

## Identification par R.P.E. d'un Nouveau Centre à Trou Piégé dans BeO Irradié

B. MAFFEO\*, A. HERVE et A. HECTOR

C.E.A. — C.E.N. Grenoble, DRF-G/Résonance Magnétique, B.P. n.º 85 Centre de Tri, 38041 - Grenoble

Recebido em 21 de Janeiro de 1974

Single crystals of beryllium oxide irradiated with fast neutrons have been studied by EPR after annealing at 500°C. One of the spectra has been attributed to a defect constituted by a trapped hole on one oxygen ion having two cation vacancies as nearest neighbours, one of which situated on the c axis. A theoretical calculation of the g tensor has been done and the results are compared with those of the experiment.

Cristais de óxido de berílio irradiados com neutrons rápidos foram estudados por RPE, após recozimento a 500°C. Um dos espectros obtidos foi atribuído a um defeito constituído por um buraco localizado sobre um ion de oxigênio tendo duas lacunas de cation como vizinhos próximos, uma delas situada sobre o eixo c. O cálculo teórico do tensor g foi feito e o resultado comparado com a experiência.

### 1. Introduction

Il est maintenant établi que l'irradiation de monocristaux de l'oxyde de béryllium par des particules rapides (neutrons d'énergie  $> 1$  Mev, dose  $\sim 10^{18}$  n.r./cm<sup>2</sup>; électrons d'énergie  $\sim 3$  Mev,  $j \sim 30$   $\mu$ A/cm<sup>2</sup>,  $t \sim 10$  h), a la température ambiante, crée des lacunes d'anion et de cation isolées dans le réseau cristallin. Des études, par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) et ENDOR, sur des échantillons ainsi irradiés ont démontré l'existence de centres  $F^+$  (Refs. 1, 2), lacune d'anion ayant capturé un électron, et de centres  $V_1$  (Ref. 3) et  $V_1^+$  (Ref. 4), lacune de cation ayant capturé respectivement un et deux trous.

Nous voulons rapporter ici l'étude et l'identification d'un nouveau centre paramagnétique a trou piégé obtenu après recuit, d'une demi-heure à 400°C, de monocristaux de BeO irradiés aux neutrons rapides (dose intégrée:  $10^{18}$  n.r./cm<sup>2</sup>). Le spectre associé à ce centre, que

---

\*Travail réalisé pendant un stage comme boursier de la CAPES du Brésil. Adresse actuelle: Departamento de Física PUC, R. Marquês de S. Vicente, 225, 20000 — Rio de Janeiro RJ.

nous appellerons centre  $V_2$ , est relativement plus intense après un recuit identique à  $500^\circ\text{C}$ ; c'est donc dans ces conditions que nous l'avons étudié.

## 2. Étude Expérimentale

Les monocristaux de BeO étudiés, dont la structure cristalline (wurtzite) a été présentée en détail ailleurs<sup>5</sup>, ont été fournis par M. Austerman (Autonetics, North American Rockwell) et irradiés dans un réacteur du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble. Dans BeO, chaque ion ( $\text{Be}^{2+}$  ou  $\text{O}^{2-}$ ) est entouré par quatre ions de l'autre nature formant un tétraèdre légèrement déformé le long de l'axe  $c$ .

L'étude spectroscopique a été faite à la température ambiante et à  $90^\circ\text{K}$ . Le spectromètre utilisé est un Varian 4520, fonctionnant à 35 GHz et utilisant une modulation de champ magnétique à 100 kHz.

Le spectre R.P.E. obtenu dans les conditions mentionnées ci-dessus, observé à  $90^\circ\text{K}$  pour l'orientation où H, est parallèle à  $c$ , est montré Figure 1.

La raie associée au centre  $V_1$ , signalée par des flèches, est celle avec sept composantes hyperfines partiellement résolues. Pour une orientation

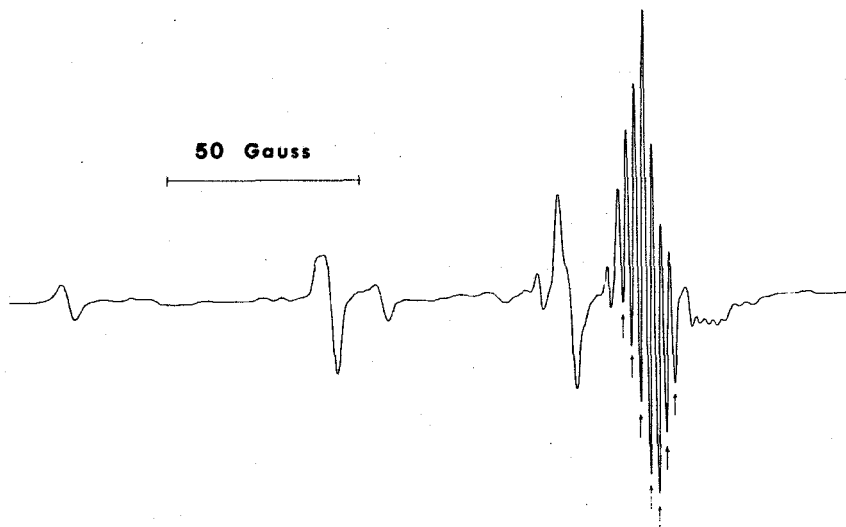


Fig. 1 - Spectre de K.P.E. enregistré à  $90^\circ\text{K}$  pour H, parallèle à  $c$ . Le spectre associé au centre  $V_2$  est signalé par des flèches.

arbitraire de  $H_0$ , cette raie se divise en six; cela indique que le défaut a six sites magnétiquement inéquivalents, donc symétrie  $C_2$ .

