

# PROCEDURY WYZNACZANIA PARAMETRÓW ANIZOTROPOWEGO CZYNNIKA $g$ DLA CENTRÓW PARAMAGNETYCZNYCH O SPINIE $S = \frac{1}{2}$ ZLOKALIZOWANYCH W SIECI KRYSTALICZNEJ

Mariusz Pawłowski

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133  
e-mail: mariusz.pawlowski@itme.edu.pl

Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny (EPR) jest użyteczną techniką badawczą służącą do określania natury i orientacji centrów magnetycznych (tj. obdarzonych spinem), które tworzą defekty punktowe w objętości badanego kryształu. Możliwość zebrania informacji o orientacji przestrzennej defektu stanowi o unikatowości spektroskopii EPR jako metody badawczej. Jednak aby z zarejestrowanego sygnału EPR wyciągnąć użyteczne informacje konieczna jest odpowiednia analiza zebranych danych. W niniejszej pracy przedstawione

zostaną dwa sposoby podejścia do tego problemu.

**Słowa kluczowe:** EPR, anizotropia, czynnik  $g$

**The procedure of determining the parameters of the anisotropic  $g$  factor for paramagnetic centers with spin  $S = \frac{1}{2}$  in crystals localized in crystal lattice**

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) is a useful research technique to determine the nature and orientation of the magnetic centers (ie with spin), which form point defects in the crystal volume. Opportunity to gather information about the spatial orientation of the defects determines the unique EPR spectroscopy as a method of research. However, to the registered EPR signal to get useful information it is essential to make correct analyze the collected date. In this paper will present two approaches to this problem.

**Key words:** EPR, anisotropy,  $g$ -factor

## 1. WSTĘP

Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny/Spinowy (EPR/ESR) jest metodą spektroskopową stosowaną m.in. do badania paramagnetycznych defektów punktowych w kryształach [1 - 2]. W sprzyjających okolicznościach prowadzenie badań tą metodą umożliwi interpretację natury defektu (jego identyfikację), jak również określenie jego lokalizacji i orientacji w przestrzeni. Ta ostatnia właściwość stanowi o sile spektroskopii EPR, gdyż większość innych dostępnych metod eksperymentalnych jedynie identyfikuje defekt.

Spektroskopia EPR oparta jest o zjawisko rezonansowego pochłaniania kwantów energii promieniowania elektromagnetycznego przez rozszczepiony polem magnetycznym spinowy poziom energetyczny elektronu<sup>1</sup>.

Podstawowe dla zjawiska EPR równanie określające warunek rezonansu, który generuje rejestrowany sygnał EPR jest wyrażone wzorem:

$$E = h\nu = g\mu_B B \quad (1)$$

gdzie:  $E$  to różnica energii rozseparowania spinowych poziomów energetycznych w polu magnetycznym o indukcji  $B$ ,  $\nu$  jest częstotliwością fali elektromagnetycznej rezonansowo dopasowanej do różnicy energii poziomów<sup>2</sup>,  $g$  jest parametrem proporcjonalności zwanym czynnikiem rozszczepienia spektroskopowego lub skrótowo czynnikiem  $g$ ,  $h$  jest stałą Plancka,  $\mu_B$  jest magnetonem Bohra.

Elektrodynamika kwantowa określa wartość czynnika  $g$  dla swobodnego elektronu jako równą  $\sim 2,00232^3$ . Jednak elektron związany w atomie,

<sup>1</sup> Reprezentujący paramagnetyczne centrum defektowe o spinie  $S=1/2$  „zawieszony” w diamagnetycznej sieci krystalicznej materiału bazowego.

<sup>2</sup> W metodzie EPR za względów technicznych/praktycznych powszechnie stosuje się rozwiązanie, w którym częstość fali elektromagnetycznej jest stała, a warunek rezonansowego dopasowania uzyskuje się dzięki zmianie indukcji pola magnetycznego.

<sup>3</sup> Wartość czynnika  $g$  elektronu jest jedną z najlepiej wy-

częstecze lub ciele stałym jest częściowo ekranowany przez sąsiednie elektrony, więc wartość ta ulega zmianie. Ponieważ zmiana ta jest uwarunkowana naturą defektu i jego najbliższego otoczenia to wartość czynnika  $g$  charakteryzuje rozpatrywane centrum magnetyczne, choć niekoniecznie jest jego unikalną/indywidualną właściwością. Dla powyższego przypadku izotropowego wartość czynnika  $g$  odczytuje się przez proste przekształcenie wzoru (1) do postaci  $g = h\nu / \mu_B B$ .

W przypadku centrów defektowych zlokalizowanych w strukturze kryształu, ponieważ wiązania atomowe są kierunkowe, to ekranowanie zewnętrznego pola magnetycznego przez elektrony tworzące wiązanie nie musi być jednorodne w przestrzeni (izotropowe). Dlatego też pole magnetyczne jakie czuje badany elektron zmienia się w zależności od kierunku i tym samym do scharakteryzowania czynnika  $g$  potrzebuje się trzech parametrów ( $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ ), a do pełnego opisu takiego defektu (z uwzględnieniem jego orientacji względem układu zewnętrznego) konieczne jest przedstawienie czynnika  $g$  jako tensora  $3 \times 3$  (z sześcioma niezależnymi składowymi). Tym samym proces wyznaczania czynnika  $g$  jako parametru charakteryzującego defekt ulega komplikacji.

