ir perpendikulārs centra asij, tas ir, samazinās perpendikulārā novirze g (Δg_{\perp}), bet starp Δg_{\perp} un A_0 pastāv vienkārša lineāra atkarība, turpretī V_F šāda sakarība nepastāv, no kā var secināt: defekta ietekme nav tikai telpas starp kodoliem palielināšana V_K – centrā; katjonu vakance ir būtiski lielāks perturbējošais faktors, nekā piejaukumi Na^+ vai Li^+ . V_{KA} un V_F tipa centros stipri atšķiras reorientācijas un difūzijas temperatūras.

Reorientācija ir saistīta ar V_K centra griešanos ap defektu, bet difūzija – ar cauruma noraušanu no defekta.

2.5. Magnētisko rezonansu spektroskopija

EPR raksturojums

Tiek uzskatīts, ka elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) metode tika atklāta 1944. gadā, to Kazaņas Universitātē ir atklājis Jevgēnijs Zavoiskis (*Евгений Завойский*).

XX gadsimta četrdesmitajos gados, izmantojot parādību, ka kondensētās vidēs ķermenis absorbē radioviļņus ar frekvenci 100 MHz un ar pastāvīga magnētiskā lauka modulāciju palīdzību, viņam izdevās novērot supraaugstas frekvences SAF absorbcijas maksimumus hroma hlorīda kristālā, mangāna un vara sulfātā un citos paramagnētiskos sāļos.

No 1947. gada J. Zavoiskis maina pētījumu virzienu un piedalās atombumbas radīšanā. J. Zavoiska pētījumus turpināja A. Altšulers (*А. Альтшулер*) un B. Kozirevs (*Б. Козырев*) [35], [36].

Elektronu paramagnētiskās rezonanse metode ir viena no informatīvākajām metodēm defekta struktūras noteikšanai, tomēr tai ir sekojoši ierobežojumi:

- Defektam ir jābūt paramagnētiskam.
- Statiskajam magnētiskajam laukam un magnētiskajam laukam ar mikroviļņu vai radioviļņu frekvenci jāspēj iekļūt kristālā, lai inducētu magnētiskās rezonanses pārejas.

Tikai kristāli vai kristalīti, kas ir nemetāli un nav supravadītāji (tiem nepiemīt augsta vadītspēja), var tikt pētīti ar šo metodi. Šai metodei ir ierobežota jutība un tā kļūst ievērojami informatīvāka, strādājot zemās temperatūrās.

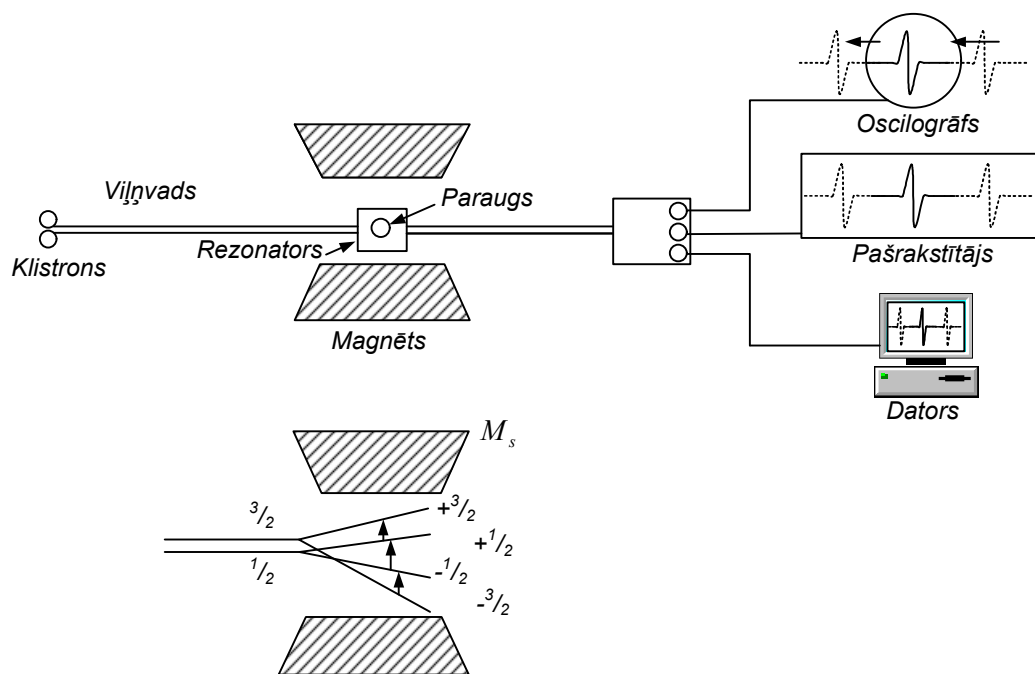
EPR spektru iegūšanas shēma

Starojuma avots EPR spektrometros ir klistrons vai Ganna diode. Klistrons ir elektronu lampa, kas darbojas supraaugsto frekvenču apgabalā un izstaro monohromatisku starojumu. Tāpēc nav nepieciešams monohromators, bet ir nepieciešams viļņvads un rezonators, kurā ievieto pētāmo paraugu. Attēlā 2.9. parādīta EPR spektra iegūšanas shēma [36].

Elektromagnēta magnētiskais lauks izraisa dažādo enerģiju spinu apakšlīmeņu šķelšanos līdz enerģiju starpībai, kas vienāda ar enerģiju, ko izstaro klistrons. Šeit tiek izmantots elektromagnēts. Rezonanses signāls var tikt novērots uz oscilogrāfa, pašrakstītāja vai uz datora ekrāna.

Rezonanses rašanās nosacījums ir radiofrekvences kvanta $h\nu$ (h – Planka konstante, ν - frekvence) sakrišana ar enerģijas starpību starp spinu apakšlīmeņiem, ir $g\beta H$ (g – spektroskopiskās šķelšanās faktors, kas saistīts orbitālā un spina momenta ietekmi uz atoma stāvokli β -Bora magnetons, H – rezonanses magnētiskais lauks):

$$h\nu = g\beta H$$



Attēls 2.9. EPR spektru iegūšanas shēma.

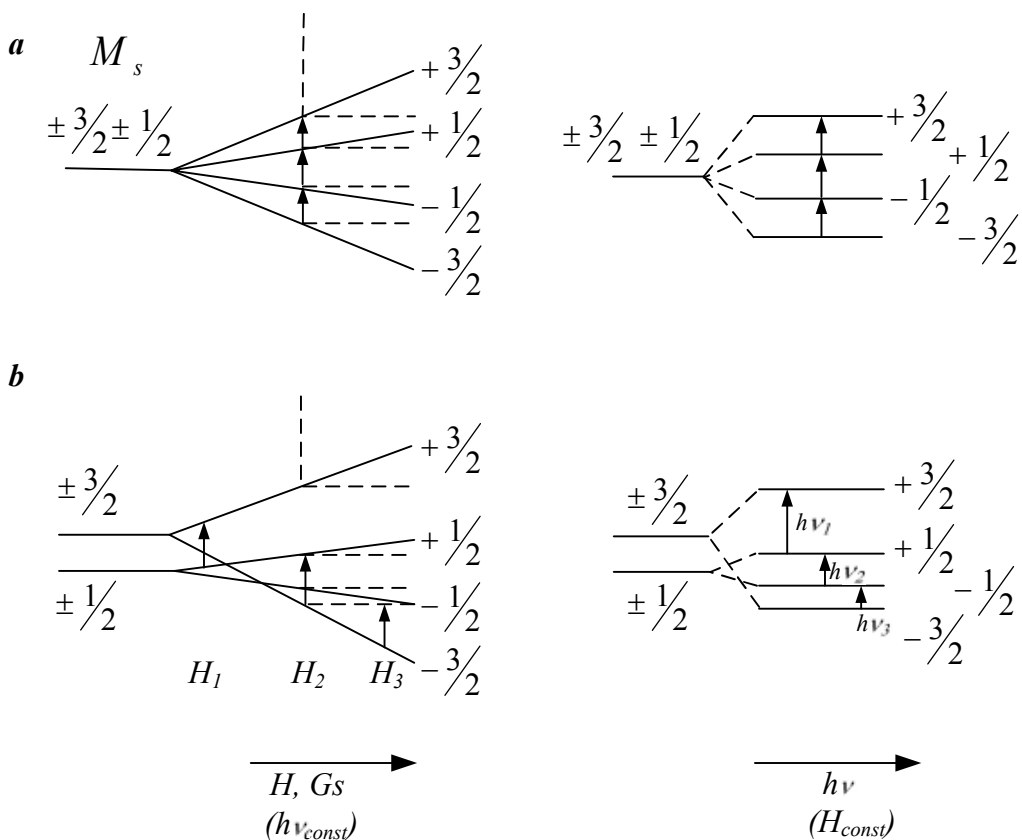
Šī izteiksme nosaka sekojošas sakarības:

- magnētiskais lauks H izraisa spinu apakšlīmeņu rašanos un nosaka enerģijas atšķirību starp tiem:
 - radiofrekvences kvants ar enerģiju $h\nu$ izraisa pāreju no zemākā spinu apakšlīmeņa uz augšējo, ko pavada enerģijas absorbcija un tā dod absorbcijas signālu
 - g - faktors nosaka absorbcijas līniju stāvokļa izmaiņu, kad $h\nu$ un H nosacījumi ir vienādi atkarībā no paramagnētiskā centra stāvokļa īpatnībām pētāmajā paraugā.
- g - faktors raksturo vielas rezonanses nosacījumus. Rezonanses nosacījumi nosaka divus veidus, kā iegūt magnētisko rezonansi (attēls 2.10.):

- iedarbojoties ar nemainīgu magnētisko lauku uz paraugu, mainīt starojumu frekvenci un fiksēt absorbcijas raksturlīknes, līdz spinu apakšlīmeņi šķeļas par noteiktu lielumu;
- saglabājot nemainīgu starojuma frekvenci, izmaina magnētisko lauku, tādējādi, mainīt attālumu starp spinu apakšlīmeņiem, līdz tiek iegūts rezonanses signāls.

Ērtāk ir izmantot otro variantu.

Pārejas starp spinu apakšlīmeņiem magnētiskā laukā tiek apskatītas, izmantojot elektrona spinus s un magnētisko kvantu skaitli M_s .



Attēls 2.10. Magnētisko līmeņu šķelšanās pie nemainīgas frekvences ($h\nu_{const}$) un mainīga magnētiska lauka H un nemainīga magnētiskā lauka H_{const} un mainīgas frekvences ($h\nu_1, h\nu_2, h\nu_3$) [36], 74.lpp.

a – bez sākotnējās šķelšanās;

b – ar sākotnējo šķelšanos (piemērs ar spinu $S=3/2$, piemēram, Cr^{3+}).

Ar elektrona uzvedības magnētiskā laukā vektoru modeļa palīdzību izskaidro spinu apakšlīmeņu enerģijas vērtības un rezonanses frekvenci (attēls 2.11.).

Elektrona leņķiskais moments p_s (mehāniskais griezes moments), kodola un atoma leņķiskais moments tiek mērīts \hbar vienībās.

$$p_s = \hbar\sqrt{s(s+1)} ; s = \sqrt{s(s+1)}$$

s – elektrona spins

\hbar – Planka konstante

Elektrona magnētisko momentu μ_s var aprakstīt ar diviem dažādiem reizinātājiem:

$\mu_s = -g\gamma s\hbar$, kur $\gamma = \frac{e}{mc}$ - žiromagnētiskā attiecība – magnētiskā un mehāniskā momenta attiecība [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Gs}^{-1}$] vai

$$\mu_s = g\beta s$$

β - Bora magnetons $\beta = \frac{e\hbar}{4\pi mc}$ $\text{Erg} \cdot \text{Gs}^{-1}$; $\beta = \gamma \frac{\hbar}{2}$

Magnētiskā momenta komponentes magnētiskā lauka virzienā H ir

$$\mu_H = g\mu M_s,$$

magnētiskā dipola enerģija ar momentu μ_s magnētiskajā laukā H_0 ir $E = \mu_s H_0 \cos \theta$ vai $E = g\beta H_0 M_s$ (attēls 2.11.).

Saskaņā ar izvēles likumiem magnētiskām dipolu pārejām ir jābūt $\Delta M_s = \pm 1$, tad

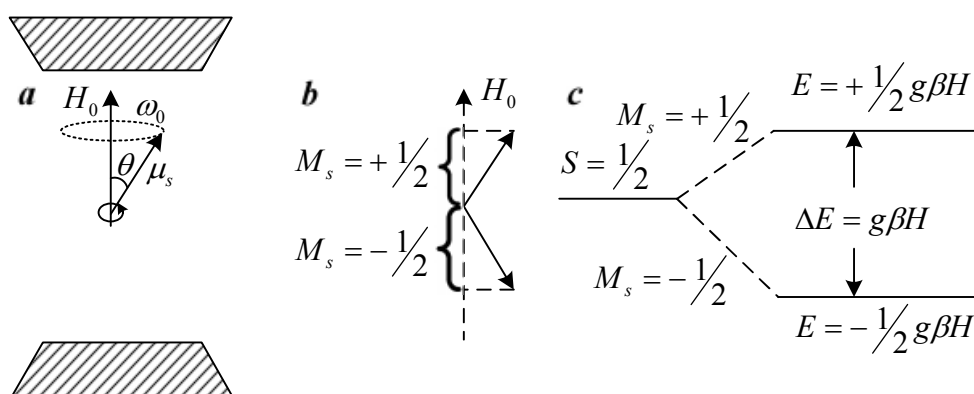
$$E_2 - E_1 = g\beta H_0$$

Precesijas frekvence ω_0 magnētiskajam dipolam μ_s magnētiskajā laukā H_0 (Larmora frekvence) ir:

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

Ja starojuma frekvence ir vienāda ar šo frekvenci magnētiskā dipola elektrona precesijai laukā H_0 , tad šajā gadījumā realizēsies rezonances enerģijas absorbcijas nosacījums:

$$h\nu = g\beta H_0$$



Attēls 2.11. Spinu apakšlīmeņu šķelšanās magnētiskajā laukā vektoriālais modelis.

a – magnētiskā lauka dipola precesija μ_s (elektrons ar spinu s) ap ārējā magnētiskā lauka virzienu H_0 [36], 75.lpp.;

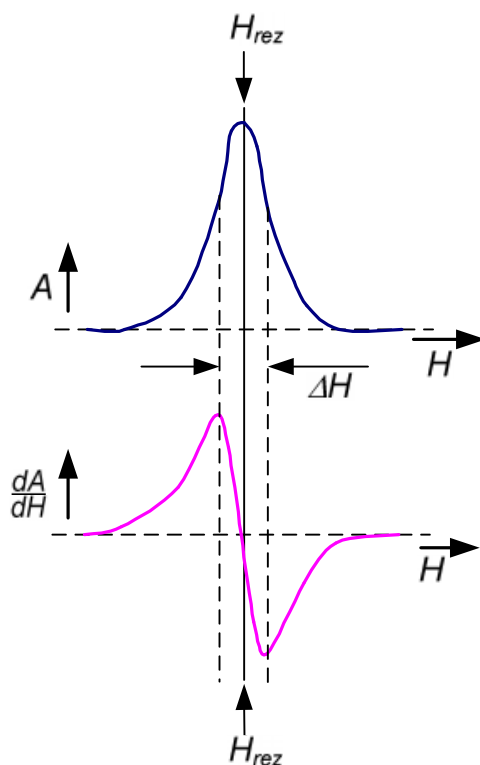
ω_0 – Larmora precesijas frekvence (rezonances frekvence);

b – elektrona magnētiskā momenta telpas kvantēšana, $M_s = +1/2$ un $M_s = -1/2$ ir divas iespējamās magnētiskā kvantu skaitļa vērtības, kad spina kvantu skaitlis ir $S = 1/2$;

c – divu spinu enerģijas apakšlīmeņu veidošanās ar spinu $S = 1/2$.

Spektra reģistrēšana

Spektrometri reģistrē rezonances absorbcijas līnijas atvasinājumu (attēls 2.12.). To nosaka nepieciešamā precizitāte, attēlojot atsevišķas līnijas sarežģītos spektros un tehniskā iespēja reģistrēt pirmo atvasinājumu. Dažkārt iekārtā izmanto un pieraksta otro atvasinājumu. Magnētiskā lauka rezonances vērtībai atbilst pirmā atvasinājuma līnijas krustošanās ar nulles līniju. Sarežģītos spektros līniju skaitu novērtē pēc atvasinājumu maksimumu un minimumu skaita.



Attēls 2.12. EPR spektru absorbcijas līnijas (A) un absorbcijas līniju atvasinājumi (dA/dH).

Mikroviļņu frekvenču joslas

Spektrometrus iedala pēc to mikroviļņu avota frekvences, kuras apzīmē ar burtiem: L, S, C, X, Ku, K, Ka, Q, U, V, E, W, F, D - tabula 2.5. un attēls 2.13.

Rezonanses frekvenci aprēķina pēc formulas:

$$H = \frac{h\nu}{\beta g}$$

$h = 6,62554 \cdot 10^{-27}$ Erg·s - Planka konstante

$\beta = 9,27314 \cdot 10^{-27}$ Erg·Gs⁻¹ - Bora magnetons

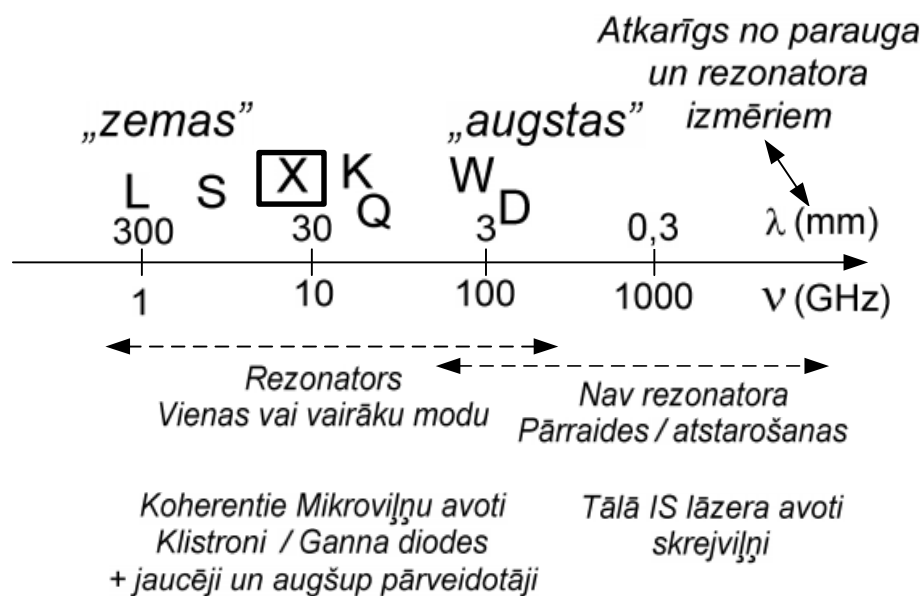
$g = 2$ - spektroskopiskās sašķelšanās faktors

λ - mikroviļņu starojuma viļņa garums un frekvences attiecību nosaka formula:

$$\nu(s^{-1}) = \frac{c(cm \cdot s^{-1})}{\lambda(cm)} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda(cm)}$$

Tabula 2.5. EPR Spektrometru iedalījums.

Josla	Mikroviļņu ģeneratora Starojuma frekvences diapazons, GHz	Pievadītā starojuma viļņa garuma diapazons λ , mm	Rezonanses magnētiskā lauka iespējamais diapazons, mT
L	1 – 2	300 – 150	40 – 70
S	2 – 4	150 – 75	70 – 140
C	4 – 8	75 – 38	140 – 290
X	8 – 12	38 – 25	290 – 430
Ku	12 – 18	25 – 17	430 – 640
K	18 – 26.5	17 – 11	640 – 950
Ka	26.5 – 40	11 – 8	950 – 1 430
Q	30 – 50	10 – 6	1 070 – 1 790
U	40 – 60	8 – 5	1 430 – 2 140
V	50 – 75	6 – 4	1 790 – 2 680
E	60 – 90	5.00 – 3.33	2 140 – 3 220
W	75 – 110	4.00 – 2.73	2 680 – 3 930
F	90 – 140	3.33 – 2.14	3 220 – 5 000
D	110 – 170	2.73 – 1.76	3 930 – 6 070



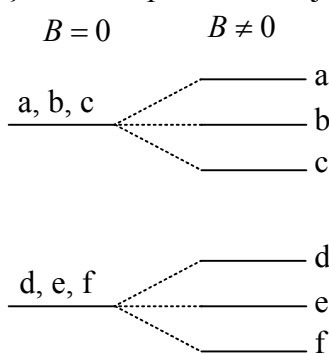
Attēls 2.13. Mikroviļņu rezonanses frekvences un tām atbilstošās joslas [37].

Zēmana efekts

Zēmana efekts ir spektrālās līnijas šķelšanās vairākās komponentēs statistiska magnētiskā lauka klātbūtnē. Šo efektu atklāja Zēmans (*Pieter Zeeman*) 1896. gadā [38], [39].

Vairākumam atomu pastāv vairākas elektronu konfigurācijas, kurām ir tā pati enerģija, tādējādi pāreja starp dažādiem pāriem atbilst vienai spektrālai līnijai. Zēmana efekts notiek elektrona orbitālā magnētiskā momenta mijiedarbības ar ārējo magnētisko lauku rezultātā.

Magnētiskā lauka klātbūtnē noņem deģenerāciju, tādējādi tas mijiedarbojas dažādi ar elektroniem ar dažādiem kvantu skaitļiem, nedaudz modificējot to enerģijas. Rezultātā tur, kur bija dažas konfigurācijas ar to pašu enerģiju, parādās līmeņi ar dažādām enerģijām, kas radīja ļoti tuvas spektrālās līnijas.



Attēls 2.14. Enerģijas līmeņu šķelšanās magnētiskā lauka klātbūtnē.

Bez magnētiskā lauka konfigurācijām a, b, c bija vienāda enerģija d, e, f. Magnētiskais lauks šķēļ enerģijas līmeņus (attēls 2.14.). Līniju, ko ir radījusi pāreja no a, b vai c uz d, e vai f tagad būs dažas līnijas starp dažādām a, b, c un d, e, f kombinācijām. Ne visas pārejas ir iespējamas, to nosaka pāreju izvēles likumi [40]. Multiplicitāte tiek lietota, lai atšķirtu dažādi deģenerētas viļņu funkcijas, kas atšķiras tikai pēc to leņķiskā spina momenta orientācijas. To definē : $2S+1$, kur S ir leņķiskais spina moments. Multiplicitāte raksturo nesapāroto spinu daudzumu un orbītu piepildīšanos ar elektroniem.

Ja visi elektroni ir sapāroti $S=0$, tad multiplicitāte ir $S=2(0)+1=1$, tas ir singlets.

Ja molekulā ir 1 nesapārots elektrons $S=2(\frac{1}{2})+1=2$, tas ir duplets.

Ja molekulā ir divi nesapāroti elektroni $S=2(2 \cdot \frac{1}{2})+1=3$, tad tas ir triplets, un tā tālāk: kvartets, kvintets.

Zēmana efektam ir raksturīga sekojoša īpašība, ka pārejas starp vieniem enerģijas līmeņu pāriem pastāv, bet starp citiem nepastāv. Dažas pārejas ir „aizliegtas”, bet citas ir „atļautas”. Sašķelšanās komponentu skaits, kas tiek novērots Zēmana efektā, ir saistīts ar izvēles likumiem:

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Šie ir izvēles likumi elektronu dipolu pārejām. Oscilējošs magnētiskais lauks saistās ar pāreju oscilējošam elektriskam dipolam. Ja tas ir izteikts ar kvantu termiem, fotona emisija tiek saistīta ar orbitālā leņķiskā momenta kvantu skaitļa izmaiņu par 1. Magnētiskais kvantu skaitlis var mainīties pa nulli vai pa vienu vienību.

Cita pieeja izvēles likumiem ir ņemt vērā, ka elektronu pārejām, kas izraisa fotonu emisiju, leņķiskajam momentam jāmainās par 1. Fotona spins ir 1, tādējādi, lai leņķiskais moments saglabātos fotona emisijā, jāmainās par vienu atoma leņķiskajam momentam. Elektrona spina kvantu skaitlis nemainās šādās pārejās, tādējādi papildus izvēles likums ir:

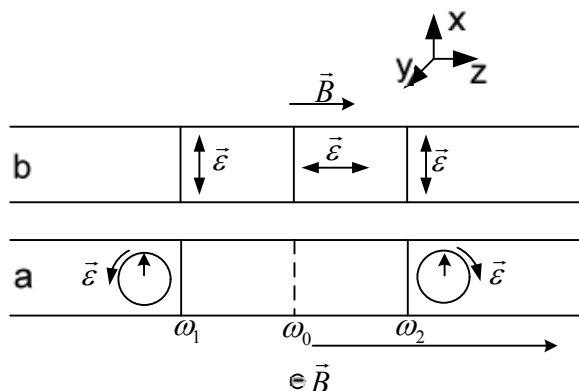
$$\Delta m_s = 0$$

Kopējais leņķiskais moments var būt nulle vai viens:

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

Izņēmums no šī izvēles likuma ir sekojošs, ja nav iespējama pāreja gadījumā, kad enerģijas līmenis $j = 0$, uz citu enerģijas līmeni, kuram arī $j = 0$, tad vektora leņķiskajam momentam jāmainās pa vienu vienību elektronu pārejā, tas nevar notikt, jo nav pilnā leņķiskā momenta, lai izmainītu orientāciju un lai iegūtu momenta izmaiņu 1.

Novērojot tripletu perpendikulāri magnētiskā lauka virzienam centrālās komponentes elektriskās intensitātes vektors $\vec{\varepsilon}$ ir lauka virzienā, bet malējo komponentu vektors – perpendikulārs lauka virzienam (attēls 2.15.).



Attēls 2.15. Lorenca triplets:

a - novērojot paralēli B virzienam;

b - novērojot perpendikulāri B virzienam [38], 159.lpp.