Nous avons étudié la variation angulaire de ces raies dans trois plans cristallographiques remarquables:

1. le plan  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ , qui contient l'axe  $c$  et est perpendiculaire aux faces cristallines parallèles à  $c$ , où on distingue, en général, 4 raies: elles se fondent en une seule pour  $H_0$  parallèle à  $c$  et on observe deux raies quand  $H_0$  est perpendiculaire à  $c$ ;
2. le plan  $\langle 0\bar{1}10 \rangle$ , qui contient l'axe  $c$  et est parallèle aux faces cristallines parallèles à  $c$ , où on distingue, en général, 3 raies: quand  $H_0$  est perpendiculaire à  $c$  on en observe deux;
3. le plan  $\langle 0001 \rangle$ , perpendiculaire à l'axe  $c$ , où on distingue, en général, 3 raies; on peut se contenter d'une plage de variation de  $30^\circ$  étant donné que les plans  $(1210)$  et  $(0110)$  sont des plans de symétrie pour le spectre total.

Les résultats de cette variation angulaire sont montrés sur les Figures 2, 3 et 4. Ils indiquent que le facteur spectroscopique du défaut est

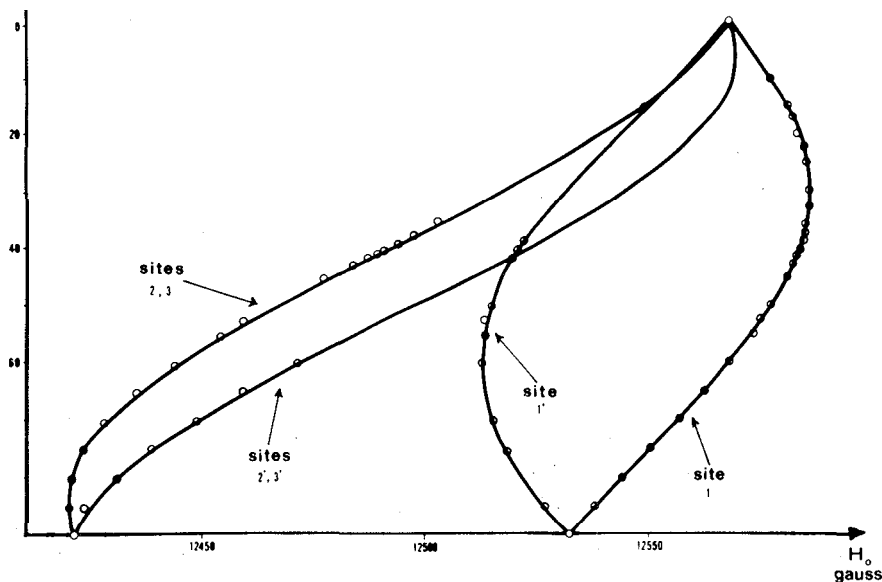


Fig. 2 - Variation angulaire du spectre associé au centre  $V_2$  dans un plan miroir. En trait plein la courbe calculée.  $\theta'$  = angle entre  $H_0$  et  $c$ .

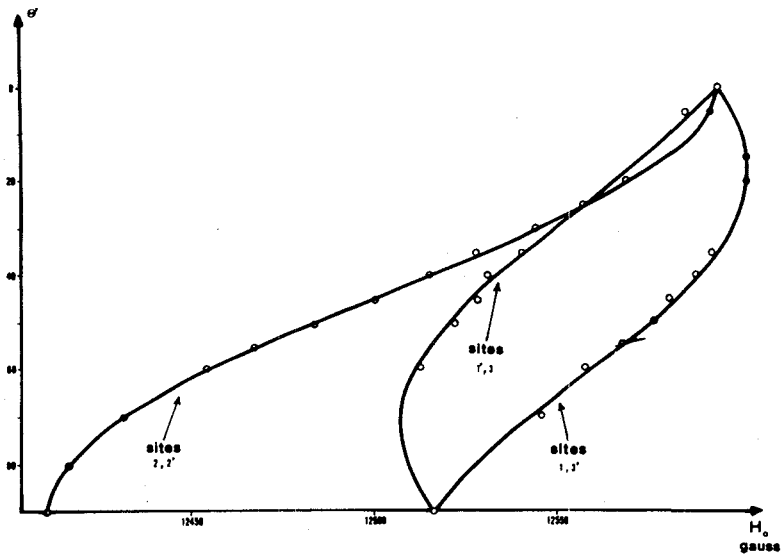


Fig. 3 - Variation angulaire du spectre associé au centre  $V_2$  dans un plan de glissement. En trait plein la courbe calculée.  $\theta'$  = angle entre  $H_0$  et  $c$ .