Istnieje jeszcze druga komplikacja – ze względu na fakt, że centrum magnetyczne zlokalizowane jest w strukturze sieci krystalicznej o określonej symetrii, to centrum to może mieć kilka tożsamyh/równocennych orientacji w przestrzeni. Implikacją tego faktu jest zwielenokrotnienie liczby linii obserwowanych w widmie EPR. Sytuacja robi się szczególnie uciążliwa w przypadku gdy osie defektu nie są skierowane wzdłuż głównych osi kryształu. Chociaż wzór (1) nadal pozostaje słuszny to wyznaczenie czynnika  $g$  w powyższych okolicznościach jest dużo trudniejsze, niż w przypadku gdy osie defektu i kryształu pokrywają się - konsekwencją czego jest konieczność zastosowania odmiennego algorytmu postępowania.

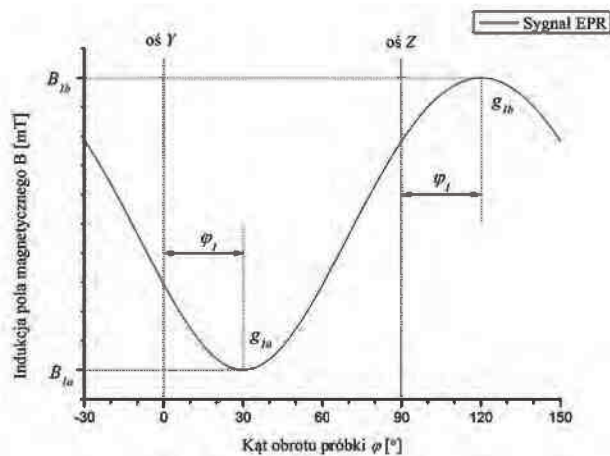
W pracy przedstawione zostały dwa przykłady podejścia do powyższego problemu. Pierwszy sposób postępowania jest uniwersalny i niezależny od symetrii i kierunku orientacji osi defektu względem kryształu, drugi natomiast jest ściśle z nią związany i wynikowo nieco prostszy niezależnie od procedury, którą się zastosuje do wyliczeń, same pomiary trzeba zorganizować według podobnego schematu.

### • Procedura nr 1 – uniwersalna względem orientacji defektu i symetrii kryształu

Aby wyznaczyć składowe tensora czynnika  $g$  centrum defektowego, kryształ należy zorientować,

znaczonej wielkości fizycznych ([www.physics.nist.gov](http://www.physics.nist.gov)).

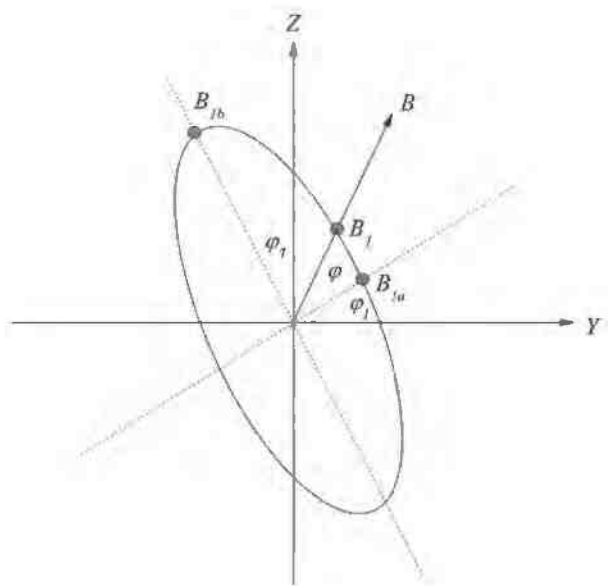
a próbkę wyciąć wzdłuż kierunków głównych osi krystalograficznych – w niniejszej pracy będziemy je oznaczać jako X, Y, Z; natomiast x, y, z oznaczać będą osie poszukiwanego defektu (Rys. 1). Następnie należy przeprowadzić serię pomiarów obserwowanych sygnałów EPR w funkcji kąta obrotu próbki względem zewnętrznego pola magnetycznego dla każdej z trzech płaszczyzn wyznaczonych przez powierzchnie boczne próbki (tj. obrót wokół trzech wzajemnie prostopadłych osi). Kąt obrotu powinien wynieść 180°, tak aby dla przebiegu pojedynczej linii była możliwość zaobserwowania położenia zarówno maksimum, jak i minimum sygnału EPR na skali pola magnetycznego (bez względu na punkt rozpoczęcia pomiaru). Następnie na podstawie otrzymanych widm trzeba obliczyć „lokalne” wartości czynnika g (ozn.  $g_{1a}$  i  $g_{1b}$ ) korespondujące z ekstremalnymi położeniami linii sygnału EPR na skali pola magnetycznego w danej płaszczyźnie (zgodnie z podstawowym równaniem rezonansu magnetycznego  $g = h\nu/\mu_B B$ ), ustalić osie symetrii zwierciadlanej danych zależności kątowych (związane z położeniem głównych osi krystalograficznych) oraz określić kąt ( $\varphi_1$ ) oddalenia pierwszego ekstremum od pierwszej napotkanej osi krystalograficznej (Rys. 1).



**Rys. 1.** Zależności kątowe położenia sygnału EPR podczas obrotu próbki wokół osi X.

**Fig. 1.** Angular dependence of EPR signal position during rotation of the sample around the X axis.

Dla czytelniejszego przedstawienia problemu ten sam układ defektu względem osi krystalicznych można przedstawić na wykresie we współrzędnych biegunowych (Rys. 2). W takim zobrazowaniu wyraźnie widoczne jest odchylenie przekroju defektu od zaznaczonych osi kryształu (Y, Z).



**Rys. 2.** Zależności kątowe położenia sygnału EPR podczas obrotu próbki wokół osi X (przedstawienie w układzie biegunowym).

**Fig. 2.** Angular dependence of EPR signal position during rotation of the sample around the X axis (polar representations).