Elektronu svārstības ar frekvences ω_1 un ω_2 ir saistītas ar elektronu kustību tikai x un y virzienos. Elektronu svārstības ap z asi arī magnētiskā lauka klātbūtnē notiek ar pašsvārstību frekvenci ω_0 . Ņemot vērā to, ka elektrona (elektriskā dipola) starojuma elektriskās intensitātes vektors vienmēr atrodas elektrona svārstību plaknē un ir perpendikulārs novērošanas virzienam, var izskaidrot eksperimentāli novēroto līniju polarizāciju.

Skatoties magnētiskā lauka virzienā, tripleta centrālā nenobīdītā komponente vispār nav redzama. Šīs komponentes izzušana izriet no klasiskās fizikas elektromagnētiskā starojuma likuma – elektrons neizstaro svārstību virzienā. Lorenca teorija izskaidro

arī to, ka, novērojot magnētiskā lauka virzienā, tripleta malējās komponentes ir cirkulāri polarizētas pretējos virzienos.

Anomālais Zēmana Efekts

Pastāv anomālais Zēmana efekts, kas parādās pārejās, kur kopējais elektronu spins nav 0, Zēmana apkašlīmeņu skaits ir pāra, nevis nepāra, ja šajā gadījumā ir iesaistīts nepāra elektronu skaits. To sauca par „anomālu”, jo tad, kad pirmo reizi novēroja šo efektu, elektronu spini vēl nebija atklāti [38].

Elektronu atrašanās atoma orbītās ir līdzīga žiroskopam klasiskajā mehānikā. Griezies moments lauka ietekmē liek atoma magnētiskajam dipolam precesēt ap B (efektu sauc par Larmora precesiju). Ārējais magnētiskais lauks liek J (atoma pilnajam impulsa momentam) lēnām precesēt pa magnētisko lauku. Tajā pašā laikā L (kopējais orbitālais moments) un S (kopējais spina kvantu skaitlis) ātrāk precesē J tuvumā sakarā ar spina – orbitālo mijiedarbību.

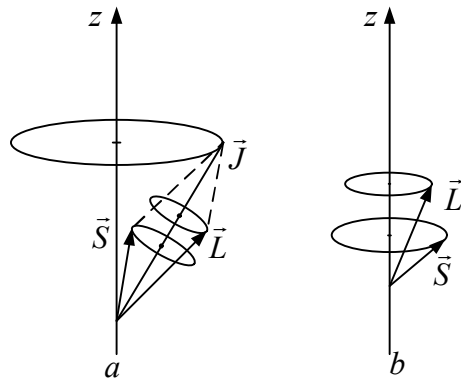
Attēlā 2.17. parādīta šī situācija: precesijas ātrums ir proporcionāls elektriskā lauka stiprumam. Ja tiek palielināts magnētiskais lauks, tad Larmora precesijas frekvence būs lielāka nekā spina L un S orbītas precesijas ap J. Šajā gadījumā sistēma beidz darboties kā Zēmana efektā paredzēts, bet stiprā laukā darbojas Pašēna – Baka (*Paschen – Back*) efekta režīmā.

Pašēna – Baka efekts

Pašēna –Baka efekts tiek novērots ļoti stipra magnētiskā lauka gadījumā. Lai novērotu Pašēna – Baka efektu, ir nepieciešams, lai mijiedarbība ar ārējo magnētisko lauku būtu lielāka nekā spin-orbitālā mijiedarbība [38].

Vājā magnētiskā laukā ap z asi (B virzienu) precesē J. L un S savukārt precesē ap J virzienu ar vienu un to pašu leņķisko ātrumu, kas stipri lielāks par J precesijas ātrumu ap z asi (attēls 2.16. a)

Stiprā magnētiskā laukā L un S precesē ap z asi neatkarīgi, katras ar savu leņķisko ātrumu (attēls 2.16. a). No precesijas viedokļa enerģijas līmeņu sīkstruktūras ir vienas kārtas lielums ar Zēmana efekta lielumu, ja J precesijas ātrums ap z asi sakrīt ar precesijas ātrumu ap J virzienu.



Attēls 2.16. Momentu L , S un J precesija magnētiskajā laukā:
 a - vājā magnētiskā laukā – anomālais Zēmana efekts;
 b - stiprā magnētiskā laukā – Pašēna – Baka efekts [38], 167.lpp.

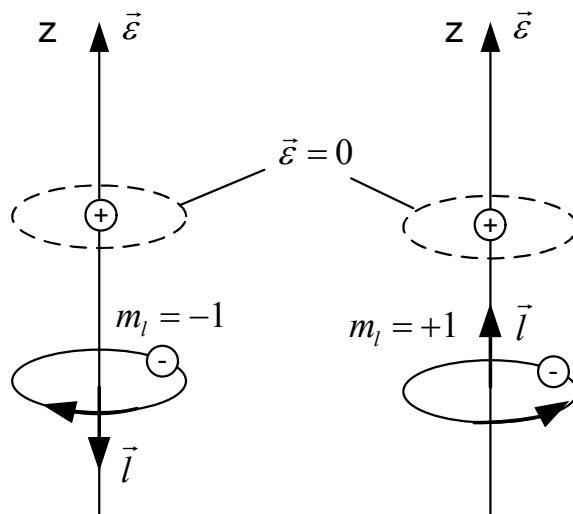
Štarka efekts

Štarka efekts ir atomu un molekulu enerģijas līmeņu sašķelšanās elektriskajā laukā. Pirmo reizi to novēroja Jonanness Štarks (*Johannes Stark*) 1913. gadā ūdeņraža atoma spektrā. Viņš pētīja ūdeņraža atomu gaismas emisiju, ievietojot tos elektriskā laukā, kas tika radīts ar kondensatora palīdzību [39].

Ūdeņradim un ūdeņražveidīgajiem elementiem (He, Li, Be un B) piemīt lineārais Štarka efekts – enerģijas līmeņu sašķelšanās ir proporcionāla elektriskā lauka intensitātei.

Pārējiem atomiem un joniem, kuru enerģijas līmeņi nav deģenerēti pa L (*atoma orbitālo leņķisko momentu*) novēro kvadrātisko Štarka efektu, jo sašķelšanās ir proporcionāla elektriskā lauka intensitātes kvadrātam.

Štarka efekts izraisa lādēto daļiņu spektrālo līniju paplašināšanos. Kad sadalītās un pārvietotās Štarka līnijas parādās absorbcijā, efektu sauc par inverso Štarka efektu.



Attēls 2.17. Elektriskā lauka iedarbība uz atomu dažādos elektrona kustības momentos pa orbītu [38], 169. lpp.

Fundamentālā atšķirība starp Štarka efektu un spektra līniju šķelšanos magnētiskajā laukā ir sekojoša: elektriskais lauks ietekmē magnētiskā lauka absolūto vērtību magnētiskajam kvantu skaitlim m_j , tas ir m_j un $-m_j$ gadījumos uzvedas identiski [38].

Tādējādi sašķelšanās līniju skaits Štarka efekta gadījumā ir mazāks nekā Zēmana efekta gadījumā.

Izmantojot elektronu orbītu modeli, var izskaidrot, kādēļ elektriskā lauka iedarbība uz atomu nav atkarīga no tā impulsa momenta virziena un atoma papildu enerģija ir viena un tā pati stāvokļos $+m_j$ un $-m_j$. Tas ir tādēļ, ka polarizācijā notiek elektrona orbītas nobīde, bet tā nav atkarīga no elektrona kustības virziena (attēls 2.17.).

Piemēram – kristāla piemaisījumu jona enerģijas sašķelšanās apkārtējā kristālrežģa elektriskā lauka ietekmē. Tā kā kristālā ir nehomogēns elektriskais lauks, Štarka efektā sīkstruktūras komponentu skaits var būt citāds nekā homogēnā elektriskā laukā – tas var būt kā lielāks, tā mazāks.

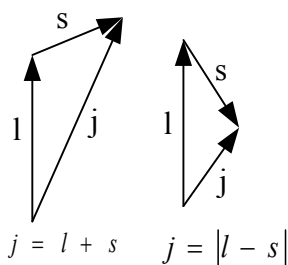
1930. gādā Krāmers atklāja: ja kvantu skaitlis – atoma pilnais impulsa moments J pieņem pusveselas vērtības (atomam vai jonam ir nepāra skaits elektronu), tad jebkurā elektriskā laukā saglabājas deģenerācijas kārtā, kas vienāda ar 2. Gadījumā, ja J ir vesels skaitlis, zemas simetrijas elektriskajā laukā iespējama pilnīga sašķelšanās, līdzīgi kā Zēmana efektā. Šī likuma – Krāmersa teorēmas – pierādīšanai viņš izmantoja grupu teoriju.

Spin-orbitālā mijiedarbība

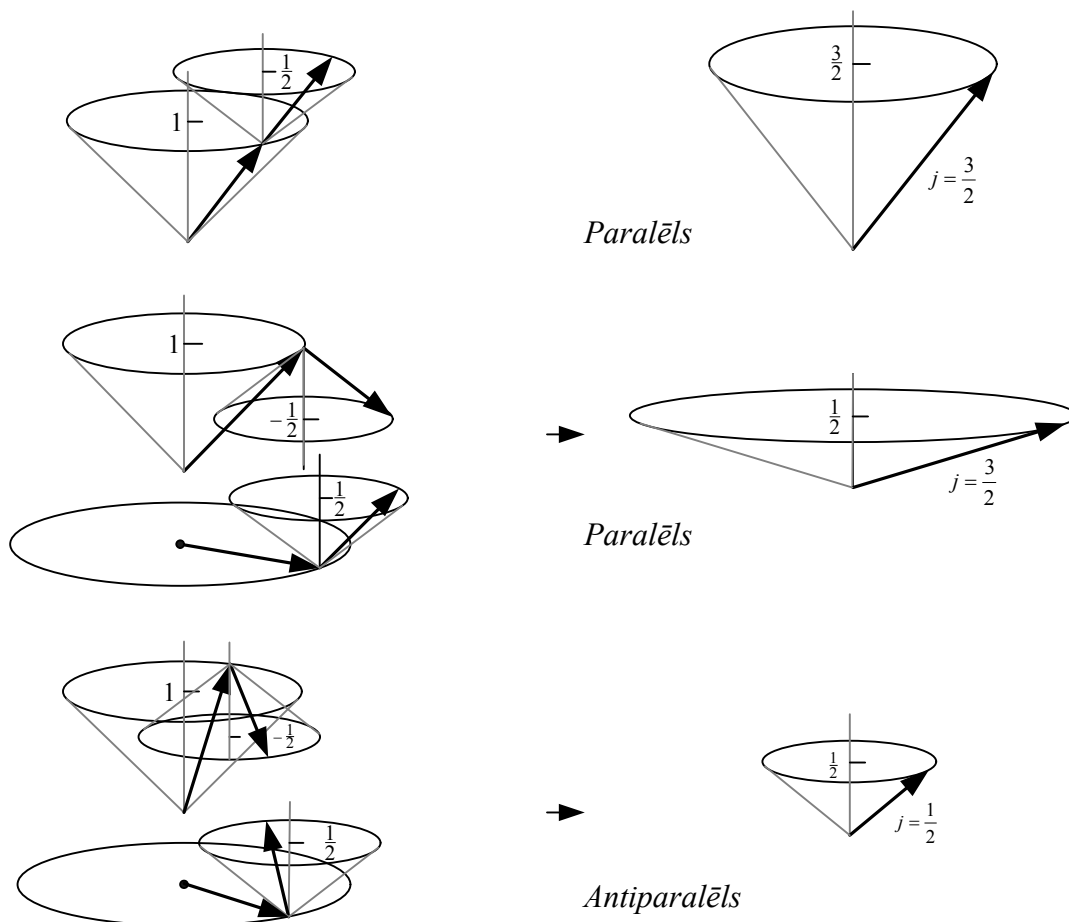
Sīkstruktūra ir enerģijas līmeņu un atomu, molekulu vai kristālu spektrālo līniju šķelšanās, ko nosaka spin-orbitālā mijiedarbība. Apakšlīmeņu skaits, kādos sašķeļas enerģijas līmeņi, ir saistīts ar spina iespējamo orientāciju skaitu – multiplicitāti.

Spin – orbitālās mijiedarbības piemērs ir elektrona kustība ūdeņraža atomā. Kustība ap kodolu elektronam parasti rada kustības daudzuma orbitālo mehānisko momentu, kas ir proporcionāls tā orbitālajam leņķiskajam momentam, jo elektrons ir lādēta daļiņa. Elektronam piemīt spins, ko raksturo spina magnētiskais moments. Elektrona enerģiju papildinājumi, ko izraisa orbitālā un spina magnētiskā momenta mijiedarbība ir atkarīgi no momentu savstarpējās orientācijas. Atkarībā no orbitālā momenta virziena, tam var būt divas vērtības $+\hbar/2$ un $-\hbar/2$ (\hbar - Planka konstante), kam atbilst dažādas mijiedarbības enerģijas ar orbitālo momentu. Sīkstruktūra rada enerģijas līmeņu šķelšanos ūdeņraža atomā vai ūdeņražveidīgos atomos divos tuvākajos apakšlīmeņos (tā saucamo, dubletu līmeņu struktūru). Daudzelektronu atomiem spin – orbitālo mijiedarbību raksturo elektronu pilnā orbitālā un pilnā spina momenta mijiedarbība.

Spin-orbitālā mijiedarbība ir magnētiskā mijiedarbība starp orbitālo magnētisko momentu un elektrona paša spina momentu, veidojot spina orbitāļu pārus. Šie divi momenti var būt paralēli $J = L + S$ vai antiparalēli $J = |L - S|$ (attēls 2.18. un attēls 2.19.).



Attēls 2.18. Vienkāršots vektoru modelis, kas ilustrē orbitālā (l) un spina leņķiskā momenta (s) pievienošanu. Gadījumam, kad orbitālais moments ir kvanta skaitļa kopīgajam leņķiskajam momentam $l = 1$, ir divas iespējamās vērtības: $j = l + s = \frac{3}{2}$ un $j = l - s = \frac{1}{2}$. Vektoru garumi ir $\sqrt{l(l+1)}$, $\sqrt{s(s+1)}$ un $\sqrt{j(j+1)}$. Spina (s) un orbitālie (l) momenti var būt paralēli, ja $j = l + s$ vai antiparalēli, ja $j = |l - s|$.



Attēls 2.19. Orbitālā (l) un spina leņķiskā momenta (s) vektoru pievienošana, kad $j = l + s = \frac{3}{2}$ un $j = l - s = \frac{1}{2}$. Saskaņā ar nenoteiktības principu vektori var atrasties jebkurā vietā uz konusa, atbilstoši to z komponentes vērtībai. Pastāv trīs iespējas, kā veidot stāvokļus ar $j = \frac{3}{2}$, $m_j = \frac{1}{2}$ un $j = \frac{1}{2}$, $m_j = \frac{1}{2}$.

Sīkstruktūras mijiedarbības

Paramagnētiskam defektam ar spinu $S > 1/2$ var notikt mijiedarbības, ko sauc par sīkstruktūras mijiedarbībam. Šīs parādības fizikālā izcelšanās ir elektriskā kristāliskā lauka ietekme uz spinu – orbitālo mijiedarbību un magnētisko dipolu – dipolu mijiedarbību starp nesapārotiem elektroniem. Sīkstruktūras mijiedarbību rezultātā rodas EPR līniju šķelšanās („nulles magnētiskajā laukā”) [41]. EPR spektroskopijā var mērīt tikai tādas sīkstruktūras enerģijas, kam mikroviļņu enerģija ir ar kārtu ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$).

Spin-Hamiltoniāns, iekļaujot arī zemākas kārtas sīkstruktūras termus, ir:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B}_0 + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$$

\tilde{D} - sīkstruktūras tenzors un \tilde{g} – faktors tiek uzskatīti par izotropiskiem. Tie pārvieto kopējo pamata stāvokļa multiplētu enerģiju.

Principiālo asu sistēmā sīkstruktūras termu var uzrakstīt:

$$\hat{H} = D_{xx}S_x^2 + D_{yy}S_y^2 + D_{zz}S_z^2,$$

ņemot vērā, ka \hat{H}_{EZ} (elektronu Zēmana) $\gg \hat{H}_{FS}$ (sīkstruktūrai) un to, ka mērījumi ir veikti pie konstantas frekvences.

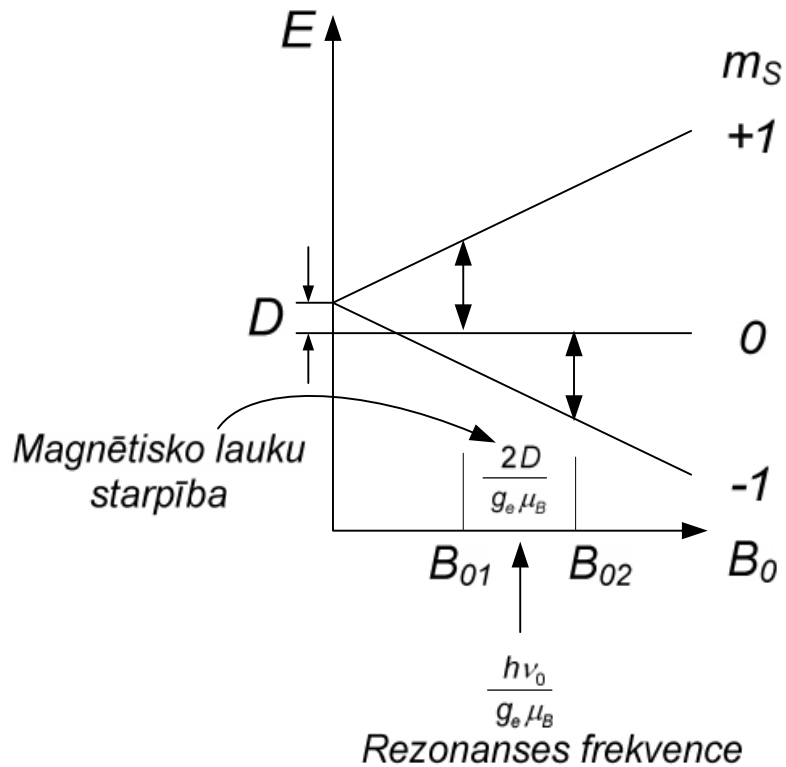
Magnētiskais lauks ir atkarīgs no sīkstruktūras mijiedarbībām, piemēram, $S = 1$ (tripleta sistēma), tiek iegūtas divas atļautās EPR pārejas $\Delta m_s = \pm 1$

$$h\nu_0 = g_e\mu_B B_{01} + D$$

$$h\nu_0 = g_e\mu_B B_{02} - D$$

Lauku starpība ir $(B_{02} - B_{01}) = \frac{2D}{g_e\mu_B}$.

Šī sīkstruktūras šķelšanās ir raksturīga, kad B_0 ir paralēls sīkstruktūras asij z (attēls 2.20.).



Attēls 2.20. Enerģijas līmeņu shēma tripleta sistēmai, $S = 1$, statiskā magnētiskā laukā B_0 . Divas EPR pārejas ir apzīmētas ar bultiņām [41], 47. lpp.

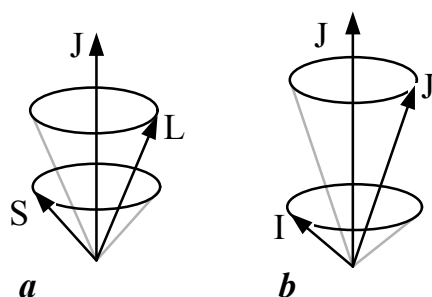
Hipersīkstruktūras mijiedarbības

Hipersīkstruktūras mijiedarbība ir mijiedarbība starp kodola magnētisko momentu un magnētisko lauku, ko rada elektroni kodola atrašanās vietā.

Magnētiskais lauks B_L , ko radījusi orbitālā kustība, elektronam mijiedarbojoties ar elektrona magnētisko momentu, orientē elektrona spinu s . No spina un orbitālā leņķiskā momenta tiek iegūts kopīgais leņķiskais moments. Atomā ar dažiem elektroniem un LS saiti ir jālieto atbilstošus vektorus L , S un J . Vektoru modelī leņķiskie momenti L un S precesē ap telpā fiksētu vektoru J (attēls 2.21.). Papildus magnētiskā enerģija rodas no mijiedarbības starp magnētisko momentu μ_S un elektrisko lauku B_L (attēls 2.22.).

$$V_{FS} = -\mu_S \cdot B_L,$$

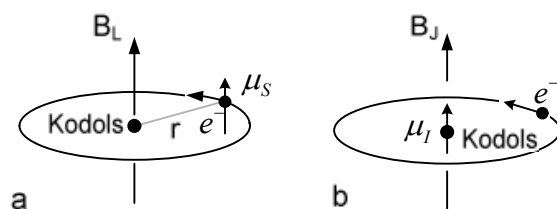
kur indekss FS apzīmē sīkstruktūru (*fine structure*).



Attēls 2.21. a) S (spina) un L (orbitālā leņķiskā momenta) vektori pret elektronu čaulas kopējo elektronu leņķisko momentu vektoru J [39], 351.lpp, b) J (elektronu leņķiskā momenta) un I (kodola leņķiskā momenta) pāru veidošanās, tiem veidojot kopīgo atoma leņķisko momentu.

Hipersīkās mijiedarbības enerģija ir trīs kārtas mazāka nekā sīkstruktūras enerģija, jo tā ir kodola un elektrona magnētiskā momenta mijiedarbības enerģija. Tāpēc magnētisko saišu veidošanos starp atoma elektroniem neietekmē hipersīkā mijiedarbība. Šajā kodola stāvoklī ir elektrona čaulu magnētiskais lauks B_J (attēls 2.22.). Tas ietekmē kodola magnētisko momentu un orientē kodola spinu. Šīs mijiedarbības rezultāts ir leņķiskā elektrona momenta (J) un leņķiskā kodola momenta apvienošanās jaunā leņķiskā momentā F , analogi L S pārim elektrona gadījumā (attēls 2.22.).

$$F = J + I$$



Attēls 2.22. a) spin - orbitālā mijiedarbība: elektrona magnētiskais moments μ_s mijiedarbojas ar orbitālās kustības magnētisko lauku B_L
 b) hipersīkās mijiedarbības aprakstam: kodola magnētiskais moments μ_I mijiedarbojas ar elektrona čaulu magnētisko lauku B_J [39], 351. lpp.

kur leņķiskā momenta absolūtā vērtība: $|F| = \sqrt{F(F+1)}h$. Kopējā leņķiskā momenta kvantu skaitlim F var būt vērtības

$$F = J + I, J + I - 1 \dots J - 1.$$

To skaits $(2I+1)$ vai $(2J+1)$ ir atkarīgs no tā, vai I ir lielāks vai mazāks nekā J . Vektoru modelī vektori I un J precēsē kvantizētās pozīcijās ap telpiski fiksētu vektoru (attēls 2.21.). Hipersīkās mijiedarbības līmeņi tiek nevienlīdzīgi sadalīti pateicoties J un I . Ja J ir zināms, I var izmērīt, I ir mazāks nekā J .

Papildus magnētiskā enerģija, kas saistīta ar hipersīko mijiedarbību ir:

$$V_{HFS} = -\mu_I \cdot B_J$$

Kur B_J ir magnētiskais lauks, ko kodola atrašanās vietā ģenerē elektronu čaulas.

EPR spektra hipersīkstruktūras mijiedarbība

Ja pastāv mijiedarbības ar piejaukuma centrālo atomu, tad šī piejaukuma raksturojošais Spin-Hamiltoniāns, ja elektrona spins ir $S=1/2$, ir:

$$\hat{H} = \mu_B \cdot \tilde{g} \cdot \vec{B}_0 + \vec{I} \tilde{A} \vec{S} - g_n \mu_n \vec{B}_0 \cdot \vec{I},$$

$\mu_B \cdot \tilde{g} \cdot \vec{B}_0$ - raksturo Zēmana elektronu mijiedarbību,

$\vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{S}$ - hipersīkstruktūras mijiedarbību,

$g_n \mu_n \vec{B}_0 \cdot \vec{I}$ - Zēmana mijiedarbību.

Hipersīkstruktūras tenzoru \tilde{A} var sadalīt izotropiskajā un anizotropiskajā daļā:

$$\tilde{A} = (a\tilde{1} + \tilde{B}),$$

a – izotropiskā daļa ir skalārais Fermi kontakta terms,

\tilde{B} – anizotropiskās daļas tenzors tiek aprakstīts ar hipersīkstruktūras mijiedarbības konstantēm, parasti hipersīkstruktūras spektru analizē lieto principiālās vērtības termus:

$$\hat{H}_{HF} = A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) = aI \cdot S + b(3I_z S_z - I \cdot S),$$

dažādie hipersīkstruktūras parametri saistīti viens ar otru (b - anizotropiskās konstantes):

$$A_{\parallel} = a + B_{\parallel} = a + 2b$$

$$A_{\perp} = a + B_{\perp} = a - b$$

Pievadot mikroviļņu lauku, tiek izraisītas EPR pārejas ar izvēlas likumiem:

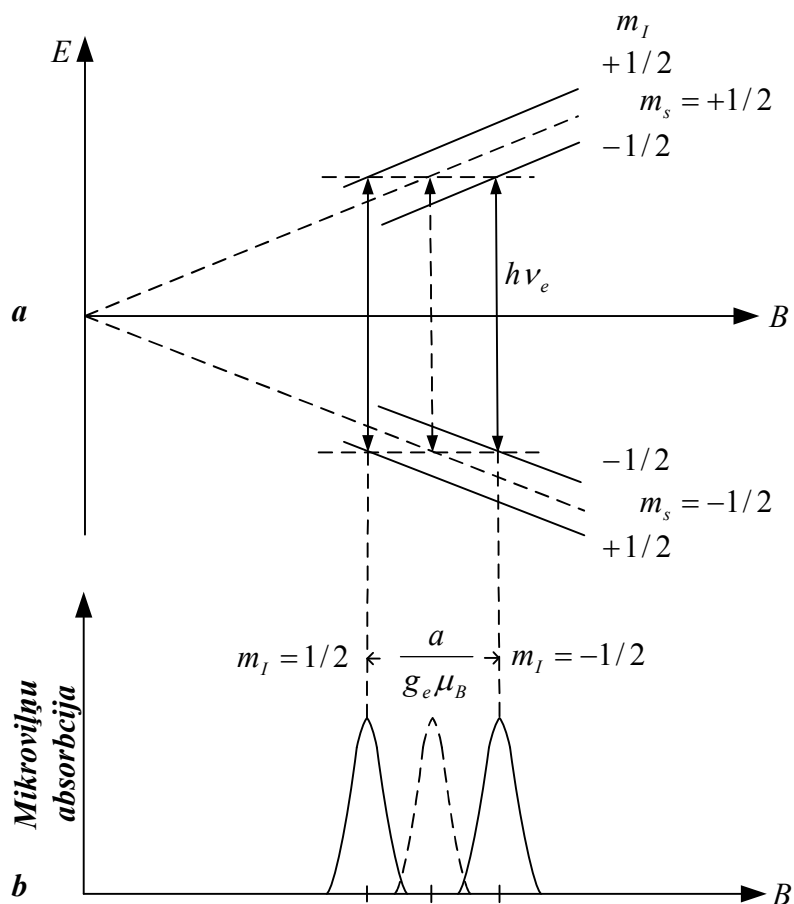
$$\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_l = 0$$

Mainot statisko magnētisko lauku B_0 , ja mikroviļņu frekvence tiek saglabāta konstanta, var novērot divas pārejas (attēls 2.23.).