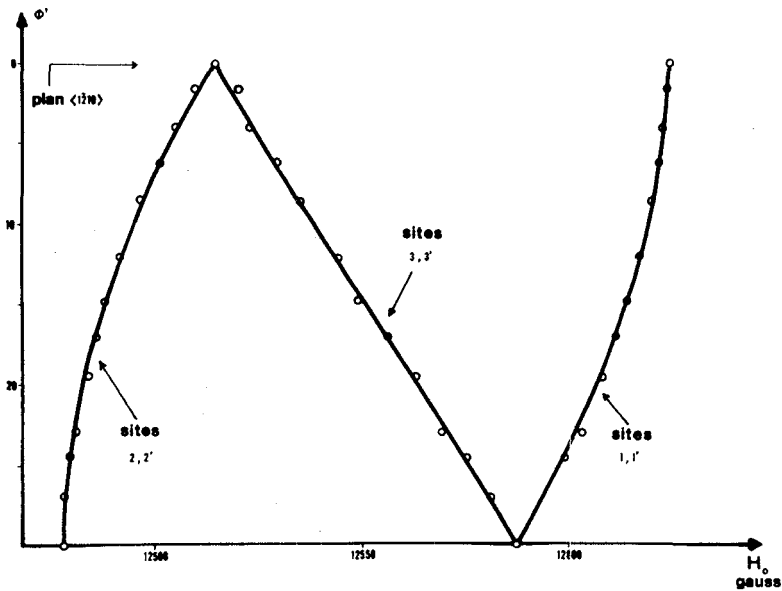


Fig. 4 - Variation angulaire du spectre associé au centre  $V_2$  dans un plan perpendiculaire h c. En trait plein la courbe calculée,  $\phi'$  = angle entre  $H_0$  et un plan miroir.

orthorhombique, deux des axes principaux se trouvant dans le plan  $\langle 1\bar{2}10 \rangle^*$ . On peut rendre compte de ces résultats en considérant que les niveaux du système, l'interaction hyperfine négligée, sont donnés par l'hamiltonien de spin,

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H}_0 \cdot \tilde{g} \cdot \mathbf{S}, \quad (1)$$

où  $\mathbf{S}$  désigne un spin électronique  $1/2$ . Les valeurs principales de  $\tilde{g}$  sont:  $g_{xx} = 2,0134 \pm 0,0005$ ,  $g_{yy} = 2,0317 \pm 0,0005$ ,  $g_{zz} = 2,0023 \pm 0,0005$ ; ces valeurs ont été mesurées sur les axes principaux à l'aide d'un gaussmètre nucléaire en prenant comme référence la raie du  $\text{Cr}^{3+}$  dans un échantillon polycristallin de  $\text{MgO}$ , collé sur le  $\text{BeO}$ , dont la valeur de  $g$  est 1,9797 (Ref.6). Les axes principaux  $\text{OX}$  et  $\text{OZ}$  se trouvent dans le plan  $(1210)$  et  $\text{OZ}$  fait un angle de  $30'' (\pm 0,5^\circ)$  avec  $c$ . Les valeurs positives de  $\Delta g_{xx}$  et  $\Delta g_{yy}$  indiquent que le paramagnétisme du défaut est probablement dû à un trou piégé plutôt qu'à un électron.

L'analyse complète de l'interaction hyperfine n'a pas pu être faite pour deux raisons: d'abord, pour la plupart des orientations, cette interaction n'était pas résolue et, surtout, à cause de l'enchevêtrement considérable du spectre avec des raies-appartenant à d'autres défauts. De la variation angulaire dans le plan  $(1\ 210)$ , à  $90^\circ\text{K}$  (ou la résolution était la meilleure), on a obtenu les résultats suivants:

1. pour les deux sites, appelons-les 1 et 1', qui admettent le plan de la variation angulaire comme plan de symétrie (ayant donc les axes principaux  $\text{OX}$  et  $\text{OZ}$  sur ce plan), la raie d'absorption R.P.E. présent toujours, partout où on peut l'observer distinctement, sept composantes hyperfines partiellement résolues dont les intensités sont symétriquement décroissantes par rapport à la composante centrale. Sur la Figure 5 sont montrées des raies associées à ces sites pour quelques orientations de  $\mathbf{H}_0$  dans le plan  $(1210)$ . L'interprétation la plus probable est fournie en considérant une interaction hyperfine avec deux noyaux équivalents de béryllium (abondance naturelle 100%, spin  $\mathbf{I} = 3/2$ ).

---

\*En réalité, cette affirmation n'est précise qu'à la largeur des raies de R.P.E. près. Ces raies sont larges de quelques gauss et cette largeur peut dissimuler l'effet de la présence d'une impureté ou autre défaut dans le voisinage du centre paramagnétique. Si ce défaut supplémentaire éventuel ne se situe pas dans le plan de la symétrie  $C_2$ , la symétrie totale du centre paramagnétique est baissée à  $C_1$ . La discussion qui suit suppose que la symétrie du défaut est  $C_2$ , ce qui entraîne que le seul élément de symétrie (un plan  $(1210)$ ) est un plan principal du tenseur  $\tilde{g}$  du défaut.