Z obu wykresów wynika, że  $g_{1a} = h\nu/\mu_B B_{1a}$  i  $g_{1b} = h\nu/\mu_B B_{1b}$ .

Koncentrując swą uwagę na pojedynczej linii sygnału EPR eksperymentalny przebieg zależności kątowych czynnika g w płaszczyźnie YZ (obrot o kąt  $\varphi$  wokół osi X od osi Y do Z) najprościej jest opisać równaniem:

$$g_1 = \sqrt{g_{1a}^2 \cos(\varphi - \varphi_1)^2 + g_{1b}^2 \sin(\varphi - \varphi_1)^2} \quad (2)$$

gdzie:  $g_{1a}$  i  $g_{1b}$  to kolejno napotkane ekstrema opisywanej zależności, a  $\varphi_1$  to kąt położenia pierwszego ekstremum (czyli  $g_{1a}$ ) liczony od osi Y.

Korzystając ze wzorów na różnicę kątów funkcji sinus i cosinus:

$$\sin(\alpha - \beta) = \sin(\alpha) \cos(\beta) - \cos(\alpha) \sin(\beta) \wedge \cos(\alpha - \beta) = \cos(\alpha) \cos(\beta) + \sin(\alpha) \sin(\beta)$$

równanie (2) można przekształcić do postaci:

$$g_1 = \sqrt{g_{Y'Y'}^2 \cos(\varphi)^2 + g_{Z'Z'}^2 \sin(\varphi)^2 + 2g_{Y'Z'}^2 \sin(\varphi) \cos(\varphi)} \quad (3)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} g_{Y'Y'}^2 &= g_{1a}^2 \cos(\varphi_1)^2 + g_{1b}^2 \sin(\varphi_1)^2 \\ g_{Z'Z'}^2 &= g_{1a}^2 \sin(\varphi_1)^2 + g_{1b}^2 \cos(\varphi_1)^2 \\ g_{Y'Z'}^2 &= (g_{1a}^2 - g_{1b}^2) \sin(\varphi_1) \cos(\varphi_1) \end{aligned}$$

Z analizy wzoru (3) wynika, że parametry  $g_{Y'Y'}$ ,  $g_{Z'Z'}$ ,  $g_{Y'Z'}$  można też wyznaczyć odczytując ich wartości wprost z Rys 1:

$$\begin{aligned} g_{YI}^2 &= g_1^2(\varphi=0) \\ g_{ZI}^2 &= g_1^2(\varphi=90) \\ g_{IZ}^2 &= g_1^2(\varphi=45) - (g_{YI}^2 + g_{ZI}^2)/2 \end{aligned}$$

$$G_E = \begin{bmatrix} g_{XY}^2 & g_{XY}^2 & g_{ZY}^2 \\ g_{XY}^2 & g_{YI}^2 & g_{YZ}^2 \\ g_{ZX}^2 & g_{YZ}^2 & g_{ZZ}^2 \end{bmatrix}$$

Analogiczny sposób postępowania należy zastosować do danych uzyskanych z zależności kątowych położenia sygnału w innych płaszczyznach (ZX i XY). Wynikowo zatem otrzymano poniższy zestaw danych, transformacji i współczynników:  
- w płaszczyźnie YZ:

$$\begin{aligned} g_1 &= \sqrt{g_{1a}^2 \cos(\varphi - \varphi_1)^2 + g_{1b}^2 \sin(\varphi - \varphi_1)^2} \rightarrow \\ \rightarrow g_1 &= \sqrt{g_{YI}^2 \cos(\varphi)^2 + g_{ZI}^2 \sin(\varphi)^2 + 2g_{IZ}^2 \sin(\varphi) \cos(\varphi)} \\ g_{YI}^2 &= g_{1a}^2 \cos(\varphi_1)^2 + g_{1b}^2 \sin(\varphi_1)^2 \\ g_{ZI}^2 &= g_{1a}^2 \sin(\varphi_1)^2 + g_{1b}^2 \cos(\varphi_1)^2 \\ g_{IZ}^2 &= (g_{1a}^2 - g_{1b}^2) \sin(\varphi_1) \cos(\varphi_1) \end{aligned}$$

- w płaszczyźnie ZX:

$$\begin{aligned} g_2 &= \sqrt{g_{2a}^2 \cos(\varphi - \varphi_2)^2 + g_{2b}^2 \sin(\varphi - \varphi_2)^2} \rightarrow \\ \rightarrow g_2 &= \sqrt{g_{ZZ}^2 \cos(\varphi)^2 + g_{ZX}^2 \sin(\varphi)^2 + 2g_{ZX}^2 \sin(\varphi) \cos(\varphi)} \\ g_{ZZ}^2 &= g_{2a}^2 \cos(\varphi_2)^2 + g_{2b}^2 \sin(\varphi_2)^2 \\ g_{ZX}^2 &= g_{2a}^2 \sin(\varphi_2)^2 + g_{2b}^2 \cos(\varphi_2)^2 \\ g_{ZX}^2 &= (g_{2a}^2 - g_{2b}^2) \sin(\varphi_2) \cos(\varphi_2) \end{aligned}$$

- w płaszczyźnie XY:

$$\begin{aligned} g_3 &= \sqrt{g_{3a}^2 \cos(\varphi - \varphi_3)^2 + g_{3b}^2 \sin(\varphi - \varphi_3)^2} \rightarrow \\ \rightarrow g_3 &= \sqrt{g_{XX}^2 \cos(\varphi)^2 + g_{YI}^2 \sin(\varphi)^2 + 2g_{XY}^2 \sin(\varphi) \cos(\varphi)} \\ g_{XX}^2 &= g_{3a}^2 \cos(\varphi_3)^2 + g_{3b}^2 \sin(\varphi_3)^2 \\ g_{YI}^2 &= g_{3a}^2 \sin(\varphi_3)^2 + g_{3b}^2 \cos(\varphi_3)^2 \\ g_{XY}^2 &= (g_{3a}^2 - g_{3b}^2) \sin(\varphi_3) \cos(\varphi_3) \end{aligned}$$

We wszystkich powyższych równaniach  $\varphi$  oznacza bieżący/lokalny kąt obrotu próbki w danej płaszczyźnie, natomiast wartości  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  określają odległość kątową ekstremum funkcji opisującej sygnał EPR ( $g_{1a}, g_{2a}, g_{3a}$ ) od najbliższej osi kryształu (X, Y, Z).