Ja nav hipersīkās mijiedarbības, var novērot vienu pāreju, bet hipersīkās mijiedarbības gadījumā pastāv divas līnijas, kuru rezonanses lauks:

$$B_0(m_l = -1/2) = \frac{(h\nu + a/2)}{g\mu_B},$$

$$B_0(m_l = +1/2) = \frac{(h\nu - a/2)}{g\mu_B},$$



Attēls 2.23. (a) Elektrona Zēmana līmeņi, kad elektrona spins ar $S = 1/2$ piedalās hipersīkstruktūras mijiedarbībā ar kodola spinu $I = 1/2$ un rodas EPR pārejas. Raustītā līnija apzīmē EPR pārejas, kad nav hipersīkās mijiedarbības. (b) Hipersīkās šķelšanās EPR pārejas atkarībā no magnētiskā lauka. [41], 56. lpp.

Attālums starp divām hipersīkās struktūras šķelšanās līnijām ir $\Delta B = a/(g\mu_B)$. Divu hipersīkās struktūras līniju saistība ar kvantu skaitļiem atkarīga no a zīmes.

EPR spektra g -faktors

\tilde{g} apraksta defekta lokālo punktveida simetriju. Ērtības dēļ \tilde{g} tenzora Spin-Hamiltoniānu raksta principiālo asu sistēmā. Principiālās asis ir X, Y, Z. Zēmana mijiedarbības principiālās asis ir:

$$\hat{H}_{EZ} = \mu_B (g_{xx} S_x B_x + g_{yy} S_y B_y + g_{zz} S_z B_z)$$

Lai aprēķinātu Zēmana enerģiju, vieglāk izmantot magnētiskā lauka orientāciju $B_0 \parallel Z$, \tilde{g} tenzora principiālajās asīs. Zēmana enerģija ir:

$$E_{EZ} = g\mu_B B_0 m_s,$$

$$g = \sqrt{g_{xx}^2 l^2 + g_{yy}^2 m^2 + g_{zz}^2 n^2},$$

kur l, m, n ir magnētiska lauka virzienu kosinusi principiālo asu sistēmā. Aksiālās simetrijas gadījumā g var uzrakstīt sekojoši:

$$g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta},$$

kur θ ir leņķis starp (Z, z) un parasti lietotie saīsinājumi ir $g_{xx} = g_{\perp}$ un $g_{zz} = g_{\parallel}$.

Spin-Hamiltoniāns

Statiskas sistēmas enerģijas līmeņus apraksta no laika neatkarīgs Šrēdingera viļņa vienādojums:

$$H\psi = E\psi,$$

kur ψ ir viļņa funkcija, kas satur informāciju par visām būtiskām parauga īpašībām - elektronu vai kodolu struktūru, H ir operators, kas apraksta visas mijiedarbības, kas attiecas uz pētāmo molekulu.

H un ψ definē, tā saukto, īpašvērtību problēmu, kuras atrisinājums ir īpašvērtība E - stabilie molekulas īpašvērtību enerģijas līmeņi.

Saskaņā ar Borna – Openheimera tuvinājumu kodolu kustību kinētiskās enerģijas netiek ņemtas vērā un kodolu konfigurācija tiek uzskatīta par „novidējotu”. EPR spektru aprēķiniem šo koncepciju pirmo reizi pielietoja *Abragam, Pryce* [43].

Šrēdingera vienādojuma atrisinājums, ir pārāk sarežģīts, lai to pielietotu EPR spektra izskaidrošanai. Lai to vienkāršotu, tiek izmantota efektīvo spinu koncepcija, ko sauc par Spin-Hamiltoniānu.

Spin-Hamiltoniāns atļauj analizēt EPR spektru bez defekta sistēmas viļņu funkciju pārzināšanas [41], [43-44]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{FS} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_Q,$$

$\hat{H}_{EZ} = \mu_B \vec{S} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{B}_0$ - elektronu Zēmana mijiedarbības, raksturo enerģijas līmeņu sašķelšanos ārējā magnētiskajā laukā,

- μ_B - Bora magnetons,
- \vec{S} - vektors no Pauli matricām,
- \tilde{g} - faktors (triju dimensiju tenzors),
- \vec{B} - statiskais magnētiskais lauks.

$\hat{H}_{FS} = \vec{S} \cdot \tilde{D} \cdot \vec{S}$ - EPR spektru sīkstruktūra - Štarka efekts, kas ir līmeņu sašķelšanās ārējā elektriskajā laukā,

- \tilde{D} - efektu sīkstruktūras triju dimensiju tenzors,

$\hat{H}_{HF} = \vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{S}$ - EPR spektru hipersīkstruktūra, tiek izskaidrota ar elektrona magnētiskā momenta J mijiedarbība ar kodola spinu magnētisko momentu I ,

- \vec{I} - kodola spins,
- \tilde{A} - efektu hipersīkstruktūras triju dimensiju tenzors,

$\hat{H}_{NZ} = g_n \mu_n \vec{I} \cdot \vec{B}_0$ - kodolu Zēmana - kodolu spinu magnētisko momentu I mijiedarbība ar pievadīto magnētisko lauku,

- g_n - faktors,
- μ_n - Bora magnetons kodolam,

$\hat{H}_Q = \vec{I} \cdot \tilde{Q} \cdot \vec{I}$ kodolu kvadrupolu mijiedarbības,

- \tilde{Q} - kvadrupolu moments.

Sarežģītākais uzdevums EPR spektru interpretācijā parasti ir saprast, cik daudz locekļu Spin-Hamiltoniānam ir nepieciešams.

EPR gadījumā ir svarīgi aprēķināt rezonanses pārejām atbilstošās magnētiskā lauka vērtības pie dotās mikroviļņu starojuma frekvences.

Kodolu magnētiskā rezonanse (NMR)

EPR raksturo elektrona spina mijiedarbību ar ārējo magnētisko lauku. Šī mijiedarbība sniedz informāciju par \tilde{g} matricu, tādējādi, par defekta simetriju. Ja pastāv sīkstruktūras mijiedarbība, no tās var uzzināt par simetrijas raksturlielumiem. Hipersīkstruktūras mijiedarbības, kas notiek starp elektrona spinu centrālo kodolu vai tuvākā kaimiņa kodolu, izskaidro čaulas kodola vai kodolu simetriju un parāda kodolu spinu un mijiedarbojošos kodolu skaitu [42].

NMR (*Nuclear Magnetic Resonance* – kodolu magnētiskā rezonanse) gadījumā kodolu spinu mijiedarbība ar ārējo magnētisko lauku nav svarīgākā mijiedarbība, jo kodola μ_B bora magnetona vērtības ir par trim kārtām mazākas nekā elektrona μ_B bora magnetona vērtības. No kodolu μ_n vērtībām nevar iegūt informāciju par defekta simetriju, jo tās ir izotropiskas. NMR gadījumā var mērīt g faktora lielumu katram kodolam, tādējādi identificējot kaimiņu kodolu.

Ar NMR var pētīt kaimiņu kodolu ar spinu $I > \frac{1}{2}$ kvadrupolu mijiedarbību ar lokālā elektriskā lauka gradientu, kas var palīdzēt noskaidrot, piemēram, defekta lādiņa stāvokli.

Vissvarīgākā informācija, ko iegūst no NMR pārejām, ir kodolu spinu hipersīkās mijiedarbības ar defekta centra paramagnētisko elektronu.

Tabulā 2.6. salīdzinātas NMR un EPR īpašības.

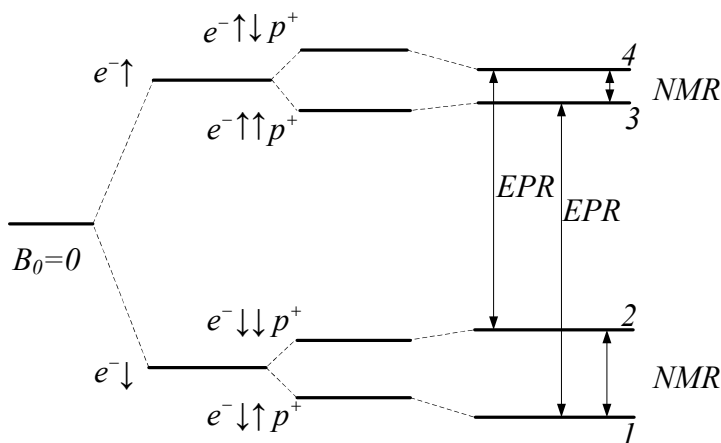
Tabula 2.6. NMR un EPR salīdzinājums [37].

NMR	EPR
Daudzi kodoli ar spiniem : $I=1/2, 1, 3/2, \dots$	Nesapāroti elektroni: organiski radikāļi, pārejas joni, vadāmības elektroni
Tilpuma (<i>Bulk</i>) īpašības	Nesapārotā elektrona vietas izšķiršana
Ļoti plašs pielietojums šķidrums, cietās vielās ķīmijā un bioķīmijā	Tikai paramagnētiski paraugi vai pievienojot paraugiem paramagnētiskas molekulas - spinu zondēšana iezīmēšana
	Ierobežotāka pielietojuma sfēra
impulsu NMR tehnika	Nepārtraukto viļņu un impulsu tehnikas
Liels magnētiskais lauks un augsta frekvence izšķiršanai	Liels magnētiskais lauks un augsta frekvence izšķiršanai

Elektronu – kodolu dubultā rezonanse (ENDOR)

Dubultās rezonanses metodes ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance* – elektronu kodolu dubultās rezonanse) un ODMR (*Optically Detected Magnetic Resonance* - optiski detektējamā magnētiskā rezonanse) dod papildus informāciju salīdzinājumā ar tradicionālo EPR metodi [42].

ENDOR var izskaidrot, izmantojot ūdeņraža atoma piemēru, kuram ir viens elektrons un viens protons. Iedarbojoties uz šo sistēmu ar magnētisko lauku, pastāv četri stāvokļi, ko apzīmē ar simboliem $\uparrow\downarrow$ $\downarrow\downarrow$ $\uparrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow$.



Attēls 2.24. Enerģijas līmeņu diagramma parāda pāru veidošanos starp elektronu (spins $S = 1/2$) un kodolu spiniem (spins $I = 1/2$), veidojot EPR un NMR pārejas.

Elektrona spins var būt paralēls vai antiparalēls pieliktajam magnētiskajam laukam (pa kreisi). Kodolu spins arī var būt paralēls vai antiparalēls. Tiek pieņemts, ka hipersīkā mijiedarbība ir mazāka nekā Zēmana enerģija [42], 462. lpp.

Pirmā bultiņa attiecas uz elektrona spina virzienu un otrā attiecas uz protona spinu. Attēlā 2.24. enerģijas diagrammā redzam elektrona momenta enerģiju, kodola momenta enerģiju un hipersīkās mijiedarbības enerģiju laukā B_0 . EPR spektrā ir atļautas pārejas ar $\Delta m_s = \pm 1$, tas nozīmē, ka ir divas pārejas 1 – 3 un 2 – 4, kas parādītas attēlā.

Tās vienmēr nevar novērot vai izšķirt ar pietiekamu precizitāti no hipersīkās mijiedarbības starpības ar protonu, piemēram, kad papildu kodolu mijiedarbību dēļ EPR līnijas nehomogēni izplešas un sastāv no daudzu līniju superpozīcijas ar dažādām hipersīkajām mijiedarbībām. Šajā gadījumā atsevišķu līniju izšķiršana vairs nav iespējama.

Tieši novērot kodola rezonanses pāreju ar $\Delta m_I = \pm 1$ (no 1 uz 2 un no 3 uz 4 - attēls 2.24.) bieži ir ļoti grūti vai neiespējami. Pateicoties NMR augstākai jutībai ir nepieciešams lielāks spinu skaits, nekā būtu nepieciešams EPR gadījumā. EPR mērījumiem un rezonanses līnijas var izplesties sakarā ar spinu relaksāciju.

ENDOR izmanto EPR signālu, lai noteiktu ar kodoliem saistītās rezonanses. Lai to panāktu, rezonanses mikroviļņi tiek pievadīti paraugam ar tādu pašu enerģiju un pie tās pašas magnētiskā lauka vērtības, kā EPR līnijai, tā rezultātā 1-3 pārejas ir daļēji piesātinātas; tas ir, ar samazinātu intensitāti, jo apdzīvotības atšķirības starp termiem 1 – 3 ir samazinājusies.

Ja rezonanses starojums tiek pievadīts pārejām 3 – 4, kas atbilst vienai no divām protonu rezonanses pārejām, tas rada apdzīvotības izmaiņu diviem kodolu apakštāvokļiem un samazina apdzīvotību stāvoklī 3. Tas padara EPR signālu mazāk piesātinātu, tādējādi apdzīvotības starpība starp stāvokļiem 1 un 3 pieaug.

ENDOR spektroskopijā var novērot kodolu rezonansi: rezonanses pārejā 3 – 4, lietojot EPR signāla intensitāti, pāreju 1 – 3 izmantot kā detektoru. Tas atļauj uzlabot NMR detektēšanas jūtību par vairākām kārtām, hipersīkās mijiedarbības starp elektroniem ar dažādiem kodoliem var tik novērtas, ierosinot ar atbilstošām rezonanses frekvencēm, kas EPR spektrā nav redzamas nehomogēni paplašinātajā rezonanses līnijā.

ENDOR spektroskopiju izmanto, lai pētītu hipersīko struktūru un tādējādi iegūtu struktūras informāciju cietvielu fizikā un molekulārajā fizikā.

ODMR

ODMR ir metode elektronu spinu vai kodola spinu rezonanses parādību novērošanai, izmantojot optisko pāreju intensitātes izmaiņas.

Eksperimentos tiek novērota fosforescences (process, kurā enerģija, ko absorbē viela, atbrīvojas salīdzinoši lēni gaismas veidā) intensitāte, ar kādu noteiktu viļņu garumu tikai tad, kad hipersīkās mijiedarbības frekvence atbilst kādas noteiktas molekulas tripleta nulles lauka pārejām, uz kurām attiecas emisija.

EPR optiskā detekcija atšķiras no parastās EPR detekcijas ar to, ka mikroviļņu ierosinātās pārejas starp Zēmana līmeņiem tiek noteiktas netieši pēc gaismas īpašību izmaiņām, ko pētāmais defekts emitē vai absorbē.

ODMR izmantotās emitētās gaismas polarizācija un intensitāte ir atkarīga no apdzīvotības sadalījuma spina līmeņos ierosinātā stāvoklī. Lai noteiktu EPR, tiek mērītas polarizācijas vai intensitātes.

EPR optiskā detekcija ir ļoti noderīga arī, lai pētītu defekta pamata stāvokļus. Pie tam šajā gadījumā optiskās īpašības var tikt tieši saistītas ar noteiktiem defektiem un to struktūru.

detekcija ir ļoti noderīga, lai pētītu defekta pamata stāvokļus. Šajā gadījumā optiskās īpašības var tikt tieši saistītas ar noteiktiem defektiem un to struktūru.

Cita raksturīgā ODEPR īpašība ir iespēja pētīt defektus ar lielu jutību. EPR problēma ir vairāku defektu vienlaicīga klātbūtne.

EPR detektēšana ar MCD

MCD (*Magnetic Circular Dichroism* - magnētiskais cirkulārais dihroisms) ir atšķirīga pa labi un pa kreisi cirkulāri polarizētas gaismas absorbēšana, kur gaisma izplatās no ārpuses pielikta magnētiskā lauka B_0 virzienā.

Cirkulāri polarizēta gaisma sastāv no svārstībām divās perpendikulārās plaknēs ar vienādu amplitūdu, bet par 90° atšķirīgu fāzi [41].

Ar elektromagnētisko viļņu cirkulāro polarizāciju saprot tādu polarizāciju, uz kuru skatoties no elektriskā lauka vektora gala, tā izplatīšanās virzienā, pēc zināma laika būtu novērojams aplis. Elektrisko vektoru kādā laika posmā tā izplatīšanās virzienā raksturo spirāle. Ja būtu iespējams apstādināt laiku un paskatīties uz elektrisko lauku, tad šai spirālei būtu tāda forma, kā atbilstoša virzienā skrūvējamai skrūvei. Piemēram, pa labi polarizēta gaisma atgādina skrūvi ar pa labi skrūvējamu vītni.

MCD tiek noteikts sekojoši:

$$\epsilon = \frac{\omega d}{2c}(k_r - k_l),$$

kur k_r ir pa labi un k_l - pa kreisi cirkulāri polarizētas gaismas absorbcijas koeficienti,

d - kristāla biezums,

ω - gaismas frekvence,

Tikai no enerģijas atkarīgās.

Pastāv attiecība:

$$k(E) = \frac{\hbar c}{2E} \alpha(E),$$

Ja $E = \hbar\omega$, tad $\epsilon = \frac{d}{4}(\alpha_r - \alpha_l)$,

$\alpha_{l,r}(E)$ - absorbcijas konstantes.

Eksperimentāli tiek mērītas intensitātes $I_{r,l}$, kas iziet cauri paraugam,

$$I_{r,l} = I_0 \exp(-\alpha_{r,l}d),$$

kur I_0 ir gaismas intensitāte, kas krīt uz parauga, tādejādi

$$\alpha_{r,l} = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I_{r,l}} \right)$$

Attiecības ir atkarīgas no vidējās intensitātes $I_a = \frac{1}{2}(I_r + I_l)$ un intensitāšu starpības

$\Delta I = I_l - I_r$. $\Delta I \ll I_a$, tad $d(\alpha_r - \alpha_l) \ll 1$ un tiek iegūta vienkārša attiecība

$$\epsilon = \frac{\Delta I}{4I_a}.$$

Lielumu ϵ var izmērīt precīzi ar sprieguma modulatoru (*stress modulator*) un sinhrodetektoru.

Saskaņā ar izvēles likumiem cirkulāri polarizētām elektriskā dipola pārejām $(x + iy)$ magnētiskā laukā, MCD signāls ϵ satur divas daļas.

$$\epsilon = \epsilon_p(P) + \epsilon_d(B_0),$$

kur paramagnētiskā ϵ_p daļa ir atkarīga no spina polarizācijas P pamata stāvoklī, bet diamagnētiskā daļa ϵ_d ir proporcionāla B_0 un rodas no neizšķirtām Zēmana līknēm optiski ierosinātos stāvokļos.

Lai noteiktu EPR, tiek izmantota tikai paramagnētiskā daļa. Gadījumā, kad $S = 1/2$, paramagnētiskais terms ϵ_p ir:

$$\epsilon_p(P) \propto P = \left(\frac{n_{-1/2} - n_{1/2}}{n_{1/2} + n_{-1/2}} \right) = \tanh(g_e \mu_B B_0 / 2kT).$$

kur $n_{1/2}$ un $n_{-1/2}$ ir $m_s = \pm 1/2$ apdzīvotības pamata stāvokļos. $S = 1/2$ gadījumā, P ir Briljuēna (*Brillouin*) funkcija.

Paramagnētiskā daļa ϵ_p ir atkarīga no temperatūras un magnētiskā lauka.

EPR detektēšanas ar MCD princips ir sekojošs: līdzsvarā esoša spina pamata stāvokļa polarizāciju P var izmainīt ar mikroviļņu ierosinātām dipolu pārejām. Mikroviļņu pārejas samazina ϵ_p . Samazinājums vai pieaugums $\Delta \epsilon_p$ liecina par EPR pārejām.

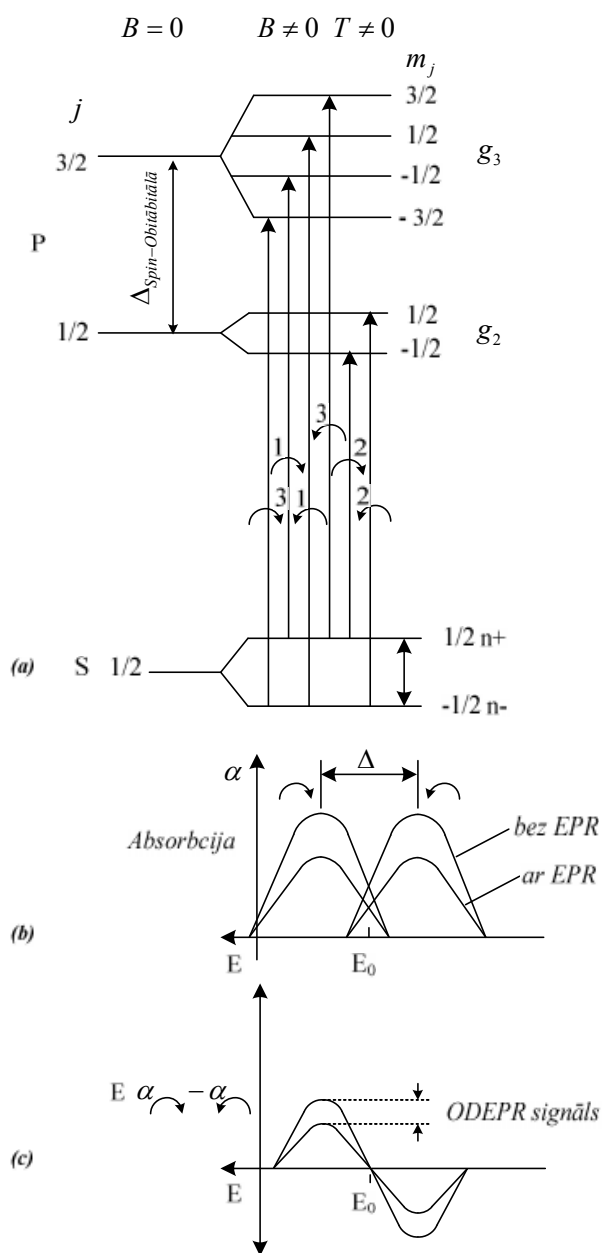
Parasti ϵ_p ir ļoti mazs. Detektēšanas robeža ir aptuveni 10^{-5} , kad absorbcijas joslas optiskais blīvums ir ≈ 1 . EPR ierosinātās optiskās pārejas ir sarežģīti mērīt. Tāpēc paraugi, kam ir liels diamagnētiskais dihroisms sakarā ar kristāla struktūru, vai paraugi, kuriem piemīt liels ierosinātais dihroisms, nav piemēroti EPR mērījumiem.

Lai ilustrētu EPR MCD metodi ir jāapskata $s \rightarrow p$ pāreju, kas notiek sārmu helogēnīdu materiālos (attēls 2.25.).

Magnētiskajā laukā pamata stāvokļa Krāmersa dubleti tiek sašķelti Zēmana līmeņos $m_s = \pm 1/2$, ierosinātie p stāvokļi ir sašķelti ar spin-orbitālo mijiedarbību $j = 1/2$ un $j = 3/2$ ar magnētiskajiem apskšstāvokļiem m_j . Absorbcijas pārejas pa kreisi un pa labi cirkulāri polarizētajai gaismai ir parādītas ar bultiņām, saskaņā ar kvantu mehānikas izvēles likumiem ar to relatīvajām pārejas varbūtībām. Pamata līmeņa līdzsvara apdzīvotība ir $n_{1/2}$ un $n_{-1/2}$.

Ja $T = 0$, tad tikai $m_s = -1/2$ ir aizņemts. Ja neņem vērā nelielās Zēmana šķelšanās ierosinātā stāvoklī, tad novērotajām absorbcijām joslām ar pa labi polarizēto gaismu uz $j = 1/2$ un pa kreisi polarizēto gaismu uz $j = 3/2$, ir vienādas intensitātes (sākotnēji intensitāte 2, bet vēlāk intensitāte $3 - 1 = 2$).

MCD mērījumus nevar izmantot, lai noteiktu defektu koncentrāciju.



Attēls 2.25. Vienkāršots atoma modelis, kurā tiek izskaidrota MCD metode, lai noteiktu EPR (Šis ir spektrs, kāds tiek novērots sārņu holoģenīdu F centriem) [41], 86. lpp.

a – līmeņu shēma un cirkulāri polarizēto absorbciju pārejas. Cipari apzīmē relatīvos pārejas matricas elementus.

b – pa labi un pa kreisi cirkulāri polarizēta gaisma, ievērojot spin – orbitālo mijiedarbību.

c – Magnētiskais cirkulārais dihroisms un tā izmaiņas sakarā ar EPR pārejām. Optiskajai absorbcijai ir Gausa līknes forma.

g_1, g_2 un g_3 ir pamata ierosināto stāvokļu g faktori.

α_0 ir absorbcijas koeficients.