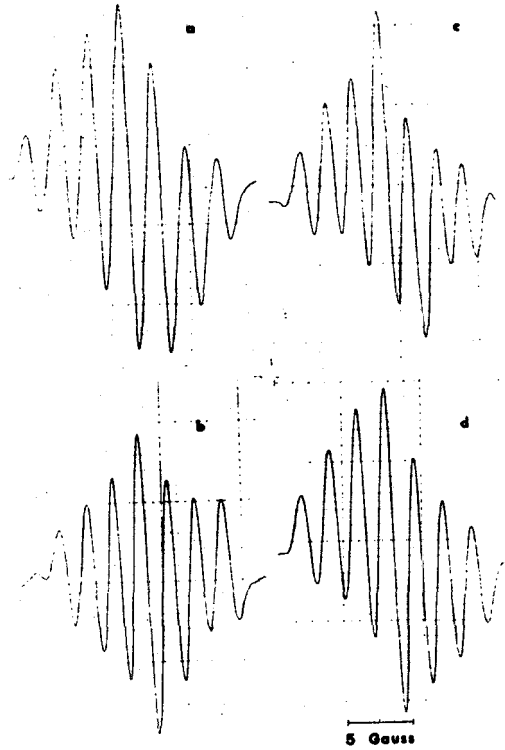


Fig. 5 - Raies associées aux sites 1 et 1'.  $H_0$  appartient à un plan miroir. Température  $90^\circ K$ .  
 a) site 1,  $\theta' = 40^\circ$ , b) site 1',  $\theta' = 60^\circ$ , c) site 1',  $\theta' = 65^\circ$ , d) sites 1 et 1',  $\theta' = 90^\circ$ .

2. l'écart hyperfin mesuré sur la raie associée au site 1 passe par son maximum sensiblement pour  $H_0$  parallèle à  $OZ$ . Ce maximum vaut  $6,8 (\pm 0,4)$  MHz.

3. la raie associée aux sites 2 et 3 a un nombre minimum de 4 composantes hyperfines quand  $H_0$  fait un angle d'environ  $73^\circ$  avec l'axe  $c$ . L'interaction avec le noyau qui ne conduit pas à une structure résolue peut alors être estimée en prenant la différence entre la largeur de raie d'une des composantes hyperfines du spectre pour cette orientation et pour l'orientation  $H_0$  parallèle à  $c$ ; on obtient environ 1 MHz.

### 3. Étude Théorique

#### (i) Modèle Proposé

Au vu des résultats expérimentaux obtenus nous proposons le modèle de base suivant pour le centre  $V_2$ : un trou est piégé sur un ion oxygène situé au voisinage de deux lacunes de cation l'une d'elles étant située le long de l'axe  $c$  (voir Figure 6). Les six sites magnétiquement inéquivalents sont pourvus par les deux tétraèdres distincts de la structure de la Wurtzite, l'un tourné de  $60^\circ$  par rapport à l'autre, autour de l'axe  $c$ .

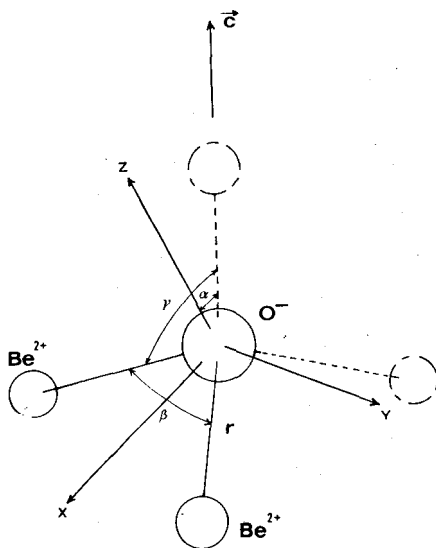


Fig. 6 – Modèle de base du centre  $V_2$

Nous pouvons, moyennant quelques approximations, faire un calcul théorique du tenseur  $\tilde{g}$  sur ce modèle. Nous utiliserons la théorie du champ cristallin dans l'approximation où on considère le cristal comme un ensemble de charges ponctuelles représentant les ions autres que l'ion paramagnétique; la validité de cette approximation sera discutée à la fin du calcul.

De plus, nous allons considérer que l'ion  $O^-$  est situé sur un site anionique du cristal non distordu et négliger la contribution du terme du second ordre du développement du potentiel de la wurtzite agissant

au voisinage de ce site. Cela revient à considérer que l'ion  $O^-$  occupe le centre d'un tétraèdre régulier de cations dont deux, l'un d'eux sur l'axe  $c$ , sont absents, et aussi à négliger la contribution du reste du cristal au calcul des niveaux d'énergie du défaut. Ces approximations ne semblent pas être mauvaises vu les résultats expérimentaux, concernant le tenseur  $\tilde{g}$ , obtenus pour d'autres centres paramagnétiques dans BeO, en particulier, nous<sup>3</sup> ne constatons pas en ce qui concerne le tenseur  $\tilde{g}$ , d'importantes différences quantitatives entre le centre  $V_1$  axial (trou piégé sur l'ion  $O^{2-}$ , voisin d'une lacune, l'axe  $O^-$ -lacune étant parallèle à  $c$ ) et le centre  $V_1$  non axial (trou piégé sur l'un des ions  $O^{2-}$ , voisins d'une lacune, l'axe  $O^-$ -lacune n'étant pas parallèle à  $c$ ). De même nous n'avons pas observé d'écart à la symétrie cylindrique pour le tenseur  $\tilde{g}$  du centre  $V_1$  "non axial". D'autre part, nous avons pu estimer, à partir d'un calcul fait par Curie et Barthou<sup>7</sup> du potentiel agissant au voisinage d'un site substitutionnel dans un réseau du type wurtzite, la contribution du terme du second ordre (le seul qui intéresse notre calcul); elle est de l'ordre de 90 fois plus petite que la contribution apportée par la présence des deux lacunes de béryllium proches voisines et, de ce fait, parfaitement négligeable. Enfin, des mesures du tenseur  $\tilde{g}$  de centres paramagnétiques dans MgO et CaO indiquent clairement que, même un défaut de charge en position de second voisin de l'ion  $O^-$ , modifie peu les valeurs principales de ce tenseur; ainsi, on a pour les centres  $V_1$ ,  $V_F$  et  $V_{OH}$  (défauts constitués par une lacune de cation entourée par un ion  $O^-$  et, respectivement, par un ion  $O^{2-}$ , un ion  $F^-$  ou un radical  $OH^-$ , l'ensemble orienté suivant un axe (100) du cristal)<sup>12</sup>:

MgO	$g_{  }^{V_1} = 2,0032$	$g_{\perp}^{V_1} = 2,0385$
	$g_{  }^{V_{OH}} = 2,0033$	$g_{\perp}^{V_{OH}} = 2,0396$
	$g_{  }^{V_F} = 2,0031$	$g_{\perp}^{V_F} = 2,0388$
CaO	$g_{  }^{V_1} = 2,0011$	$g_{\perp}^{V_1} = 2,0710$
	$g_{  }^{V_{OH}} = 2,0016$	$g_{\perp}^{V_{OH}} = 2,0725$
	$g_{  }^{V_F} = 2,0015$	$g_{\perp}^{V_F} = 2,0714$ .

Or, le défaut de charge existant en position de second voisin dans  $V_F$  et  $V_{OH}$  donne un terme du second ordre, dans le potentiel agissant sur l'ion  $O^-$ , certainement plus important que celui que nous négligeons dans notre calcul.

Dans les paragraphes suivants nous exposerons le calcul théorique de  $\tilde{g}$  et comparerons les résultats avec ceux de l'expérience.



## (ii) Hamiltonien du Problème

Les valeurs et les axes principaux de  $\tilde{g}$ , de même que les énergies d'absorption optique du défaut, sont déterminés à partir de l'hamiltonien:

$$\mathcal{H} = W_F + W_C + W_{LS} + W_H,$$

$W_F$ : hamiltonien de l'ion libre  $O^-$  (sans les interactions de spin),

$W_C$ : hamiltonien du champ cristallin,

$W_{LS}$ : couplage spin-orbite,

$W_H$ : interaction Zeeman avec le champ extérieur  $H_0$ .

Nous nous placerons dans l'hypothèse  $W_F \gg W_C \gg W_{LS}$  et traiterons le problème par une suite de calculs de perturbation.

## (iii) L'Ion Libre

L'hamiltonien de l'ion  $O^-$  libre, excluant les interactions de spin, est:

$$W_F = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (3)$$

ou tous les symboles ont une signification bien connue.

Un seul terme,  ${}^2P$ , est issu de la configuration fondamentale  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Cela justifie l'approximation, adoptée par la suite, de négliger tous les termes excités, en considérant donc la configuration comme bon nombre quantique, et traiter  $W_C$ , dans un calcul au premier ordre, comme une perturbation sur  $W_F$ . Les parties orbitales,  $|P_x\rangle$ ,  $|P_y\rangle$ ,  $|P_z\rangle$ , des trois états multiélectroniques associés au terme  ${}^2P$  forment une base pour la représentation irréductible  $T_2$  du groupe  $T_d$ . Une perturbation de symétrie  $T_d$  est donc incapable de lever la dégénérescence du terme  ${}^2P$ . C'est pourquoi, dans le cristal parfait et dans le cadre des approximations discutées au paragraphe 2.1, la dégénérescence du terme  ${}^2P$  n'est pas levée.

## (iv) Champ Cristallin

Il s'agit maintenant de déterminer l'expression de  $W_C$  en présence des deux lacunes et de diagonaliser sa matrice dans la base des états propres associés au terme  ${}^2P$ .

La théorie du champ cristallin suppose que le potentiel cristallin est créé par des charges situées à l'extérieur de la région occupée par l'ion paramagnétique. L'expression du potentiel satisfait donc à l'équation de Laplace et on peut écrire  $W_C$  sous la forme:

$$W_C = -e \sum_{i=1}^5 W_C^i = -e \sum_{i=1}^5 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} r_i^l Y_{lm}(\theta_i, \phi_i), \quad (4)$$

où les  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  sont des harmoniques sphériques,  $(r_i, \theta_i, \phi_i)$  sont les coordonnées polaires de l'un des cinq électrons de la couche incomplète de l'ion  $O^-$  et  $e$  est le module de la charge de l'électron.

Dans le cadre des approximations discutées au paragraphe 3.i, on peut exprimer les  $A_{lm}$  et on obtient:

$$A_{lm} = 4\pi \sum_{\alpha=1}^2 \frac{q_{\alpha}}{2l+1} \times \frac{1}{r_{\alpha}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}), \quad (5)$$

ou  $(q_{\alpha}, r_{\alpha}, \theta_{\alpha}, \phi_{\alpha})$  sont la charge,  $+2e$ , et les coordonnées polaires de l'un des deux cations proches voisins de l'ion  $O^-$ .