Zauważyć należy, że parametry  $g_{XX}, g_{YI}, g_{ZZ}$  można wyznaczyć na dwa sposoby (z dwóch równań otrzymanych z obrotów w dwóch różnych płaszczyznach), które teoretycznie powinny prowadzić do tych samych wartości albowiem reprezentują one tzw. pkt. zszycia, jednak na skutek eksperymentalnych niedokładności idealna zgodność może zostać nie osiągnięta i konieczne jest uśrednienie tych wartości.

Obliczone jak wyżej wartości współczynników  $g_{XX}, g_{YI}, g_{ZZ}, g_{XY}, g_{YZ}, g_{ZX}$  ( $g_{XY} = g_{YX}, g_{YZ} = g_{ZY}, g_{ZX} = g_{XZ}$ ), możemy zebrać i zapisać pod postacią macierzy:

Tym samym macierz ta jest kompletną reprezentacją tensora czynnika  $g$  defektu dowolnie zorientowanego względem zewnętrznego układu odniesienia.

Macierz  $G_E$  należy wykorzystać do wyznaczenia wartości własnych i korespondujących z nimi wektorów własnych [3], które to można następnie odpowiednio zinterpretować. Pierwiastek kwadratowy z danej wartości własnej reprezentuje wartość poszczególnych składowych czynnika  $g$  - czyli  $g_X, g_Y, g_Z$ . Natomiast składowe stowarzyszonego wektora własnego  $k_i$  (po uwzględnieniu warunku takiego unormowania ich wartości, by suma ich kwadratów wynosiła 1, czyli np.  $k_{11}^2 + k_{21}^2 + k_{31}^2 = 1$ ) określają kąty jakie tworzy dana składowa czynnika  $g$  z poszczególnymi osiami krystalicznymi (np. oś defektu związana z  $g_X$  jest odchylona od osi X o kąt  $k_{11}$ , od osi Y o kąt  $k_{21}$ , od osi Z o kąt  $k_{31}$ ). Wszystkie wyznaczone wartości własne i wektory własne można zebrać razem i zapisać pod postacią macierzy  $G_D$  i  $K$  (utworzonych z odpowiednich wektorów kolumnowych):

$$G_D = \begin{bmatrix} g_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_z^2 \end{bmatrix}, \quad K = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{bmatrix}$$

W ten sposób uzyskuje się pełną informację o orientacji defektu w sieci krystalicznej.

Macierz  $K$  można jeszcze wykorzystać do sprawdzenia poprawności wyniku uzyskanego z zastosowania powyższej procedury.

Po pierwsze macierz utworzona z wektorów własnych jest tożsama macierzy będącej złożeniem trzech obrotów elementarnych (wokół trzech prostopadłych osi). Tym samym można wymnożyć 3 macierze elementarnych obrotów wokół kolejnych osi i przyrównać je do macierzy wektorów własnych  $K$ . W ten sposób poznamy wartości kątów o jakie należy obrócić macierz diagonalną  $G_D$ , aby uzyskać jej pierwotny/eksperymentalny charakter reprezentowany przez macierz  $G_E$ .

Macierze elementarnych obrotów wokół wybranej osi (X, Y, Z) o zadany kąt (odpowiednio  $\alpha, \beta, \gamma$ ) mają postać:

– obrót wokół osi X

$$\alpha_X = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}$$

– obrót wokół osi Y

$$\beta_Y = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix}$$

– obrót wokół osi Z

$$\gamma_Z = \begin{bmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Przy założeniu, że obrotu dokonuje się kolejno wokół osi X, Y, Z iloczyn trzech kolejnych macierzy obrotów elementarnych ( $\alpha_X \cdot \beta_Y \cdot \gamma_Z$ ) doprowadzi do macierzy postaci:

$$\mathbf{O} = \begin{bmatrix} \cos \beta \cos \gamma & \cos \beta \sin \gamma & -\sin \beta \\ \sin \alpha \sin \beta \cos \gamma - \cos \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \cos \beta \\ \cos \alpha \sin \beta \cos \gamma + \sin \alpha \sin \gamma & \cos \alpha \sin \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \cos \beta \end{bmatrix}$$

Tak więc chcąc wyznaczyć macierz  $G_E$  powstałą po obrocie macierzy  $G_D$ , kolejno wokół osi X, Y i Z odpowiednio o kąty  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , należy wykonać działanie:  $\gamma_Z^T \cdot \beta_Y^T \cdot \alpha_X^T \cdot \tilde{G}_D \cdot \alpha_X \cdot \beta_Y \cdot \gamma_Z$  gdy całkowity obrót zapisze się jako  $\alpha_X \cdot \beta_Y \cdot \gamma_Z = \mathbf{O}$ , to całe przekształcenie zapisze się skrótnie następująco:

$$G_E = \mathbf{O}^T \cdot G_D \cdot \mathbf{O}$$

Mając zatem z jednej strony macierz obrotów  $\mathbf{O}$ , a z drugiej macierz wektorów własnych  $K$  utworzonych z kosinusów kierunkowych i wiedząc o ich tożsamości ( $\mathbf{O} = K$ ), można przyrównać ich odpowiednie elementy składowe tak, aby uzyskać informację o kątach obrotu ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) wokół poszczególnych osi (X, Y, Z).