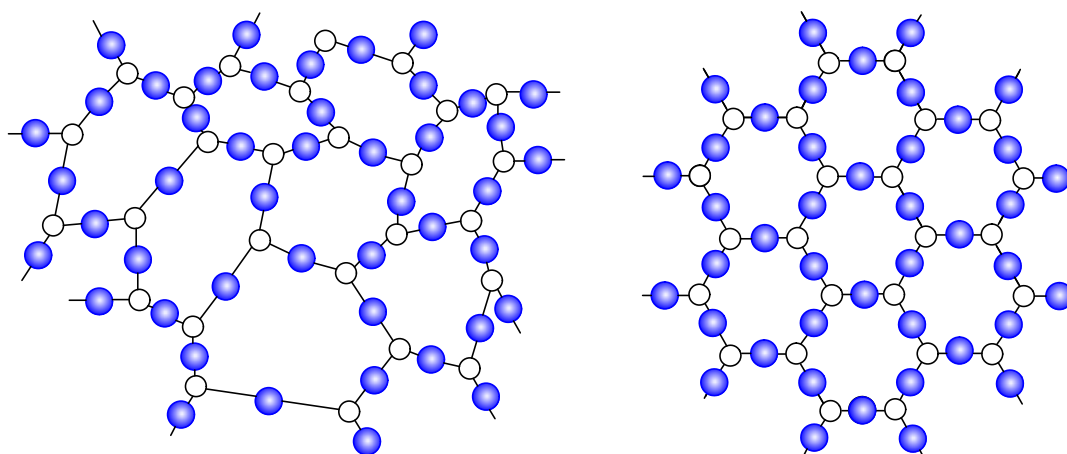
$\Delta_{Spin-Orb.}$ ir spin – orbitālā sašķelšanās ierosinātajos $j = 1/2$ un $j = 3/2$ stāvokļos.

EPR spektrus, kas tiek mērīti ar MCD nevar kalibrēt ar citu defektu zināmā koncentrācijā, jo spin-orbitālā mijiedarbība ietekmē ierosinātā stāvokli, bet līniju amplitūda nav viegli novērtējama.

MCD ir ļoti jutīga metode, bet tās trūkums ir nespēja noteikt defektu skaitu, ja vien nav zināmas oscilatora stiprums un spin-orbitālā šķelšanās, vai MCD nav saistīts ar citiem procesiem. MCD mērījumus nevar izmantot, lai noteiktu defektu koncentrāciju.

2.6. Silikāta stiklu saites un struktūra

Silikātu stiklu struktūras galvenā sastāvdaļa ir $[\text{SiO}_4]$ sk. attēlu 2.26.



Attēls 2.26. Viela ar amorfu (a) un kristālisku struktūru (b) [45].

Stikls ir cieta viela, kuras struktūrā nav tādās kārtības (attēls 2.26.). Stikla struktūra ir atkarīga no ātruma, kādā šķidro stiklu atdziest. Šķidrās silīcija dioksīds, cietais silīcija dioksīds un silikāti var saturēt lielu skaitu tetraedriskā SiO_4 , jo starp centrālo silīcija atomu un skābekļa atomiem veidojas ļoti spēcīgas kovalentās saites (kopīgs elektronu pāris).

Si-O-Si saites leņķis stiklveida dioksīdam silīcijam ir aptuveni $144^\circ \pm 10^\circ$, savukārt kvarcam saites leņķis ir 144° . Tetraedriskās saites, kurām ir kopīgi skābekļa atomu stūri, veido atsevišķas vai saplūstošas ķēdes un gredzenus. Cietā vielā šie tetraedri tiek bloķēti vietās, kur šķīdumā tie pastāvīgi mainītu orientāciju. Lai veidotos kristāliska cietviela, šķīdumā vispirms jāveidojas kristalizācijas centriem. Metālu sfēriskie atomi var ātri sakārtoties rindā, bet silikātiem veidojas sapinušās ķēdes, kurām ir grūti pārkārtoties kristāliem raksturīgās rindās.

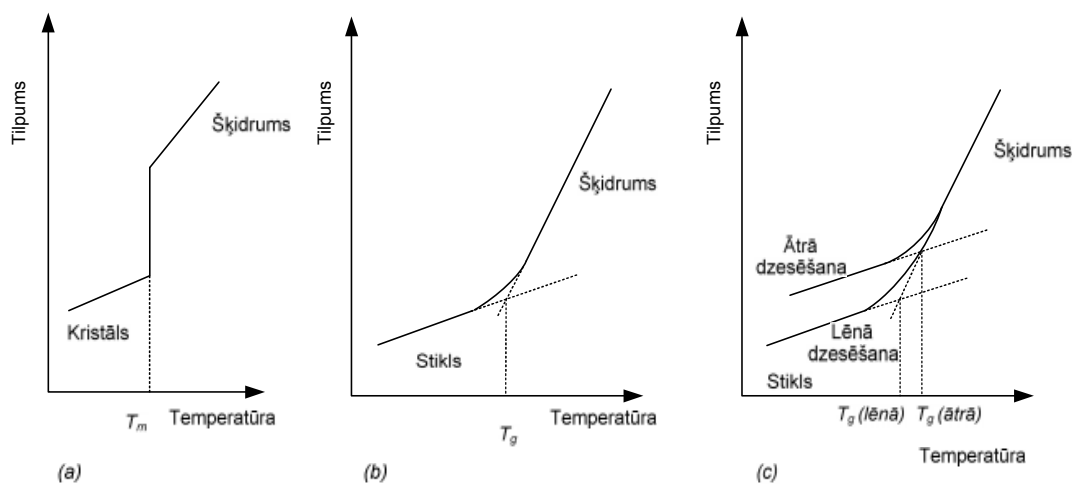
Šim procesam ir nepieciešams, lai saites tiktu sarautas un tetraedri pārkārtotos. Tādēļ kristalizācijas centru veidošanās ir ļoti lēna un kausējuma lēna dzesēšana var izraisīt stikla veidošanos.

Silikāta stikla struktūru Zachariassen 1932. gadā [46], raksturo kā neregulāras ķēdes, kas sastāv no tetraedriem, kam ir saistīti stūri $[\text{SiO}_4]$, veidojot nenoteiktu tīklu:

- anjons (skābekļa atoms) ir saistīts ar ne vairāk kā diviem stiklu veidojošiem katjoniem (metāla atomiem),
- koordinācija skaitļi stiklu veidojošiem atomiem (katjoniem) nav lieli, četri vai mazāk,
- skābekļa daudzskaldņi veido kopīgus stūrus viens ar otru, nevis kopīgas malas vai virsmas,

- daudzskaldņi ir saistīti ar triju dimensiju tīklu (katram daudzskaldnim vismaz trim stūriem jābūt kopīgiem ar citu daudzskaldni).

Stiklu var uzskatīt arī par šķidrumu, kas ir atdzesēts zem kristalizācijas punkta, bet kristalizācija nav notikusi. Šis stāvoklis ir apzīmēts kā pārdzesēšana (*super cooling*) un stikls bieži tiek raksturots kā pārdzesēts šķidrums. Šī stikla īpašība atklājas karsējot, jo stiklam nav izteikta kušanas punkta. No stāvokļa, ko var droši definēt kā cietu, stikls pāriet stāvoklī, kuru var definēt kā viskozu šķidrumu. Stikla kušanas punkta temperatūru, var raksturot kā stiklošanās temperatūru (*glass transition temperature*) T_g (attēls 2.27.).



Attēls 2.27. Stiklošanās temperatūru raksturo, kā temperatūras funkciju noteiktam apjomam stikla (masas vienībai) [46], 168.lpp. Tilpuma un temperatūras attiecības līknes:

- kristāliska cietviela ar kušanas punktu T_m ,
- stikls ar stiklošanās temperatūru T_g ,
- dzesēšanas ātruma efekti ar stiklošanās temperatūru.

Augstu temperatūru un zemu temperatūru reģionos šī līkne parasti ir lineāra. Vērtība T_g raksturo augstu un zemu temperatūru līniju ekstrapolēto krustojšanās vietu.

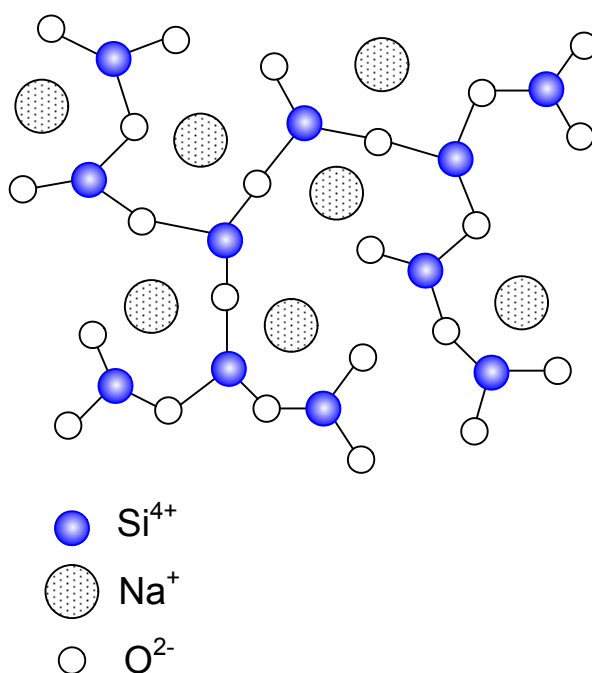
Virš stiklošanās temperatūras materiālu var uzskatīt par šķidrumu, bet zem stiklošanās temperatūras materiāls tiek uzskatīts par cietu vielu. Stiklošanās temperatūra ir atkarīga no dzesēšanas ātruma. Stiklošanās temperatūra ir noderīgs materiāla parametrs, kas raksturo, kad stikls kļūst mīksts (*softening*), un darba temperatūru.

Tīkla veidotāji (Network formers)

Stikla veidotāji ir salīdzinoši mazi joni ar augstu lādiņu. Tiem piemīt triju dimensiju tīkls, kas veido metāla – skābekļa koordinācijas trijstūra vai tetraedra formas savienojumus. Tīklu veidotāju joni ir sekojoši: B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , Sb^{5+} , Zr^{4+} .

Tīkla modifikatori (network modifiers)

Lielie katjoni ar mazu lādiņu ir tīkla modifikatori (attēls 2.28.). Tie neļauj $[\text{SiO}_4]$ tetraedriem kristalizēties regulāros blokos un veicina stikla veidošanos. Tādējādi triju dimensiju tīkls tiek bojāts, jo rodas netiltiņa skābekļa joni. Šie oksīdi būtiski ietekmē stikla īpašības, tāpēc tos sauc par stikla modifikatoriem. Tīklu modifikatoru joni ir sekojoši: Sc^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Sn^{4+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Th^{4+} , Pb^{4+} , Mg^{2+} , Li^{1+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Na^{1+} , K^{1+} , Rb^{1+} , Hg^{2+} , Cs^{1+} .

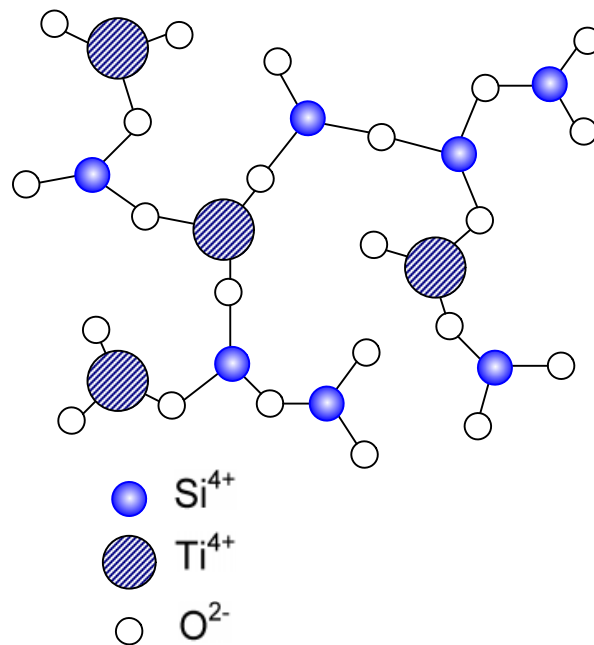


Attēls 2.28. Stikla struktūra ar tīkla modifikatoru (network modifier) [45].

Tīkla starpnieki (network intermediates)

Tīkla starpnieki ir vidēja izmēra katjoni ar vidēju lādiņu. Starpnieku joni maina stikla īpašības (piemēram, rada krāsas), taču tiem nav tieša sakara ar stikla veidošanos. Ņemot vērā, ka šis sadalījums nav izslēdzošs un daži joni var atrasties vairāk nekā vienā kategorijā. Piemēram, Al^{3+} ir tīkla veidotājs, kad tas ir trīsstūra vai tetraedra pozīcijās, un starpnieks (*intermediate*), kad tas ir oktaedra koordinācijā. Attēlā 2.29. parādīta tīkla veidotāju izvietojuma struktūra.

Tīklu starpnieku joni ir sekojoši: Ti^{4+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Th^{4+} , Be^{2+} , Zr^{4+} , Cd^{2+}



Attēls 2.29. Stikls ar pievienotu ar starpnieku (*intermediate*) [45].

Stiprināts (*strengthened*) stikls

Tikko izveidota stikla šķiedra ir izturīgāka par tēraudu, bet, ja uz tās virsmu atmosfērā iedarbojas ar ūdens tvaikiem, izturība strauji samazinās [46]. Sprieguma radītie bojājumi rada plaisas, kas atveras, izraisot materiāla lūzumus. Rūdīts stikls ir apmēram četras reizes izturīgāks nekā parasts stikls, un ja tas plīst, tad saplīst mazos, neapmierīgi nevis robainās lauskās. Stikls tiek stiprināts, strauji dzesējot tā karsto virsmu ar gaisa strūklu, pēc tam, to slīpējot un pulējot, tam tiek piešķirta nepieciešamā virsmas forma – noņemti bojājumi un apstrādātas malas. Stikls tiek karsēts līdz 620°C.

Pastāv arī stikla stiprināšanas metodes, kurās izmanto ķīmiskus līdzekļus. Šīs metodes ir veiksmīgas, taču ir dārgākas nekā gaisa dzesēšanu, un izmantojamas gadījumos, kad cena nav noteicošais faktors. Lai panāktu stikla mehānisko īpašību uzlabošanu, var aizstāt dažus metāla piejaukumus ar citiem.

Piemēram, ja sodas - kaļķu stiklu ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) novieto kausēta kālija nitrāta (KNO_3) vannā, stikla virsmu klājošie Na^+ tiek aizstāti ar lielākajiem K^+ . Šis process tiek izmantots stiklu ražošanai, ko izmanto lāzera materiāliem.

Stikla keramika ir kompozītmateriāls, kas sastāv no kristāliem un stikla. To raksturo stikla vienkāršā ražošana un daudz labākas siltuma un mehāniskās īpašības.

2.7. Luminiscences ierosināšanas veidi

Luminiscence ir veids, kā dažādi enerģijas veidi – optiskā, kodolu, elektriskā, mehāniskā un ķīmiskā pārveidojas par gaismas starojumu.. Luminiscencē gaisma netiek radīta ar siltumu [36], [47 - 48].

Ja laika aizture starp absorbcijas un atkārtoto emisijas ir mazāka nekā 10^{-8} s, tad materiāls tiek uzskatīts par fluorescentu, bet ja ilgāk - par fosforescentu.

Luminiscences fizikālā būtība ir starojums no elektronu pārejām, kad tie pāriet no ierosinātā stāvokļa pamatstāvoklī. Luminiscencē procesā ierosinošiem fotoniem ir lielāka enerģija nekā emitētošiem fotoniem.

Vielām, kam ir delokalizēti elektroni (elektroni, kas molekulā nav saistīti ar atomu vai ar kovalento saiti), ir visspēcīgākā luminiscence. Antracēnam, naftalīnam un olbaltumvielām, kas satur aromātiskās aminoskābes, daudziem augu pigmentiem, īpaši hlorofilam, un daudziem ārstnieciskiem preparātiem ir izteikta spēja luminiscēt. Organiskās vielas, kas var veidot luminiscences kompleksus ar vāji luminiscentiem neorganiskiem savienojumiem, bieži tiek izmantoti luminiscentajā analīzē.

Lai viela varētu luminiscēt, tās spektriem jābūt diskrētiem, tas ir, enerģijas līmeņiem jābūt atdalītiem ar aizliegto zonu enerģijām. Tāpēc metāli cietā un šķidrā stāvoklī, kam ir nepārtraukts enerģētiski spektrs nedod luminiscenci, jo ierosināšanās enerģija nepārtraukti pārveidojas par siltumu.

Luminiscencei var ierosināt:

- ar fotonu palīdzību – fotoluminiscence;
- ar augstas frekvences elektrisko lauku – elektroluminiscence;
- elektronu bombardēšanu – katodluminiscence;
- ar ķīmisko reakciju palīdzību – hemiluminiscence;

Katodluminiscence var notikt dažādos luminoforos – gāzēs, kristālos, organiskās vielās, taču tikai kristāliskie luminofori ir noturīgi pret elektronu stara iedarbību un tiem piemīt pietiekams gaismas iznākums, tāpēc tie tiek izmantoti kā katodluminofori.

Elektronu iekļūšanas dziļums kristālā nav liels - aptuveni 0,002 - 0,003 mm (elektroniem ar enerģiju 10^{-20} kV), tāpēc ierosinājuma blīvums ir liels un spīdēšana var sasniegt ļoti lielu spilgtumu, kādu nevar sasniegt ar citiem ierosināšanas veidiem.

Katodluminiscence ir universālākā metode salīdzinājumā ar optisko un rentgena ierosināšanu. Spīdēšanā galvenās ir ātri rimstošās komponentes (pēc eksponentes) un ļoti maza (1-2 %) daļa ir ar garo fosforescenci. Katodluminiscences spožums ir proporcionāls paātrinātajam spriegumam un strāvai, bet sprieguma palielinājumu ierobežo parauga sabrukšana, kad tas tiek bombardēts ar elektronu kūli.

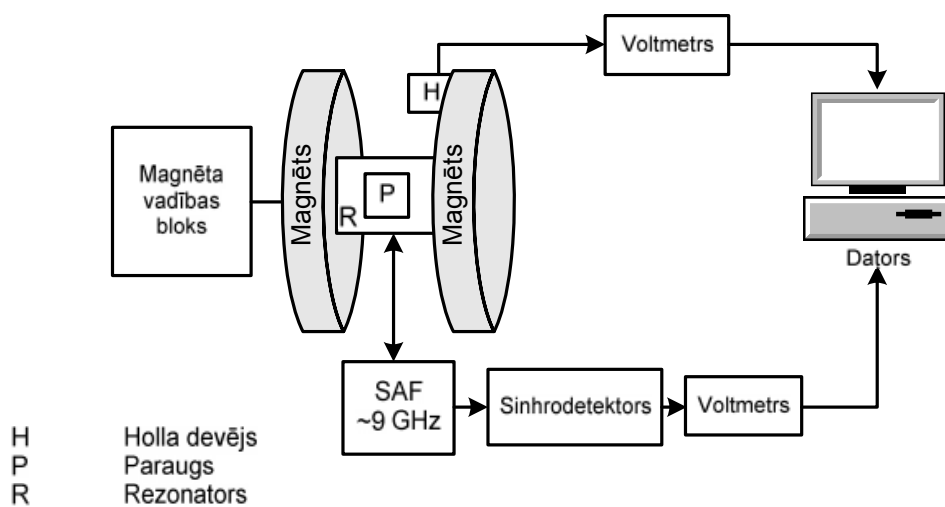
Elektroni pārvar potenciālu barjeru, kas saistīts ar kristāla virsmas lādiņu un izsit sekundāros elektronus, kas savukārt jonizē citus atomus luminofora kristālrežģī.

Šis process trupinās līdz brīdim, kamēr izraujamo elektronu enerģija ir pietiekama, lai jonizētu atomus. Jonizācijas rezultātā izveidojušies caurumi migrē pa kristālrežģi un var tikt nodoti luminiscences centriem. Rekombinācijas laikā uz šiem caurumu centriem un elektroniem rodas katodluminiscences spektrs, kas ir analogisks fotoluminiscences spektram.

3. Eksperimentu metodika

3.1. EPR eksperimentu metodika

EPR spektri tika mērīti ar radiospektrometru PΘ -1306 (attēls 3.1.). Spektrometrs strādā mikroviļņu frekvenču X-joslā, magnētiskā lauka diapazons ir 0 – 0,7 Teslas.



Attēls 3.1. EPR eksperimentu shēma: spektrometrs PΘ-1306.

Mikroviļņu starojumu ar frekvenci ~ 9 GHz ģenerē klistrons – (elektronlampa ar katodu, anodu un vairākiem „stūrējošajiem” elektrodiem), kas darbojas supraaugsto frekvenču diapazonā, radot starojumu ar viņa garumu ~ 3 cm. Mikroviļņu starojums tiek pievadīts rezonatorā esošajam paraugam pa taisnstūra formas viļņvadiem. Mikroviļņu blokā tiek nodrošināta automātiska klistrona starojuma frekvences stabilizācija un tiek realizēta tilta shēma - caur paraugu izgājušā starojuma izmaiņas tiek mērītas attiecībā pret tiešu starojumu no klistrona. Tas ļauj ievērojami uzlabot mērījumu precizitāti [49 - 50].

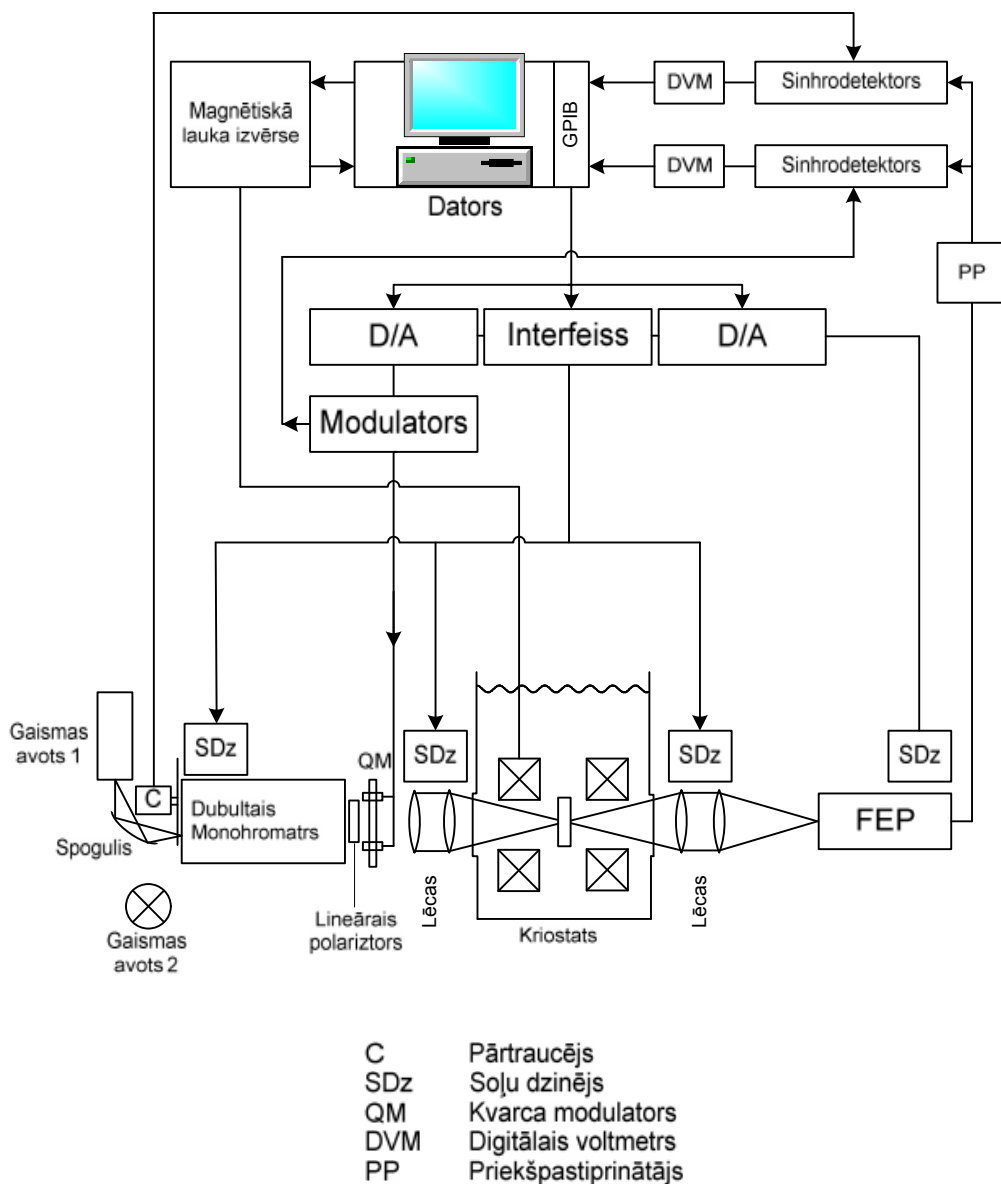
Paraugs tiek ievietots precīzas ģeometriskas formas rezonatorā, kurā krīt starojums no ģeneratora un veidojas elektromagnētiskie stāvviļņi (E_v, B_v). Vektori B_v un B_0 (elektromagnētā) ir perpendikulāri, kas ļauj efektīvāk ierosināt elektrona pārejas atomā.

EPR spektroskopijā tiek reģistrēti rezonanses absorbcijas līniju pirmie atvasinājumi, jo tad sarežģītos spektros ir labāk novērojama to struktūra. Magnētiskā lauka rezonanses vērtībai atbilst pirmās atvasinājuma līnijas un nulles līnijas krustpunkts, līnijas platums ir nosakāms starp absorbcijas līknes atvasinājuma līknes pārliekuma punktiem. Sarežģītos spektros līniju skaits tiek skaitīts pēc absorbcijas līknes atvasinājuma līknes maksimumiem vai minimumiem.

Magnētiskā lauka indukcijas mērīšanai tika izmantots Holla devējs ar voltmetru, bet EPR signālu mērīšanai tiek izmantots cits voltmetrs, abu voltmetru dati tiek ievadīti datorā.