Le calcul des éléments de matrice de  $W_C$  dans la base des états propres associés au terme  ${}^2P$  se ramène, en l'absence de inélangage de configurations, à un calcul d'éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique  $W_C^i$  dans la base des fonctions monoélectroniques  $2p$ . Les fonctions  $2p$  se transforment suivant la représentation  $D_1$  du Groupe des Rotations, et comme  $D_1 \times D_1 = D_0 + D_1 + D_2$ , l'application du théorème de Wigner-Eckart<sup>8</sup> nous permet de supprimer les termes d'ordre supérieur à  $l=2$  du développement de  $W_C$ . De plus, comme les fonctions  $2p$  sont impaires par rapport à l'inversion, les termes en  $l=1$  ne contribueront pas au calcul. Le terme d'ordre zéro n'ayant pas d'intérêt pour ce calcul (il ne produit qu'un déplacement uniforme de tous les niveaux d'énergie), l'expression de  $W_C$  se réduit à

$$W_C = -e \sum_{i=1}^5 \sum_{m=-2}^{+2} A_{2m} r_i^2 Y_{2m}(\theta_i, \phi_i). \quad (6)$$

$W_C$  doit appartenir à la représentation totalement symétrique du groupe de symétrie,  $C_{\infty}$ , du défaut. Dans le système d'axes OXYZ montré Figure 6, où le plan XZ est le plan de symétrie du défaut et OX est la bissectrice de l'angle  $\beta$  formé par les deux directions de liaison  $Be^{++} - O^-$  en utilisant l'opérateur de projection sur la représentation totalement symétrique de  $C_{\infty}$ , et le fait que  $Y_{lm}^*(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l-m}(\theta, \phi)$ , l'expression de  $W_C$  s'écrit:

$$W_C = -e \sum_{i=1}^5 [b_{20} (3Z_i^2 - R_i^2) + b_{22} (X_i^2 - Y_i^2)] \quad (7)$$

où  $b_{20} = b_{22} = -e/d^3$  et  $d$  est la distance  $O^- - Be^{++}$ .

L'opérateur  $W_C$  est diagonal dans la base d'états multiélectroniques  $|P_x\rangle$ ,  $|P_y\rangle$  et  $|P_z\rangle$  associés au terme  ${}^2P$  de l'ion  $O^-$ . Les corrections d'énergie, sur le terme  ${}^2P$ , dans le champ cristallin sont donnés par:

$$\begin{aligned} \Delta E_Z &= + 2 e c b_{20}, \\ \Delta E_X &= - e c (b_{20} - b_{22}), \\ \Delta E_Y &= - e c (b_{20} + b_{22}) \end{aligned} \quad (8)$$

où

$$c = \frac{2}{5} \langle R^2 \rangle_{2p} \quad (9)$$

et  $\langle R^2 \rangle_{2p}$  est la valeur moyenne de  $R^2$  calculée avec la partie radiale de la fonction monoélectronique  $2p$ .

Le schéma de niveaux est montré Figure 7 où nous indiquons aussi les transitions optiques possibles et les mélanges d'états capables d'entraîner des écarts de la valeur de  $g$  par rapport à celle de l'électron libre.

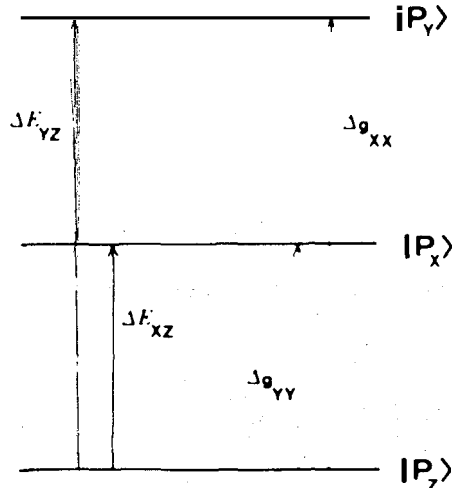


Fig. 7 - Schéma de niveaux du défaut. Les transitions optiques sont indiquées par des flèches pleines. Les flèches pointillées indiquent les mélanges d'états capables d'entraîner des écarts sur la valeur de  $g$  par rapport à  $g$ .

(v) **Tenseur  $\tilde{g}$**

Le terme  $W_{LS} + W_H$  dans (ii) lève la dégénérescence de spin de l'état fondamental de  $\mathcal{H}_0 = W_F + W_C$  et le spectre R.P.E. provient des transitions entre les niveaux d'énergie résultants. Dans le cas  $W_C \gg W_{LS}$ , qui est certainement le nôtre, les niveaux d'énergie issus de l'état fondamental de  $\mathcal{H}_0$  sont déterminés en ajoutant à son énergie les valeurs propres de l'hamiltonien de spin:

$$\mathcal{H}_s = \beta \mathbf{H}_0 \cdot \tilde{g} \cdot \mathbf{S}, \quad (10)$$

avec  $S = 1/2$ ;  $\tilde{g}$  est un tenseur orthorhombique du second ordre dont les axes principaux sont OX, OY et OZ et les valeurs principales sont données, au premier ordre en  $W_{LS}/W_C$ , par:

$$\begin{aligned} g_{zz} &= g_e = 2,0023, \\ g_{xx} &= 2,0023 + \frac{2\lambda}{\Delta E_Z - \Delta E_Y}, \\ g_{yy} &= 2,0023 + \frac{2\lambda}{\Delta E_Z - \Delta E_X}, \end{aligned} \quad (11)$$

où  $\lambda$  est la constante du couplage spin-orbite de l'ion  $O^-$ .