I tak np.

$$k_{13} = -\sin \beta, \text{ a zatem } \beta = \arcsin(-k_{13}),$$

$$\text{a następnie } k_{23} = \sin \alpha \cos \beta,$$

$$\text{więc } \alpha = \arcsin(k_{23}/\cos \beta),$$

$$\text{i ostatecznie } k_{12} = \cos \beta \sin \gamma, \text{ więc } \gamma = \arcsin(k_{12}/\cos \beta).$$

Użyteczność kątów ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) wynika z możliwości ich zastosowania do obrócenia macierzy diagonalnej  $G_D$ , aby móc dokonać sprawdzenia poprawności wyznaczonych parametrów poprzez ich porównanie z wartościami zanotowanymi w eksperymencie opisanymi poprzez macierz  $G_E$ .

W pierwszej części tej analizy wykazano możliwość przejścia od wyników rzeczywistego eksperymentu do parametrów opisujących defekt (czyli od  $G_E$  do  $G_D$  i  $K$ ), a w drugiej wskazuje się na możliwość przeprowadzenia analizy w odwrotnym kierunku tj. mając tylko informację o parametrach defektu można odtworzyć wynik eksperymentu w celu sprawdzenia

poprawności otrzymanego wyniku (czyli od  $G_D$  i  $K$  do  $G_E$ ).

Istnieje jeszcze druga korzyść, która pozwala na uniwersalne wykorzystanie tej procedury do symulacji alternatywnych przebiegów zależności sygnału EPR w funkcji kąta obrotu próbki. Tzn. można dowolnie obracać defekt względem struktury krystalicznej i badać jakie ma to konsekwencje na przebieg zależności kątowych sygnałów EPR w wybranej płaszczyźnie pomiarowej. Aby zrealizować to zadanie należy dokonać mnożenia macierzy  $G_D$  przez cosinusy kierunkowe, określone przez kąty ( $\varphi_X$ ,  $\varphi_Y$ ,  $\varphi_Z$ ), jakie w czasie symulowanego pomiaru utworzy kierunek pola magnetycznego względem trzech osi kryształu (X, Y, Z). Działanie to pozwala wyliczyć wartość czynnika  $g$  przy dowolnej orientacji przestrzennej, a tym samym odtworzyć eksperymentalne zależności wartości czynnika  $g$  od kąta w wybranej płaszczyźnie.

$$g^2 = [\cos(\varphi_X) \cos(\varphi_Y) \cos(\varphi_Z)] \cdot \begin{bmatrix} g_{XX}^2 & g_{XY}^2 & g_{ZY}^2 \\ g_{XY}^2 & g_{YY}^2 & g_{YZ}^2 \\ g_{ZY}^2 & g_{YZ}^2 & g_{ZZ}^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos(\varphi_X) \\ \cos(\varphi_Y) \\ \cos(\varphi_Z) \end{bmatrix}$$

Wykonanie tego działania prowadzi do równania:

$$g^2 = g_{xx}^2 \cos(\varphi_x)^2 + g_{yy}^2 \cos(\varphi_y)^2 + g_{zz}^2 \cos(\varphi_z)^2 + 2g_{xy}^2 \cos(\varphi_x) \cos(\varphi_y) + 2g_{yz}^2 \cos(\varphi_y) \cos(\varphi_z) + 2g_{zy}^2 \cos(\varphi_z) \cos(\varphi_x)$$

Postać ogólna powyższego wzoru jest mało czytelna, ale np. chcąc określić wartości  $g_i$  podczas obrotu o kąt  $\varphi$  wokół osi X (od osi Y do Z) należy wykonać uproszczone działanie:

$$g_1^2 = [0 \cos(\varphi) \sin(\varphi)] \cdot \begin{bmatrix} g_{XX}^2 & g_{XY}^2 & g_{ZY}^2 \\ g_{XY}^2 & g_{YY}^2 & g_{YZ}^2 \\ g_{ZY}^2 & g_{YZ}^2 & g_{ZZ}^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \end{bmatrix} = g_{YY}^2 \cos(\varphi)^2 + g_{ZZ}^2 \sin(\varphi)^2 + 2g_{YZ}^2 \sin(\varphi) \cos(\varphi)$$

W powyższym równaniu wyrażenie  $|\cos(\varphi_X) \cos(\varphi_Z)|$  można było zastąpić wyrażeniem  $|0 \cos(\varphi) \sin(\varphi)|$ , ponieważ kosinusy kierunkowe związane są relacją:

$$\cos(\varphi_X)^2 + \cos(\varphi_Y)^2 + \cos(\varphi_Z)^2 = 1, \text{ a gdy } \varphi_X = 0, \text{ to } \varphi_Z = 90 - \varphi_Y, \text{ więc } \cos(\varphi_Z) = \sin(\varphi_Y).$$

Alternatywnie można też wyrazić cosinusy kierunkowe za pomocą współrzędnych sferycznych - wtedy  $\cos(\varphi_X) = \sin(\Theta) \cos(\Phi)$ ,  $\cos(\varphi_Y) = \sin(\Theta) \sin(\Phi)$ ,  $\cos(\varphi_Z) = \cos(\Theta)$  ( $\Theta$  to kąt między osią Z a wektorem jednostkowym związanym z kierunkiem pola magnetycznego,  $\Phi$  to kąt między osią X układu a rzutem wektora jednostkowego na płaszczyznę XY):

$$g^2 = g_{xx}^2 \sin(\Theta)^2 \cos(\Phi)^2 + g_{yy}^2 \sin(\Theta)^2 \sin(\Phi)^2 + g_{zz}^2 \cos(\Theta)^2 + 2g_{xy}^2 \sin(\Theta)^2 \sin(\Phi) \cos(\Phi) + 2g_{yz}^2 \sin(\Theta) \cos(\Theta) \sin(\Phi) + 2g_{zx}^2 \sin(\Theta) \cos(\Theta) \cos(\Phi)$$