3.2. ODMR eksperimentu metodika.

CsI:Tl eksperimentālie spektri tika mērīti Paderbornas universitātē ar ODMR iekārtu [51]. Attēlā 3.2. parādīta šīs iekārtas blokshēma. Gaismas avots ir deiterija lampa, kas darbojas diapazonā 180 nm - 400 nm ar jaudu 450 W un halogēna lampa, kas darbojas 360-2000 nm diapazonā ar jaudu 150 W. Gaisma no gaismas avota 1, atstarojoties pret ieliektu spoguļi, pa spraugu nonāk dubultajā monohromatorā. Difrakcijas režģi ir optimizēti uz ultravioleto un redzamo gaismu. Cauri lēcu grupai gaisma cauri monohromatoriem nonāk uz parauga un tālāk uz citu lēcu grupu un uz detektora.



Attēls 3.2. ODMR iekārtas blokshēma [51].

Paraugs atrodas hēlija kriostatā, ir centrēts cilindriskā mikroviļņu rezonatorā ar optisko ieeju. Šajā kriostatā ir iebūvēts supervadošs magnēts, kas var radīt magnētisko lauku līdz pat 4 Teslām. Parauga telpa ir atdalīta no hēlija tanka ar adatu vārstu un parauga telpā temperatūra var tikt pazemināta līdz 1,4 K. Kā detektors tiek izmantots fotoelektronu pavairotājs ar diapazonu 200 nm – 800 nm, vai silīcija diode ar diapazonu 400 nm – 1150 nm, vai ar slāpekli dzesējams germānija detektors ar diapazonu 700 nm – 1700 nm. Gadījumā, ja tiek izmantots modulators gaisma, tiek modulēta ar 27 kHz un to demodulē sinhrodetektors. Visa ODMR iekārta tiek vadīta no datora. Papildus šai iekārtai tika izmantots augstas enerģijas mobils rentgenstaru avots.

3.3. Izmantotās aprēķinu programmas

3.3.1. EPR-NMR

CsI:Tl Teorētiskajiem aprēķiniem tika izmantota programma EPR-NMR. Šo programmu veidojuši *Michael J. Mombourquette* un *John A. Weil* no *University of Saskatchewan* Kanādā [52].

Ar šo programmu var aprēķināt EPR spektrus kristāliem, pulveriem un šķīdriem. Elektronu vai kodolu spinu skaits un to vērtības var būt pozitīvi veseli skaitļi vai veseli skaitļi dalīti ar 2. Pieredze rāda, ka EPR-NMR maksimālais spinu skaits ar $S = \frac{1}{2}$ ir 11. Programma izstrādāta FORTRAN 77 programmēšanas valodā. Ņemot vērā, ka aprēķinos tiek izmantotas tiešās metodes, lielu sistēmu gadījumos spektru aprēķins var ilgt vairākas dienas.

Programma sastāda Spin-Hamiltoniāna (*SH*) matricas un nosaka to īpašvērtības (*eigenvalue*), izmantojot matricu diagonalizāciju. Tā kā programma spēj izrēķināt magnētisko rezonānsu spektru leņķiskās atkarības, tad nepieciešams precīzi definēt visu Spin-Hamiltoniānā ieejošo mijiedarbības tenzoru komponentes un asu virzienus, Eilera leņķus attiecībā pret kristāla asīm, kā arī norādīt plakni, kurā tiek mainīta magnētiskā lauka orientācija.

Nepieciešams arī norādīt, kura pārēja, starp kuriem Zēmana apkšlīmeņiem programmai jāaprēķina.

Programma izrādījās piemērotākā CsI:Tl spektru leņķisko atkarību aprēķiniem.

3.3.2. PCS

CdWO₄ spektru teorētiskajiem aprēķiniem tika izmantota programma PCS. PCS ir Paderbornas Universitātes (Vācija) doktoranda *Manfred Feege* 1992. gadā izveidota programma. Atšķirībā no EPR-NMR, PCS var rēķināt spektrus gadījumos, kad mijiedarbībā ar iesaistīto spinu skaits ir liels, taču mijiedarbībām jābūt izotropām.

Programmā parametru ievada interfeisā uzdod: elektrona spinu, kodolu skaitu ekvivalento kodolu čaulās, to spinus un hipersīkstruktūras mijiedarbības tenzoru izotropo parametru un arī tikai viena anizotropā parametra vērtības.

Programmā nav paredzēta spektru leņķiskās atkarību aprēķins, tā aprēķina spektru 200 punktus.

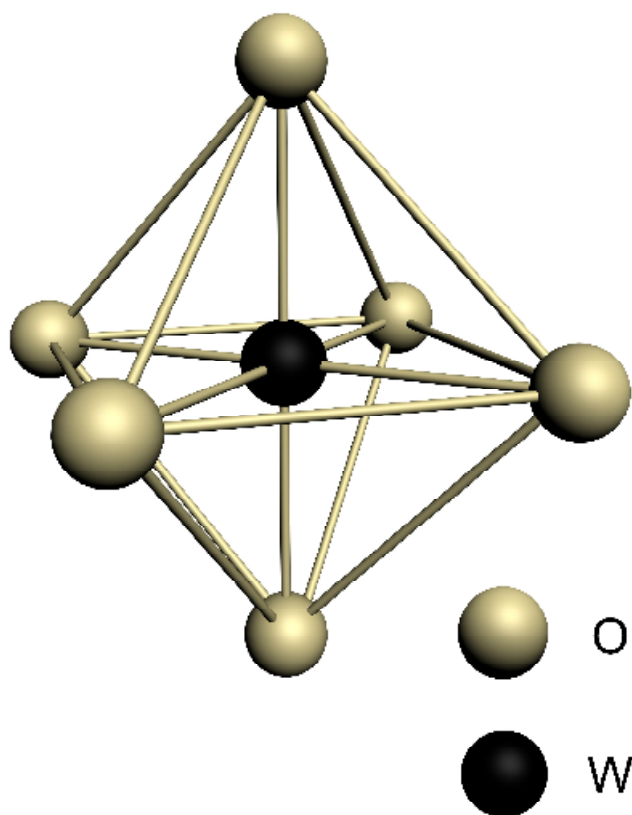
Neskatoties uz vairākiem ierobežojumiem, programma izrādījās vispiemērotākā CdWO₄:Mo EPR spektru aprēķiniem, jo šajā uzdevumā bija nepieciešams rēķināt vairāku ekvivalento kodolu čaulu spektrus ar maināmu ekvivalento kodolu skaitu un atšķirīgam hipersīkstruktūras mijiedarbības konstantēm tajās.

4. Rezultāti un diskusija

4.1. Ar molibdēnu saistītā defekta hipersīkā struktūra CdWO₄ kristālā

4.1.1. CdWO₄:Mo raksturojums

Volframa – skābekļa savienojumi ir diezgan sarežģīti. Volframa oksīdi WO₃, WO_{2.9}, WO_{2.72} un WO₂ ir stabili stehiometriski (pastāv iespēja aprēķināt reaģentu attiecību) un bināri (sastāv no diviem komponentiem) savienojumi. Pastāv arī stehiometriski volframāti un skābes, un daudzi nestehiometriski savienojumi [53].



Attēls 4.1. WO₆ oktaedrs. Ar apļiem apzīmēti volframa un skābekļa atomi.

Savienojums WO₆ pilnīgi oksidētā stāvoklī (W⁶⁺) izkārtojas, galvenokārt, oktaedra formā. Volframa atomi atrodas oktaedra centrā un tiem apkārt atrodas seši skābekļa atomi. Ja volframa joni ir heksivalenti (ar oksidēšanās pakāpi +6), šiem oktaedriem ir kopīgi stūri (attēls 4.1.).

Kad skābekļa un volframa attiecība samazinās, oktaedri sāk savienoties sarežģītās kombinācijās, veidojot kopīgus stūrus (*corner sharing*), malas (*edge sharing*) vai skaldnes (*face sharing*).

Vēl pastāv WO₄, kas ir tetraedri, un WO₇, kas ir piecstūra dubultās piramīdas.

Pastāv ļoti daudz dažādu volframa oksīdu.

Monovolframāti ir volframāti, kuru sastāvā ir metāls: M^{+1} , M^{+2} , M^{+3} , M^{+5} , M^{+6} . Volframātos volframs atrodams vai nu oktaedra vai tetraedra (regulāra trijstūra piramīda) izkārtojumā.

Ja ir augsta elektronegativitāte un mazs jona rādiuss ($0.7 \rightarrow 0.95 \text{ \AA}$), izvietošanās oktaedra formā ir sastopams visbiežāk, piemēram, volframītu grupai - (Fe, Mn)WO₄. Ja savienojumam piemīt zema elektronegativitāte un liels jona rādiuss, tad tam visbiežāk ir sastopams izvietošanās tetraedra formā, piemēram, šēlīti (*Scheelite*) - CaWO₄. Augsta spiediena gadījumā CaWO₄ var pieņemt arī volframītu struktūru.

CdWO₄ ir izplatīts scintilatoru kristāls, kura luminiscences īpašības var ietekmēt struktūras defekti, kas rodas kristālam augot, kā arī nekontrolētie piejaukumi.

CdWO₄ piemīt volframītu tipa monoklīnā (C_{2h}^4) singonija un kristāls šķēļas (010) plaknē [54]. Monoklīnajā singonijā (*kristāla raksturojums pēc formas*) visi trīs bāzes vektori ir dažāda garuma, divi no tiem savstarpēji veido taisnu leņķi bet trešais - nē. Monoklīnā singonija piemīt ģipsim, biotītam, talkam un daudzu citu minerālu kristāliem.

Katram kadmija un volframa jonam apkārt ir seši skābekļa joni. Veidojas aptuveni oktaedriskā koordinācija. Šos jonus var sadalīt trijos atšķirīgos skābekļa pāros katrai katjona vietai. Turpretī, katram skābekļa jonam apkārt ir trīs katjoni (vai nu divi kadmiji un viens volframs vai divi volframi un viens kadmijs).

CdWO₄ ar molibdēna piejaukumu emisijas spektros ir novērotas divas joslas ar sekojošiem maksimumiem:

- 2.46 eV (505 nm) pētījumos [55], [56],
- 1.82 eV (682 nm) ar Mo koncentrācija 0.04 % [55] un 2.07 eV (600 nm) ar Mo koncentrāciju 0.1% [56].

2.46 eV josla tiek saistīta ar saķerto eksitonu lokalizāciju (*self-trapped excitons*) uz WO₆ kompleksajiem anjoniem. 1.83 - 2.07 eV emisijas josla tiek saistīta ar Mo piejaukuma kristāla režģa defektu. Mo defekts samazina gaismas iznākumu CdWO₄ kristālam, kas saistīts ar lādiņu izkliedi defektu centros [56].

EPR spektrs ar molibdēnu saistītam struktūras defektam CdWO₄ kristālā tika novērots 20 K temperatūrā. EPR spektrs tika mērīts ar X – joslas (9 GHz) EPR spektrometru, kam pievienots hēlija gāzes plūsmas kriostats [5].

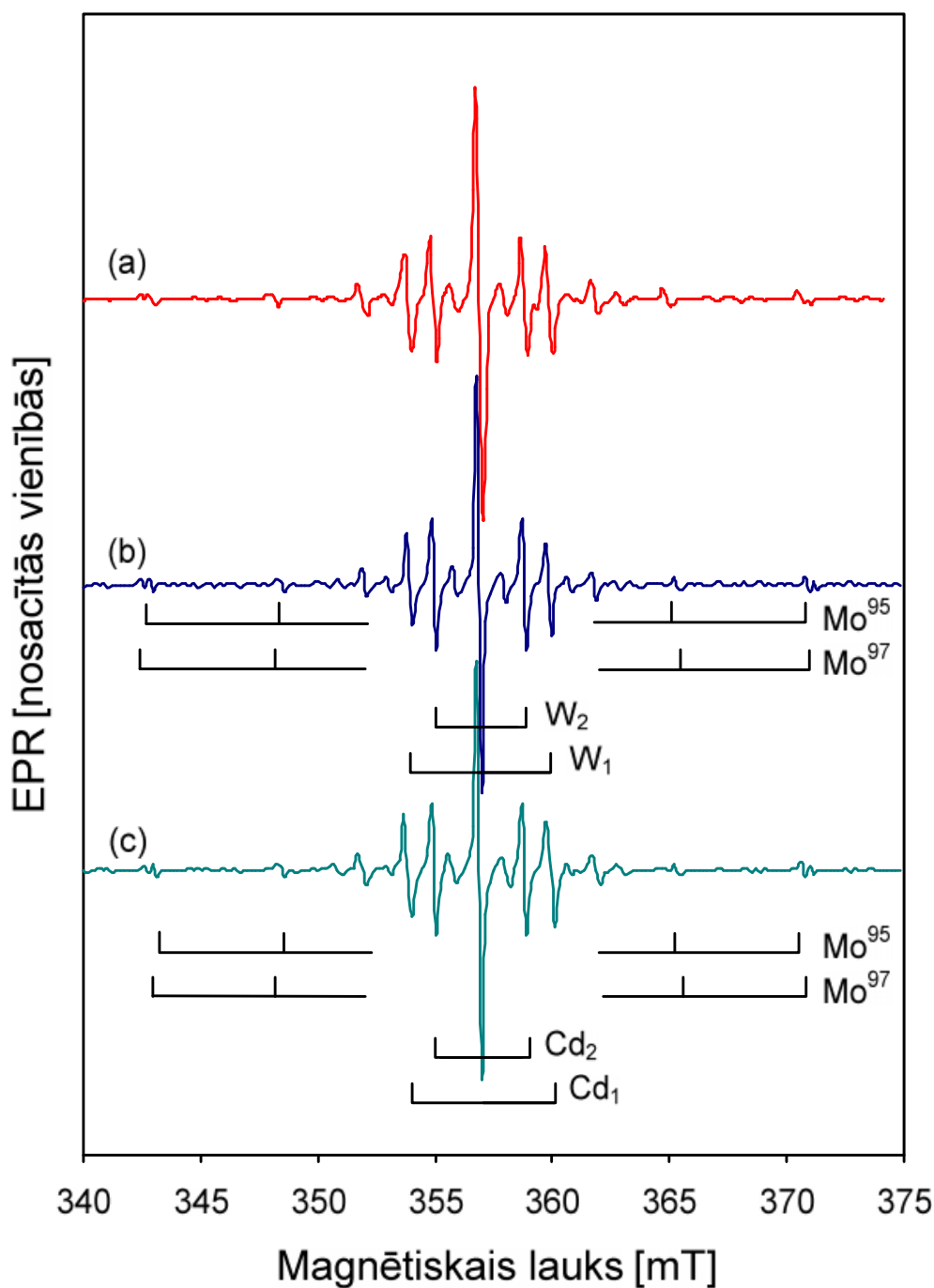
Lai gan EPR spektrs tika novērots tikai zilgani krāsotos paraugos, nav tieša pierādījuma, kas norāda, ka EPR spektrs saistīts ar defektu, kas izraisa kristāla iekrāsošanos zilā krāsā. Kristālam, kam nepiemīt krāsa, EPR spektrs nav novērojams.

Kausējumam netika speciāli pievienoti piejaukumi, bet molibdēna piejaukumi tika viennozīmīgi noskaidroti pēc Mo⁹⁵ un Mo⁹⁷ superhipersīkstruktūras (shf) spektra.

Pētāmais kristāls tika audzēts ar Čohraļska (*Czochralski*) metodi [4], speciāli Mo netika pievienots, taču kristāls saturēja Mo piejaukumu ar koncentrāciju $5 \cdot 10^{-5}$ mol.%.

4.1.2. Rezultāti

CdWO₄ kristālam EPR spektrs tika mērīts, pie magnētiskā lauka orientācijas [010] virzienā, temperatūra bija 20 K, mikroviļņu frekvence - 9.08 GHz un pastāvēja gandrīz izotropiska šķelšanās (attēls 4.2. a) [5]. Spektru leņķiskās atkarības parādīja, ka hipersīkstruktūras sašķelšanās ir praktiski izotropiska, tika novērota tikai neliela g - faktora anizotropija.



Attēls 4.2. (a) CdWO₄ kristāla EPR spektrs, kas mērīts 20 K temperatūrā, B || [010] pievadītā mikroviļņu frekvence 9.08 GHz, (b) aprēķinātais EPR spektrs ar parametriem no [5], (c) mūsu pētījumā [1*] aprēķinātais EPR spektrs ar parametriem no tabulas 4.1.

EPR spektru var aprakstīt ar sekojošu Spin-Hamiltoniānu:

$$\hat{H} = \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{B} + \sum_{i=1}^n \vec{S} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{I}_i$$

formulas pirmais loceklis raksturo elektrona Zēmana mijiedarbību, bet otrais loceklis apraksta nesapārotā elektrona spina hipersīkās mijiedarbības ar dažādiem kaimiņu kodolu komplektiem. EPR signāli, kas apzīmēti ar Mo⁹⁵ un Mo⁹⁷, pētījumā [5] tika skaidroti kā hipersīkās mijiedarbības starp nesapāroto spinu S=1/2 un diviem Mo izotopiem: Mo⁹⁵ (I=5/2) ar dabisko saturu 15.9% un Mo⁹⁷ (I=5/2) ar dabisko saturu 9.6%. No diviem alternatīviem hipersīkstruktūras līniju skaidrojumiem ar nepārotā spina S=1/2 mijiedarbību divām grupām ekvivalento W kodolu (attēls 4.2., līkne b) iepriekš [5] tika atzīta par labāku. Tomēr, radās jautājums, kuras no hipersīkās mijiedarbības līnijas varētu tikt saistītas ar mijiedarbībām ar Cd kodoliem, jo hipersīkās mijiedarbības ar Cd kodoliem parasti ir vairākas reizes spēcīgākas nekā hipersīkās mijiedarbības ar W kodoliem [57]. Šoreiz mēs atgriezāties pie otrās alternatīvas un analizējam ar Mo saistītā defekta hipersīkās struktūras EPR, ņemot vērā hipersīkās mijiedarbības ar divām dažādām kaimiņu Cd kodolu grupām, kurām ir divi izotopi ar ne nulles kodolu spiniem: Cd¹¹¹ (I=1/2) ar dabisko saturu 12.76% un Cd¹¹³ (I=1/2) ar dabisko saturu 12.26%.

Tabula 4.1. Izotropiskās mijiedarbības parametri A_{iso}, kas izmantoti līknes (attēls 4.2. c) aprēķiniem g[010]=1.82, mikroviļņu frekvence 9.08 GHz, EPR līniju platumš 3 MHz.

Kodoli	Ekvivalento kaimiņu skaits	Kodola spins I	Dabiskais saturs	A _{iso} (MHz)
Mo ⁹⁵	1	5/2	15.90%	141
Mo ⁹⁷		5/2	9.60%	144
Cd ¹¹¹	2	1/2	12.76%	97
Cd ¹¹³		1/2	12.26%	102
Cd ¹¹¹	3	1/2	12.76%	153
Cd ¹¹³		1/2	12.26%	160

Hipersīkās mijiedarbības konstanšu vērtības ir ļoti tuvas un var nebūt pamanāmas EPR spektrā, citādi ir ar Mo izotopa radīto līniju šķelšanos, kas var tikt novērotas tālākām hipersīkstruktūras līnijām, jo Mo ir augstāka kodola spina vērtība (I=5/2).

4.1.3. CdWO₄:Mo eksperimentāli novērotā spektra aprēķins

Spektri tika modelēti ar programmu PCS.

Spin-Hamiltoniāns apraksta nesapārotā spina mijiedarbību ar vienu molibdēna kodolu un divām kadmija kodolu grupām (čaulām):

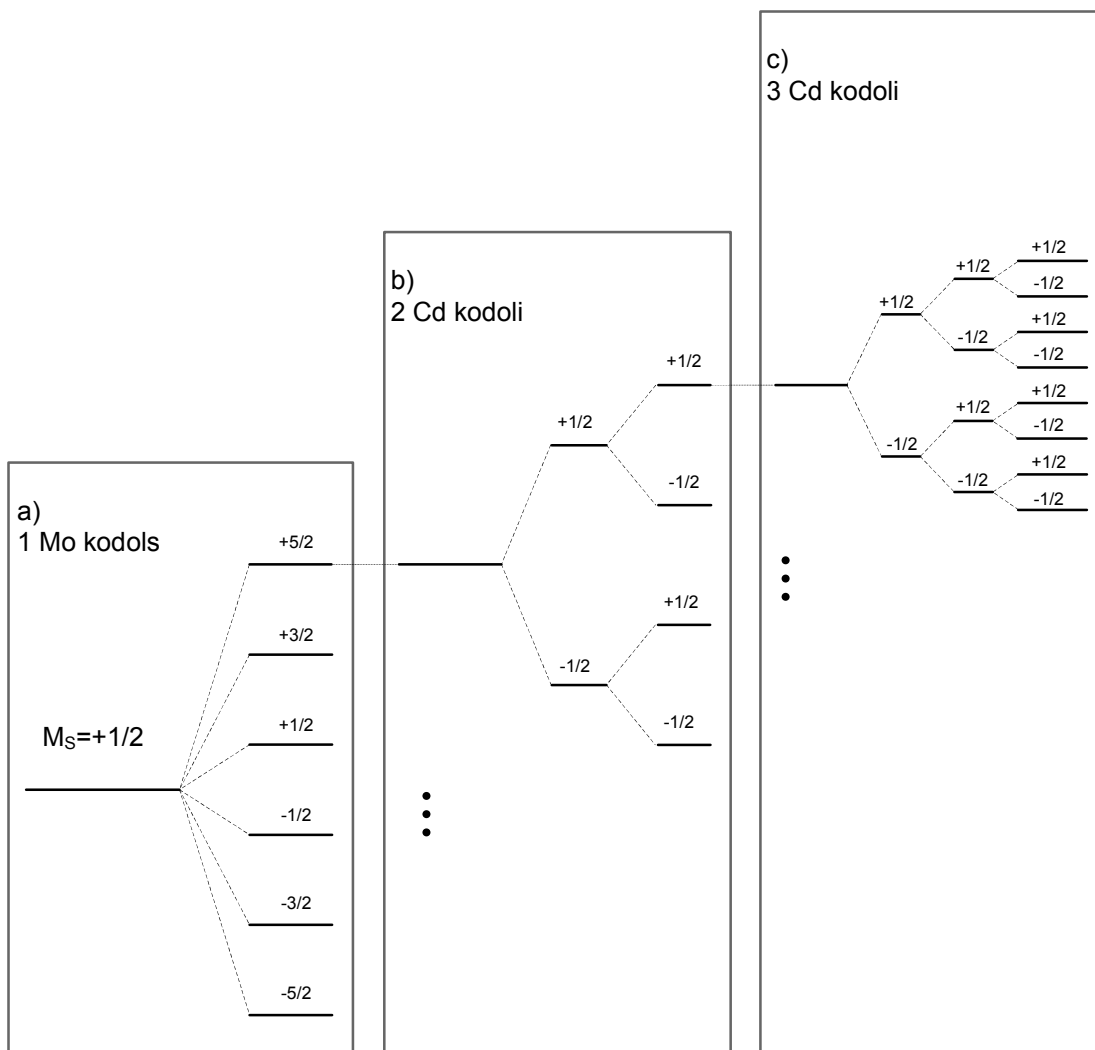
$$\hat{H} = \beta \tilde{S} \tilde{g} \tilde{B} + \tilde{S} \tilde{A}_{Mo} \tilde{I}_{Mo} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd1} \tilde{I}_{Cd1} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd1} \tilde{I}_{Cd1} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd2} \tilde{I}_{Cd2} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd2} \tilde{I}_{Cd2} + \tilde{S} \tilde{A}_{Cd2} \tilde{I}_{Cd2}$$

Aprēķinu programmā tiek ievietoti sekojoši lielumi:

- nesapārotā elektrona spina skaitlis - $S = \frac{1}{2}$,
- eksperimentāli novērotā CdWO_4 g – faktora anizotropija ir neliela, tādēļ spektra aprēķinos šī anizotropija netiek ņemta vērā,
- g - faktors ir - 1.82.

Šajos aprēķinos tika izmantotas parametru izotropiskās vērtības, tāpēc parametri nav izteikti ar tenzoriem.

1. čaulā, ko veido viens molibdēna kodols, ir 6 elektronu līmeņi, 2. čaulā, ko veido divi kadmija kodoli, ir 4 elektronu līmeņi, 3. čaulā, ko veido trīs kadmija kodoli 8 elektronu līmeņu. CdWO_4 maksimālais iesaistīto pāreju skaits ir 384, ja $\Delta M_s = \pm 1$ ir elektrona spina kvantu skaitlis, $\Delta M_l = 0$ ir kodola spina kvantu skaits, ņemot vērā tikai „atļautās” pārejas (attēls 4.3.).



