1978 г. Август

Том 125, вып. 4

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539 143 43

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС'. ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

В. Г. Грачев, М. Ф. Дейген

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	
2 .	Идея и информационные возможности ДЭЯР 632	
3.	Теория спектров ДЭЯР 636	,
4.	Расшифровка спектров ДЭЯР 637	1
5.	ПЭЯР электронных центров окраски	l
6.	ДЭЯР дырочных центров	,
7.	ДЭЯР электронных примесных центров	•
8.	Влияние внешних воздействий на сцектры ДЭЯР	i
9.	Пинамика ДЭЯР	
10.	Оптическое петектирование ПЭЯР	,
11.	Использование ЛЭЯР для определения фундаментальных характеристик	
	Бристаллов 657	1
12	алитичение 658	1
Πw		•
		1

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1944 г. Е. К. Завойский открыл резонансное поглощение СВЧ излучения, возникающее в результате переходов между спиновыми уровнями энергии электронов, — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), положив тем самым начало радиоспектроскопии как науки. Понадобились немногие годы, чтобы стало ясно не только научное, но и прикладное знарадиоспектроскопии. Свидетельством тому являются работы чение А. М. Прохорова, Н. Г. Басова и Ч. Таунса, заложившие основы квантовой электроники. В 1956 г. Феер¹ предложил регистрировать переходы между ядерными спиновыми подуровнями — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — по их влиянию на сигнал ЭПР. Такое обобщение метода ЭПР, называемое обычно двойным электронно-ядерным резонансом (ДЭЯР) *), оказалось исключительно плодотворным. Сочетая высокую чувствительность ЭПР с высокой разрешающей способностью ЯМР, метод ДЭЯР позволил получить ценную информацию о парамагнитных центрах (ПЦ) в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах, в сегнетоэлектриках, в органических кристаллах, в жидкостях и порошках.

Хорошими путеводителями по работам в области ДЭЯР могут служить обзоры ²⁻⁷. В работе ² собраны результаты первых измерений констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и квадрупольного взаимодействия (КВ) центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК). В книге ³ всесторонне рассмотрена радиоспектроскопия центров окраски в ЩГК; часть обзора посвящена ДЭЯР F, F_A, V_K и некоторых других

*) В зарубежной литературе — Electron Nuclear Double Resonance (ENDOR).

⁽С) Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1978.

центров. Анализ метода ДЭЯР проведен в работах ^{4, 7}. Гл. IV монографии ⁵ является прекрасным введением в ДЭЯР переходных цонов. Сжатый обзор большинства работ в области ДЭЯР, вышедших до 1970 г. дан в работе ⁶.

Мы не считаем своей задачей охватить все работы по ДЭЯР (после выхода⁶, где рассмотрено около 300 публикаций, их число по меньшей мере удвоилось).

Целью настоящего обзора является демонстрация возможностей ДЭЯР. Как известно, спектры ДЭЯР дают важные сведения о природе ПЦ и распределении электронного облака в нем. Но особенно ярко возможности ДЭЯР проявились при изучении влияния на спектры внешних воздействий, при анализе динамики ДЭЯР, при использовании методов оптического детектирования ДЭЯР. Такие методики позволяют судить не только о свойствах ПЦ, но и о фундаментальных характеристиках самого кристалла. Этим новым исследованиям и будет уделено основное внимание в обзоре.

Объектами, выбранными нами для иллюстрации, являются электронные и дырочные центры в ЩГК, доноры в кремнии и некоторые другие примесные центры в неметаллических кристаллах.

2. ИДЕЯ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЭЯР

Процессы, происходящие в реальных объектах при наблюдении сигналов ДЭЯР, весьма сложны и не всегда до конца выяснены. Однако в некоторых предельных случаях они допускают наглядную интерпретацию и несложное математическое описание.

а) Рассмотрим два таких случая, часто реализующиеся в эксперименте: А) Релаксационными явлениями в системе электронных и ядерных спинов можно пренебречь. Эти условия реализуются в области низких температур при адиабатически быстром прохождении через резонанс. Б) Процессы релаксации протекают за времена много меньшие времени наблюдения.

Ограничимся для простоты ПЦ с электронным спином 1/2 и одним ядром со спином 1. Расщепление уровней энергии такого ПЦ, помещенного в постоянное внешнее магнитное поле H, определяется зеемановским взаимодействием электронного спина S и ядерного спина I с магнитным полем, СТВ электрона и ядра и ядерным квадрупольным взаимодействием (рис. 1, *a*). Обозначим через M и m проекции электронного и ядерного спинов на оси квантования. Переходы с $\Delta M = 0$, $\Delta m \neq 0$ являются ядерными переходами, с $\Delta M \neq 0$, $\Delta m = 0$ — переходами ЭПР.

А. На рис. 1, а приведены населенности уровней в условиях термического равновесия. При подаче мощной СВЧ подсветки на частоте одного из переходов ЭПР (рис. 1, б) населенности соответствующих уровней выравняются и поглощение СВЧ мощности прекратится (насыщение). Включим теперь радиочастотную (РЧ) подсветку и будем менять ее частоту. Когда энергия кванта РЧ подсветки hv_{π} совпадает с одной из разностей энергий ядерных подуровней (например, $\left|\frac{1}{2}1\right\rangle$ и $\left|\frac{1}{2}0\right\rangle$) индуцируются ядерные переходы, перераспределяющие населенности уровней (рис. 1, e). Так как при этом изменится разность населенностей $\left|\frac{1}{2}0\right\rangle$ и $\left|-\frac{1}{2}0\right\rangle$ уровней, возникает поглощение на частоте ЭПР v_e . Изменение сигнала ЭПР при возбуждении переходов между ядерными подуровнями называют эффектом ДЭЯР, а частоты v_{π} , при которых оно наблюдается, — частотами ДЭЯР.

Б. Возможные релаксационные переходы между уровнями ПЦ изображены на рис. 2, а. Индуцируем внешним СВЧ полем переходы с



Рис. 1. Нестационарный ДЭЯР.

Энергетическая схема уровнё ПЦ с $S = \frac{1}{2}$, I = 1 в постоянном магнитном поле. Рядом с уровнями приведены их относительные населенности: в условиях термического равновесия ($\varepsilon = g\beta H/2k_{\rm B}T$, $\varepsilon \ll 1$) (a), в присутствии насыщающего СВЧ поля (6) и после действия РЧ подсветки на одной из частот ДЭЯР $\boldsymbol{v}_{\mathrm{R}}$ (s).



Рис. 2. Стационарный ДЭЯР.

а) Релаксационные процессы в системе $S = \frac{1}{2}$, I = 1 с изотропным СТВ; б) включено внешнее СВЧ поле; в) включено радиочастотное поле.

•

 $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0, m = 1$) (см. рис. 2, б) и пусть вероятность этих переходов равна P_e . Интенсивность сигнала ЭПР в этом случае определяется конкуренцией различных релаксационных процессов. Между уровнями $\left|\frac{1}{2}1\right\rangle$ и $\left|-\frac{1}{2}1\right\rangle$ существует по крайней мере два канала релаксации: прямой релаксационный процесс с характерным временем τ_1 и косвенный процесс релаксации через промежуточный уровень $\left|\frac{1}{2}0\right\rangle$. Последний представляет собой последовательность двух релаксационных процессов с временами τ_n и τ_x и является обычно значительно более медленным, если $\tau_1, \tau_x \ll \tau_n$. Включение РЧ подсветки на частоте ν_n индуцирует ядерные переходы с вероятностью P_n и, если $P_n \gg \tau_x^{-1}$, время косвенного процесса релаксации существенно уменьшается (становится равным τ_x вместо τ_n в отсутствие подсветки). Возникающее при этом изменение сигнала ЭПР — сигнал ДЭЯР — может быть зарегистрировано. Меняя интенсивность рациочастотной (ядерной) подсветки и амплитуду СВЧ поля, можно подобрать оптимальные условия для наблюдений.

Как в случае А), так и в случае Б) измеряемыми величинами являются частоты ДЭЯР v_{s} . Они определяются расщеплениями уровней ПЦ (см. рис. 1), которые удобно описывать с помощью спин-гамильтониана

$$\mathcal{H} = \beta S_g H - \beta_n I_g H + SAI + IQI \qquad (2.1)$$

β, β_n и g, g_n — электронные и ядерные магнетоны и тензоры спектроскопического расщепления, A и Q — тензоры сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий.

Таким образом, метод ДЭЯР позволяет определить компоненты g_n , A, Q и их относительные знаки. Если электрон ПЦ взаимодействует с несколькими ядрами, можно найти компоненты тензоров для каждого из ядер.

Достоинством метода ДЭЯР является высокая точность определения констант СТВ и КВ. Последняя достигается благодаря узости линий по сравнению с ЭПР. Дело в том, что типичные линии ЭПР неоднородно уширены локальными полями, создаваемыми, например, ядрами решетки, окружающими ПЦ. Эти же поля уширяют и линии ДЭЯР, однако их влияние на ядерные переходы в β_n/β раз меньше, чем на электронные. Заметим попутно, что чувствительность метода ДЭЯР на несколько порядков выше чувствительности ЯМР, главным образом потому, что квант СВЧ, поглощение которого обусловлено радиочастотным квантом, гораздо больше последнего. Большие же кванты регистрировать легче. Такая чувствительность позволяет исследовать методом ДЭЯР спиновые переходы ядер, число которых мало для наблюдения ЯМР, в частности ядер вблизи ПЦ.

Чем же интересны величины, измеряемые с помощью ДЭЯР?

Теория электростатических и магнитных взаимодействий электронов и ядер (см., например, ^{5, 8}) показывает, что для неспаренного электрона

$$\frac{1}{2}a^{(i)} = \frac{1}{3} \operatorname{Sp} A^{(i)} = \frac{8\pi}{3} g\beta g_n \beta_n \|\psi(\mathbf{R}^{(i)})\|^2; \qquad (2.2)$$

здесь $\mathbf{R}^{(i)}$ — координата *i*-го ядра, ψ — волновая функция электрона, $a^{(i)}$ называют коңстантой изотропного, или контактного СТВ.

Если g и g_n известны, то, используя (2.2), можно из измеренной константы изотропного СТВ получить квадрат модуля волновой функции электрона в точке нахождения ядра. Зная из опытов по ДЭЯР константы СТВ электрона с несколькими ядрами окружения, удается построить картину

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС

распределения плотности локализованного электрона в кристалле. В этом смысле установки ДЭЯР являются своего рода «|ψ|²-метрами».

Константы КВ пропорциональны градиенту электрического поля, создаваемого зарядами ПЦ на ядре, и могут быть использованы для определения взаимного расположения зарядов в решетке. Анизотропная часть СТВ дает информацию об относительном расположении ядер решетки, с которыми взаимодействует электрон ПЦ.

Для большинства ядер фактор спектроскопического расщепления является скаляром и равен μ_I/I , где μ_I — магнитный момент ядра в ядерных магнетонах. Однако для парамагнитных ионов с близко расположенными возбужденными электронными состояниями ядерный g_n -фактор становится анизотропным и может отличаться от μ_I/I . Это различие обнаруживается с помощью ДЭЯР.

Константами $g_n^{(i)}$, $a^{(i)}$, $A_{pq}^{(i)}$ и $Q_{pq}^{(i)}$ не исчерпывается список измеряемых с помощью ДЭЯР величин. Метод ДЭЯР позволяет определять изменение констант СТВ и КВ при приложении к кристаллу внешних воздействий (электрического поля, давления, температуры). Исследуя интенсивности линий и динамику ДЭЯР, можно изучать процессы ядерной и электронной спин-решеточной релаксации и определять характеризующие их времена.

б) Экспериментальная техника. Так как сигнал ДЭЯР составляет лишь несколько процентов сигнала ЭПР, для проведения



Рис. 3. Функциональная схема спектрометра ДЭЯР ЭЯ-1301.

экспериментов необходим высокочувствительный спектрометр⁹. До недавнего времени использовались преимущественно супергетеродинные спектрометры, которые были наиболее эффективными при работе в условиях насыщения по СВЧ. Сейчас наблюдается постепенный переход к более простым и удобным спектрометрам модуляционного типа, усовершенствованные образцы которых могут работать без особой потери чувствительности при низких частотах модуляции. На рис. 3 и 4 приведены функциональ-

В, Г. ГРАЧЕВ, М. Ф. ДЕЙГЕН

ная схема и внешний вид спектрометра ДЭЯР, разработанного Институтом полупроводников АН УССР (Киев) и СКБ аналитического приборостроения (Ленинград)¹⁰. Подробное описание техники ДЭЯР можно найти, например, в оригинальных работах¹¹⁻¹⁴.



Рис. 4. Спектрометр ДЭЯР ЭЯ-1301. 1 — блок питания электромагнита, 2 — блок СВЧ, 3 — блок РЧ, 4 — электромагнит, 5 — регистрирующая часть.

в) Использование многообразной информации, приносимой экспериментами по ДЭЯР, требует решения двух задач: а) описания частот и интенсивностей переходов ДЭЯР набором констант феноменологического спин-гамильтониана; б) микротеоретического расчета этих констант, позволяющего выразить их через характеристики ПЦ и кристалла. Общие принципы решения первой из них установлены, и для большинства встречающихся случаев задача эта решена достаточно полно. В следующих двух параграфах мы проиллюстрируем методику определения констант СТВ и КВ локализованного электрона с окружающими его ядрами из спектров ДЭЯР. Мы остановимся также на некоторых успехах при решении второй, гораздо более трудной и гораздо менее завершенной задачи (гл. 8, 11).