(vi) **Résultats du Calcul et Comparaison avec l' Expérience**

Nous sommes maintenant en mesure de donner les résultats du calcul a condition de connaitre les valeurs de  $\lambda$ ,  $\langle R^2 \rangle_{2p}$  et d.

La valeur de  $\lambda$  pour l'ion  $O^-$  peut être obtenue assez précisément par une extrapolation sur la séquence isoélectronique  $Al^{4+}$ ,  $Mg^{3+}$ ,  $Na^{2+}$ ,  $Ne^+$  et  $F^0$ . Bartram et collaborateurs<sup>9</sup> donnent  $\lambda = -135 \text{ cm}^{-1}$ .

La valeur de  $\langle R^2 \rangle_{2p}$ , cependant, dépend fortement de la fonction monoélectronique choisie: Bartram et col.<sup>9</sup>, en utilisant une fonction Hartree-Fock, trouvent 3,04 u.a. tandis que Schnadt et Schneider<sup>10</sup>, en utilisant une fonction de Slater, calculent 1,70 u.a.. Nous avons préféré calculer cette valeur d'une façon semi-empirique en utilisant les résultats de R.P.E. obtenus pour le centre  $V_1$  dans BeO (Ref.3). Un calcul identique, a celui ici exposé, appliqué au modele du centre  $V_1$ , nous donne:

$$\langle R^2 \rangle_{2p} = -\frac{5}{3} \times \frac{\lambda d^3}{e^2 \Delta g_{\perp}} \quad (12)$$

ou  $\Delta g_{\perp}$  est l'écart de  $g_{\perp}$ , pour le centre  $V_1$ , par rapport à  $g_e = 2,0023$ . Nous prenons la moyenne des  $\Delta g_{\perp} = 0,0137$ . Cela nous conduit à une valeur empirique  $\langle R^2 \rangle_{2p} = 2,27$  u.a. avec  $d = 1,65$  Å.

Dans ces conditions nous obtenons les résultats suivants pour les transitions optiques et tenseur  $\tilde{g}$ :

$$\begin{aligned} \Delta E_{XZ} &= 1,65 \text{ eV}; \quad \Delta E_{YZ} = 3,24 \text{ eV}, \\ g_{xx} &= 2,0126; \quad g_{yy} = 2,0226; \quad g_{zz} = 2,0023; \quad a = 35,5^\circ. \end{aligned} \quad (13)$$

L'étude d'absorption optique afin de vérifier expérimentalement la présence des bandes optiques prévues par ce calcul n'a pas encore été faite.

### (vii) Discussion

L'accord entre le tenseur  $\tilde{g}$  calculé et celui déterminé expérimentalement peut être jugé bon vu les approximations de calcul faites. En particulier, l'approximation de considérer les deux ions  $\text{Be}^{2+}$  du défaut comme des charges ponctuelles semblerait injustifiable si on tient compte des études sur des complexes d'ions de transition ou les effets de covalence jouent un rôle très important dans la détermination des niveaux d'énergie de l'ion paramagnétique<sup>11</sup>. Il serait cependant erroné d'attribuer au mécanisme de covalence l'origine de l'interaction de contact non négligeable avec les deux noyaux de béryllium ( $|a| \sim 5$  MHz si on considère  $|A_{\parallel}| \sim 1$  MHz et  $|A| \sim 6,8$  MHz). L'interprétation de la valeur des constantes magnétiques isotropes dans le cas du centre  $V_1$  dans  $\text{BeO}$  montre que l'interaction d'échange entre l'électron célibataire et ceux des couches complètes des  $\text{Be}^{2+}$  voisins est le mécanisme prédominant et que la densité de spin au niveau du béryllium doit être négative. Il en serait de même pour le centre  $V_2$ , la même discussion pouvant s'appliquer mot pour mot. D'autre part, il est raisonnable de supposer que l'orbitale  $2p$  occupée par l'électron célibataire n'est pas mélangée avec des orbitales monoélectroniques centrées sur les voisins puisqu'il n'y a pas de voisin dans sa direction et des liaisons  $\pi$  auraient certainement des coefficients de mélange très faibles.

Une autre source du désaccord entre les résultats du calcul théorique et l'expérience est certainement le fait d'avoir négligé les distorsions probables du défaut. Nous avons, donc, essayé d'en tenir compte de façon approchée en faisant varier, dans le calcul, les valeurs de  $d$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

(voir Figure 6), tout en conservant la symétrie du défaut. Les résultats expérimentaux ont été reproduits pour la situation où  $d = 1,75 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116,7^\circ$  et  $\gamma = 105^\circ$  (et dans ce cas on trouve  $\Delta E_{XZ} = 1,1 \text{ eV}$  et  $\Delta E_{YZ} = 3,1 \text{ eV}$ ). La configuration du "complexe"  $Be^{2+} - O^- - Be^{2+}$  ainsi obtenue correspond bien à la situation prévisible qualitativement où l'ion  $O^-$  se déplacerait vers le bas (voir Figure 6), la distance  $Be^{2+} - O^-$  étant plus grande que la distance  $Be^{2+} - O^{2-}$  dans le réseau normal, dû à la présence du trou piégé. De plus, on voit que la distorsion calculée n'est pas déraisonnable si on la compare aux situations où:  $d = 1,65 \text{ \AA}$  et  $\beta = \gamma = 109^\circ$ , dans le cas du réseau idéal, ou  $d = 1,645 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110,8^\circ$  et  $\gamma = 108,8^\circ$ , dans le cas du réseau réel.