To drugie ogólne rozwiązanie uprości się również w przypadku śledzenia zależności gdy  $\Phi$  lub  $\Theta = 0$  lub  $90^\circ$ .

$$g^2 = g_{xx}^2 \cos(\Phi)^2 + g_{yy}^2 \sin(\Phi)^2 + 2g_{xy}^2 \sin(\Phi) \cos(\Phi)$$

$$g^2 = g_{yy}^2 \cos(\Theta)^2 + g_{zz}^2 \sin(\Theta)^2 + 2g_{yz}^2 \sin(\Theta) \cos(\Theta)$$

$$g^2 = g_{zz}^2 \cos(\Theta)^2 + g_{xx}^2 \sin(\Theta)^2 + 2g_{zx}^2 \sin(\Theta) \cos(\Theta)$$

(Wyniki podano odpowiednio dla płaszczyzny obrotu XY, YZ, ZX).

Reasumując - korzystając z powyższych wyników można przejść drogę od eksperymentu do wyznaczenia parametrów opisujących defekt, sprawdzenia ich poprawności z dokonaniem pomiaru, a także wykonać symulację położenia linii sygnału EPR przy dowolnej orientacji defektu względem struktury kryształu – co świadczy o uniwersalności tej metody.

Opisana powyżej procedura wyznaczania składowych tensora czynnika  $g$  choć uniwersalna jest jednak dość pracochłonna. Dlatego warto rozważyć, czy istnieją przypadki, w których można by wykorzystać jakieś własności układu do sprawniejszego wyznaczania parametrów opisujących defekt paramagnetyczny w sieci krystalicznej.

#### • Procedura nr 2 – wykorzystująca symetrię kryształu

Jak już wspomniano na wstępie, drugi sposób podejścia do problemu jest ściśle związany z symetrią badanego kryształu. Oznacza to, że chcąc osiągnąć prostotę rozważań należy ograniczyć uniwersalność metody prowadząc rozważania dla wybranej arbitralnie symetrii kryształu. W prezentowanym przypadku będzie się prowadzić analizę koncentrując się na kryształach o symetrii heksagonalnej (np. 6H-SiC). Taka symetria kryształu implikuje obecność sześciokrotnej osi obrotu, co oznacza, że jeżeli w kryształach tym zlokalizowany jest jakikolwiek anizotropowy defekt punktowy odchylony od głównej osi kryształu, to na skutek obecności symetrii będzie miał on 6 tożsamyh fizycznie położen w objętości kryształu. Z tej przyczyny będzie można spodziewać się w widmie EPR sześciu linii sygnału od pojedynczego defektu.

Tak jak w poprzedniej procedurze, tak i tu, aby poznać wszystkie składowe czynnika  $g$  konieczny jest obrót kryształu w trzech wzajemnie prostopadłych płaszczyznach. W procedurze tej konieczne jest by płaszczyzny obrotu kryształu pokrywały się z podstawowymi płaszczyznami sieci krystalicznej (o niskich wskaźnikach  $hkl$ ), wtedy ze względu na

istniejące symetrie obraz zależności kątowych częściowo się upraszcza, tzn. zamiast spodziewanych 6 linii sygnału EPR rejestruje się obecność tylko trzech lub czterech. Oczywiście tak naprawdę nadal obecnych jest 6 linii, ale część z nich ma identyczny przebieg zależności kątowych i o ich realnej obecności może świadczyć tylko zwiększona amplituda sygnału. ewentualnie w przypadku obrotu próbki nie wokół głównej osi kryształu (co się zdarza gdy kryształ jest nieodpowiednio umocowany) widzi się wszystkie 6 linii, ale poza uwidocznieniem ich realnej obecności, przypadek taki jest trudniejszy do interpretacji, w związku z czym nie ma praktycznego zastosowania/wykorzystania.