3. ТЕОРИЯ СПЕКТРОВ ДЭЯР

Спектры ДЭЯР ПЦ в кристаллах описывают обычно с номощью феноменологического спин-гамильтониана. Вообще говоря, точность измерений в ДЭЯР такова, что частоты следует получать путем численной диагонализации спин-гамильтониана на ЭВМ. Такие расчеты необходимы при описании тонких деталей спектра ¹⁵. Однако качественный, а зачастую и количественный анализ спектров можно провести, используя теорию возмущений. Для этого представим полный спин-гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{HTP}} + \mathcal{H}_{\text{IBSP}} \tag{3.1}$$

В $\mathscr{H}_{\partial\Pi P}$ включаются взаимодействия электрона ПЦ с внешним магнитным полем, с кристаллическим полем и сильные сверхтонкие взаимодействия с собственными ядрами ПЦ или с малым числом ядер ближайшего окружения. $\mathscr{H}_{ДЭЯР}$ содержит все ядерные взаимодействия (зеемановское, квадрупольное и т. д.) и слабые сверхтонкие взаимодействия электрона ПЦ с ядрами. Для обычно используемых магнитных полей (порядка 3000 э) при таком разбиении $\mathscr{H}_{ДЭЯР}$ можно считать возмущением по отношению к $\mathscr{H}_{ЭПР}$. Пусть уравнение Шрёдингера

$$\mathscr{H}_{\mathrm{\Theta \Pi P}} \mid M \rangle = \mathscr{E}_{M} \mid M \rangle \tag{3.2}$$

решено и известны невырожденные значения \mathscr{E}_M и собственные функции М). Тогда частоты ядерных переходов находятся с помощью эффективного ядерного спин-гамильтониана⁸:

$$\mathscr{H}^{M}_{\mathfrak{d}\mathfrak{d}\mathfrak{d}} = \langle M | \mathscr{H}_{\mathfrak{H}\mathfrak{d}\mathfrak{H}\mathfrak{P}} | M \rangle + \sum_{M'} \frac{\langle M | \mathscr{H}_{\mathfrak{H}\mathfrak{d}\mathfrak{H}\mathfrak{P}} | M' \rangle \langle M' | \mathscr{H}_{\mathfrak{H}\mathfrak{d}\mathfrak{H}\mathfrak{P}} | M \rangle}{\mathscr{C}_{M} - \mathscr{C}_{M'}} + \dots \quad (3.3)$$

Первое слагаемое в (3.3) диагонализируют, вводя некоторую ось квантования ядерного спина, направление которой, вообще говоря, не совиадает с направлением Н и зависит от М. Главные эффекты, к которым приводит выражение следующего порядка малости (второе слагаемое в (3.3), в литературе их называют эффектами второго порядка) состоят в перенормировке квадрупольного взаимодействия и эффективного магнитного поля, действующего на ядерные спины, и в появлении так называемого «косвенного взаимодействия» ядер через электронный спин (вида $I_n^{(k)}I_a^{(n)})$. Общие выражения для частот ДЭЯР с учетом всех взаимодействий в (3.1) и (3.3) были бы весьма громоздки. Обычно используют формулы, полученные для конкретных экспериментальных ситуаций^{12, 13, 15-21}. При описании явлений, вызываемых эффектами второго порядка, в (3.3) сохраняют несколько взаимодействующих ядер ^{16, 17, 19}. В остальных случаях, поскольку «косвенные взаимодействия», как видно из (3.3), порядка $A_{va}^2/4g\beta H$, их можно игнорировать. Малы и прямые взаимодействия ядер. Поэтому (3.3) превращается в сумму легко диагонализируемых одночастичных спин-гамильтонианов, и частоты ДЭЯР можно получать независимо для каждого из ядер.

Пусть $\widetilde{B}^{(i)}_{pp}$ — главные значения тензора $B^{(i)}_{pq} = A^{(i)}_{pq} - a^{(i)} \delta_{pq}, \ h_p$ направляющие косинусы **H** в системе главных осей тензора $B_{pq}^{(i)}$ ($g_n^{(i)}$ и $Q^{(i)}$ для простоты считаем скалярами). Тогда, в пренебрежении эффектами второго порядка, частоты ДЭЯР — разности энергий между состояниями (3.3), для которых отличен от нуля матричный элемент оператора, индуцирующего ядерные переходы на радиочастоте. -- равны

$$\mathbf{v}_{M}^{(i)} = \left[-\mathbf{v}_{n}^{(i)} + M\left(a^{(i)} + \widetilde{B}_{xx}^{(i)}h_{x}^{2} + \widetilde{B}_{yy}^{(i)}h_{y}^{2} + \widetilde{B}_{zz}^{(i)}h_{z}^{2}\right) + (2m-1)Q^{(i)}\right], \quad (3.4)$$

 $v_{x}^{(i)} = g_{x}^{(i)} \beta_{x} H$. Сопоставление наблюдаемых положений частот ДЭЯР при различных ориентациях магнитного поля с предсказываемыми выражениями типа (3.4) и позволяет найти константы СТВ и КВ.

4. РАСШИФРОВКА СПЕКТРОВ ДЭЯР

Наблюдаемые спектры ДЭЯР обычно обусловлены взаимодействием электрона ПЦ с большим количеством ядер разного типа и поэтому весьма сложны. Тем не менее имеется ряд обстоятельств, позволяющих во многих случаях однозначно растифровать спектр, т. е. привести в соответствие линии ДЭЯР определенным ядерным переходам, найти характеризующие эти линии константы СТВ и КВ и, наконец, опознать порождающие их ядра в окружении ПЦ. Приведем соответствующие соображения, иллюстрируя их примером F-центров в КВг. Спектр ДЭЯР центра и его модель электрон, захваченный анионной вакансией, — изображены на рис. 5 и 6.

a) Согласно (3.4)

$$\frac{d\nu_M^{(i)}}{dH} \approx |g_n^{(i)}\beta_n|. \tag{4.1}$$

Магнитные моменты и спины ядер в основном известны. Поэтому, измерив $dv_M^{(i)}/dH$ можно сразу соотнести часть линий спектра определенному



Рис. 5. Спектры ДЭЯР *F*-центров в KBr. (**H** || (100>, *T* = 90°K)¹².



например

ядрам

типу ядер,



Рис. 6. F-центр в щелочно-галоидном кристалле.

кристалла, в котором исследуется ПЦ (в нашем случае ядрам К или Br), и значительно сузить круг претендентов на другие линии.

б) Переходы в любом ядре должны приводить к появлению 2S + 1 линии ДЭЯР $v_M^{(1)}$ (суммарные $M = -\frac{1}{2}$ и разностные $M = \frac{1}{2}$ частоты в случае *F*-центра с $S = \frac{1}{2}$). Если $|A_{pq}^{(1)}| \gg$ $\gg v_n^{(1)}$, эти частоты с точностью до эффектов второго порядка разделены (см. (3.4)) известным расстоянием $2v_n^{(1)}$. Для $|A_{pq}^{(1)}| \ll v_n^{(1)}$ они расположены симметрично по обе стороны от $v_n^{(2)}$, что и позволяет опознать их (см. рис. 5).

в) При расшифровке спектра следует обратить внимание на то, что квадрупольное взаимодействие приводит к расщеплению линий отдельных ядер на 21 компонент.

г) Из-за эффектов второго порядка дополнительно расщепляются линии

магнитно эквивалентных ядер (ядер, у которых совпадают главные значения и направления главных осей тензоров СТВ и КВ). д) Если в кристалле присутствуют изотопы, частоты ДЭЯР имеют характерные повторения. Так как $v_n^{(i)}$ и $A_{pq}^{(i)}$ пропорциональны $g_n^{(i)}\beta_n$, то для ядер с $Q^{(i)} = 0$, например, частоты различных изотопов просто пропорциональны $g_n^{(i)}\beta_n$. На рис. 5 четко видны повторения линий Br^{79} и Br^{81} .

е) Интенсивность линии ДЭЯР определяется многими факторами. В частности, она пропорциональна числу ядер, порождающих эту линию. Так, для изотопов интенсивности соответствующих линий ДЭЯР в необогащенных кристаллах относятся, как их естественные распространенности. (Распространенности Br⁷⁹ и Br⁸¹ почти равны, поэтому и интенсивности их линий одинаковы. Распространенность K⁴¹ равна 6,8% и его линии гораздо слабее соответствующих линий K³⁹.)

ж) При существенном различии констант СТВ для разных сфер линии ДЭЯР разделяются на четко выраженные группы, каждая из которых принадлежит определенной сфере (линии K_I^{so} , Br_{II} и Br_{IV}).

з) Из-за анизотропии СТВ и КВ положение линий ДЭЯР зависит от направления магнитного поля Н относительно главных осей тензоров



Рис. 7. Угловая зависимость суммарных частот ДЭЯР ядер (100) (a)-и⁻ ·110) (б)-классов сфер в кубических кристаллах.

СТВ и КВ. Поэтому при вращении поля линии определенных ядер описывают характерную угловую зависимость. Например, для шести одинаковых ядер, окружающих *F*-центр и расположенных на осях типа (100), будет наблюдаться зависимость, изображенная на рис. 7. Действительно, СТВ в кубических кристаллах электрона ПЦ с такими ядрами обладает аксиальной симметрией, с осью «вакансия — ядро». В этом случае, согласно (3.4), частоты ДЭЯР зависят лишь от угла между осью симметрии и направлением магнитного поля. Тогда при вращении поля в плоскости $\{001\}$ (см. рис. 7) частоты ДЭЯР ядер 5 и 6 будут постоянны, а частоты ядер 1, 2, 3, 4 будут меняться по определенному закону. Такие угловые зависимости характерны для ядер первой [001], девятой '003] и других $\{00k\}$ координационных сфер *F*-центра. Назовем группой локальной симметрии совокупность преобразований, переводящих ионы решетки друѓ в друга, но оставляющих на месте ПЦ и исследуемое ядро. Тогда все координационные сферы ядер, окружающих примесный центр замещения, в кубических кристаллах можно разбить на классы, отличающиеся группой локальной симметрии. Угловые зависимости линий ДЭЯР для сфер определенного класса качественно отличаются от других. На рис. 7, 6 для иллюстрации приведена угловая зависимость 12 ядер класса $\{110\}$ -плоскостей (вторая [110]- и восьмая [220]сферы *F*-центра). Зависимости для сфер других классов в кубических кристаллах имеются в ^{13, 17, 22-24}.

Сопоставляя наблюдаемые угловые зависимости с теоретическими (типа показанных на рис. 7), можно привести в соответствие все линии спектра со сферами ядер определенного класса симметрии и подобрать ядра для каждой линии ДЭЯР. (Пример: I—VIII сферы *F*-центра в КВг. на рис. 5). Численное сравнение измеренных частот ДЭЯР с выражениями типа (3.4) позволяет определить компоненты тензоров СТВ и КВ.

Следует заметить, что задачу подбора ядер для линий ДЭЯР заметно облегчают теоретические предсказания значений СТВ и КВ и дополнительные сведения, которые дают исследования ДЭЯР в присутствии внешних воздействий.

и) Из (3.4) видно, что из частот ДЭЯР можно найти относительные знаки $g_n^{(i)}$ тензора и констант СТВ и КВ. Не имея возможности подробно рассказать о методах определения знаков констант, мы отошлем читателей к соответствующим работам ^{17, 25}.

к) Описание наблюдаемых угловых зависимостей спектра ДЭЯР *F*-центров в ЩГК оказалось возможным, лишь если принять модель, приведенную на рис. 6. Поэтому после исследований ДЭЯР модель *F*-центра в ЩГК следует считать окончательно установленной. В случае исследования ПЦ неизвестной структуры эксперименты по ДЭЯР способны дать решающую информацию при выборе той или иной модели.

В следующих параграфах мы проиллюстрируем возможности ДЭЯР в изучении структуры и различных характеристик разнообразных дефектов на примерах электронных и дырочных центров в щелочно-галоидных и щелочноземельно-галоидных кристаллах.

5. ДЭЯР ЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

Метод ДЭЯР нашел особенно широкое применение при изучении центров окраски в ЩГК.

а) *F*-центр. СТВ электрона *F*-центра с ядрами первой, а иногда и второй координационных сфер (см. рис. 6) было изучено с помощью ЭПР. Метод ДЭЯР позволил исследовать СТВ и КВ *F*-электрона со значительно большим числом ядер окружения^{2, 13, 17}. Для большинства кристаллов определены главные значения и ориентация главных осей тензоров СТВ и КВ для ядер I—IV координационных сфер, а в особо благоприятных случаях VIII, IX и даже X сфер ^{19, 26}.

При тщательном изучении спектров ДЭЯР (в частности, ядер первой сферы K⁴¹ в KCl и Li⁷ в LiF^{16, 17, 27}) удалось обнаружить предсказанные теорией (см. гл. 3) эффекты второго порядка — дополнительное расщепление линий и асимметрию квадрупольных триплетов (рис. 8 и 9). Наблюдалось также отклонение оси квантования от направления магнитного поля. Эти исследования показали, что учет эффектов второго порядка позволяет описать все особенности спектров ДЭЯР и получить точные значения констант СТВ и КВ. Наборы таких констант для некоторых кристаллов приведены в табл. I.