Molibdēns

^{95}Mo $I=5/2$ 15.90 %
 ^{97}Mo $I=5/2$ 9.60 %
 $I=0$ 74.50%

Kadmijs

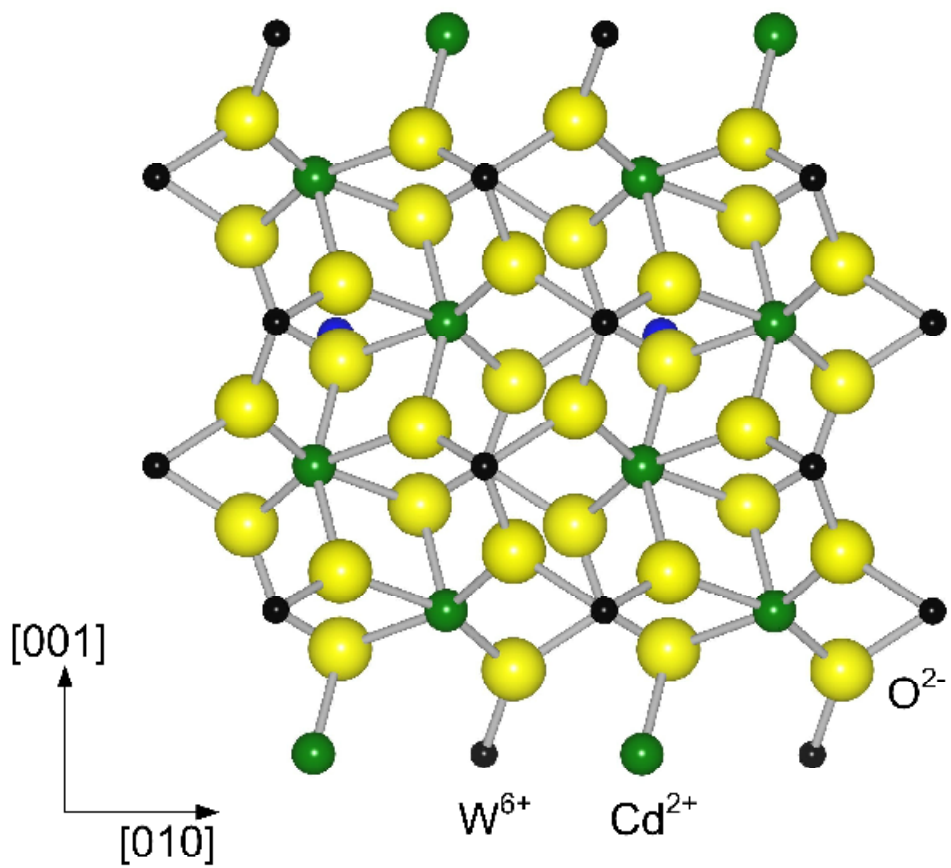
^{111}Cd $I=1/2$ 12.76 %
 ^{113}Cd $I=1/2$ 12.26 %
 $I=0$ 74.98%

Attēls 4.3. $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ Zēmana līmeņu hipersikā šķelšanās, kas veidojas nesapārotā elektrona spinam mijiedarbojoties ar vienu molibdēna kodolu čaulu a) un divām kadmija kodolu grupām b) un c). Katrs a) līmenis sašķeļas atbilstoši b) līmeņu shēmai un katrs b) līmenis sašķeļas tālāk atbilstoši c) parādītai līmeņu shēmai. Parādīta tikai daļa, kurā nesapārotā elektrona spina projekcija ir $M_S = +\frac{1}{2}$.

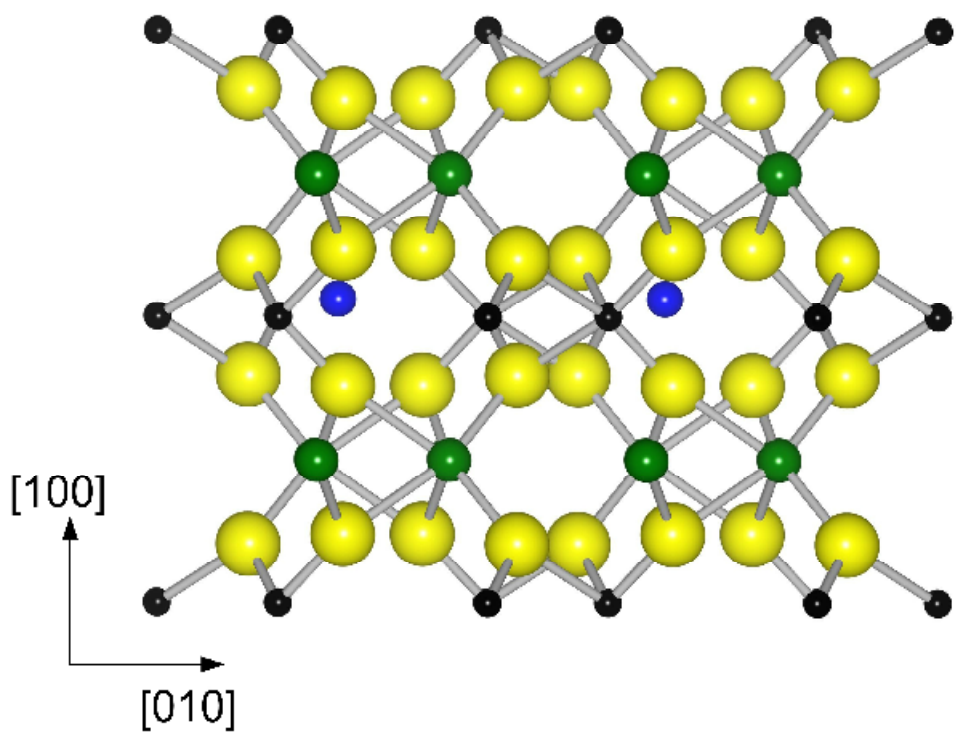
4.1.4. Diskusija

Vislabāk ar eksperimentālo sakrīt spektru aprēķini, kuros izmantotas 2 ekvivalento Cd kaimiņu grupas ar 2 un 3 kodoliem. Tabulā 4.1. uzskatīti iztropiskie parametri, kas izmantoti aprēķinos un rezultējošais spektrs ir parādīts attēlā 4.2. c līkne. Šoreiz veiktie aprēķini (līkne c) parāda tikpat labu sakritību ar eksperimentālajiem rezultātiem (līkne a), kā iepriekš veiktie aprēķini (līkne b). Sakritība ar eksperimentālo spektru tika novērtēta pēc līniju amplitūdām un to attālumiem. Mēs izvēlējamies par piemērotāku pašreizējo modeli, galvenokārt, tāpēc ka hipersīkstruktūras mijiedarbība ar Cd kodolu ir lielāka nekā ar W kodolu. Apskatīsim nesaprototā spina $S=1/2$ iespējamo atrašanos, uz ko norāda hipersīkstruktūras mijiedarbības ar divām grupām Cd ekvivalento kodolu.

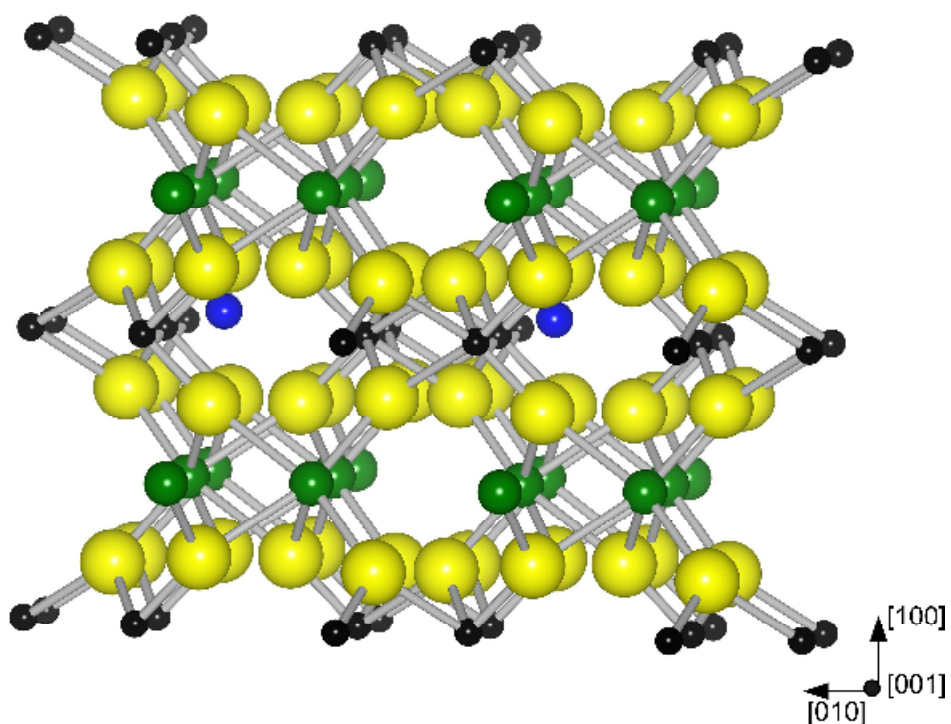
Mēs uzskatām, ka nesapārotajam elektronam vajadzētu būt lokalizētam uz Mo jona. Mums ir jāizslēdz regulāros Cd, W vai O vietas, jo Cd kaimiņu skaits ir pilnīgi atšķirīgs no sagaidāmā kaimiņu Cd kaimiņu skaita šajās vietās. Vispiemērotākais risinājums varētu būt starpmezglu Mo. Starpmezglu stāvokļiem $CdWO_4$ struktūrā [56], [58] var būt 4 līdz 6 Cd kaimiņi (attēls 4.4. un attēls 4.5.), kas vairāk vai mazāk ir tuvs tam Cd kodolu skaitam 5 (2+3), kas izmantoti mūsu aprēķinos. Jāatzīst, ka precīza defekta struktūra un tā lādiņa stāvokļi tomēr paliek neskaidri. Lai noskaidrotu ar Mo saistīta defekta $CdWO_4$ struktūras jautājumus, tālākie pētījumi varētu saistīties ar elektronu kodolu dubultā rezonanses (ENDOR) metodi.



● Mo defekts



Attēls 4.4. Iespējamais Mo novietojums starpmezglu stāvoklī $CdWO_4$ struktūrā (divu dimensiju attēls).



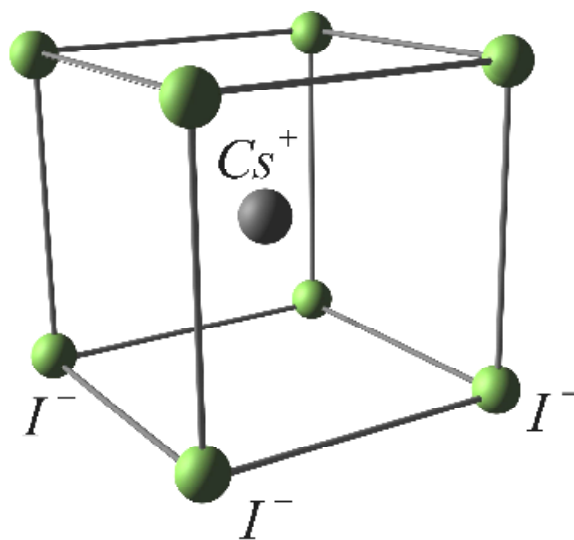
Attēls 4.5. Iespējamā Mo novietojuma starpmezglu stāvoklī CdWO_4 struktūrā triju dimensiju attēls (Mo – zils, Cd – zaļš, W – melns, O – dzeltens).

4.1.5. Secinājumi

Šajā darbā mēs atkārtoti izvērtējam EPR spektra izskaidrojumu ar Mo saistīto defekta CdWO_4 hipersīko struktūru. Aprēķinu rezultāti, kuros nesapārotā elektrona spins $S=1/2$ mijiedarbojas ar divām ekvivalento Cd kodolu grupām pa 3 un pa 2 katrā, sakrīt ar eksperimentālajiem datiem. Tiek pieņemts, ka nesapārotais spins ir lokalizējies uz Mo piejaukuma un atrodas starpmezglu pozīcijā CdWO_4 struktūrā [1*].

4.2. Ar talliju saistītais radiācijas defekts CsI:TI kristālā

4.2.1. CsI:TI raksturojums un ar TI saistītie defekti kristālos ar NaCl struktūru



Attēls 4.6. Cēzija jodīda struktūra.

Cēzija jodīda struktūra ir kubiska, bāzē centrēta (attēls 4.6.). Centrā atrodas cēzija jons. Tallija piejaukumu joni iebūvējas cēzija režģa mezglā. Uz šķautnēm atrodas joda joni.

TI defekti ir detalizēti izpētīti dažos sārmu halogenīdu kristālos ar NaCl struktūru. Tika pētītas divu TI^0 - atomisko defektu KCl:TIKl un NaCl:TIKl īpašības, izmantojot EPR un optiskās absorbcijas tehnikas [59]. Rentgenstaru ierosinātiem KCl kristāliem, kas satur TIKl, TI^0 , TI^{2+} , TI_2^+ un TI_2^+ centrus, ir novēroti EPR signāli [60], [61]. Rentgena ierosinātie TI_2^+ EPR centru ar lieliem KCl:TI⁺ piejaukumiem spektri tika identificēti [62]. $\langle 111 \rangle$ orientēts TI_2^+ centrs ir veidojies temperatūrā virs 220 K, ierosinot kristālu ar rentgenstariem KCl un RbCl [63]. Par EPR $\langle 111 \rangle$ - orientētam TI_2^+ centram NaCl un RbCl ir ziņots [64]. Ar magnētisko cirkulāro dihroismu noteiktas EPR optiskās absorbcijas (MCD-EPR) [41], kas atļāva identificēt un raksturot $TI^0(1)$ un $TI_2^0(1)$ centrus dažos kristālos ar NaCl struktūru [65]. Diemžēl CsI:TI kristālā NaCl struktūras kristāliem raksturīgie TI centru EPR spektri nav novērojami.

Scintilatorā CsI:TI radiācijas – defekti V_K centri [66] tika veiksmīgi identificēti ar EPR metodi un ar optiski detektējamo EPR kā TI – perturbēti V_K centri [67], [51]. Nevienu citu ar TI – saistīto defekta struktūru nevarēja noskaidrot. MCD mērījumos

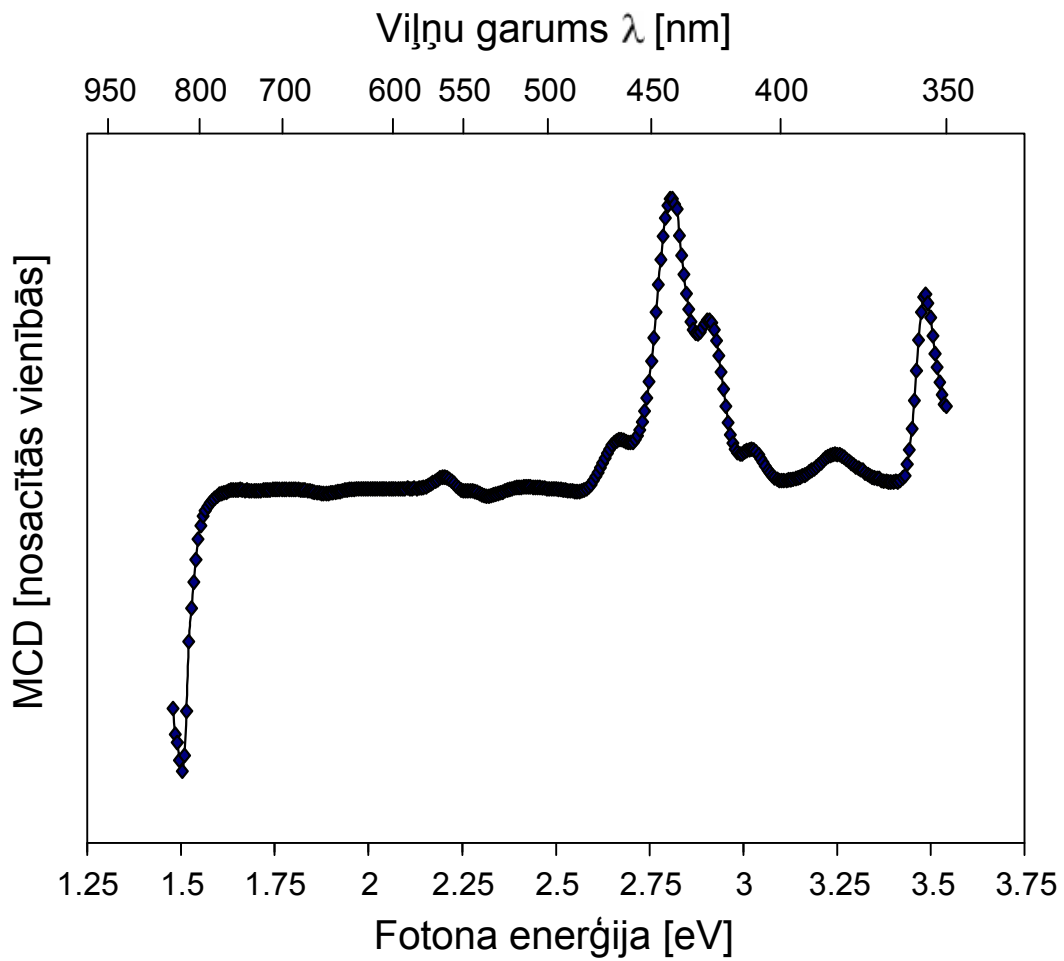
novēroja dažas ar Tl – saistītās MCD joslas ar rentģenu ierosinātā parauga istabas temperatūrā [51] vai γ ierosinātos CsI:Tl kristālos [68]. Istabas temperatūrā ar rentģenu ierosināta CsI:Tl (0,01%) MCD-EPR spektru detektēja 438 nm MCD joslā, kur var novērot divas rezonanses līniju grupas ar 5-6 līnijām katrā grupā, kas palika neidentificētas sakarā ar to sarežģīto leņķisko atkarību.

Šajā pētījumā tiks detalizētāk pētītas MCD-EPR spektra leņķiskās atkarības CsI:Tl kristālā.

4.2.2. Rezultāti

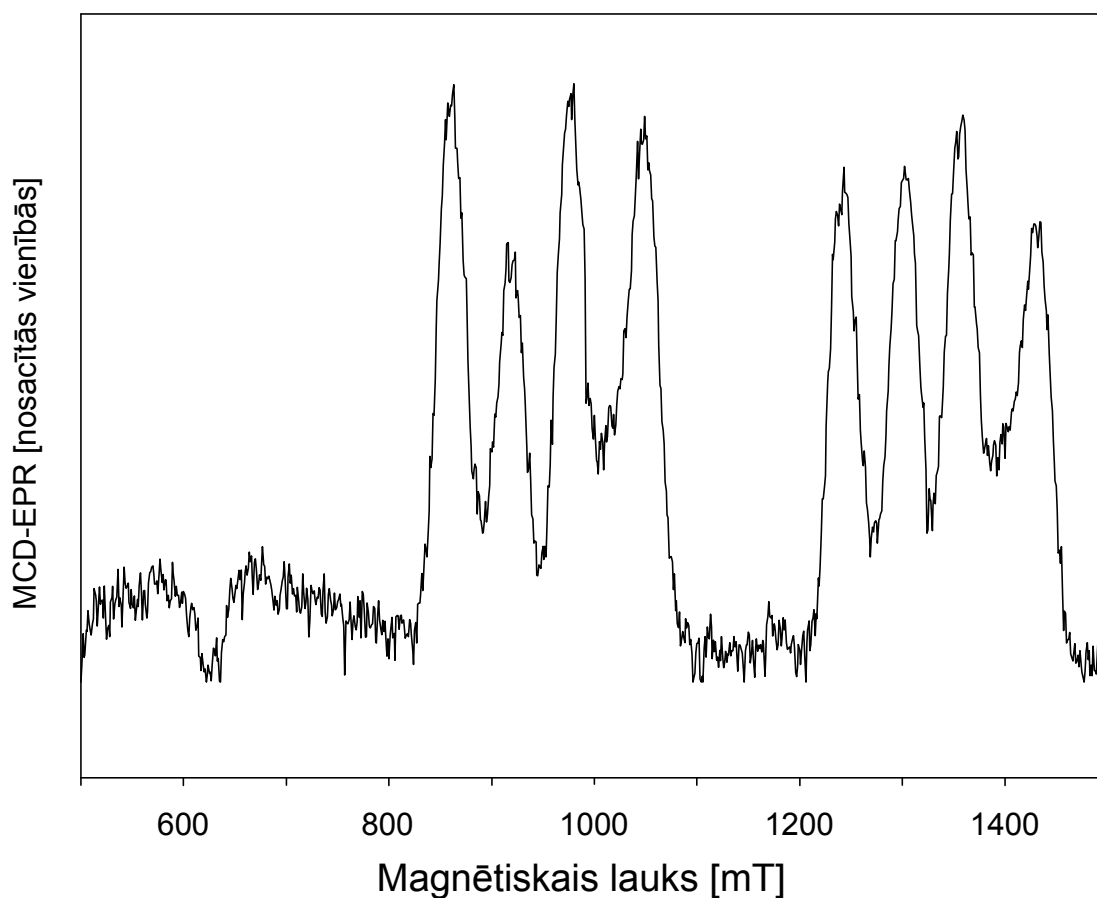
CsI:Tl paraugi tika audzēti Monokristālu Institutā Harkovā, Ukrainā, tika orientēti ar rentģenstaru difrakciju, kas atļauj magnētiskajam laukam rotētu (110) plaknē un paraugi tika ierosināti istabas temperatūrā ar γ stariem (līdz 10^6 Gy).

Optiskās absorbcijas magnētiskais cirkulārais dihroisms (MCD), kas ir pa kreisi un pa labi polarizētās gaismas dažāda absorbcija ārējā statiskā magnētiskā laukā, un ar MCD detektētā elektronu paramagnētiskā rezonanse (MCD - EPR) tika mērīta spektrometru, kas strādā 24 GHz (K - joslā). Tādi paši MCD un MCD-EPR mērījumi tika veikti līdzīgā Q-joslas (36 GHz) spektrometrā. MCD un MCD-EPR mērījumi, tika veikti 1.5 K temperatūrā.



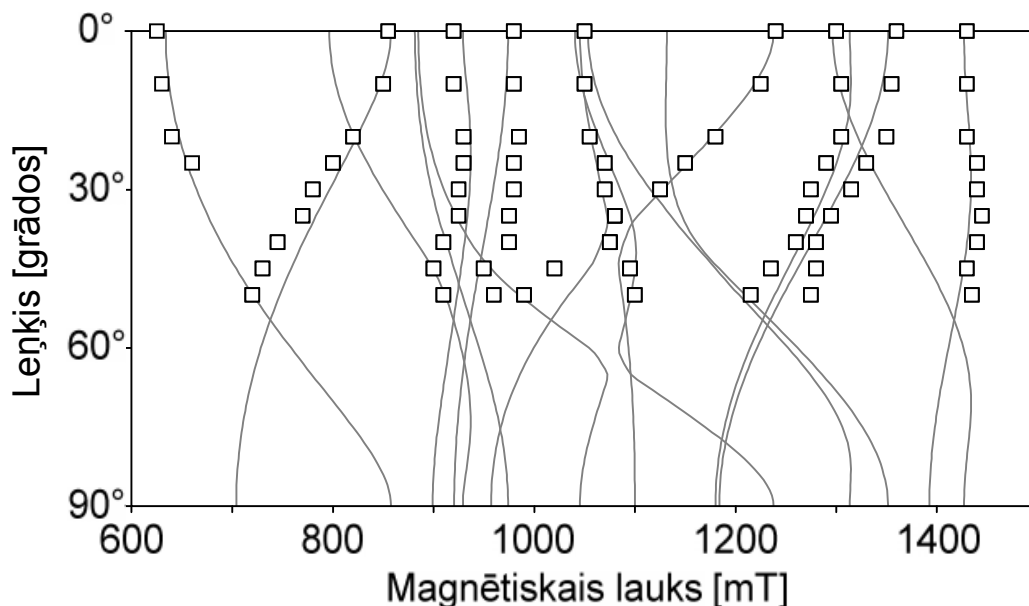
Attēls 4.7. Istabas temperatūrā γ ierosināta CsI:Tl kristāla MCD spektrs, kas mērīts pie $T = 1.5K$ un $B = 2T$ [2*].

Attēlā 4.7. ir parādīts CsI:Tl (0,1%) kristāla MCD spektrs pēc kristāla ierosināšanas ar γ stariem istabas temperatūrā. Ir novērotas vismaz 8 MCD joslas ar dažādām zīmēm. Attēlā 4.8. ir parādīts MCD-EPR spektrs, kas tika izmērīts pie viļņu garuma 425 nm MCD joslā. Identiski MCD-EPR spektri tika izmērīti 355 nm, 411 nm, 442 nm, 536 nm un 815 nm MCD joslās [2*].



Attēls 4.8. Ar MCD detektētais CsI:Tl kristāla EPR spektrs, kas mērīts 425 nm MCD joslā. Mikroviļņu frekvence bija 24.32 GHz, $B \parallel [100]$, mērīts temperatūrā $T = 1.5K$. No magnētiskā lauka atkarīgais fons ir noņemts [2*].

Attēlā 4.9. parādītas MCD-EPR līniju leņķiskās attiecības. Orientējot magnētisko lauku $B \parallel [100]$, spektra leņķiskās atkarības kļūst vienkāršākas un sastāv no 8 gandrīz vienādas intensitātes EPR līnijām (diviem kvartetiem). Vājākā MCD-EPR līnija var tikt novērota zemākā laukā reģionā pie 625 mT, ar pretēju zīmi attiecībā pret galvenajām līnijām.



Attēls 4.9. MCD-EPR spektra leņķiskās atkarības, magnētiskam laukam rotējot (110) plaknē. Leņķis 0° atbilst $B \parallel [100]$. Ar kvadrātiem apzīmēti eksperimentālo datu punkti, kas mērīti 425 nm MCD joslā, nepārtrauktās līnijas – aprēķināto līniju pozīcijas ar parametriem no tabulas 4.2.[2*].

Attēlā 4.9. ar kvadrātiem ir parādīti eksperimentālo datu punkti. Palielinot mikroviļņu jaudu, starp kvarteti sāk parādīties papildus līnijas. Kad magnētiskais lauks vairs nerotē $B \parallel [100]$ plaknē (100), kvarteta līniju šķelšanās sāk palielināties un visas līnijas pārklājas.

Salīdzinot ar MCD-EPR spektru, kas mērīts K – joslā (24 GHz) ar Q – joslā (38 GHz) mērīto spektru, starp līnijām redz tos pašus attālumus, tādējādi var secināt, ka spektrs rodas no hipersīkajām mijiedarbībām starp nesapāroto spinu $S = \frac{1}{2}$ un vairāk nekā vienu kodola spinu $I = \frac{1}{2}$. Pie augstas mikroviļņu jaudas parādās papildus līnijas, kas pieder pie „aizliegtajām” ($\Delta M_I = \pm 1$) pārejām.

Tiek uzskatīts, ka tā ir hipersīkā mijiedarbība tikai starp Tl kodolu spinu ($I = \frac{1}{2}$, abi izotopi ^{203}Tl un ^{205}Tl , kodolu g faktori ir ļoti līdzīgi un tāpēc mijiedarbības starp ar abiem izotopi šajos mērījumu nav nosakāmas.

Spin-Hamiltonāns ir:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \vec{g} \vec{S} + \sum_i^3 \vec{S} \vec{A}_i \vec{I}_i,$$

kur g ir g-tenzors un A_i ir hipersīkās mijiedarbības tenzors, μ_B ir Bora magnetons.