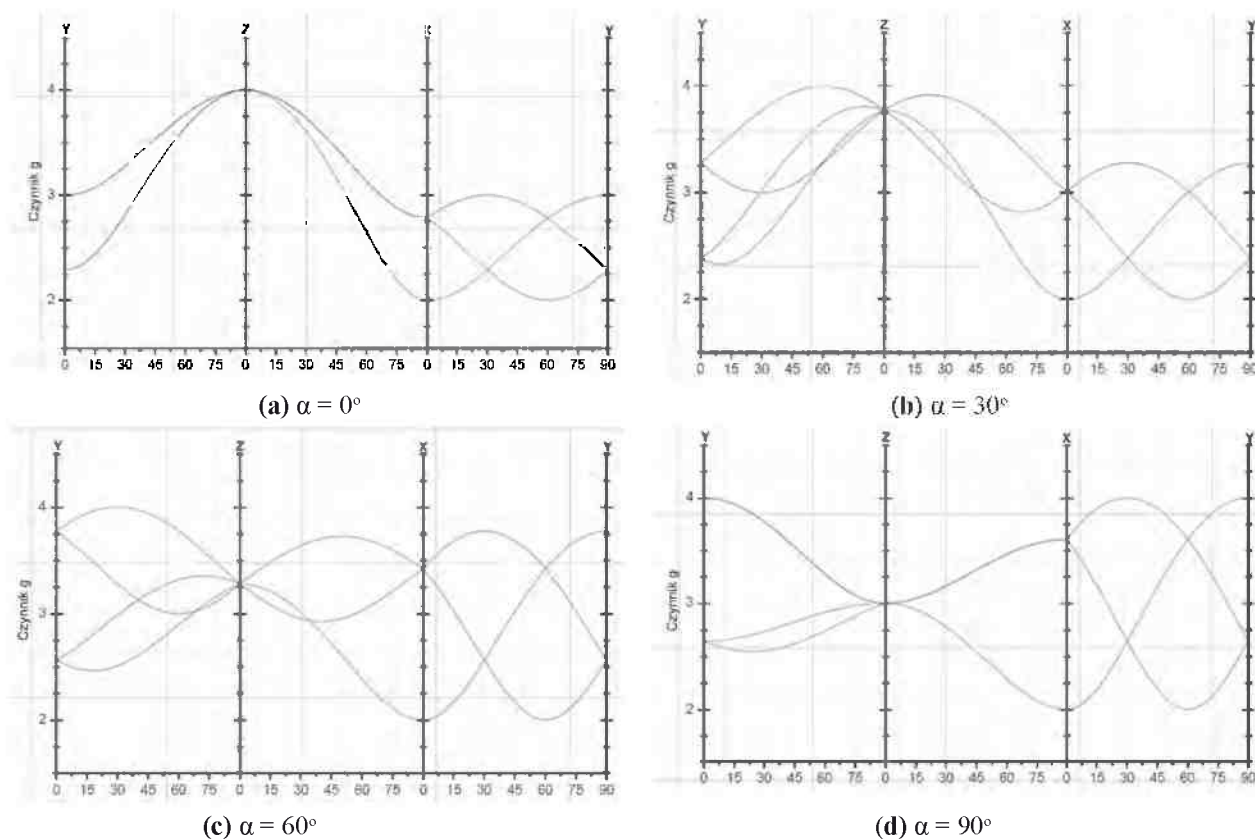
Dla zarejestrowanych w każdej z płaszczyzn zależności położenia sygnału od kąta obrotu, wybiera się wycinek z zakresu od  $0^\circ$  do  $90^\circ$  rozpięty pomiędzy osiami krystalicznymi i umieszcza się je jeden za drugim (w ustalonej kolejności) na jednym zbiorczym wykresie.

Poniżej pokazano ilustrację zmian zależności kątowych sygnału EPR dla przypadku odchyłu osi z defektu od osi z kryształu o kąt  $\alpha = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$  i  $90^\circ$ , gdy  $g_x = 2, g_y = 3, g_z = 4$ . W omawianym przypadku obrotu dokonano wokół osi X defektu co oznacza, że oś z defektu leży w płaszczyźnie YZ kryształu. Wykresy poszczególnych zależności kątowych ustawiono w kolejności YZ, ZX, XY.

Analizując powyższe wykresy można poczynić kilka spostrzeżeń, które posłużą w dalszej części rozważań, do łatwiejszego interpretowania rejestrowanych zależności kątowych, w celu sprawnego odczytywania z nich wartości czynnika  $g$  i kąta odchyłu osi defektu od osi kryształu.

Po pierwsze można zaobserwować, że w płaszczyźnie YZ, w której to leży oś z defektu, obserwuje się 4 linie (nie licząc przypadku gdy kąt odchyłu  $\alpha = 0$  lub  $90^\circ$ ), a w pozostałych płaszczyznach tylko 3. Obserwacja ta pozwala już na wstępie stwierdzić (mając jedynie surowe dane pomiarowe) w jakiej płaszczyźnie leży oś defektu w badanym przypadku.

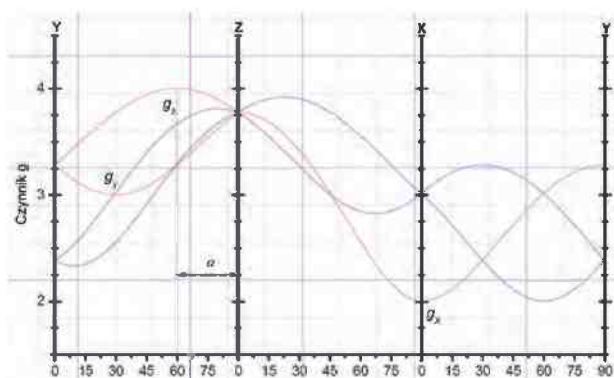
Aby dokonać kolejnego kroku interpretacji należy zgrupować obserwowane linie w dwie podgrupy (na Rys. 4 zaznaczone odpowiednio linią czerwoną i niebieską). Do pierwszej z nich będą należały linie związane z defektem, który leży bezpośrednio w płaszczyźnie obrotu. Do drugiej podgrupy będą należały linie związane z defektem odchylonym o stały kąt od płaszczyzny obrotu na skutek istnienia równoważnych położen tegoż defektu (wyniklych z symetrii kryształu). Aby rozróżnić, która linia należy do której grupy, należy zbadać jej ciągłość na styku trzech różnych płaszczyzn tzn. linia przechodząc np. z płaszczyzny



**Rys. 3.** Zależności kątowne położenia sygnału EPR w przypadku anizotropowego czynnika  $g$ , którego jedna z osi jest odchylna od osi  $Z$  kryształu o kąt  $\alpha$ .

**Fig. 3.** Angular dependence of EPR signal position for anisotropic  $g$ -factor which one of the axis is inclined from the axis of the crystal by an angle  $\alpha$ .

YZ do ZX (czyli na osi  $Z$  kryształu) powinna mieć tę samą wartość. Należy zadbać, aby wszystkie punkty zszycia były jednoznacznie określone. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, czy po dokonaniu całego przejścia wartość ta się konsekwentnie odtwarza tzn. przekonać się czy następuje zszycie w punkcie leżącym na osi  $Y$  (tj. przy przejściu z płaszczyzny  $XY$  do  $YZ$ , które leżą na skraju Rys. 4).