При первом же взгляде на таблицу бросается в глаза делокализация волнового облака неспаренного электрона *F*-центра: значения волновой





Рис. 8. Спектр ДЭЯР пары ядер Li⁷ I сферы F-центра в LiF¹⁷. **H** [] (100), $T = 20^{\circ}$ К. Вертикальные отрезки, отстоящие пруг от друга на величину $2\gamma \approx (a_{Li})^{2}/2g\beta H$, соответствуют рассчитанным частотам.

Рис. 9. Асимметрия квадрупольного триплета ядер К⁴¹ I сферы *F*-центра в КСl¹⁷.

Кружки — эксперимент ($T = 300^{\circ}$ К, $M = -1/_2$), кривая — теория,

функции электрона, полученные из данных ДЭЯР с помощью (2.2) (|ψ₀ (R⁽⁴⁾) |²), велики в достаточно удаленных от вакансии точках. Анализ констант изотропного СТВ электрона *F*-центра с ядрами пер-

Анализ констант изотропного СТВ электрона *F*-центра с ядрами первой *a*^I и второй *a*^{II} сфер в различных ЩГК выявил интересные эмпирические закономерности ^{12, 28}

$$a^{\mathrm{I}}d^{\mathrm{3}} = \mathrm{const}$$
 (металл),
 $a^{\mathrm{II}}d^{\mathrm{5}} = \mathrm{const}$ (галлонд) (5.1)

d — постоянная решетки.

Еще одним любопытным результатом измерений ДЭЯР является немонотонное убывание электронной плотности с увеличением расстояния rот дефекта. В часто используемом приближении эффективных масс сглаженная часть волновой функции локализованного электрона аппроксимируется обычно водородоподобной функцией. При этом ln $|\psi|^2$ должен был бы линейно убывать с ростом r. Однако для LiF, NaCl и некоторых других кристаллов значения ln $|\psi_0(\mathbf{R}^{(i)})|^2$ не только не укладываются на прямую, но наблюдается даже некоторое их возрастние в области VI — VIII сфер (см. табл. I). Отметим, что и другие существующие теории F-центров ²⁹ не описывают весь набор характеристик СТВ и КВ. Определенный успех достигнут лишь для F центров в KCl ³⁰.

Укажем еще на некоторые полезные применения данных ДЭЯР. Используя значения $|\psi|^2$ в узлах решетки, можно приближенно восстановить вид волновой функции во всем пространстве ^{19, 31}, а по значениям $Q_{pag}^{(i)}$ — распределение зарядов вблизи ПЦ ³².

б) F_A - центр. Это один из типов центров, возникающих в ЩГК, легированных чужеродными щелочными ионами. При сравнении спектров 5 уон, т. 125, вып. 4

·								
Кри- сталл	C¢e- pa	Тип ядра	a	$b_{1} = \frac{1}{2} \left(\widetilde{B}_{zz} + \frac{1}{3} (\widetilde{B}_{xx} - \widetilde{B}_{yy}) \right)$	$\begin{vmatrix} b_2 = \\ = \frac{1}{3} \left(\widetilde{B}_{xx} - \widetilde{B}_{yy} \right) \end{vmatrix}$	$\begin{array}{c} \mathbf{Q'} = \\ = \frac{3}{2} \widetilde{\mathbf{Q}}_{zz} \end{array}$	$\begin{vmatrix} \mathbf{Q}'' = \\ = \frac{1}{2} (\widetilde{Q}_{xx} - \widetilde{Q}_{yy}) \end{vmatrix}$	ψ ₀ ² ат. ед.
KBr ^{12,90}	I II IV V VI VIII X	K ³⁹ Br ⁸¹ K Br Br Br Br Br	$18,228 \\ 42,740 \\ 0,262 \\ 5,716 \\ 0,153 \\ 0,820 \\ 0,540 \\ 0,158 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,769\\ 2,740\\ 0,022\\ 0,411\\ 0,013\\ 0,083\\ 0,064\\ 0,028\\ \end{array}$	0,073 0,0005 0,011 0,001 0,0008	$\begin{array}{c} 0,190\\ 0,220\\ \leqslant 0,001\\ 0,112\\ \pm 0,003\\ \pm 0,028\\ \pm 0,009\\ \pm 0,020\end{array}$	$\pm 0,004$ $\pm 0,010$	$\begin{array}{c} 0,0873\\ 0,0380\\ 0,0012\\ 0,00508\\ 0,000733\\ 0,000729\\ 0,00048\\ 0,00016\end{array}$
KCI17,26	I III IV V VI VIII IX	K ³⁹ Cl ³⁵ K Cl K Cl Cl Cl K	$\begin{array}{c} 20,780\\ 6,908\\ 0,314\\ 1,051\\ 0,133\\ 0,102\\ 0,081\\ 0,030\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,924\\ 0,528\\ 0,028\\ 0,106\\ 0,018\\ 0,024\\ 0,018\\ 0,024\\ 0,018\\ 0,006\\ \end{array}$	0,011 0,007 0,0004	$\begin{array}{c} 0,190\\ 0,033\\ 0,005\\ \pm 0,0017\\ \pm 0,010\\ \pm 0,0057\end{array}$	-0,002 $\pm 0,008$ $\pm 0,005$	$\begin{array}{c} 0,0995\\ 0,0157\\ 0,0015\\ 0,0024\\ 0,00064\\ 0,00023\\ 0,00018\\ 0,00014\\ \end{array}$
NaCl19	I III IV V VI VIII IX	Na ²³ Cl ³⁵ Na Cl Na Cl Cl Cl Na	$\begin{array}{c} 61,650\\ 12,630\\ 0,334\\ 0,466\\ 0,618\\ 0,252\\ 0,272\\ 0,026\end{array}$	$\begin{array}{c} 3,090\\ 1,061\\ 0,168\\ 0,067\\ 0,098\\ 0,040\\ 0,033\\ 0,035\\ \end{array}$	0,007 0,003 0,002	-0,005 $\pm 0,0035$ $\pm 0,0032$ $\pm 0,0003$	0,005 $\pm 0,001$ $\pm 0,0008$	$\begin{array}{c} 0,0522\\ 0,0285\\ 0,00028\\ 0,0011\\ 0,00052\\ 0,00057\\ 0,00062\\ 0,00062\\ 0,000022 \end{array}$
LiF ^{13,27}	$I \\ III \\ IV \\ V \\ VI \\ VIII \\ IX$	Li ⁷ F ¹⁹ Li F Li F F Li	$\begin{array}{c} 38,15\\ 105,94\\ 0,497\\ 0,47\\ 0,20\\ 0,880\\ 1,34\\ 0,072 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,062\\ 14,96\\ 0,688\\ 1,13\\ 0,333\\ 0,740\\ 0,56\\ 0,105\end{array}$	$0,016 \\ 0,050 \\ 0,02$			$\begin{array}{c} 0,0219\\ 0,0252\\ 0,00028\\ 0,00011\\ 0,00012\\ 0,00021\\ 0,00032\\ 0,000041 \end{array}$

Константы СТВ и КВ F-центров в ЩГК (в Mey)

ДЭЯР F- и F_A -центров в KCl : Li ³³ (рис. 10) легко увидеть, что в спектре последних появляются интенсивные линии ядер Li; ядра K первой сферы дают два набора линий α и β , отличающиеся константами CTB. Изменение CTB вызвано перераспределением электронного облака, связанного с появлением чужеродного иона. Угловая зависимость линий Li имеет вид, изображенный на рис. 7; поэтому ядро Li должно находиться на оси типа (100). Такими свойствами обладает лишь одна модель F_A -центра: электрон, захваченный галоидной вакансией, в ближайшем окружении которой один из ионов заменен чужеродным. Некоторое перераспределение волновой функции локализованного электрона ^{34, 35} должно, казалось бы, монотонно убывать с расстоянием от иона. Немонотонность искажения электронного облака, обнаруженная для F_A (Li) центров в KCl ^{32, 35}, связана, вероятно, с нецентральностью иона Li в KCl ³⁶.

в) *М*- и *R*-центры. По сложившимся ранее представлениям ³⁷ это агрегаты *F*-центров; *М* — два соседних *F*-центра (ось симметрии направлена вдоль (110)), *R* — три соседних центра (ось симметрии — (111)) (рис. 11). В основном состоянии ДЭЯР этих центров не наблюдался. Линия ЭПР R-центров скрыта линией F-центров, а M-центры — диамагнитны. Однако их удается исследовать в метастабильном состоянии с максимальным суммарным спином — триплетном состоянии M-центров (S = 1)



Рис. 10. Часть спектра ДЭЯР *F*-центров (*a*) и *F*_A-центров (*b*) в KCl : Li, соответствующая ядрам *I* сферы ³⁵.

и квартетном состоянии *R*-центров (S = 3/2)³⁸. Результаты исследований подтвердили модели центров. Оказалось, в частности, что электронная плотность на ядре $K_{1\alpha}$ приближенно равна сумме электронных плотностей, создаваемых в этой точке каж-

создаваемых в этой точке каждым F-центром. Наблюдающееся же различие (10%) объясняется перекрытием волновых функций F центров.

г) Z-центры. Они обра-*I*ү зуются при введении в ЩГК двухвалентных примесей (Ca, Sr, Ba, lr). Ядра большинства двухвалентных примесей не обладают магнитным моментом, а значит, отсутствуют и дополнительные линии в спектре ДЭЯР. Поэтому определение точного местонахождения при-



Рис. 11. Агрегатные центры в ЩГК.

меси вызывает трудности. Однако взаимодействие электрона ПЦ с двухвалентным ионом или с компенсирующей двойной заряд вакансией накладывает характерный отпечаток на СТВ и КВ электрона с другими ядрами окружения ПЦ. Анализ этих взаимодействий позволяет значительно сузить круг предполагаемых моделей.

Измерения ДЭ́ЯР проведены лишь для Z_1 -центров ³⁹. Оказалось, что их спектры во многом похожи на спектры F-центров, но ядра ближайшего

окружения Z₁-центра не эквивалентны и обладают СТВ гораздо больщим, чем в F-центре. Сильное возмущение электронного облака связано с влиянием щелочной вакансии, а не двухвалентного иона. В пользу этого





сидетельствует незначительное (1%) различие частот Z_1 -центра в кристаллах с Ca²⁺ и Sr²⁺. Такими свойствами обладают модели Z_1 -центров, приведенные на рис. 12^{39,40}. Их существование подтверждается наблюдением различных спектров ДЭЯР ³⁹, обусловленных тем, что двухвалентный ион может занимать неэквивалентные относительно *F*-центра и положительной вакансии положения.

д) H₂O⁻-центр в KCl⁴¹. С помощью фотохимических реакций в кристалле KCl: ОН можно получить необычный парамагнитный и параэлектрический дефект— H₂O⁻-центр. Так как оптическая полоса поглощения H₂O⁻-центра по длине волны и по ширине подобна *F*-полосе, его можно

рассматривать как *F*-центр, возмущенный внедренной молекулой воды. На рис. 13, *а* для сравнения приведен хорошо известный спектр *F*-центра в KCl при 78 °K. Спектр H_2O^- при T > 30 °K (рис. 13, 6) имеет тот же



Рис. 13. Спектры ДЭЯР F-, H2O-- и D2O--центров в КСl41.

характер и угловую зависимость, что свидетельствует о кубической симметрии дефекта. На частоте 46,38 *Мец* зарегистрирована еще одна линия, не имеющая угловой зависимости — линия ДЭЯР протонов. Все линии *D*₂O⁻-центра (рис. 13, *e*) двукратно расщеплены, причем оба новых положения линий слегка отличаются от случая H₂O⁻. Это обусловлено присутствием D₂O⁻- и HDO⁻-центров в частично (80%) дейтерированных кристаллах и является четким свидетельством наличия двух протонов в центре. Расщепление линий связано по-видимому с различием амплитуд нулевых колебаний Н и D.

При изменении температуры спектр ДЭЯР H_2O^- -центра претерпевает удивительные трансформации. При охлаждении кристалла линии ДЭЯР уширяются и при 30 °К исчезают. Ниже 15 °К возникает полностью изменившийся спектр ДЭЯР (рис. 13, г, д). Суммарные линии K_1^{39} расщепляются на две хорошо разделенные группы ΣA и ΣB , указывая на неэквивалентность шести ядер ближайших соседей. СТВ с протонами при T < 15 °К становится анизотропным. Такое изменение спектра ДЭЯР при понижении температуры обусловлено фиксацией внедренной молекулы воды в определенном положении. При повышении температуры (T > 30 °К) молекула начинает быстро вращаться, что приводит к *F*-подобной кубической симметрии центра.

6. ДЭЯР ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ

Исследование дырочных центров в ЩГК и щелочноземельно-галоидных кристаллах (ЩЗГК) при помощи ЭПР привело к некоторым успехам. Так, был пролит свет на структуру простейшего из них — автолокализовавшейся дырки или V_K -центра ⁴². Оказалось, что V_K -центр обладает спином 1/2 и сильным анизотропным СТВ с парой ядер галоидов ⁴³. Ось симметрии СТВ ориентирована вдоль (110) в ЩГК и (100) в ЩЗГК. Это привело к мысли, что дырка локализуется на двух соседних галоидах, т. е. что V_K -центр представляет собой отрицательный квазимолекулярный галоидный ион X_2^- (например, F_2^- в LiF). Были открыты и более сложные центры V_{F^-} , V_{t^-} и H-центры ⁴⁴. Одновременно выяснилось, что заметные концентрации дырочных центров могут быть получены лишь при легиро-

> вании ЩГК и ЩЗГК чужео родными ионами. Входит ли примесь в состав центров? Иссполозии 2000 городи



Рис. 14. Дырочные центры в ЩГК 44.