Mūsu analīze parādīja, ka spektru var izskaidrot pieņemot, ka notiek hipersīkā mijiedarbību ar 3 Tl kodoliem, no kuriem divi ir vienādi un visi hipersīkās mijiedarbības tenzori ir simetriski $\langle 100 \rangle$ virzienā (tabula 4.2). No lielākās Tl hipersīkās mijiedarbības ar vienu kodolu un diviem mazākiem Tl varētu sagaidīt, ka

katra lielākā Tl hipersīkā dubleta līnija sadalītos tripletos ar attiecību 1:2:1. Tomēr sakarā ar lielām anizotropiskām mijiedarbībām un augstākas kārtas efektiem tripleta „vidus” līnija ir sašķēlusies un tādējādi ir novērojami divi kvarteti.

Tabula 4.2. Tl trimēra centra Spin-Hamiltoniāna parametri hipersīkstruktūras parametri, doti mT.

g_{\parallel}	g_{\perp}	$ A_{\parallel}^1 $	$ A_{\perp}^1 $	$ A_{\parallel}^2 $	$ A_{\perp}^2 $
1.78	1.47	144	273	214	71
± 0.02	± 0.01	± 5	± 2	± 5	± 1

Attēlā 4.9. nepārtrauktās līnijas parāda aprēķināto EPR spektru ar $S = 1/2$ un hipersīko mijiedarbību ar trim Tl kodoliem (tabula 4.2.). g - tenzora asis un visi Tl hipersīkās mijiedarbības tenzori ir izvietoti gar $\langle 100 \rangle$ asi.

4.2.3. CsI:Tl spektru aprēķins

Spektri tika modelēti ar programmu EPR-NMR.

Spin-Hamiltoniāns apraksta nesapārota spina mijiedarbību ar trim tallija kodoliem:

$$\hat{H} = \mu_B \tilde{S} \tilde{g} \tilde{B} + \tilde{S} \tilde{A}_{Tl1} \tilde{I}_{Tl1} + \tilde{S} \tilde{A}_{Tl2} \tilde{I}_{Tl2} + \tilde{S} \tilde{A}_{Tl3} \tilde{I}_{Tl3}.$$

Aprēķinu programmā tiek ievadīti sekojoši lielumi:

nesapārotā elektrona spina skaitlis: $S = 1/2$,

triju tallija kodolu ^{203}Tl ar dabisko saturu 29.52 % un ^{205}Tl ar dabisko saturu 70.48% kodolu spina skaitļi: $I_1 = 1/2, I_2 = 1/2, I_3 = 1/2$, kas veido hipersīko mijiedarbību ar nesapāroto elektrona spinu,

g -tenzors ir bezdimensionāls lielums. Šajos aprēķinos izmanto aksiālo simetriju:

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix},$$

ar A apzīmē hipersīkstruktūras konstanti, ko šajos aprēķinos izsaka militeslās. Katram Tl kodolam izmanto hipersīkstruktūras tenzoru ar aksiālo simetriju:

$$\tilde{A}_{Tl1} = \begin{pmatrix} A_{1\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{1\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{1\parallel} \end{pmatrix}, \tilde{A}_{Tl2} = \begin{pmatrix} A_{2\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{2\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{2\parallel} \end{pmatrix}, \tilde{A}_{Tl3} = \begin{pmatrix} A_{3\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{3\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{3\parallel} \end{pmatrix}$$

hipersīkstruktūras mijiedarbības tenzoram var izdalīt iztropo un anizotropo daļu:

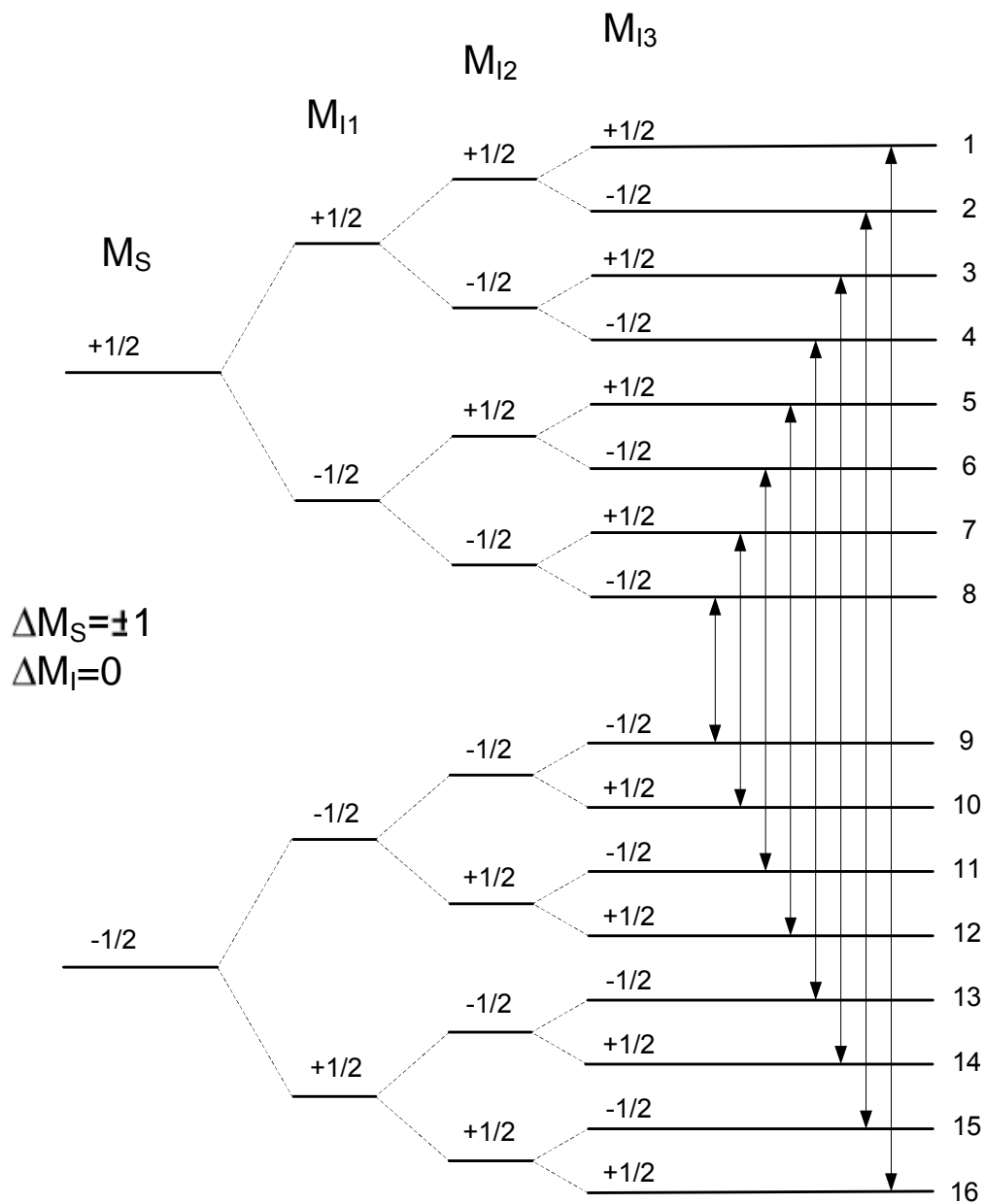
$$A_{\parallel} = a + 2b \text{ un } A_{\perp} = a - b$$

$$a + \begin{pmatrix} -b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix},$$

Pavisam tika apskatītas 8 elektronu pārejas, kur $\Delta M_S = \pm 1$ ir elektrona spina kvantu skaitlis, $\Delta M_I = 0$ ir kodola spina kvantu skaits, ņemot vērā tikai „atļautās” pārejas (attēls 4.10.). Aprēķini tiek veikti magnētiskajam laukam rotējot (110) plaknē:

$$h\nu = \Delta E,$$

kur ν – mikroviļņu frekvence (24,32 GHz) un ΔE ir enerģiju starpība starp Zēmana apskāļlīmeņiem.



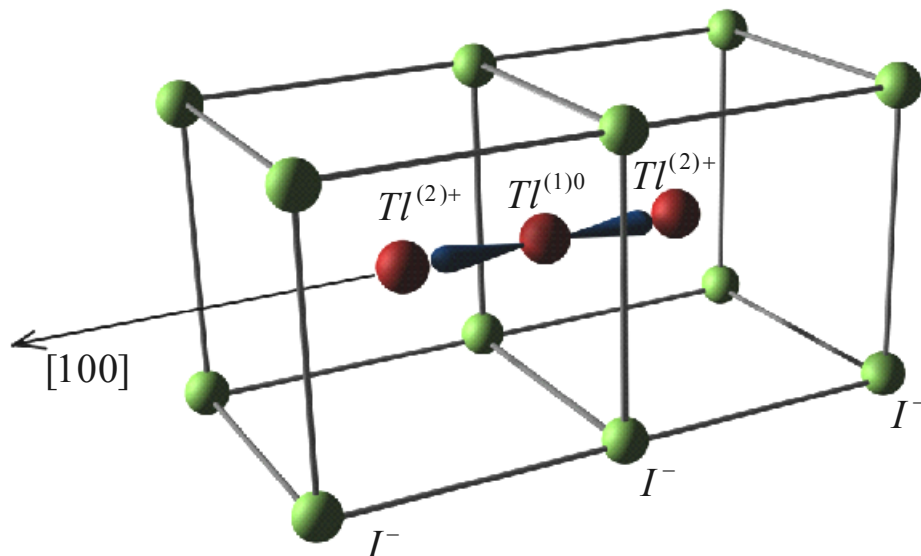
Attēls 4.10. Tallija kodolu Zēmana līmeņu hipersīkās šķelšanās, kad kodola spins ir $\frac{1}{2}$.

4.2.4. Diskusija un secinājumi

Parametri, kas parādīti tabulā 4.2., ļauj izveidot iespējamo defekta modeli, kas izskaidrotu MCD-EPR līnijas. Ņemot vērā, ka g -faktors ir mazāks nekā $g=2.00$, spektrs tiek saistīts ar elektronu ķerājcentriem [41]. Šāds g -faktors ir ticis novērots arī atomiskam $Tl^{0(1)}$ centriem un centru pāriem Tl_2^+ , $Tl_2^0(1)$ sārnu halogenīdos ar NaCl struktūru [65], [69], [62], [64].

Ņemot vērā tikai „atļautās” ($\Delta M_I = 0$) pārejas, kopējais līniju skaits un to leņķiskās atkarības nevar izskaidrot ar diviem Tl - kodoliem ($I = \frac{1}{2}$). Tomēr spektru var izskaidrot, ņemot vērā hipersīko mijiedarbību starp $S = \frac{1}{2}$ un trijiem Tl kodoliem, no kuriem divi ir ekvivalenti. Tāpēc mēs piedāvājam kā modeli Tl trimēra centrus (attēls 4.11.).

Mūsu spektram ir kvantitatīva līdzība ar, tā saucamajam, V_I - centru (elektroni saķerti uz trim fluoriem (F_3^{2-}) [70]:



Attēls 4.11. Nesapārotā spina $S = \frac{1}{2}$, kas mijiedarbojas ar 3 Tl kodola spiniem, modelis [2*].

Tabula 4.3. Trimēra centra hipersīkstruktūras parametri a un b (mT) ar atbilstošām zīmēm.

	Tl ¹	Tl ²
a	-134	120
b	139	49

divi Tl⁺ aizvieto divus blakus esošus Cs⁺ jonus un paramagnētiskais Tl⁰ novietojas starp diviem Tl⁺ (Tl⁰ starpmezglā).

Hipersīkstruktūras mijiedarbības kvantitatīvi var izskaidrot ar jonu modeli Tl⁺ – Tl⁰ – Tl⁺, kur nesapārotais elektrons veido orbitāli [100] virzienā (tabula 4.2.). Šis defekts ir neitrāls attiecībā pret kristālrežģi. eksperimentāli A_{\parallel} , A_{\perp} zīmes nevar noteikt. Ja nesapārotais elektrons aizņem Tl¹ 6p orbitāli anizotropiskai hipersīkstruktūras konstantei b jābūt pozitīvai [41]. Tas nosaka A_{\parallel} , A_{\perp} zīmes izvēli Tl¹. Tabulā 4.3. apkopotas tādas kopīgās izotropiskās un anizotropiskās hipersīkstruktūras konstantes, kas atbilst piedāvātajam modelim.

Tallija 6p orbitāle veido mezglu Tl¹ kodola vietā un izotropiskā hipersīkstruktūras mijiedarbība būtu nulle, ja nebūtu iekšējās elektronu čaulas polarizācijas efektu izraisītā izotropiskā mijiedarbību, kas parasti ir negatīva attiecībā pret novēroto [41].

Diviem ligandiem Tl² ir aptuveni $b \approx \frac{1}{3} a$. Šādā gadījumā parasti pārklājas Tl 6s un 6p orbitāles piejaukumiem Tl¹ 6p orbitālē. Tādējādi, jonu modelis Tl⁽²⁾⁺-Tl⁽¹⁾⁰-Tl⁽³⁾⁺ kvantitatīvi atbilst novērotajām hipersīkstruktūras mijiedarbībām [2*].

4.3. Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku katodluminiscences pētījumi

4.3.1. Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stikla keramiku raksturojums

Ar reto zemju piejaukumiem aktivēto stiklu un stiklu keramiku perspektīvie pielietojumi ir augsto enerģiju fizikā (elementārdaļiņu fizikā), rentgenstaru datortomogrāfijā rūpnieciskos un medicīniskos attēlu iegūšanai [7] un augšup-pārveides (up-conversion) luminiscencei [8].

Stikla keramiku materiālu priekšrocības salīdzinājumā ar monokristāliem ir to zemās izmaksas un iespēja ražot liela izmēra paraugus. Stikla un stikla keramikas scintilatoru trūkums ir tas, ka to īpašības pasliktina radiācija, tādējādi ierobežojot to pielietojamus precīzajai kalorimetrijai [71].

Stikla keramiku raksturo fluorīda kristāla un stikla īpašības. Pielietojot pareizu termisko apstrādi, oksifluorīdu stikla keramikā var veidoties nanoizmēru kristalīti [72].

Ar terbiju aktivēti oksifluorīdu stikli ir perspektīvi scintilatori [9], ir novērti to efektivitātes uzlabojami pēc stikla keramikas veidošanās, tomēr par to īpašībām un dzišanas laikiem nav ziņots.

Šajā darbā mēs pētījām katodluminiscences spektrus un katodluminiscences dzišanas laikus ar terbiju aktivētiem oksifluorīdu stikliem un stiklu keramikām.

4.3.2. Rezultāti

Paraugi

Tika pētīti katodluminiscences spektri un dzišanas kinētikas LU Cietvielu Fizikas Institutā iegūtiem oksifluorīdu stikliem un stiklu keramiku paraugiem, kuru sastāvs ir $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{LaF}_3 \cdot \text{NaF}$ un tie ir aktivēti ar Tb_2O_3 , TbF_3 , YbF_3 dažādās koncentrācijās. Tabulā 4.4. parādīti scintilatoru pētīto sastāvi. Paraugi #1, #2, #3 ir stikla, bet #4, #5 ir stikla keramikas materiāli.

Tabula 4.4. Paraugu sastāvi (mol %). Noteiktība ir aptuveni ± 1 mol%.

# 1		# 2		#3, #4, #5	
40.4 %	SiO_2	41.7 %	SiO_2	40.6 %	SiO_2
25.3 %	Al_2O_3	26.0 %	Al_2O_3	25.4 %	Al_2O_3
19.2 %	Na_2CO_3	19.8 %	Na_2CO_3	19.3 %	Na_2CO_3
9.1 %	LaF_3	9.4 %	LaF_3	9.1 %	LaF_3
3.0 %	NaF	3.1 %	NaF	3.0 %	NaF
2.0 %	Tb_2O_3	0.01 %	Tb_2O_3	0.5 %	TbF_3
1.0 %	YbF_3			2.0 %	YbF_3

Paraugs #4 tika karsēts 660 ° C vienu stundu; paraugs #5 tika karsēts 675° C vienu stundu un papildus ierosināts ar rentgenstariem.

Katodluminiscences mērījumi

Katodluminiscences spektri un dzišanas laiki tika reģistrēti ar ФЕУ-106 tipa fotoelektronu pavairotāju un impulsu skaitīšanas plati M9003 Hamamatsu ar speciālu programmu.

Tika veikti infrasarkanās absorbcijas spektri un rentgendifrakcijas mērījumi. Visi mērījumi tika veikti istabas temperatūrā.

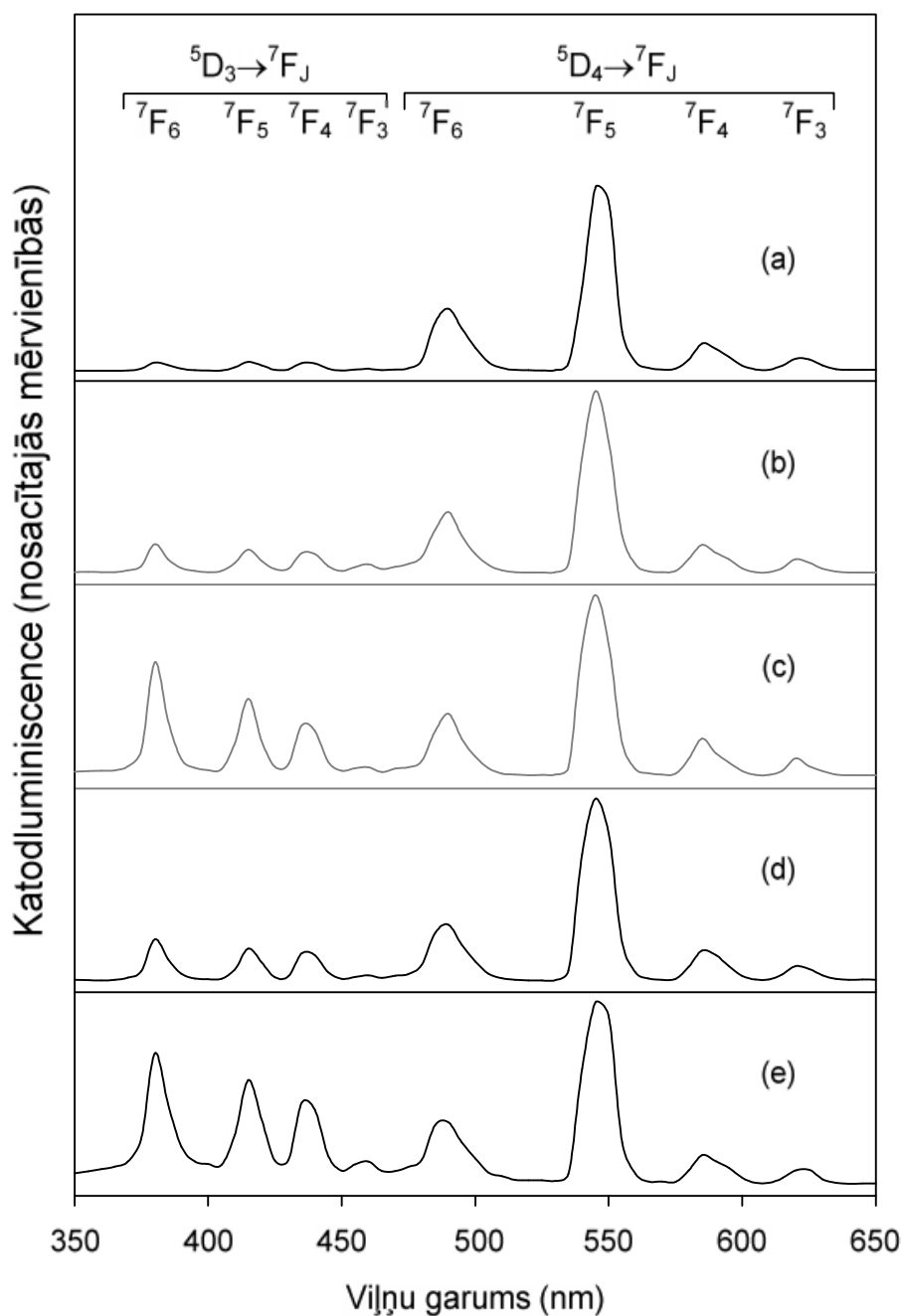
Rezultāti

Attēlā 4.12. parādīts katodluminiscences spektrs oksifluorīdu stikliem un stiklu keramikām ar dažādām Tb^{3+} koncentrācijām. Katodluminiscences spektram novērotas joslas pie sekojošiem viļņu garumiem: 380 nm, 415 nm, 435 nm, 460 nm, 490 nm, 545 nm, 585 nm un 620 nm [3*].

Atbilstoši zilam un zaļajam spektra apgabalam novērotās joslas var sadalīt zilajā un zaļajā grupā.

Šīs spektrālas joslas tiek saistītas ar terbija jona luminiscenci. Enerģijas līmeņu pārejas $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ (J=6, 5, 4, 3) atbilst zilajai grupas, bet pārejas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J=6, 5, 4, 3) atbilst terbija enerģijas līmeņu pārejam zaļajai grupai [73].

Joslas viļņu garumā 490 nm var uzskatīt par divu pāreju $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$ un $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ superozīciju.



Attēls 4.12. Pētīto oksifluorīdu paraugu normalizētais spektrs. Līknes sakārtotas atbilstoši terbija koncentrācijai – #1 stikla paraugs, Tb^{3+} 2 % (a), #5 stikla keramikas paraugs, Tb^{3+} 0.5 % (b), #4 stikla keramikas paraugs, Tb^{3+} 0.5 % (c), #3 stikla paraugs, Tb^{3+} 0.5 % (d), #2 stikla paraugs, Tb^{3+} 0.01 % (e)[3*].

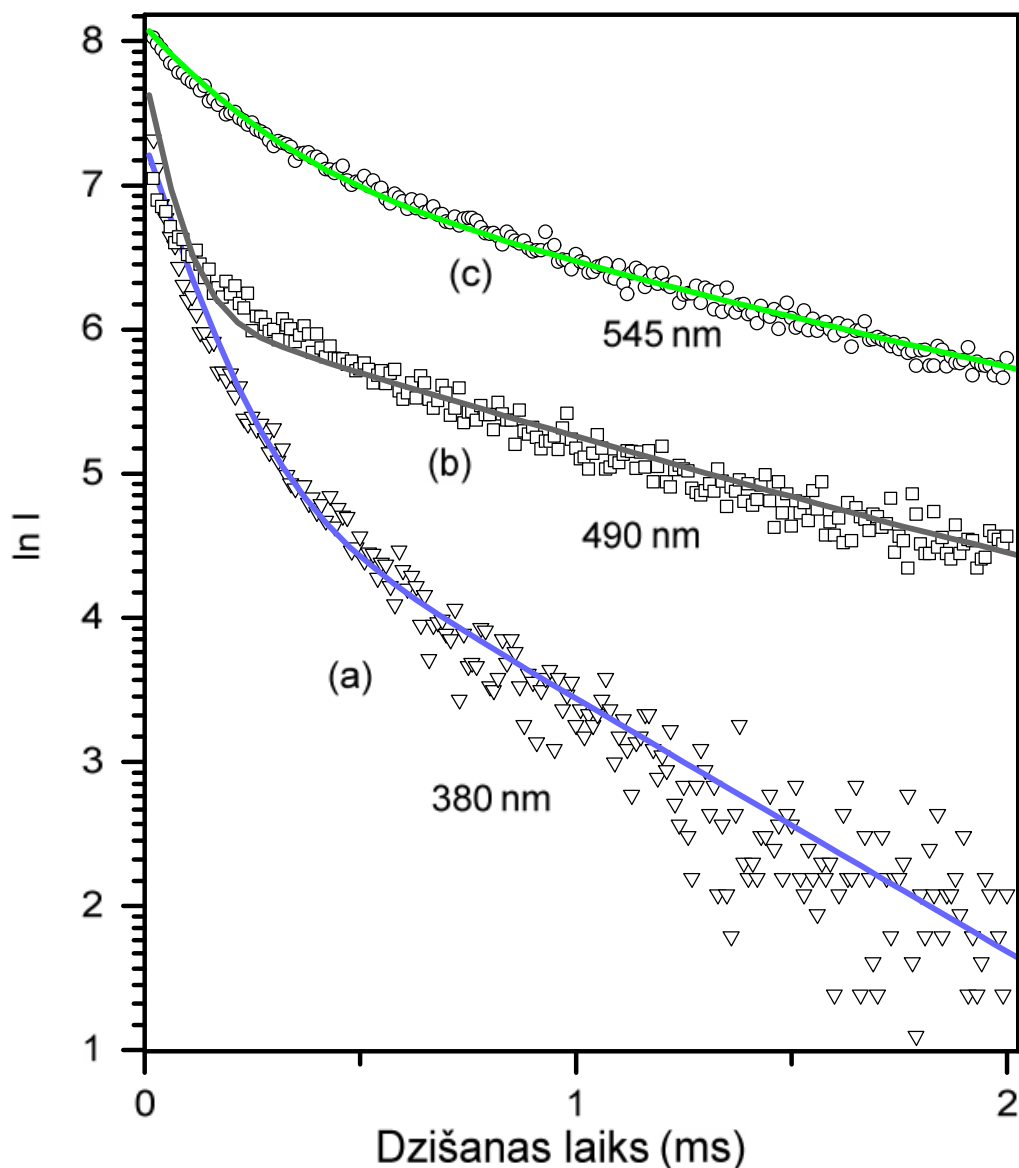
Tika novērtētas zaļās un zilās grupas maksimumu intensitāšu summas. Šīs attiecības paraugiem ar dažādām terbija koncentrācijām parādītas tabulā 4.5.

Tabula 4.5. Zilās pret zaļo grupas attiecības. Nenoteiktība ir aptuveni ± 0.05 .

Paraugs	#1	#2	#3	#4	#5
Aktivatora koncentrācija (%)	2Tb 1Yb	0.01 Tb	0.5Tb 2Yb	0.5Tb 2Yb	0.5Tb 2Yb
Zilās un zaļās grupas attiecība	0.1	1.12	0.4	0.85	0.3

Katodluminiscences spektrā netika novērotas terbija luminiscences joslas, jo terbija pāreja no pamata stāvokļa uz ierosināto stāvokli ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) notiek pie 978 nm [74], kas atrodas ārpus katodluminiscences spektrometra mērījumu diapazona. Tomēr infrasarkanās absorbcijas spektrā paraugiem, kas satur Yb^{3+} jonu (#1,#3,#4,#5), tika novērota josla pie 978 nm.