En ce qui concerne les interactions hyperfines avec les noyaux de béryllium, le modèle laisse prévoir:

1. les raies associées aux sites 1 et 1' (le site 1' étant obtenu de 1 par une rotation de  $180^\circ$  autour de c) quand  $H_0$  se trouve dans le plan  $(1\bar{2}10)$  de la variation angulaire montré figure 2 (plan  $XZ$  de la Figure 6) doivent présenter 7 composantes hyperfines, dont les intensités sont dans le rapport  $1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1$ , correspondant à l'interaction de l'électron non-apparié avec deux noyaux de béryllium équivalents; cela est vérifié expérimentalement (voir Figure 5).

2. un axe hyperfin doit coïncider avec la direction principale OZ du tenseur  $g$ , direction de l'orbitale monoélectronique  $|p_z\rangle$  occupée par l'électron non-apparié; les mesures expérimentales indiquent qu'on obtient un maximum de l'interaction pour cette orientation.

3. un autre axe hyperfin doit se diriger suivant la "liaison"  $O^- - Be^{++}$ ; la valeur principale serait mesurée sur la raie associée aux sites 2 et 3, tournés de  $120^\circ$  autour de c par rapport au site 1, quand  $H_0$ , dans le plan  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ , fait avec c un angle  $\theta'$  où:  $\theta' = 71^\circ$  dans le calcul sans distorsion et  $\theta' = 75^\circ$  dans le calcul avec distorsion; expérimentalement, on obtient un minimum de l'interaction hyperfine quand  $H_0$  fait un angle de  $73^\circ$  avec c.

4. les valeurs principales associées à ces deux axes ne doivent pas s'écarter beaucoup des valeurs trouvées<sup>13</sup> expérimentalement pour les centres à trou piégé, centre  $V_1$  ( $A_n = 0,655 \text{ MHz}$ ,  $A_n = 4,855 \text{ MHz}$ ,  $A_n = 5,492 \text{ MHz}$ ); nous avons trouvé, pour le centre  $V_2$ ,  $A_n \sim 1 \text{ MHz}$  et  $A_n \sim 6,8 \text{ MHz}$ .

## 4. Conclusion

Il a été montré que le modèle de base proposé pour le centre  $V_2$  rend assez bien compte des résultats expérimentaux. Cependant, l'important défaut de charge locale qu'il porte doit être compensé. Des calculs de champ cristallin, faits en supposant l'existence d'une compensation (lacune d'anion) proche voisine, n'ont pas donné des résultats en meilleur accord avec l'expérience. On ne peut, malgré tout, en conclure avec certitude que la compensation ne se fait pas dans le voisinage immédiat. La description du centre  $V_2$  nous semble donc établie, à l'identification du défaut compensateur près. Cette identification pourra peut-être se faire avec des expériences d'ENDOR à 35 GHz (le spectre à 9 GHz est trop complexe dû au plus grand enchevêtrement entre les raies appartenant aux différents centres et cela rend l'expérience considérablement plus difficile).

L'existence de ce centre après un chauffage à  $400^\circ\text{C}$  indique que ce stade de recuit ne consiste pas en un simple transfert de charges entre différents sites du réseau mais correspond bien à un réarrangement partiel du réseau que nous attribuons à la mobilité de la lacune de cation à cette température.

Il a été observé que toute trace (centres paramagnétiques) de dommage par l'irradiation disparaît après un chauffage prolongé des échantillons aux environs de  $800^\circ\text{C}$ : le cristal, qui était coloré et paramagnétique après irradiation, devient transparent et diamagnétique. Étant donné que le spectre de R.P.E. se modifie considérablement après chauffage à des températures intermédiaires, il nous semble intéressant d'entreprendre l'étude systématique du recuit de ces échantillons: l'identification des centres paramagnétiques existants après chaque stade de recuit permettra de mieux comprendre les processus de recombinaison et guérison, sous l'effet de la température, des défauts créés par l'irradiation.

## References

1. A. Herve, Thèse de Doctorat d'État, Université de Grenoble.
2. R. C. Duvarney, A. K. Garrison, R. H. Thorland, Phys. Rev. 188, 657 (1969).
3. A. Herve, B. Maffeo, Phys. Letters, 32A, 247 (1970).
4. B. Maffeo, A. Herve, R. Cox, Solid State Communications 8, 2 169 (1970).
5. A. Herve, B. Maffeo, Journal de Physique 31, 673 (1970).
6. J. H. Lunsford, J. Chem. Phys. 46, 4 347 (1970).

7. D. Curie, C. Barthou, *Compt. Rendus Acad. Sci.* 272, 473 (1971).
8. M. Tinkham, "Group Theory and Quantum mechanics" (McGraw-Hill Inc., 1964), p. 132.
9. R. H. Bartram, C.E. Swenberg, J. T. Fournier, *Phys. Rev.* 139A, 941 (1965).
10. R. Schnadt, J. Schneider, *Phys. Kondens. Materie* 11, 19 (1970).
11. J. Owen, J. H. M. Thornley, *Rep. Progr. Phys.* 29, 675 (1966).
12. O. F. Schirmer, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 499 (1971).
13. B. Maffeo, A. Herve, G. Rius, C. Santier, R. Picard, *Solid State Communications* 10, 1205 (1972).