C

0

0

a

Рис. 15. V_К-центр.

центра и предположить модели центров (рис. 14). Однако полное понимание структуры и свойств дырочных центров достигнуто лишь после появления работ с использованием ДЭЯР ^{20, 45-50}.

а) V_K- центр. Изучение спектров ДЭЯР показало, что в ближайшем окружении автолокализовавшейся дырки никаких нарушений решетки (компенсирующей вакансии, чужеродных включений) нет. Анализ угловых зависимостей частот ДЭЯР для всех изученных сфер подтвердил разумность модели ⁴².

Экспериментальные значения констант изотропного и анизотропного СТВ дырки с ядрами окружения (сферы A, B, C, D, E, F V_{K} -центра в LiF и A, B, C, D, F, G V_{K} -центра в NaF²⁰, нумерация сфер приведена на рис. 15) позволили сделать вывод о тонком эффекте — статическом смещении ионов V_{K} -центра ⁵¹. Оказалось, что в ЩГК локализация дырки сопровождается деформацией решетки, при которой ядра пары ионов, захвативших дырку, сближаются на 0,4 Å, в то время как ядра сферы Aудаляются от центра X_{2}^{-} -молекулы.

Если бы сверхтонкое магнитное поле на ядрах создавалось лишь неспаренным σ_u -электроном V_K -центра, изотропное СТВ для ядер сфер A и B, лежащих в узловой плоскости молекулярной орбитали σ_u -электронов, равнялось бы нулю, а для ядер остальных сфер было бы положительным. Однако на эксперименте оказалось, что константы изотропного СТВ ядер сфер A, B, C, D и E отрицательны. Это свидетельствует о поляризации неспаренным σ_u -электроном молекулярных орбиталей внутренних оболочек. В таких условиях магнитное поле на ядре является суммой поля неспаренного электрона и направленного противоположно ему поля поляризованного остова. Константа изотропного СТВ при этом может быть и отрицательной. Подобная поляризация остовов зарегистрирована у V_K -центров как в ЩГК, так и в CaF₂, BaF⁴⁹ и SrF⁵⁰.

Отметим еще один любопытный факт, наблюдавшийся для дырочных центров в ЩГК и ЩЗГК. При ориентации внешнего магнитного поля перпедикулярно оси V_{K} -центра в спектре ДЭЯР появлялись линии запрещенных ядерных переходов на частотах $2v_n$, $3v_n$ и $4v_n$ ⁵². Интенсивость переходов резко убывала при изменении ориентации поля лишь на 1°. Причиной таких переходов оказалась сильная анизотропия СТВ дырки с ядрами окружения ($A_{\parallel}/A_{\perp} \sim 20$ и более). Вследствие этого, когда угол между осью центра и направлением магнитного поля приближается к 90°, расстояние между спиновыми уровнями V_{K} -центра резко уменьшается и возникает довольно сильное косвенное взаимодействие ядерных спинов. В ре-

О - щелочной цон ⊚ - чцжеродный щ**елочной цон**





Рис. 16. Н_А-центр.

зультате под действием радиочастотного поля происходит одновременная переориентация двух, трех и даже четырех ядерных спинов.

б) V_{KA} -центр. Спектр ЭПР V_{KA} -центра, обнаруженного и изученного в ^{20, 46}, похож на спектр V_{K} -центра. Однако исследования ДЭЯР показали, что у V_{KA} -центра в NaF один из ближайших атомов Na замещен Li. Характеристики СТВ V_{KA} (Li)-центра в NaF близки к характеристикам V_{K} -центров в NaF и LiF. Некоторые различия в величине констант изотропного СТВ объясняются искажением решетки вблизи Li ⁴⁶.

в) H-центр. Изучая оптическое поглощение в ЭПР кристаллов КСl, КВг и LiF, облученных рентгеновскими лучами, авторы ⁴⁴ обнаружили соответствие оптических H-полос и радиационных дефектов, ось симметрии которых направлена вдоль (110) (в LiF, однако, H-полоса индентифицирована не была). Они предположили, что H-центры являются собственными дефектами решетки и представляют собой X_2^2 -молекулу, заместившую ион галоида (рис. 14). Эксперименты по ДЭЯР : $\langle 110 \rangle$ -дефектов в LiF⁴⁷ показали, однако, что в ближайшем окружении такой молекулы обязательно присутствует моновалентный чужеродный ион Na (рис. 16). Обнаружены центры и с другим расположением примеси относительно молекулы X_2^{53} . Поиски же «чистого» собственного дефекта в LiF показали, что таковым является молекула X_2^- , заместившая ион галоида и ориентированная вдоль (111): методом ДЭЯР доказано, что внутри 11 сфер окружения нет никаких других дефектов⁴⁸.

7. ДЭЯР ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ

В качестве иллюстрации мы выбрали в основном наиболее детально изученные методом ДЭЯР примеси.

а) Примеси в кремнии. Хронологически первые эксперименты методом ДЭЯР были выполнены на центрах, образующихся при легировании кремния донорами пятой группы Р, As, Sb¹. Они позволили определить $|\psi|^2$ в пяти узлах решетки кремния. Оказалось, что волновая функция донорного электрона не убывает монотонно с увеличением расстояния от примеси. Такое поведение $|\psi|^2$ объяснялось сложной структурой зоны проводимости кремния. Как известно ⁵⁴,

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{j=1}^{6} F_j(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_0^j \mathbf{r}}; \qquad (7.1)$$

индекс *j* характеризует в пространстве квазиимпульсов различные минимумы \mathbf{k}_0^j энергии зоны проводимости, которые для кремния лежат на осях типа (100), u_j (r) exp ($i\mathbf{k}_0^j\mathbf{r}$) — волновая функция Блоха для *j*-го минимума, F_j (r) — сглаженная волновая функция. Интерференция шести слагаемых (7.1) и обусловливает немонотонность $|\psi|^2$. Экспериментальные значения $|\psi|^2$ согласовывались с рассчитанными (с точностью 50%), если параметр теории k_0 полагался равным 0,85 $k_{\rm max}$. В отличие от эффективных масс, положение минимума дна зоны проводимости k_0 нельзя получить из экспериментов по циклотронному резонансу. Использование данных ДЭЯР дает возможность определить k_0 .

В более поздних и более детальных исследованиях ДЭЯР доноров пятой группы^{22, 55, 56} удалось измерить константы СТВ 20 различных координационных сфер (включающих около 150 ядер). Часть ядер, обусловливающих определенные линии в спектре ДЭЯР, были опознаны довольно легко после анализа изотропного и анизотропного СТВ (ядра [004], [440], [333], [111]; см. рис. 17). Для подбора другой части были использованы результаты измерений ДЭЯР при одноосном сжатии вдоль (001) 55 (ядра (115)). Однако осталась большая группа линий, которые не были приведены в соответствие с определенными ядрами. Помочь в осуществлении подбора ядер могли бы расчеты | ψ |². Оказалось, однако, что волновая функция метода эффективной массы лишь очень приближенна и в принципе не может описать ряд наблюдавшихся эффектов. Так, в кремнии имеются ядра [444], и [444], либо [224] и [224]. Значения волновой функции, полученной методом эффективной массы с гамильтонианом, обладающим инверсионной симметрией, в этих точках равны. На эксперименте не обнаружены линии таких ядер (их легко было бы опознать по вдвое большей интенсивности по сравнению с условно принятой за единицу интенсивностью линий ДЭЯР ядер того же класса симметрии, но не имеющих инверсионного партнера, например [333] и [115]). Зато наблюдались пары линий с единичной интенсивностью, но с несколько отличающимися (примерно на 8%) константами изотропного СТВ. Следовательно, значения правильной

волновой функции электрона в точках [444] и [444] должны отличаться. Недостаточность волновой функции вида (7.1) видна и в том, что для разных сфер наилучшее согласие теоретических и экспериментальных значений $|\psi|^2$ достигается при различных значениях k_0 . Все это заставило отказаться от, казалось бы, хорошо работающего для мелких доноров



Рис. 17. Схема узлов решетки, окружающих донор в кремнии. Кружками обведены узлы, для которых удалось подобрать линии ДЭЯР (латинские буквы)⁹⁷.

метода эффективной массы и его усовершенствований ^{54, 58}. Сейчас развиваются численные методы определения волновой функции донорного электрона, основанные на ее разложении по блоховским функциям всех точек зоны Бриллюэна для нескольких энергетических зон ⁵⁷. Такие методы позволили, в частности, подобрать ядра для большинства наблюдаемых линий ДЭЯР (см. рис. 17). и получить со среднеквадратичной ошибкой 11% значения | ψ |² на этих ядрах ⁵⁷.

б) И с с л е д о в а н и я ДЭЯР на с обственных ядрах примеси. Интересным фактом, иллюстрирующим высокую точность метода ДЭЯР, является обнаружение при исследовании примесных ионов в кристаллах аномалии магнитной сверхтонкой структуры. Измерения показали, что для ряда изотопов (Sb¹²¹ и Sb¹²³ в Si⁵⁹, Li⁶ и Li⁷ в Si¹, Eu¹⁵¹ и Eu¹⁵³ в CaF¹⁴, Gd¹⁵⁵ и Gd¹⁵⁷ в CeO⁶⁰ отношение констант изотропного CTB отличается от отношения ядерных магнитных моментов на 0,5—1%. Это различие удается объяснить учетом следующих факторов: а) ядро имеет конечный объем (разный для двух изотопов), по которому пространственно распределена электронная плотность; б) ядерный магнитный дипольный момент по-разному распределен в изотопах; в) амплитуда тепловых колебаний вблизи положений равновесия различна для двух изотопов, а на опыте регистрируется усредненная по колебаниям величина.

в) Очень полезным, а иногда и единственно возможным средством, позволяющим установить модель центра, является обогащение кристаллов изотопами. У некотрых элементов (С, О, Са, Sr и др.) естественная распространенность изотопов с отличными от нуля магнитными моментами ядер мала. О присутствии этих элементов в ПЦ можно судить лишь по косвенным признакам. Ситуация изменяется, если использовать при измерениях ДЭЯР кристаллы, искусственно обогащенные изотопами с ненулевыми моментами ядер. Так обогащение изотопом O¹⁷ позволило показать, например, что при образовании тригональных центров Yb³⁺ в Са F₂ комплекс Ca²⁺F₈⁻ замещается Yb³⁺F⁻O²⁻, Yb³⁺F⁻O²⁻, либо Yb³⁺H⁻O²⁻⁶¹. Весьма плодотворным были измерения ДЭЯР в обогащенных O¹⁷ кристаллах MgO⁶².

8. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СПЕКТРЫ ДЭЯР

Изучение влияния внешних воздействий на спектры ДЭЯР сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Так, расщепление линий электрическим полем из-за существенной роли эффектов второго порядка наблюдается лишь в довольно больших полях, нелегко подвергнуть кристалл сильной однородной деформации (неоднородная — уширяет линии ДЭЯР), сложны измерения в высокотемпературном интервале и т. п. Однако затраты на преодоление этих трудностей окупаются получением совершенно новой информации — сведениями о локальном поле в кристалле, о деформации кристалла вблизи дефекта, о спин-фононном взаимодействии и т. п.

а) ДЭЯР во внешнем электрическом поле. 1) В работе ⁶³ была отмечена возможность осуществления электрополевых эффектов в ДЭЯР. Дело в том, что все ядра окружены ПЦ находятся в местах, лишенных центра инверсии, даже если ПЦ в целом обладают инверсионной симметрией. Поэтому спин-гамильтониан, описывающий спектр ДЭЯР, содержит линейные по электрическому полю выражения и можно надеяться получить сдвиги и расщепления линий ДЭЯР ^{63, 64}. Первые наблюдения этого эффекта были проведены на *F*-центрах в ЩГК ⁶⁵⁻⁶⁷. Оказалось, что расщепление линий ДЭЯР

связанов основном с изменением константы изотропного СТВ: электронное облако как бы «сдувается» с вакансии электрическим полем. При этом константа изотропного СТВ одного из магнитно эквивалентных ядер, лежащих на оси, вдоль которой приложено поле, и проходящей через вакансию, увеличивается на величину $\delta/2 = (da/dE) E$, а другого ядра уменьшается на ту же величину. Расщепление линий ДЭЯР такой пары ядер в случае $I^{(1)} = I^{(2)} = \frac{1}{2}$ (расчеты частот и интенсивностей линий ДЭЯР во внешнем электрическом поле для этого и более сложных случаев приведены в работах ^{65, 68}) равно

$$\Delta v = \sqrt{\delta^2 + 4\gamma^2}; \qquad (8.1)$$

γ — постоянная, характеризующая структуру второго порядка (см. рис. 8).

Видно, что в слабых электрических полях ($\delta \leqslant \gamma$) расщепление квадратично зависит от величины поля, а в больших полях, таких, что $\delta \gg \gamma$, оно про-





Поле направлено вдоль оси «вакансия — исследуемое ядро» ⁶⁷: $I - L_1$? I сферы, $E \parallel H$, $2 - F^{19}$ II сферы, $E \perp$ H. Линии — теория (8.1).