**Rys. 4.** Zależności kątowne położenia sygnału EPR w przypadku anizotropowego czynnika  $g$ , którego jedna z osi jest odchylna od osi  $Z$  kryształu o kąt  $\alpha = 30^\circ$ .

**Fig. 3.** Angular dependence of EPR signal position for anisotropic  $g$ -factor which one of the axis is inclined from the axis of the crystal by an angle  $\alpha = 30^\circ$ .

Dalszą analizę należy przeprowadzać jedynie na liniach z pierwszej podgrupy, gdyż dla nich będzie to możliwość zastosowania uproszczonych wzorów opisujących zależności kątowne położenia sygnału. A zatem mierząc ekstrema (maksimum i minimum) linii pierwszej podgrupy w płaszczyźnie  $YZ$  możemy określić wartości czynnika  $g$  dla osi  $Y$  i  $z$  defektu, jednocześnie można podać kąt odchyłu osi  $z$  defektu od osi  $Z$  kryształu mierząc kąt  $\alpha$  o jaki oddalone są te ekstrema od osi kryształu. W takim przypadku może powstać niejasność, która z wartości ekstremum (maksymalna czy minimalna) odpowiada której wartości czynnika  $g$  i czy zatem kąt odchyłu wynosi  $\alpha$  czy  $90-\alpha$ , mamy więc dwa warianty postępowania w tej sytuacji, których użyteczność zależy od różnicy w wartościach poszczególnych składowych czynnika  $g$ . Standardowo/zasadniczo zakłada się że wartość składowej z czynnika  $g$  jest bardziej wyróżniona względem składowych  $X$  i  $Y$ , więc przyjmuje się wartość najbardziej skrajną/ekstremalną z obecnych we wszystkich płaszczyznach. natomiast jeśli brak jest ewidentnej różnicy w składowych czynnika  $g$  pozwalających jednoznacznie wyróżnić oś  $z$  defektu, to jako rozstrzygnięcie tej kwestii należy przyjąć kąt mniejszy od  $45^\circ$ , licząc od osi  $Z$  kryształu, i ar-

bitralnie przypisać go jednemu z ekstremów (np. maksimum) jako wartość składowej z czynnika  $g$ .

W ten sposób z analizy przebiegu linii podgrupy pierwszej w płaszczyźnie YZ można ustalić wartość  $g_y$ ,  $g_z$  oraz kąt odchyłu  $\alpha$  osi z defektu od osi Z kryształu. Ostatnim parametrem niezbędnym do pełnego opisu czynnika  $g$  defektu jest składowa  $g_x$ , którą to można bezpośrednio odczytać z wykresu zależności kątowych linii podgrupy pierwszej jako wartości tych linii na osi X, czyli w punkcie zszycia/styku płaszczyzn ZX i XY kryształu (jej wartość nie uległa zmianie albowiem wokół tej osi dokonywał się obrót defektu).

Reasumując przebieg linii EPR przynależnych do podgrupy pierwszej, w kolejnych obszarach rysunku można opisać je za pomocą następujących wzorów:

– dla płaszczyzn (YZ):

$$g = \sqrt{g_y^2 \cos^2(\varphi \pm \alpha) + g_z^2 \sin^2(\varphi \pm \alpha)}$$

– dla płaszczyzn (ZX):

$$g = \sqrt{g_z'^2 \cos^2(\varphi) + g_x^2 \sin^2(\varphi)}$$

gdzie:

$$g_z' = \sqrt{g_z^2 \cos^2(\alpha) + g_y^2 \sin^2(\alpha)}$$

– dla płaszczyzn (XY):

$$g = \sqrt{g_x^2 \cos^2(\varphi) + g_y'^2 \sin^2(\varphi)}$$

gdzie:

$$g_y' = \sqrt{g_y^2 \cos^2(\alpha) + g_z^2 \sin^2(\alpha)}$$

Na podstawie opisanej wyżej uproszczonej analizy nie można jednak nic powiedzieć na temat linii z podgrupy drugiej, a to na skutek wspomnianego już

odchyłu defektu od płaszczyzny obrotu. Aby uzyskać pewność, że rozważania nasze są kompletne i spójne, należy do wszystkich obserwowanych linii zastosować pełną procedurę opisaną na początku artykułu. W przypadku kiedy dysponuje się już konkretnymi wartościami opisującymi defekt, takie sprawdzenie jest dużo prostsze i zasadniczo tylko formalne, choć jednocześnie umożliwia ono zasymulowanie przebiegu wszystkich obserwowanych linii EPR.

## PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono dwa sposoby zanalizowania widm EPR utworzonych z linii opisujących zmienność położenia sygnału EPR na skali pola magnetycznego podczas obrotu próbki. Pierwsza z tych procedur jest uniwersalna względem symetrii badanego kryształu, jednak do jej realizacji potrzebne jest kilkietapowe działanie z licznymi krokami przekształceń matematycznych, co czyni ją trudniejszą w zastosowaniu. Druga z przedstawionych procedur wychodzi od własności, które niesie ze sobą konkretna symetria kryształu. Wstępna ich analiza pozwala na wyprowadzenie prostych wzorów i odczytanie poszukiwanych parametrów wprost z wykresów, co czyni tą procedurę dużo efektywniejszą czasowo.

## LITERATURA

- [1] Orton J. W.: *Electron Paramagnetic Resonance*, London ILIFFE Books LTD (1968)
- [2] Poole Ch. P.: *Electron Spin Resonance*, J. Wiley & Sons, Inc (1967)
- [3] Warmus M.: *Wektory i macierze*, PWN (1981)