Tika mērīti dzišanas laiki maksimumos 380 nm, 490 nm un 545 nm. Izmērītās dzišanas līknes paraugam #4 ir parādītas attēlā 4.13.



Attēls 4.13. Dzišanas līknes stikla keramikas paraugam #4. trijstūri – eksperimentālie datu punkti, kas mērīti pie 380 nm (a), kvadrāti – eksperimentālie datu punkti, kas mērīti pie 490 nm (b), apļi – eksperimentālie datu punkti, kas mērīti pie 545 nm, nepārtrauktās līnijas - aprēķinātās līknes [3*].

Eksperimentālo katodluminiscences līkņu aproksimācija tika veikta ar divu eksponenšu funkciju:

$$f(t) = A_1 \exp(-t / \tau_1) + A_2 \exp(-t / \tau_2) + B$$

A_i – dzišanas amplitūda, B – konstante, τ_i – dzišanas laiks

Tabulā 4.6. ir parādīti dzišanas laiku eksponenšu pāri.

Tabula 4.6. Eksponeņu pāri, kas sastāv no garās un īsās eksponentes, ar kurām var interpolēt eksperimentālās dzišanas līknes. Dzišanas līknes ir mērītas pie sekojošiem viļņu garumiem: 380 nm, 490 nm, un 545 nm. Nenoteiktība īsajai laika eksponentei ir $\pm 5 \mu\text{s}$ un garajai eksponentei ir $\pm 20 \mu\text{s}$.

Paraugs	Aktivators	Dzišanas laiks, μs					
		380 nm		490 nm		545 nm	
#1	2Tb, 1Yb	15	180	120	980	150	1030
#2	0.001 Tb	40	600	20	940	190	1030
#3	0.5Tb, 2Yb	30	320	100	990	150	990
#4	0.5Tb, 2Yb	100	570	55	1040	200	1210
#5	0.5Tb, 2Yb	45	570	70	1020	150	1060

Lai varētu ērtāk salīdzināt dažādu paraugu eksponeņu funkcijas, mēs aprēķinājām vidējo eksponenti katram eksponeņu pārim, kā tas parādīts tabulā 4.7.

Mēs izmantojam formulu [75]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n A_i \tau_i}$$

Tabula 4.7. Aprēķinātās eksponeņu pāra vidējās eksponentes. Tabula sakārtota atbilstoši Terbija koncentrācijai. Nenoteiktība ir aptuveni $\pm 15 \mu\text{s}$.

Paraugs	Aktivators	Dzišanas laiks, μs		
		380 nm	490 nm	545 nm
#1	2Tb, 1Yb	65	790	815
#3	0.5Tb, 2Yb	145	850	905
#2	0.001 Tb	330	740	975
#4	0.5Tb, 2Yb	310	860	1010
#5	0.5Tb, 2Yb	265	820	870

Saskaņā ar mūsu pieredzi katodluminiscences spektru intensitātes nav stabilas un samazinās laikā.

Tika veikti rentgendifrakcijas mērījumi. Rentgendifrakcijas mērījumi parādīja, oksīda stikla matricā ievietojas LaF_3 nanoizmēru kristalīti.

4.3.3. Diskusija

Terbijs oksifluorīdu stikla keramikā var atrasties vai nu oksīda stikla daļā vai fluorīda kristālā. Ja būtiska daļa Tb^{3+} atrodas fluorīda kristālā, luminiscences īpašībām un dzīves laikiem jābūt atšķirīgiem no tā paša sastāva stikliem, jo Tb^{3+} atrodas atšķirīgās apkārtņēs.

Tomēr tāda paša sastāva pētītajiem stiklu un stiklu keramiku paraugiem bija raksturīga gandrīz tā pati katodluminiscences spektru forma un būtiskas izmaiņas dzišanas laikiem netika novērotas. Viens no iemesliem varētu būt tāds, ka pētītajos oksifluorīdos tikai neliela daļa terbija jonu atrodas fluorīda kristāla keramiskajā daļā.

Mēs apskatīsim pētīto oksifluorīdu stiklu un stiklu keramiku paraugu luminiscences intensitātes atkarības un katodluminiscences dzišanas līknes. ‘Zilās’ grupas un ‘zaļās’ grupas intensitāšu attiecība samazinās, ja terbija koncentrācija pieaug.

Šo korelāciju var saistīt ar terbija krosrelaksācijas mehānismu [73] starp divu Tb^{3+} jonu $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ un $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ līmeņu pārejām. Luminiscences intensitātes samazināšanos laikā izskaidrot ar katodluminiscences ierosināšanās īpašībām kā arī ar krāsu centru rašanos, kas ietekmē luminiscenci. Katodluminiscences dzišanas līknes var aproksimēt ar divām eksponentēm – ātro un lēno.

Eksperimentālās dzišanas laika līknes nevar aproksimēt ar hiperbolisko funkciju vai ar tikai vienas eksponentes funkciju.

Lēnākā dzišanas laika komponente varētu būt saistīti ar elektronu vai caurumu atkārtotu ķeršanu (*retrapping*) pirms tie sasnieguši Tb^{3+} .

Terbija koncentrācijas pieaugums stikla paraugiem izraisa dzišanas laika samazināšanos ‘zilajai’ grupai, bet ‘zaļās’ grupas dzišanas laikus būtiski neietekmē.

Šī sakarību mēs varam izskaidrot ar krosrelaksāciju [73].

Ir nepieciešami turpmāki pētījumi, lai uzlabotu ar terbiju aktivētu oksifluorīdu stiklu un stiklu keramiku scintilatoru materiālu īpašības.

4.3.4. Secinājumi

Pētīto stiklu un stiklu keramiku katodluminiscences spektros novērojamas raksturīgās Tb^{3+} luminiscences joslas (‘zilā’ un ‘zaļā’ grupa). ‘Zilās’ grupas pret ‘zaļo’ grupu intensitāšu attiecības un ‘zilās’ grupas dzišanas laiks ir atkarīgs no terbija koncentrācijas stikla paraugos.

Katodluminiscences dzišanas līknes var pietiekami labi aproksimēt ar divām eksponentēm - ātro un lēno.

‘Zilās’ grupas katodluminiscences joslu dzišanas laiki ir ātrāki nekā ‘zaļās’ grupas joslu dzišanas laiki. Šo parādību varētu izskaidrot ar krosrelaksāciju starp Tb^{3+} joniem [3*].

5. Kopsavilkums

5.1. Galvenie rezultāti

1. Noskaidroti hipersīkās mijiedarbības parametri, kas izskaidro $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ EPR spektra eksperimentālās līknes.
2. Izmantojot hipersīkās mijiedarbības parametrus, precizēts Mo struktūras defekta telpiskais modelis $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ kristālā.
3. Noskaidroti hipersīkās mijiedarbības parametri, kas izskaidro CsI:Tl MCD-EPR spektra leņķisko atkarību eksperimentālās līknes.
4. Izmantojot hipersīkās mijiedarbības parametrus, izveidots Tl trimēra telpiskais modelis CsI:Tl kristālā.
5. Terbija koncentrācijas palielināšana $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{LaF}_3 - \text{NaF}$ stiklā samazina luminiscences spektra zilās un zaļās grupas intensitāšu attiecību un zilās grupas kinētiku dzišanas laiku, ko var izskaidrot ar krosrelaksāciju starp pārejām $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ un $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Tb^{3+} jonos.

5.2. Aizstāvamās tēzes

1. Mo struktūras defekta modelī CdWO_4 nesapārotais spins atrodas starpmezglu pozīcijā uz Mo piejaukuma, kur tas var mijiedarboties ar divām kadmija kodolu grupām (pa 3 un pa 2 Kadmija kodoliem katrā).
2. CsI:Tl Tl hipersīkās mijiedarbības, var tikt izskaidrotas sekojošā modelī, kurā divi Tl^+ aizvieto divus blakus esošus Cs^+ jonus un paramagnētiskais Tl^0 novietojas starp diviem Tl^+ (Tl^0 starpmezglā), nesapārotais elektrons veido 6p orbitāli [100] virzienā.

5.3. Nobeigums

Promocijas darba izvirzītie mērķi un uzdevumi kopuma ir izpildīti. Izdevies noskaidrot defektu struktūras kristāliem $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ un CsI:Tl un luminiscences īpašības ar terbiju aktivētiem stikliem un stiklu keramikām, no scintilatoru pielietojuma viedokļa.

Darba izpildes gaitā radušās problēmas, no vienas puses, bija saistītas ar grūtībām aprēķinu programmas izvēlē, kura būtu vispiemērotākā konkrētajam pētījumam.

Piemēram, CdWO_4 lielais kodolu skaits neļāva izmantot precīzāko spektru modelēšanas programmu EPRFOR, tāpēc tika izmantota mazāk precīzā PCS.

Pētot oksifluorīdu stiklus un stiklu keramikas, saskārāmies ar sekojošām problēmām:

- Oksifluorīdu radiācijas izturību – atkārtotos katodluminiscences mērījumos mainījās šī scintilatora materiāla intensitātes;
- Neizdevās viennozīmīgi noskaidrot karsēšanas ietekmi uz aktivēto oksifluorīdu īpašībām;
- Dzišanas laikus izdevās aproksimēt tikai ar vismaz divām eksponentēm, kuras ir atšķirīgas katram mērījumam.

Mūsu izveidoto Tl trimēra defekta modeli CsI:Tl kristālā var uzskatīt par pietiekami nobeigtu, kaut gan CsI:Tl struktūrā ir vēl vairāki citi Tl centru struktūras defekti, kas vēl nav noskaidroti.

CdWO_4 defekta struktūras modelis varētu būt precīzēts, iegūstot papildus informāciju no citām magnētisko rezonansu metodēm, piemēram, ENDOR.

Perspektīvā varētu veidot aktivēto oksifluorīdu sastāvus ar uzlabotām īpašībām un tiem būtu iespējams mērīt arī EPR spektrus, lai noteiktu defektu struktūru.

6. Autora publikāciju saraksts

- [1*] E. Elsts. and U. Rogulis, *EPR hyperfine structure of the Mo-related defect in CdWO₄*, phys. stat. sol. (c) 2, 2005, p. 69.
- [2*] U. Rogulis, J.-M. Spaeth, E. Elsts, A. Dolgoplova, *Tl-related radiation defects in CsI:Tl*, *Radiation Measurements*, 38, 2004, p. 663.
- [3*] E. Elsts, U. Rogulis, J. Jansons, A. Sarakovskis, *Cathodoluminescence of terbium and ytterbium activated oxyfluoride glasses and glass ceramics*, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 5, 2010, p. 48.
- [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 SCINT'2005*, Alushta, Ukraine, 2006, p. 156.
- [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*, *physica status solidi (c)*4/3, 2007, p. 1284.

7. Konferenču tēzes

Starptautiskās konferences

1. U. Rogulis, J.-M. Spaeth, E. Elsts, A. Dolgoplova, *Tl- related radiation defects in CsI:Tl*, 5th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR'2003, Book of Abstracts. p.191.
2. E. Elsts and U. Rogulis, *EPR hyperfine structure of the Mo-related defect in CdWO₄*, 15th International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM' 2004, Riga, Book of Abstracts p. 98.
3. A. Fedotovs, E. Elsts, U. Rogulis, I. Tale, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *EPR of F type centres in LiBaF₃*, Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Applications SCINT'2005, Alushta, Book of Abstracts, p. 60.
4. 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*, 10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM' 2006, Milano, Book of Abstracts, p. 340.

Vietējās konferences

5. E. Elsts, U. Rogulis, *EPR spektru hipersīkstruktūra CsI:Tl*. LU CFI 19. Zinātniskās Konferences tēzes, 2003, 64. lpp.
6. E. Elsts, U. Rogulis, *Par Mo defekta EPR hipersīkstruktūru CdWO₄*, LU CFI 20. Zinātniskās Konferences tēzes, 2004, 87. lpp.
7. E. Elsts, U. Rogulis, A. Fedotovs, *SrF₂:Ce Kristālu EPR spektri*, LU CFI 21. Zinātniskās Konferences tēzes, 2005, 8. lpp.
8. E. Elsts, A. Fedotovs, U. Rogulis, A. Guļāns, I. Tāle, M. Nikl, N. Ichinose, K. Shimamura, *F - tipa centru EPR tūrā LiBaF₃ kristālā*, LU CFI 22. Zinātniskās Konferences tēzes, 2006, 8. lpp.
9. E. Elsts, U. Rogulis, *Defektu centru magnētisko rezonansu pētījumi luminiscento detektoru materiālos*, LU CFI 25. Zinātniskās Konferences tēzes, 2009, 92. lpp.
10. E. Elsts, U. Rogulis, J. Jansons, A. Šarakovskis, *Ar terbiju un iterbiju aktivētu oksifluorīdu stiklakeramiku katodluminiscence*, LU CFI 26. Zinātniskās Konferences tēzes, 2010, 11. lpp.

8. Izmantotā literatūra

- [1] L. Nagornaya, G. Onyshchenko, E. Pirogov, N. Starzhinskiy, I. Tupitsyna, V. Ryzhikov, Yu. Galich, Yu. Vostretsov, S. Galkin and E. Voronkin, *Production of the high-quality CdWO₄ single crystals for application in CT and radiometric monitoring*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 537, 2005 , p. 163.
- [2] M.-J. van Goethem, M.S. Wallace, B.E. Nett, M.A. Famiano, K.R. Herner, D.J. Oostdyk, M. Mocko, W.G. Lynch, M.B. Tsang, P. Schotanus, J. Telfer, H.L. Clark, A. Moroni, R. de Souza and L.G. Sobotka, *Investigations and corrections of the light output uniformity of CsI(Tl) crystals*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 526, 2004, p. 455.
- [3] B.-J. Kim, B.K. Cha, H. Jeon, Y.K. Chi and G. Cho, *A study on spatial resolution of pixelated CsI(Tl) scintillator*, Radiation Measurements, 42, 2007, p. 1415.
- [4] A.E. Ovechkin, L.L. Nagornaya, I.A. Tupitsina, and Ya.Ya. Vostretsov, *Colour centres in CdWO₄ crystals*, Journal Prikladnoi Spektroskopii (in Russian) 51, 1989, p. 146.
- [5] U. Rogulis, *EPR of molybdenum-related defect in CdWO₄ crystal*, Radiation Measurements, 29, 1998, p. 287.
- [6] V. Nagirnyi, A. Stolovich, S. Zazubovich, V. Zepelin, E. Mihokova, E. Nikl, G.-P. Pazzi, L. Salvini, *Peculiarities of the triplet relaxed excited-state structure and luminescence of a CsI:Tl crystal*, J. Phys.: Condens. Matter 7, 1995, p. 3637.
- [7] J. Fu, M. Kobayashi and J.M. Parker, *Terbium-activated heavy scintillating glasses*, J. Lumin., 128, 2008, p. 99.
- [8] M.J. Dejneka, *Transparent oxyfluoride glass ceramics*, MRS Bull. 23, 1998, p. 57.
- [9] Z. Pan, K. James, Y. Cui, A. Burger, N. Cherepy, S.A. Payne, R. Mu, S.H. Morgan, *Terbium-activated lithium–lanthanum–aluminosilicate oxyfluoride scintillating glass and glass-ceramic*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 594, 2008, p. 215.
- [10] <http://www1.gantep.edu.tr/~yazici/TLDosimeters.html>
- [11] Ph.T. Underhill, *Naturally-Occurring Radioactive Materials: Principles and Practices*, St. Lucie Press, 1996, p. 220.
- [12] R. Chen, S.W.S. McKeever, *Theory of thermoluminescence and related phenomena*, Science, 1997, p. 559

- [13] http://www.daviddarling.info/encyclopedia/G/Geiger-Muller_counter.html
- [14] http://nsspi.tamu.edu/NSEP/basic_rad_detection/index.php?course=0600
- [15] <http://www.macdiarmid.ac.nz/news/success/edgar.php>
- [16] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer, 2005, p. 550.
- [17] M. Nikl, *Scintillation detectors for x-rays*, 2006, Meas. Sci. Technol. vol. 17, 2006, p. R37.
- [18] <http://scintillator.lbl.gov>
- [19] J. Dakin, R. G. W. Brown, *Handbook of optoelectronics*, Taylor & Francis, 2006, p. 1559.
- [20] A.R. Spowart, *Energy transfer in cerium-activated silicate glasses*, J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 1979, p. 3369.
- [21] M. Ishii, Y. Kuwano, T. Asai, S. Asaba, M. Kawamura, N. Senguttuvan, T. Hayashi, M. Kobayashi, M. Nikl, S. Hosoya, K. Sakai, T. Adachi, T. Oku and H.M. Shimizu, *Boron based oxide scintillation glass for neutron detection*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 537, 2005, p. 282.
- [22] J.A. Mares, M. Nikl, K. Nitsch, N. Solovieva, A. Krasnikov and S. Zazubovich, *A role of Gd³⁺ in scintillating processes in Tb-doped Na–Gd phosphate glasses*, Journal of Luminescence, 94–95, 2001, p. 321.
- [23] A.R. Spowart, *Energy transfer in terbium-activated silicate glasses*, J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 12, 1979, p. 3375.
- [24] <http://www.alkor.net/alkorru/Scintillators.html>
- [25] I. Nemchenok, *Organic Scintillators*,
newuc.jinr.ru/img_sections/file/pract08/08.../organic%20scintillators.pdf
- [26] S.E. Derenzo and M.J. Weber, *Prospects for first principle calculations of scintillator properties*, Nucl Instr Meth A, 422, 1999, pp. 111.
- [27] S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne, M.K. Klintonberg, *The quest for the ideal semiconductor scintillator*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 505, 2003, p. 111.
- [28] M.J. Weber, *Scintillation: mechanisms and new crystals*, Nucl. Instrum. Meth. A, 527, 2004, p. 9
- [29] Р.А.Эварестов, Е.А.Котомин, А.Н.Ермошкин, *Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах*, Зинатне, 1983, с. 250.

- [30] K.K. Chattopadhyay, A. N. Banerjee, *Introduction To Nanoscience And Nanotechnology*, PHI, 2009, p. 276.
- [31] R. Srinivasan, *Engineering Material And Metallurgy*, Mcgraw Hill, 2010, p. 452.
- [32] P.M.A. Sherwood, *Vibrational Spectroscopy of Solids*, Cambridge University Press., 1972, p. 266.
- [33] Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов, *Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов*, Зинатне, 1979, с. 252.
- [34] Sherwood, P.M.A. *Vibrational Spectroscopy of Solids*, Cambridge University Press., 1972, 266.
- [35] Р. Бикбуталов, *Казанские истории*, 7-8, 2004, <http://www.1000kzn.ru/article/ru/2915/383/1/>
- [36] А.С. Марфунин, *Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах*, Недра, 1975, с. 327.
- [37] E. Goovaerts, *Spectroscopic Techniques*, (Lekciju konspekts), Physics Department, University of Antwerp.
- [38] J. Eiduss, U. Zirnītis, *Atomfizika*, Zinātne, 1978, lpp. 328.
- [39] H. Haken, H.C. Wolf, *The Physics of Atoms and Quanta: Introduction to Experiments and Theory*, Springer, 2000, p. 503
- [40] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hydazi.html>
- [41] J.-M. Spaeth, H. Overhof, *Point defects in Semiconductors and Insulators*, Springer, 2003, p. 490.
- [42] H. Haken, H.C. Wolf, W.D. Brewer, *Molecular physics and elements of quantum chemistry*, Science, 2004, p. 592.
- [43] W.R. Hagen, *Biomolecular EPR Spectroscopy*, CRC Press, 2008, p. 248.
- [44] J.A. Weil and J.R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, 2007, p. 664.
- [45] <http://www.hsctut.materials.unsw.edu.au/Ceramics/ceramics5a.htm>
- [46] J.D. Tilley, *Understanding solids: the science of materials*, Science, 2004, p. 593

- [47] *Физический энциклопедический словарь*, Советская энциклопедия, 1984, http://dic.academic.ru/contents.nsf/enc_physics/
- [48] J.W. Robinson, E.M. Skelly Frame, G.M. Frame II, *Undergraduate Instrumental Analysis*, Sixth Edition, CRC Press, 2005, p. 1 080.
- [49] U. Rogulis, A. Fedotovs, *Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR). Laboratorijas darba apraksts LU maģistrantūras studentiem*, Laboratorijas darba apraksts, 2005, Rīga
- [50] V. Ogorodņiks, *Radiācijas defektu pētījumi ar EPR metodi LiBaF₃*, Promocijas darbs, 2004, Rīga
- [51] W. Meise, *Lumineszenz und Strahlenschädigungen von CsJ:Tl⁺ Röntgenszintillatoren*, Diploma Thesis, 1988, Paderborn.
- [52] M.J. Mombourquette, J. A. Weil, *Operating instructions for computer program EPR-NMR*, University of Saskatchewan, Canada, 2004. <http://homepage.usask.ca/~jaw519/>
- [53] E. Lassner, W.-D. Schubert, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys*, Science, 1999, p. 422
- [54] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd edn., Interscience, 3, 1965, p.42.
- [55] A. Kotlov, L. Jönsson, H. Kraus, V. Mikhailik, V. Nagirnyi, G. Svensson and B.I. Zadneprovski, *Excited states of molybdenum oxyanion in scheelite and wolframite structures*, Radiation Measurements, 42, 2007, p. 767.
- [56] S.N. Ivanov, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, O.V. Rzhetskaya, D.A. Spassky, B.I. Zadneprovski, L. Jonsson, G. Svensson, *Luminescence of the set of tungstate crystals with wolframite structural type*, Proceedings of the 8th International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications. Kharkov, 2006, p. 375
- [57] J.R. Morton, and K.F. Preston, *Atomic parameters for paramagnetic resonance data*, Journal of Magnetic Resonance, 30, 1978, p. 577.
- [58] A. Watterich, G.J. Edwards, O.R. Gilliam, L.A. Kappers, D.P. Madacsi, K. Raksanyi, and R. Voszka, *ESR of platinum impurity ions in ZnWO₄ single crystals*, Journal of Physical Chemistry of Solids, 52, 1991, p. 449.
- [59] I. Heynderickx, E. Goovaerts, S.V. Nistor and D. Schoemaker, *Site-switched Tl⁰ atoms in Tl⁺-doped NaCl and KCl*, Phys. Rev. B, 33, 1985, p. 1559.
- [60] Y. Toyotomi and R. Onaka, *Trapped Electron Centre and Trapped Hole Centres in Heavily Doped KCl:Tl: I. Thermal Glow Study*, Journal of the Physical Society of Japan, 46, 1978a, p. 1861.

- [61] Y. Toyotomi and R. Onaka, *Trapped Electron Centre and Trapped Hole Centres in Heavily Doped KCl:Tl: II. ESR Study*, Journal of the Physical Society of Japan, 46, 1978b, p. 1869.
- [62] B.-r. Yang, E. Goovaerts, and D. Schoemaker, *Identification and analysis of the Tl^{2+} ESR spectrum in KCl:Tl⁺*, Phys. Rev. B, 27, 1983, p. 1507.
- [63] S.V. Nistor, E. Goovaerts, B.-r. Yang and D. Schoemaker, *Interstitial Tl^0 atoms in alkali halides: ESR study of a $\langle 111 \rangle$ - oriented Tl^{2+} centre*, Phys. Rev. B, 28, 1983, p. 1219.
- [64] S.V. Nistor, D. Schoemaker, I. Ursu and B.-r. Yang, *The study of $Tl^{2+} \langle 110 \rangle$ centres in NaCl and RbCl*, phys. stat. sol. (b), 127, 1985, p. 503.
- [65] F.-J. Ahlers, F. Lohse, and J.-M. Spaeth, *Identification of a Tl dimer centre in alkali halides by ODMR*. J. of Physics C, 18, 1985, p. 3881.
- [66] J.J. Pilloud, and C. Jaccard, *ESR of V_K centers in CsI*, Solid State Commun. 17, 1975, p. 907.
- [67] J.-M. Spaeth, W. Meise, and K.S. Song, *The nature of x-ray-induced luminescence and the hole centres in CsI:Tl studied by optically detected electron paramagnetic resonance*, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 6, 1994, p. 3999.
- [68] A.V. Dolgoplova, P.A. Kulis, V.V. Masalskis, U.T. Rogulis, N.N. Smirnov and V.G. Tale, *Spectroscopy of activator traps in CsI:Tl*, Proceedings of the international symposium Lumdetr'91, Riga, 1991, C47.
- [69] F.-J. Ahlers, and J.-M. Spaeth, *Ground and excited states of laser-active $Tl^{0(l)}$ centres in alkali halides*, J. of Physics C, 19, 1986, p. 4693.
- [70] M.N. Cohen, W. Känzig, and T. O. Woodruff, *The hyperfine structure of the V_T -center*, J. Phys. Chem. Solids, 11, 1959, p. 120.
- [71] M.J. Weber, *Inorganic scintillators: today and tomorrow*, J. Lumin. 100, 2002, p. 35.
- [72] Z.J. Hu, Y.S. Wang, F. Bao and W.Q. Luo, *Crystallization behavior and microstructure investigations on LaF_3 containing oxyfluoride glass ceramics*, J. Non-Cryst. Solids 351, 2005, p. 722.
- [73] H. Guo, *Photoluminescent properties of $CeF_3:Tb^{3+}$ nanodiskettes prepared by hydrothermal microemulsion*, Appl. Phys. B84, 2006, p. 365
- [74] A. Lupei, V. Lupei, C. Presura, V. N. Enaki and A. Petraru, *Electron-phonon coupling effects on Yb^{3+} spectra in several laser crystals*, J. Phys.: Condens. Matter 11, 1999, p. 3769.

Pateicības

Autors izsaka pateicības darba tapšanā zinātniskajam vadītājam, līdzautoriem, kolēģiem, ģimenei, vadībai, kas atļāva darboties CFI, un tiem, kas netieši ietekmēja manu pievēršanos zinātniskiem pētījumiem.