порционально полю. Так как $\gamma \sim a^2/4g\beta H$, в тех случаях, когда константы СТВ велики, наблюдение электрополевого эффекта затруднено. Нужно либо прикладывать очень большие электрические иоля, либо каким-то образом уменьшать влияние эффектов второго порядка. Последнее осуществляется увеличением частоты ЭПР и соответственно *H*, применением изотопического замещения части ядер ядрами с сильно отличающимися магнитными моментами. Первый прием позволил авторам ⁶⁷ наблюдать для *F*-центров в LiF как линейные (для ядер Li⁷ первой сферы), так и квадратичные (для ядер F¹⁹ второй сферы) электрополевые зависимости. Обогащение Li⁷F¹⁹ изотопами Li⁶ дало возможность наблюдать электрополевые эффекты ядер первой сферы в гораздо меньших полях ⁶⁶.

Результаты экспериментов по ДЭЯР *F*-центров в электрическом поле ⁶⁵⁻⁶⁷ собраны в графе «Эксперимент» табл. II. Кроме *F*-центров в ЩГК,

Т	a	б	л	и	ц	a	п
---	---	---	---	---	---	---	---

		_	da/dE , гц.см.в-1		
Кристалл	Сфера 	Ядро	Эксперимент	Теория	
KBr	I II IV	K ³⁹ Br ⁸¹ Br ⁸¹	$ \begin{vmatrix} 1,00\pm 0,05\\ 2,00\pm 0,05\\ 0,33\pm 0,02 \end{vmatrix} $	$0,85 \\ 2,00 \\ 0,38$	
KCl	I II IV	K39 Cl35 Cl35	$ \begin{vmatrix} 0,9\pm 0,05\\ 0,25\pm 0,03\\ 0,05\pm 0,005 \end{vmatrix} $	$0,83 \\ 0,28 \\ 0,06$	
NaCl	I II	Na ²³ Cl ³⁵	$2,00\pm0,5 \\ 0,5\pm0,05$	$\substack{2,0\\0,375}$	
LiF		Li ⁶ L1 ⁷ F ¹⁹		$0,26 \\ 0,675 \\ 1,21$	

Электросверхтонкие константы Г-центров в ЩГК

расщепление линий ДЭЯР в электрическом поле наблюдалось на F_A (Li)центрах в KCl и KBr⁶⁹, AsO₄⁴⁻ и в KH₂AsO₄⁷⁰ и радиационных дефектах в триглицинсульфате ⁷¹.

2) Задача микротеории электрополевых эффектов в ДЭЯР заключается, разумеется, в вычислении констант типа $da/d\mathbf{E}$ как функций характеристик ПЦ и кристалла ^{67, 72, 73}. Малость электрополевых констант позволяет воспользоваться для их расчета теорией возмущений.

Можно показать, что 74

$$\delta a^{(i)} \approx -\frac{2ea^{(i)}}{\overline{\Delta}} \int_{0}^{\mathbf{R}^{(i)}} (d\mathbf{r}, \mathbf{E} + \eta(\mathbf{r}) \mathbf{E} + \lambda(\mathbf{r}) \mathbf{E})$$
(8.2)

здесь $\overline{\Delta}$ — среднее расстояние между основным и возбужденными состояниями, $\mathbf{E} + \eta$ (r) $\mathbf{E} + \lambda$ (r) \mathbf{E} — локальное электрическое поле, действующее на электрон. Оно состоит из макрополя \mathbf{E} , поля наведенных диполей η (r) \mathbf{E} идеального кристалла и искажения электрического поля дефектом λ (r) \mathbf{E} . Для *F*-центров исследуемые ядра находятся в узлах решетки, и интеграл от периодической функции η (r) равен нулю. Если приближенно моделировать искажение электрического поля вакансией полем точечного диполя ⁶⁷, то правая часть (8.2) не будет содержать свободных параметров. Вычисленные с помощью (8.2) значения | da/dE | приведены в графе «Теория» табл. II.

Согласие теории и эксперимента, имеющее место для F-центра в ЩГК, нозволяет надеяться, что в более сложных случаях выражения (8.2) можно использовать для определения неизвестных характеристик локального электрического поля, либо ПЦ. Например, электрическое поле вблизи F_A (Li)-центра в ЩГК деформировано не только наличием вакансии, но и различием в смещениях иона Li и ионов регулярной решетки в электрическом поле. Если пренебречь этим различием, рассчитанное значение $da_{(Li)}/dE_{i}$ получается вдвое меньшим наблюдаемого. Согласовать теорию и эксперимент удается, если выбрать величины соответствующих разностей смещений: в KCl: Li $u^{\text{Li}} - u^{\text{Cl}} = 3,1$ ($u^{\text{K}} - u^{\text{Cl}}$), а в KBr: Li $u^{\text{Li}} - u^{\text{Br}} = 2,55$ ($u^{\text{K}} - u^{\text{Br}}$)⁶⁹.

б) ДЭЯР в присутствии внешних натяжений. При приложении к кристаллу внешних натяжений — одноосного или гидростатического сжатий — возникающие смещения ионов решетки изме-

няются распределения зарядов электронной плотности ПЦ. Это в свою очередь вызывает изменение СТВ и КВ и приводит к наблюдаемым на опыте сдвигам и расщеплениям частот ДЭЯР ^{55, 75-81}. Характерная картина преобразования спектра ДЭЯР изображена на рис. 19.

1) Описание спектра ДЭЯР в присутствии натяжений. Обработку экспериментов по ДЭЯР в деформируемых внешними натяжениями кристаллах можно условно разделить на три этапа. На первом принимается за основу



Рис. 19. Зависимость сдвига и расщепления линий ДЭЯР сферы B [4, 4, 0] Sb в кремнии от приложенного вдоль (001) давления ⁵⁵.

Н (((100), Линии ядер на осях у и z расщепляются, х и у нараллельно сдвигаются.

какая-либо форма описания смещений ионов (тензор деформации, симметризованные линейные комбинации смещений ядер), и с помощью теоретико-групповых методов строятся феноменологические спин-гамильтонианы, учитывающие деформацию кристалла ^{77, 82-84}. При этом изменения констант СТВ и КВ выражаются через характеристики смещений ионов, . скажем, через компоненты тензора упругих постоянных *s*_{αβγδ}. Для СТВ ядер типа [00*n*] в кубических кристаллах, например при одноосном сжатии — *p* вдоль оси **k**, получаем ⁸²

$$\delta a = -p \left[a_1 \left(s_{11} + 2s_{12} \right) + a_3 \left(s_{11} - s_{12} \right) \left(3k_z^2 - 1 \right) \right] + \dots;$$
(8.3)

а₁ и а₃ — феноменологические параметры, характеризующие изменение СТВ из-за приложенного давления — пьезосверхтонкие константы. Наблюдаемые при сжатии вдоль (001) сдвиги линий ДЭЯР мелких доноров в кремнии (рис. 19) оказалось удобнее описывать не (8.3), а выражениями вида ⁵⁵

$$\Delta \boldsymbol{a}_{\alpha} = -\boldsymbol{e}_{\alpha} \boldsymbol{X} - \boldsymbol{f}_{\alpha} \boldsymbol{X}^{2}, \qquad \boldsymbol{X} = \frac{\boldsymbol{\Theta}_{\boldsymbol{u}}\boldsymbol{s}}{6\Delta}; \qquad (8.4)$$

 e_{α}, f_{α} — пьезосверхтонкие константы, Θ_{u} — константа деформационного потенциала, Δ — долино-орбитальное расщепление, *s* — величина пропорциональная давлению (коэффициент пропорциональности — комбинация упругих постоянных). Описание измеряемых сдвигов и расщеплений линий ДЭЯР с помощью выражений типа (8.3)—(8.4) позволяет разделить линейные и нелинейные по деформации эффекты и определить феноменологические константы.

На втором этапе методом, подобным описанному в п. 2) раздела а), получаются явные выражения для пьезоконстант ⁸². Решение этой задачи дает возможность по данным ДЭЯР определить характеристики деформации кристалла вблизи дефекта. Было установлено, например, что подстановка в (8.3) макроскопических значений $s_{\alpha\beta\gamma\delta}$ приводит к согласию рассчитанных и наблюдаемых сдвигов линий лишь для ядер, удаленных от дефекта. Для близких к дефекту ядер наблюдается расхождение теории и эксперимента, значительно превышающее погрешность расчета пьезоконстант. Приходится думать, что вблизи дефекта деформация неоднородна и упругие постоянные отличаются от упругих постоянных кристалла. Таким способом было получено, что вблизи *F*-центров в ЩГК упругие постоянные в 2—5 раз отличаются от объемных ⁷⁷, ⁸⁵. Установлено также, что локальная сжимаемость CaF₂ вблизи внедренного иона гадолиния составляет лишь 0,7 сжимаемости кристалла ⁷⁹.

Остаются и открытые вопросы, позволяющие надеяться на выяснение еще более тонких локальных свойств кристаллов. Так, для F-центров в ЩГК ни приближение однородной деформации, в котором получено выражение (8.3), ни замена упругих постоянных в (8.3) локальными не позволяют пока объяснить наблюдаемую зависимость сдвига линий ДЭЯР ядер первой сферы от ориентации оси одноосного сжатия **k** в плоскости, перпендикулярной направлению на ядро,— от k_x и k_y .

скости, перпендикулярной направлению на ядро, — от k_x и k_y . Наконед, на третьем этапе рассчитывается зависимость смещений ионов вблизи дефекта от внешних натяжений. Это задача микротеории упругости; результаты, полученные на предыдущем этапе, можно использовать здесь для проверки правильности методов расчета. Для CaF₂: Gd, в частности, оказалось, что микротеория упругости ⁸⁶ приводит к величине локальной сжимаемости, согласующейся с результатами экспериментов по ДЭЯР ⁷⁹.

2) Калибровка давлений. Метод решения этой технически сложной при низких температурах задачи предложен в работе ⁷⁹. Авторы заметили, что для CaF₂: Gd анизотропное CTB гадолиния с ядрами второй сферы описывается достаточно точно, если предположить, что спины электрона и ядра взаимодействуют как точечные диполи. Так как величина дипольдипольного взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями, по регистрируемому с помощью ДЭЯР изменению анизотропного CTB при приложении давления можно судить о величине давления. Подобные кристаллы можно применять в качестве эталонов для измерения давлений.

3) ПСТВ и спин-решеточная релаксация. Многие процессы спинрешеточной релаксации обусловлены модуляцией СТВ тепловыми колебаниями решетки и определяются величиной коэффициентов в разложении СТВ по смещениям ядер. Коэффициенты эти не зависят от причины смещения (тепловые колебания либо внешнее натяжение) и являются константами ПСТВ. Так, если доминирует СТВ с ядрами первой сферы окружения ПЦ, только a_1 и a_3 определяют вероятность перехода в прямом релаксационном процессе. Их измерение при помощи ДЭЯР позволяет вычислить по известным формулам времена релаксации. Таким образом, оказывается возможным предложить метод определения времен спин-решеточной релаксации по данным ДЭЯР. Для *F*-центров в КСI рассчитанное этим путем время релаксации ⁸² —72 мин. — согласуется в непосредственно измеренной ⁸⁷ величиной — 83 мин.

в) Влияние температуры на спектры ДЭЯР. Исследование температурной зависимости констант СТВ и КВ позволяет судить о спин-фононном взаимодействии, характере колебаний ионов вблизи дефекта, относительном расположении электронных уровней энергии ПЦ ¹², ¹³, ⁸⁸⁻⁹³. Необходим, разумеется, соответствующий уровень теории.

Изменение температуры кристалла приводит к перераспределению населенностей как электронных уровней ПЦ, так и фононных уровней кристалла. Для ПЦ, у которых среднее расстояние между основным и возбужденными состояниями $\overline{\Delta}$ сравнимо с $k_{\rm B}T$, следует принять во внимание оба обстоятельства, в то время как для ПЦ с $\overline{\Delta} \gg k_{\rm B}T$ можно ограничиться рассмотрением лишь второго. Обычная схема феноменологического описания наблюдаемых при постоянном давлении температурных зависимостей в последнем случае такова. Пусть G — одна из констант спин-гамильтониана. Тогда ⁹⁴

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = \left(\frac{dG}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_p + \left(\frac{dG}{dT}\right)_V. \tag{8.5}$$

Первое слагаемое описывает неявную зависимость G от температуры, связанную с тепловым расширением кристалла. Коэффициент теплового расширения $(dV/dT)_p$ обычно известен, а величину $(dG/dV)_T$ либо считают параметром, либо оценивают, пользуясь, например, эмпирическими правилами (5.1). Второе слагаемое связано с непосредственным влиянием колебаний решетки на константу G. Удобно представить его в виде $(dG/dT)_V T = G^{(2)}$ (u)², где (u)² — квадрат амплитуды смещения ионов, усредненный по всем колебаниям решетки, G⁽²⁾ — феноменологический параметр. Зная вид спектра колебаний кристалла, можно найти зависимость $\langle \hat{\mathbf{u}} \rangle^2$ от температуры. Чаще всего реальную температурную зависимость аппроксимируют выражением $\langle \mathbf{u}^2 \rangle = C \cdot \coth(\theta/T)$. Сопоставляя экспериментальную температурную зависимость с теоретической можно определить константу спин-фононного взаимодействия $G^{(2)}$, характеристиче-скую температуру кристалла θ и другие параметры. Таким способом, например, по изменению СТВ и КВ I — VIII сфер F-центров в ЩГК в интервале температур 4,2-570 °К были определены спин-фононные константы F-электрона ^{89, 90}. Интересно, что изменение некоторых констант (a^{IV} в LiF, Q^{IV} в NaCl и др.) достигает величины порядка самой константы.

Если температурная зависимость констант СТВ определяется локальными колебаниями ионов вблизи дефекта, появляется возможность нахождения частот локальных колебаний ⁹².

Возможности ДЭЯР для сравнительной оценки амплитуд колебаний различных ионов вблизи дефекта реализованы в работе ⁹³. Сопоставление температурного поведения изотропного СТВ с ядрами Li F_A (Li)-центра и с ядрами K F-центра в KCl и KBr (рис. 20) дает основание думать, что амплитуда колебаний ионов Li в несколько раз больше, чем ионов K.

Нельзя не остановиться на интересных экспериментах, проведенных на донорах внедрения Li в Si⁹¹. Нижайшее состояние этой системы пятикратно орбитально вырождено (дублет E и триплет T_2) вследствие специфики долино-орбитального рсщепления. В отсутствие деформации, времена электронной релаксации довольно малы и ДЭЯР не наблюдается. Приложение одноосного сжатия вдоль [001] снимает вырождение, увеличивает времена релаксации и создает благоприятные условия для наблюдения ДЭЯР. Измеренное с помощью ДЭЯР значение изотропного СТВ с ядром Li увеличивается в 10 раз при изменении температуры от 1,3 до 4 °K. Это



Рис. 20. Относительное изменение с температурой констант изотропного СТВ *F*-и F_A (L1)центров в KCl (1, 3, 5) и KBr (2, 4, 6).

Точки — эксперимент; сплошные кривые — теория; штриховой линией показан рассчитанный вклад теплового распирения кристаллов (5, 6). 1, $2 - L1^7 F_A(L1)$ -центров ⁵⁹, 3, $4 - K^{39}$ І сферы F-центров ⁶⁹, ⁹⁰. объясняется термическим перезаселением E и T_2 орбитальных состояний и усреднением СТВ по этим состояниям. Сравнение эксперимента и микротеории позволило определить СТВ для каждого из состояний и энергетический зазор между ними.

9. ДИНАМИКА ДЭЯР

Под этим понимают изучение зависимости сигнала ДЭЯР от амплитуд СВЧ и РЧ переменных полей $H_1 \bowtie H_2$, от расстройки магнитного поля $H - H_0$ (H_0 соответствует центру линии ЭПР), от частоты и интенсивности дополнительных ядерных подсветок ¹, ¹², ⁹⁵⁻¹⁰².

а) Положительный ДЭЯР. Увеличение поглощения СВЧ при прохождении через ядерный резонанс (см. гл. 2) — положительный ДЭЯР — можно описать следующим способом. Интенсивность неоднородно уширенной СТВ линии ЭПР определяется ¹⁰³.

$$W = \frac{\pi}{2} \chi_0 H_1 \int_0^\infty \frac{\nu' \widetilde{g} (\nu - \nu') h (\nu' - \nu_0) d\nu'}{1 + \frac{\pi}{4} g^2 \beta^2 H_1^2 T_1 \widetilde{g} (\nu - \nu')}, \quad (9.1)$$

 $v_0 = g\beta H_0, \ \chi_0$ — статическая спиновая восприимчивость, $\tilde{g}(v - v')$ — функция формы спинового пакета, $h(v' - v_0)$ — функция распределения

пакетов, T_1 — время спин-решеточной релаксации. Включение подсветки на частоте ядерных переходов $v_{\rm h}$ приводит к возникновению нового канала релаксации (см. рис. 2). Время $T_1^* = \alpha T_1$, характеризующее релаксацию в этих условиях, известным образом зависит от $v_{\rm g}$ и амплитуды РЧ поля H_2 ($\alpha \leqslant 1$ — степень уменьшения T_1 РЧ полем). Изменение сигнала ЭПР — стационарный эффект ДЭЯР — равно

$$\delta W = W^* - W; \qquad (9.2)$$

 W^* — интенсивность линии ЭПР в присутствии РЧ подсветки. $\tilde{g}(v - v')$ обычно аппроксимируют лоренцианом с шириной $\Delta v_L = T_2^{-1} (T_2$ — время спин-спиновой релаксации), $h(v'-v_0)$ заменяют гауссианом определенРис. 21 Кривые насыщения сигналов ДЭЯР СВЧ полем в КВг ⁹⁷.

 $T = 77^{\circ}$ К, Н || (100). По осям отложены заухание мощности СВЧ поля ($P_0 = 18$ мsm) и относительная интенсивность сигнала. Линии — теория, кружки — эксперимент, I, II, VI — номера сфер.

ной ширины Δv_{f} . ДЭЯР выделяет взаимодействие ПЦ только с резонирующими (f-ми) ядрами. В качестве источников локальных уширяющих полей рассматриваются ядра, константы которых меньше, чем у *f*-х ядер. При этом каждой сфере будет соответствовать свое Δv_f , что объясняет семейство кривых насыщения сигналов ДЭЯР СВЧ полем, наблюдаемых на эксперименте (рис. 21). Сравнение наблюдаемых интенсивностей сигнала ДЭЯР при различных значениях H, H_1 , H_2 и $v_{\rm s}$ с выражениями типа (9.1), (9.2) позволяет определить времена T_1 , T_2 и T_1^* . Последние наряду с физической ценностью — выяснение механизмов спин-решеточной и спин спиновой релаксаций — имеют «прагматическую» ценность — ориентируют исследователя при выборе оптимальных условий регистрации ДЭЯР.

Теория стационарного ДЭЯР была усовершенствована путем учета влияния кросс-релаксационных процессов и нагрева дипольного резервуара электронных спинов ^{96, 97}. Проявление кросс-релаксации обнаружено экспериментально ⁹⁷.

б) Отрицательный ДЭЯР ⁹⁸. В некоторых объектах увеличение напряженности РЧ поля H₂ до 5—10 э приводит к уменьшению поглощения СВЧ— отрицательный ДЭЯР. Механизм этого явления недостаточно изучен. Особенности отрицательного ДЭЯР — ббльшая по сравнению с положительным интенсивность сигнала для некоторых ядер, его слабая зависимость от процессов релаксации — дают основание думать о перспективности его применения.

в) Distant-ДЭЯР или ДЭЯР на удаленных ядрах ⁹⁹. Если ядерные спины слабо связаны с решеткой, единственным эффективным процессом ядерной релаксации является диффузия возбуждения по кристаллу с последующим сбросом энергии через ПЦ в решетку. В этих условиях поглощение радиочастотной мощности удаленными от ПЦ ядрами сопровождается изменением сигнала ЭПР — «дальний» ДЭЯР. Для «дальнего» ДЭЯР характерно отсутствие сдвига резонансной частоты (удаленные ядра слабо взаимодействуют с ПЦ); время восстановления сигнала ЭПР после выключения РЧ поля определяется процессами ядерной спин-решеточной релаксации, в то время как в обычных механизмах ДЭЯР оно порядка времени электронной спин-решеточной релаксации.

г) ДЭЯР на однородных ЭПР линиях ¹⁰⁰. Необходимым условием наблюдения обычного ДЭЯР (гл. 2) является насыщение неоднородно уширенной линии ЭПР. В некоторых объектах, например в коллоидных частицах лития в LiF линии ЭПР однородны, а ее положение определяется суммой внешнего магнитного поля и поля, создаваемого поляризованными (понижением температуры кристалла или с помощью эффекта Оверхаузера ⁵) ядрами. Деполяризация ядер РЧ полем смещает всю линию ЭПР как целое. Изменение сигнала ЭПР при фиксированном значении внешнего поля регистрируется как сигнал ДЭЯР.

д) ДЭЯР на «запрещенных» переходах ¹⁰¹. Интенсивность сигнала обычного ДЭЯР на резрешенных ЭПР переходах приближенно равна $\delta W \approx W \tau_1/\tau_x$. Когда $\tau_x \gg \tau_1$, она мала. В связанных электронно-ядерных системах, например при $A_{pq} \approx v_n$ наблюдаются запрещенные ЭПР переходы $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m \neq 0^5$. При насыщении этих переходов интенсивность сигнала ДЭЯР $\delta \tilde{W} \approx \tilde{W} \tau_x/\tau_1$. Хотя $W \gg \tilde{W}$, возможны случаи, когда $\delta \tilde{W} \gg \delta W$. При этом интенсивные сигналы ДЭЯР на «запрещенных» переходах должны иметь место именно в тех объектах, где $\tau_x \gg \tau_1$.

е) ДЭЯР с д в умя РЧ подсветками. Применение дополнительной РЧ подсветки в стационарном ДЭЯР открывает новые каналы релаксации. Например, при подсветке между уровнями $|-1/_{2}0\rangle$ и $|-1/_{2}1\rangle$ (см. рис. 2) становится эффективным релаксационный процесс

$$\left|\frac{1}{2}1\right\rangle \stackrel{P_n}{\longleftrightarrow} \left|\frac{1}{2}0\right\rangle \stackrel{\tau_i}{\longleftrightarrow} \left|-\frac{1}{2}0\right\rangle \stackrel{P'_n}{\longleftrightarrow} \left|-\frac{1}{2}1\right\rangle.$$

При этом избирательно усиливаются (на некоторых объектах на порядок и более) линии определенных переходов (рис. 22), упрощается спектр ДЭЯР ¹⁰² и облегчается его расшифровка.

Если частоту основного РЧ поля зафиксировать на линии ДЭЯР одного из ядер, а частоту дополнительной подсветки изменять, то удается

> регистрировать сигнал других ядер как изменение интенсивности этой линии (тройной электрон-ядерно-ядерный резонанс - см. рис. 22). Характерно, что линии спектра, относящиеся к различным проекциям электронного спина, записываются по разные стороны нулевой линии; неопределенность в отнесении перехода суммарным либо разностным частотам исчезает. Это обстоятельство используется для определения относительных знаков констант спин-гамильтониана.

Отметим в заключение, что исследования динамики ДЭЯР, наряду с выяснением механизмов релаксации ядер вблизи дефекта, является одним из возможных путей решения прикладных задач, например поляризация ядерных спинов в кристаллах.

10. ОПТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ДЭЯР

Регистрация какого-либо числа оптических квантов легче, чем такого же числа СВЧ квантов. Поэтому методы оптического детектирования ЭПР и ДЭЯР обладают на несколько порядков большей чувствительностью, чем обычные способы наблюдения. Для оптического детектирования переходов между ядерными подуровнями можно использовать любой

метод оптической регистрации ЭПР 104. Изложим идею одного из них, успешно примененного к изучению

F-центров в ЩГК 105, 106. Будем следить за сигналом магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) — различием между поглощением право- и левоциркулярно поляризованного света, распространяющегося вдоль направления приложенного магнитного поля. Оптические переходы происходят между расщепленным магнитным полем дублетом основного состояния и Р-полосой возбужденных состояний. Сагнал МЦД зависит от разности населенностей подуровней дублета. Изменение населенностей, вызываемое резонансным СВЧ полем, приводит к изменению сигнала МЦД — оптической индикации ЭПР основного состояния F-центра. Весь цикл оптической накачки, происходящий при наблюдении МЦД Г-центров, включает в себя поглощение поляризованного фотона и возбуждение в зону поглощения, безизлучательный распад в релаксировавшее возбужденное состояние (PBC), люминесценцию из PBC в нерелаксировавшее основное состоя-



22. Спектры ядер III и V

сфер F-центра в LiF, записанные

различными способами 102:

а) без дополнительного РЧ поля (обыч-а) сез дополнительного РЧ поля (обыч-ный ДЭЯР), б) с дополнительным РЧ полем на разноствой линии IV сферы;
 сисктр тройного электрон-ядерного резонанса.

656

Рис.

ние, безызлучательный распад в нормальное (релаксировавшее) основное состояние. Так как люминесценция из РВС и безызлучательный переход в нормальное основное состояние происходит с сохранением проекции спина, спиновые переходы в РВС вызывают перераспределения населенностей подуровней основного состояния. Сопровождающее такие переходы изме-

нение сигнала МЦД представляет собой сигнал ЭПР релаксировавшего возбужденного состояния.

Регистрируя с помощью МЦД изменения ЭПР основного или возбужденного состояний *F*-центра при включении РЧ подсветки (оптический тройной резонанс), можно исследовать СТВ и КВ как основного, так и PBC. Следует отметить только, что короткое время жизни центра в РВС т накладывает ограничение наразрешающую способность метода ($\Delta v \sim 1/\pi \tau$) и требует применения больших напряженностей РЧ поля H₂ (сигнал ДЭЯР максимален. если $(g_n\beta_nH_2\tau)^2 \ge 1).$

Методы оптического детектирования ЭПР и ДЭЯР позволяют получить важные сведения о природе возбужденного состояния. В частности,

состояния. В частности, для F-центров в KI было обнаружено, что спектры PBC не меняются при вращении кристалла в магнитном поле, что свидетельствует об изотропности g-фактора и СТВ PBC ¹⁰⁶. Подобное поведение можно понять, если предположить, что в PBC имеет место динамический эффект Яна — Теллера ¹⁰⁷. В этом случае из-за усреднения по вибронным координатам результирующая электронная плотность содержит только сумму квадратов трех орбиталей и не обладает угловой зависимостью. В определяющей PBC области расстояний (r > d) потенциал, действующий на электрон, можно считать кулоновским и аппроксимировать экспериментально

 $P = \frac{\eta^3}{3\pi} (\eta \rho)^2 e^{-2\eta \rho}, \qquad \rho = \frac{r}{d}, \qquad (10.1)$

η — свободный параметр. Хорошее согласие эксперимента и теории
(рис. 23) свидетельствует о разумности сделанного предположения.

определенную электронную плотность функций вида

11. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЭЯР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ

Многообразная информация, получаемая при помощи ДЭЯР, может быть использована для определения не только свойств ПЦ, но и фундаментальных характеристик кристалла. Рассмотрим некоторые примеры.

6 уФН, т. 125, выц 4





структура кристалла. Ранее упоминаа) Зонная лось, что первый шаг в этом направлении был сделан Феером ¹. Сравнивая измеренные величины констант СТВ мелких доноров в кремнии с теоретическими значениями $|\psi|^2$, он нашел положение минимума дна зоны проводимости k₀ в k-пространстве. В работе ¹⁰⁸ предложен метод определения структуры зоны проводимости кристаллов по данным ДЭЯР. Идея метода заключается в следующем. Пусть ψ_0 (R_p) — значение волновой функции ПЦ, полученное из измеренной константы изотропного СТВ a^(P). Построим, используя метод эффективной массы, волновую функцию электрона у для различных вариантов зонной структуры (сферическая поверхность равной энергии, эллипсоидальные изоэнергетические поверхности и т. п.). Она будет содержать в качестве параметров зонной структуры компоненты тензора эффективной массы μ_i (i = 1, 2, 3) и положение мини-мума дна зоны проводимости в k-пространстве k_0^i (j — номер долины). Сопоставляя теоретические значения $\psi(\mathbf{R}_p, \mu_i, k_0^j \dots)$ и экспериментальные $\psi_0(\mathbf{R}_p)$, можно определить не только μ_i и k_0^j , но и вариант зонной структуры, реализующийся в кристалле.

Этим методом была исследована зонная структура LiF, NaF, NaCl, KCl и KBr ¹⁰⁹. Хотя теоретические волновые функции довольно грубы, полученные значения эффективных масс по порядку величины близки к измеренным с помощью циклотронного резонанса. Дальнейший прогресс метода требует совершенствования теории локальных центров. Достоинство предложенного способа заключается в непосредственном определении эффективных масс зонного электрона, а не полярона, как в циклотронном резонансе и явлениях переноса, а также в том, что метод свободен от требований достаточно высоких концентраций носителей тока, большого времени свободного пробега и т. п.

б) Локальное электрическое поле в ДЭЯР ⁷⁴. В гл. 8) было показано, что расщепление линий ДЭЯР во внешнем электрическом поле определяется локальным полем. В случае, когда вектор, проведенный из ПЦ к исследуемому ядру, является целочисленным вектором решетки, в (8.2) интеграл, содержащий характеристики локального поля η (r), обращается в нуль. Однако в других случаях (если по соображениям симметрии η (r) не выпадает из правой части (8.2)) величины расщеплений линий ДЭЯР могут быть использованы для определения интегральных характеристик локального поля.

в) Деформационный потенциал. Сравнение сдвигов линий ДЭЯР при одноосном сжатии с (8.4) позволяет найти X, а значит, и величину константы деформационного потенциала Θ_u . Предполагается при этом, что величины s и Δ найдены из независимых экспериментов, а e_{α} и f_{α} — при помощи микротеории. Полученные таким способом значения Θ_u^{55} согласуются с полученными другими методами.

12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные нами примеры иллюстрировали возможности метода ДЭЯР при изучении взаимодействия электронных и ядерных спинов и их реакции на внешние воздействия, исследовании структуры и свойств примесных центров в кристаллах, спин-фононных взаимодействий, определении фундаментальных характеристик самого кристалла. Методически особенно эффективно применение ДЭЯР для исследования сверхтонкой структуры спектра ЭПР, скрытой из-за неоднородного уширения линий. Для обнаружения структуры иногда удобно использование мето-

ПВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС

/ 1

да дискретного насыщения ¹¹⁰. Однако если сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием с большим числом различных ядер и коль скоро требуется высокая точность определения констант, метод ДЭЯР становится незаменимым.

Достижения ДЭЯР послужили толчком к развитию целой серии комбинированных резонансов. К ним относятся, например, двойные резонансы, в которых одно или оба электромагнитных поля заменены звуковыми колебаниями резонансной частоты (двойной акусто-магнитный электрон-ядерный резонанс 111, двойной электронно-ядерный магнитно-акустический резонанс¹¹²). Идея регистрации слабых переходов на другой более высокой частоте лежит в основе оптических методов детектирования магнитных резонансов, двойного магнон-ядерного резонанса ¹¹³ и многих пругих двойных резонансов 114.

Накопленный опыт применения ДЭЯР свидетельствует об исключительной плодотворности и перспективности метода. Авторы надеются, что настоящий обзор будет стимулировать дальнейшие исследования в области ДЭЯР.

Институт полупроводников АН УССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Feher G.— Phys. Rev., 1956, v. 103, p. 500, 884; 1959, v. 114, p. 1219, 1245.— Имеется перевод:— В кн. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках.— М.: ИЛ, 1962.
- Seidel H., Wolf H. C. Phys. Stat. Sol., 1965, v. 11, p. 3.
 Seidel H., Wolf H. C. In: Physics of Color Centers/Ed. W. B. Fowler. N.Y.: Academic Press, 1968. Ch. 8.
- 4. Гешвинд С. В кн. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970, с. 103.

- Мир, 1970, с. 103.
 5. Абрагам А., Блини Е. Электронный нарамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1; 1973. Т. 2.
 6. К wiram А. L. Апп. Rev. Chem. Phys., 1971, v. 22, p. 130.
 7. Вакег Ј. М., Davies Е. R., Reddy T. R. Contemp. Phys., 1972, v. 13, p. 45.
 8. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1967.
 9. Пул Ч. Экспериментальная техника ЭПР. М.: Мир, 1970.
 10. Рубан М. А., Авторское свидетельство СССР № 219862. Бюлл. изобрет., 1968, № 19, с. 96.
 11. Feher G. Bell System Tech. J., 1957, v. 36, p. 449.
 12. Seidel H. Zs. Phys., 1961, Bd. 165, S. 218, 239; Zs. angew. Phys., 1962, Bd. 14. S. 21.

- Seidel H. 25. Риуз., 1901, Би. 105, 5. 210, 259; 25. angew. Phys., 1902 Bd. 14, S. 21.
 Holton W. C., Blum H. Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 89.
 Baker J. M., Willams F. I. B. Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1962, v. 267, p. 283. Дейген М. Ф., Рубан М. А., Громовой Ю. С. ФТТ, 1966, т. 8, 2020
 - c. 826.

с. 826. Schmid D.— Phys. Stat. Sol., 1966, v. 18, p. 653. Cook R. J.— J. Sci. Instrum., 1966, v. 43, p. 548. Boden N., Capart J., Derbyshiere W., Gutowski H. S., Hansen J. R.— Rev. Sci. Instrum., 1968, v. 39, p. 805. Castner T. G., Doyle A. M.— Ibid., 1968, v. 39, p. 1090. Davies E. R., Hurrell J. P.— J. Phys. Ser. E, 1968, v. 1, p. 847. Митрофанов Ю. Ф., Польский Ю. Е.— Тр. Каз. авиац. ин-та, 1970, т. 129 с. 46.

- т. 129, с. 46.
- Fourrier-Lamer A., Lenoir J.- C.R. Ac. Sci. Ser. B, 1971, t. 272,
- Fourrier-Lamer A., Benorr J. C.A. I. C. C. C. C., P. 98. Hrycey J.—Cs. čas. fys. Ser. A, 1972, t. 22, p. 346. Schmalbein D., Witte A., Roder R., Lankin G.— Rev. Sci. Instrum., p. 1972, v. 43, p. 1664. Doyle W. T., Dutton T. F., Wolbarst A. B.— Ibid., p. 1668. Arakawa N.— Koraň буцури (Sol. State Phys.), 1972, v. 7, p. 107. Christidis T. C., Heineken F. W.— J. Phys. Ser. E, 1973, v. 6, p. 432. Davies E. R.— Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 47, p. 1. Ищенко С. С., Окулов С. М.— ПТЭ, 1975, № 5, с. 144.

Gruber K., Forrer J., Schweiger A., Gunthard Hs. H.— J. Phys. Ser. E, 1974, v. 7, p. 569. 15. Halford D.— Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 1940. Loubser J. H. N., Wright A. C. J.— Diamond Res., 1973, p. 16. 16. Feuchtwang T. E.— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1628. Kravitz J. C., Piper W. W.— Ibid., 1966, v. 146, p. 322. 17. Ищенко С. С. Автореферат канд. диссертации.— Киев.: ИП АН УССР, 4070

- 1970.
- Вакег І. М., Ниггеll Ј. Р. Ргос. Phys. Soc., 1963, v. 82, р. 742.
 Зарипов М. М., Шекун Л. Я. Парамагнитный резонанс. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1964. Дейген М. Ф., Рубан М. А., Ищенко С. С., Баран Н. П. ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 1014.
 В u c k master H. A., C hatterjee R., Shing Y. H.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1972, v. 13, p. 9.
 Нагvey J. S. M., Kiefte H.— J. Phys. Ser. B, 1970, v. 3, p. 1326.
 19. Дейген М. Ф.— Вісник АН УРСР, 1969, № 6, с. 18.
 20. Gazzinelli R., Mieher R. L.— Phys. Rev., 1968, v. 175, p. 395. Daly D. F., Mieher R. L.— Ibid., p. 412.
 Bass I. L., Mieher R. L.— Ibid., p. 421.
 21. Семенов Ю. Г.— УФЖ, 1974, т. 19, с. 1467.
 22. Hale E. B., Mieher R. L.— Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 739.
 23. Wolbarst A. B.— Phys. Sat. Sol. Ser. b, 1972, v. 49, p. 571.
 24. Заринов М. М., Кайбияйнен В. К., Мейкпер В. Я., Фалин М. Л.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 1229.
 25. Соок R. J., Whiffen D. H.— Proc. Phys. Soc., 1964, v. 84, p. 845; J. Chem. 1966, т. 51, с. 1014.

- Cook R. J., Whiffen D. H. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 84, p. 845; J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2908.
 Baker J. M., Blake W. B. J. Phys. Lett. Ser. A, 1970, v. 31, p. 61; J. Phys. Ser. C, 1973, v. 6, p. 3501. Coope J. A. R., Dalal N. S., McDowell C. A., Srinivasan R.-Mol. Phys., 1972, v. 24, p. 403. Kolbe W., Edelstein N.- Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 2869. Митрофанов Ю. Ф., Польский Ю. Е., Фалин М. Л.— ЖЭТФ, 1971, r. 61, c. 1486. 26. Kersten R.- Phys. Stat. Sol., 1968, v. 29, p. 575.

- Кетаран Н. П. Автореферат канд. диссертаций. Киев: ИП АН УССР, 1969.
 В ailey С. Е. Ph. D. Thesis. Dartmouth College, 1968.
 Gourary B. S., Adrian F. J. Phys. Rev., 1957, v. 105, p. 1180; In: Solid State Physics/Ed. F. Seitz and D. Turnbull N.Y.: Academic Press, 1960. v. 10.

- v. 10. K u b l er J. K., Friauf R. J.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 140, p. 1742. L on ther J. E.— Physica. Ser. BC, 1975, v. 79, p. 148. S c h m i d J.— Phys. kondens. Mater., 1972, Bd. 15, S. 119.
 30. W o o d R. F.— Phys. Stat. Sol., 1970, v. 42, p. 849.
 31. G o l d A.— J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 2180.
 32. K ersten R.— Sol. State Comm., 1970, v. 8, p. 167.
 33. M i e h er R. L.— Phys. Rev. Lett., 1962, v. 8, p. 362.
 34. Баран Н. П., Дейген М. Ф., И щенко С. С., Рубан М. А., У дод В. В.— ФТТ, 1968, т. 10, с. 3005. O h k ura H., M i y o s h i K., M or i Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1969, v. 27, p. 790.
- р. 790. 35. Федотов Ю. В., Баран Н. П., Ищенко С. С. ФТТ, 1974, т. 16, c. 341.
- 36. Rosenberger F., Luty F. Sol. State Comm., 1969, v. 7, p. 983. Deigen M. F., Vikhnin V. S., Glinchuk M. D. Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1972, v. 53, p. 391.
 37. Van Doorn C. Z., Haven Y. Philips Res. Rept., 1957, v. 11, p. 419;

- 37. v. 12, p. 309.
 Pick H.— Zs. Phys., 1960, Bd. 159, S. 69.
 38. Seidel H.— Phys. Lett., 1963, v. 7, p. 27.
 Seidel H., Schwoerer M., Schmid D.— Zs. Phys., 1965, Bd. 182, S. 398. Федотов Ю. В., Багмут И. Н., Матяш И. В.— ФТТ, 1972, т. 14,
- c. 612.

- 39. Bushnell J. C. Thesis. Urbana: Univ. of Illinois, 1964.
 40. Rosenberger F., Luty F. Sol. State Comm., 1969, v. 7, p. 249.
 41. Rusch W., Seidel H. Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1974, v. 63, p. 183.
 42. Kanzig W. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 1890.
 43. Castner T. G., Kanzig W. J. Phys. and Chem. Sol., 1957, v. 3, p. 178

- Woodruff T. O., Kanzig W.— Ibid., 1958, v. 5, p. 268. Hayes W., Twidell J. W.— Proc. Phys. Soc., 1962, v. 79, p. 1295. 44. Kanzig W., Woodruff T. O.— J. Phys. and Chem. Sol., 1958, v. 9, , 70.

- р. 70. Капzig W., Ibid., 1960, v. 17, р. 80, 88.
 45. Mieher R. L., Gazzinelli R.— Phys. Rev. Lett., 1964, v. 12, р. 644.
 46. Bass I. L., Mieher R. L..— Ibid., 1965, v. 15, р. 25.
 47. Dakss M. L., Mieher R. L..— Phys. Rev., 1969, v. 187, р. 1053; Physe Rev. Lett., 1967, v. 18, p. 1056.
 48. Chu Y. Hou, Mieher R. L.— Phys. Rev., 1969, v. 138, p. 1311.
 49. Marzke R. F., Mieher R. L.— Phys. Rev., 1969, v. 138, p. 1311.
 49. Marzke R. F., Mieher R. L.— Ibid., 1969, v. 182, p. 453.
 50. Gazzinelli R., Ribeiro G. M., De Sigueira M. L.— Sol. State Comm., 1973, v. 13, p. 1131.
 51. Daly D. F., Mieher R. L.— Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 637; Phys. Rev., 1969, v. 183, p. 368.
 52. Грачев В. Г., Громовой Ю. С., Дейген М. Ф., Тесленко В. В.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 2639.
 53. Рlant W. J., Mieher R. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 4793.
 54. Kohn W., Luttinger J. М.— Ibid., 1955, v. 97, p. 1721; 1955, v. 98, p. 945.— Имеется перевод: В кн. Проблемы физики полупроводников.— М.: ИЛ, 1957.

- Rev. Ser. B, 1975, V. 11, p. 822, 849.
 58. Faulkner R. A. Ibid., 1969, v. 184, p. 713. Castner T. G., Jr. Ibid. Ser. B, 1970, v. 1, p. 4911. Ning T. H., Sah C. T. Ibid., 1971, v. 4, p. 3468. Pantelides S., Sah C. T. Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 1713; Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 621, 638.
 59. Eisinger J., Feher G. Ibid., 1958, v. 109, p. 1172.
 60. Baker J. M., Copland G. M., Wanklin B. M. J. Phys. Ser. C, 1969, v. 2, p. 862
- v. 2, p. 862.
- Reddy T. Rs., Davies E. R., Baker J. M., Chambers D. N., Newman R. S., Ozbay B.— Phys. Lett. Ser. A, 1971, v. 36, p. 231.
 Freund P., Haun B. F., Owen J.— J. Phys. Ser. C, 1971, v. 4, p. 1296;
- 1973, v. 6, p. 139.

- 1973, v. 6, p. 139. Allsop A. L., Owen J., Hughes A. E.— Ibid., p. 337. Freund P.— Ibid., 1974, v. 7, p. 33.
 63. Дейген М. Ф., Ройцин А. Б.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 294.
 64. Ройцин А. Е.— УФЖ, 1965, т. 10, с. 147. Дерюгина Н. И., Ройцин А. Б.— УФЖ, 1966, т. 11, с. 594. Дерюгина Н. И., Ройцин А. Б.— УФЖ, 1966, т. 11, с. 594.
 65. Reichert J. F., Pershan P. S.— Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, p. 780. Usmani Z., Reichert J. F.— Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 482.
 66. Usmani Z., Reichert J. F.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 709.
 67. Баран Н. П., Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Ищенко С. С., Чер-ненко Л. И.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 519.
 68. Грачев В. Г.— УФЖ, 1973, т. 18, с. 1669.
 69. Федотов Ю. В., Грачев В. Г., Багмут Н. Н.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 3128.
- c. 3128.

- с. 3128. Грачев В. Г., Федотов Ю. В. Ibid., 1974, т. 16, с. 2648.
 70. Dalal N. S., McDowell C. A., Srinivasan R. Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 823.
 71. Windsch W., Welter M., Driesel W. In: Abstracts of 3rd Intern. Meeting on Ferroelectricity. Edinburg: Sept. 10-14, 1973.
 72. Дейген М. Ф., Ройцин А. Б. ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 209.
 73. Usmani Z., Reichert J. F. Phys. Rev., 1970, v. 181, p. 2078.
 74. Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Шекар С. И. ФТТ, 1973, т. 15, с. 2155.
- 75. Sroubek Z., Simanek E., Orbach R.- Phys. Rev. Lett., 1968,
- v. 20, p. 391.
 76. Bailey C. E., Burch C. I., Doyle W. T., Liu H. P. In: Color Centers in Alkali Halides. International Simposium. Rome: Sept. 23—27, 1968. P. 15. The standard Hallers, International Omposition. Home, Sop. 25 27, 1966.
 Liu H. P., Thesis. — Dartmouth College.
 77. Bailey C. E. – J. Phys. and Chem. Sol., 1970, v. 31, p. 2229.
 78. Wolbarst A. B. – Ibid., 1972, v. 33, p. 2013; Phys. Stat.' Sol. Ser. b,
- 1972, v. 51, p. 321.
- 79. Кас́аточкин С В., Яковлев Е. И.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 520.

- 80. Zimmerman P. H., Valentin R.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 3519.
- 81. Матоla К., Wu R.— J. Phys. and Chem. Sol., 1975, v. 36, р. 1323. 82. Новоминский Б. А. Автореферат канд. диссертации.— Киев: КПИ, 1974. 83. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резо-

- 83. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов променуточных групп. М.: Наука, 1972.
 84. Грачев В. Г., Новоминский Б. А. ФТТ, 1973, т. 15, с. 2980.
 85. Wolbarst A. B. Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1973, v. 55, p. 299.
 86. Малкин Б. З. ФТТ, 1969, т. 11, с. 1208. Малкин Б. З., Иваненко З. И. Ibid., с. 1859.
 87. Warren R. W., Feldman D. W., Castle I. G. Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 135, p. 470; v. 136, 1347.
 88. Винецкий В. Л., Кравченко В. Я. ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 902; Опт. и спектр., 1965, т. 18, с. 73. Doyle W. T., Burch C., Jones H. Bull. Am. Phys. Soc., 1967, v. 12, p. 58. p. 58.
- р. 35. Варан Н. П., Дейген М. Ф., Ищенко С. С., Рубан М. А., Удод В В., —ФТТ, 1968, т. 10, с. 250.
 89. Баран Н. П., Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Ищенко С. С. ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 2069.
 90. Ищенко С. С., Баран Н. П., Дейген М. Ф., Рубан М. А., Теслен-ко В. В., Удод В. В. ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 768.
 91. Watkins G. D., Нат F. S. Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 1, p. 4071.
 92. Doyle W. T., Wolbarst A. B. J. Phys. and Chem. Sol., 1975, v. 36, p. 549.

- 92. Doyle W. T., Wolbarst A. B. J. Phys. and Chem. Sol., 1975, V. 36, p. 549.
 93. Федотов Ю. В., Грачев В. Г., Безобчук В. К. ФТТ, 1976, т. 18, p. 264.
 94. Walsh W. M., Jr., Jeener J., Bloembergen N. Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 139, p. 1338.
 95. Изюмова Т. Г., Скроцкий Г. В. ЖЭТФ, 1961, т. 40, с. 133; УФН, 1961, т. 73, с. 423.
 - Довгопол С. П., Изюмова Т. Г.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 1483. McIrvine E. C., Lambe J., Laurance N.— Phys. Rev. Ser. A,

Mc1rvine E. C., Lambe J., Laurance N.— Phys. Rev. Ser. A, 1964 v. 136, p. 467. Hurrell J. P.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1965, v. 283, p. 448. Doyle W. T., Dutton T. F.— Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 424. Freed J. H.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2312; 1969, v. 50, p. 2271. Davies E. R., Reddy T. R.— Phys. Lett. Ser. A, 1970, v. 31, p. 398. Dalal N. S., McDowell C. A.— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 617. Freed J. H., Leniart D. S., Connor H. D.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3089. Wonckehach W. Th. Swapenburg T. L. B. Poulis N. I.— Phys.

Wenckebach W. Th., Swanenburg T. J. B., Poulis N. J.— Phys. Rept. Ser. C, 1974, v. 14, p. 182.

Дуглов А. В., Митрофанов Ю. Ф., Польский Ю. Е.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 186.

- 96. Шанина Б. Д. Автореферат канд. диссертации. Киев: ИП АН УССР, 1968;
- Гохман В. Л., Шанина Б. Д. УФЖ, 1974, т. 19, с. 437; ФТТ, 1975, т. 17, с. 1408.
- 97. Брик А. Б., Баран Н. П., Ищенко С. С., Шульман Л. А. ФТТ, 1973, т. 15, с. 1830; ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 186.
 Врик А. Б., Ищенко С. С. ФТТ, 1976, т. 18, с. 2442.
 98. Atherton N. M., Blackhurt A. J., Cook I. P. Chem. Phys. Lett. 4074 97.
- 1971, v. 8, p. 187. Miyagawa I., Davidson R. B., Helms H. A., Jr., Wilkin-son B. A. Jr. J. Magn. Res., 1973, v. 10, p. 156. Helms H. A., Jr., Suzuki U., Miyagawa I. – J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 5055.
- v. 59, р. 5055.
 S u z u k i I.— J. Phys. Soc. Japan, 1974, v. 37, р. 1379.
 Гохман В. Л., Шанина Б. Д.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 946.
 99. Lambe J., Laurance N., McIrvine E. C., Terhune R. W.— Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 1161.
 Leifson O. S., Jeffris C. D.— Ibid., p. 1781.
 Theobald G.— C.R.Ac. Sci. Ser. B, 1969, t. 268, p. 635.
 Wencebach W. Th., Schreurs L. A. H., Hoogstraate H., Swa-nenburg T. J., Poulis N. J.— Physica, 1974, v. 52, p. 455.
 Буишвили Л. Л., Звиададзе М. Д., Фокина Н. Н.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 2272.
 Брик А. Б., Матяш И. В., Федотов Ю. В.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 665.

- 100. Feher G., Isaakson R. А. J. Magn. Res., 1972, v. 7, р. 111.
 101. Брик А. Б., Матяш И. В., Федотов Ю. В. ФТТ, 1977, т. 19, с. 74.
 102. Баран Н. П., Брик А. Б., Ищенко С. С. ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 705.
 103. Рогтіз А. М. Phys. Rev., 1953, v. 91, р. 1071.
 104. Новиков Л. Н., Показаньев В. Г., Скроцкий Г. В. УФН, 1970, т. 101, с. 273. К wiram А. L. In: Magnetic Resonance. London; Baltimore: Butterworths; Univ. Park Press, 4972 P. 271 Univ. Park Press, 1972. — P. 271. E hret P., Jesse G., Wolf H. C. — Zs. Naturforsch., 1968, Bd. 23a, S. 195. Parry P. D., Carver T. G., Sari S. O., Schnatterly S. E. — Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 326. Schnegg P. A., Jaccard C., Aegerter M. - Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 42, p. 369. Ohkura H., Murakami K., Iwamori K., Nakamura S., Mori Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1973, v. 34, p. 275. 105. Mollenauer L. F., Pan S., Yngvesson S.— Phys. Rev. Lett., 1969,
- 105. M Ollenauer L. F., Pan S., Winnacker A. Ibid., 1971, v. 26, p. 1643; Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 787. Mollenauer L. F., Pan S. Ibid., p. 772.
 106. Mollenauer L. F., Baldacchini G. Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, 465.
- p. 465.
- р. 465.
 107. Нат F. S. Ibid., v. 28, р. 1048.
 108. Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Пекар С. И. ФТТ, 1967, т. 9, с. 3157; В кн. Труды IV Международной конференции по физике полупроводников Л.: Наука, 1968. Т. 2, с. 1180.
 109. Fowler W. B., Kunz A. B. Phys. Stat. Sol., 1970, v. 40, р. 249. Grachev V. G., Deigen M. F., Neimark H. I., Pekar S. I. Ibid. Ser b. 1971, v. 48, p. K93.
- Ser. b, 1971, v. 48, р. К93. 101. Feher G., Gere E. A.— Phys. Rev., 1959, v. 114, р. 1245. Корепанов В. Д., Черницин А. И., Даутов Р. А.— ЖЭТФ, 1963, т. 45, с. 385. 1963, т. 45, с. 565. Бекаури П. И., Берулава Б. Г., Санадзе Т. И., Хаханашви-ли О. Г.— ЖЭТФ, 1967, т. 52, с. 447. Бекаури П. И., Берулава Б. Г., Санадзе Т. И., Ханана-швили О. Г., Хуцишвили Г. Р.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 368. Абрамовская Т. Д., Берулава Б. Г., Санадзе Т. И.— ЖЭТФ, 4074
- Абрамовская Т. Д., Берулава Б. Г., Санадзе Т. И.— ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 306. 111. Воwden С. М., Меуег Н. С., МсDonald P. F.— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 224; Rev. Sci. Instrum., 1969, v. 40, p. 730. 112. Дейген М. Ф., Жеру И. И.— ФТТ, 1967, т. 9, с. 1679, 2611. Голенищев-Кутувов В. А., Копвиллем У. Х., Шаму-ков Н. А.— Инсьма ЖЭТФ, 1969, т. 10, с. 240. Сабурова Р. В., Голенищев-Кутувов В. А., Шаму-ков Н. А.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 1460. 113. Петров М. П., Смоленский Г. А., Панин В. Ф., Пау-гурт А. П.— УФН, 1974, т. 114, с. 157. 114. Екимов А. И., Сафаров В. И.— Инсьма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 453. Dalton L. R.— Magnet. Resonance Rev., 1972, v. 1, p. 301. Голенищев-Кутузов В. А., Сабурова Р. В., Шаму-ков Н. А.— УФН, 1976, т. 119, с. 201.