

УДК 539.182.8

ФИЗИКА

И. В. ЧЕПЕЛЕВА

О ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ СПЕКТРОВ Э.П.Р. ИОНОВ Mn^{2+} , Fe^{3+} и Gd^{3+}

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 8 VII 1971)

Спектры э.п.р. ионов в основном S -состоянии Mn^{2+} , Fe^{3+} ($3d^5$, ${}^6S_{5/2}$) и Gd^{3+} ($4f^7$, ${}^8S_{7/2}$) в ряде стекол и растворов ($^{1-3}$, $^{5-7}$), а также в некоторых кристаллах (8) характеризуются значениями g -фактора значительно больше $g_0 = 2$. Такие спектры в некоторых случаях были интерпретированы в приближении сильного кристаллического поля с помощью спин-гамильтониана ромбической или аксиальной симметрии (1 , 6 , 9).

Как отмечалось ранее, подобная интерпретация не единственно возможна (2) и иногда даже не удовлетворяет всей совокупности экспериментальных данных.

На ионах Mn^{2+} , Fe^{3+} и Gd^{3+} в халькогенидных стеклах системы мышьяк — халькоген — таллий также наблюдались стабильные сложные спектры э.п.р., характерной особенностью которых является наличие линии с изотропным g -фактором $g \approx 4,3$ для Mn^{2+} и Fe^{3+} и линии с изотропным g -фактором $g \approx 6$ для Gd^{3+} (3 , 4 , 10). Спектр э.п.р. Gd^{3+} в халькогенидных стеклах не может быть объяснен в приближении сильного кристаллического поля ромбической или аксиальной симметрии (1 , 6 , 9). Характер возрастания интенсивности линии э.п.р. с $g \approx 4,3$ при понижении температуры в халькогенидных стеклах, а также в других веществах (3 , 8) не позволяет приписать эту линию переходу внутри возбужденного среднего кramerсова дублета, каким является дублет с изотропным $g \approx 4,3$ в модели сильного ромбического поля (1).

В данной статье мы исследуем другие возможности интерпретации указанных сложных спектров э.п.р. Mn^{2+} , Fe^{3+} и Gd^{3+} в халькогенидных стеклах системы мышьяк — халькоген — таллий. Ограничение рассмотрением спин-гамильтонианов, содержащих спинные операторы в степени не выше второй, оправдано отчасти соображениями простоты анализа. Включение в рассмотрение кристаллического поля кубической симметрии (8), хотя и связано с введением в спин-гамильтониан спинных операторов в четвертой степени, представляется вполне разумным в случае стеклообразных систем.

Рассмотрим спин-гамильтониан для кристаллического поля кубической и аксиальной симметрии

$$\hat{H}_{кр} = D \left\{ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + \\ + \frac{a}{6} \left\{ \hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right\},$$

который можно представить в виде

$$\hat{H}_{кр} = D \left\{ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + \frac{a}{48} (\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4) + \\ + \frac{a}{120} \{ 35 \hat{S}_z^4 - 30 S(S+1) \hat{S}_z^2 + 25 \hat{S}_z^2 + 3 S^2 (S+1)^2 - 6 S(S+1) \}, \quad (1)$$

где $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$. Предположим, что взаимодействие с кристаллическим полем много больше зеемановского, и определим собственные значения ϵ и собственные функции оператора $\hat{H}_{кр}$ для иона с $S = 5/2$ (Mn^{2+} и Fe^{3+}).

Вследствие того, что недиагональные матричные элементы $\hat{H}_{\text{кр}}$ отличны от нуля только для переходов между состояниями с $\Delta M_s = \pm 4$, собственные функции $\hat{H}_{\text{кр}}$ должны иметь вид

$$\Psi_{\pm} = c_5 |\pm 5/2\rangle + c_3 |\mp 3/2\rangle + c_1 |\pm 1/2\rangle.$$

Секулярное уравнение имеет три корня, соответствующие трем крамерсовым дублетам. Для этих дублетов уровни энергии и волновые функции равны

$$6\varepsilon_3 = -16D + 6a, \quad 6\varepsilon_2 = 8D - 3a + R, \quad 6\varepsilon_1 = 8D - 3a - R \quad (2)$$

и

$$\begin{aligned} \Psi_{\pm}^{(3)} &= \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad \Psi_{\pm}^{(2)} = \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha^2}} \left\{ \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{1}{\alpha} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right\}, \\ \Psi_{\pm}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}} \left\{ \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \alpha \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $R = 3\sqrt{(4D + 2a)^2 + 5a^2} > 0$, т. е. мы выбираем $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$. Собственные функции (3), где коэффициент α является, очевидно, функцией параметров D и a , ортонормированы.

Учтем теперь зеемановское взаимодействие в первом порядке теории возмущений и потребуем выполнения следующего дополнительного условия; пусть нижний дублет ε_1 дает изотропное значение g -фактора $g_{\parallel} = g_{\perp}$. Газуется, это условие изотропии будет выполнено только лишь при определенном значении коэффициента α , что, в свою очередь, означает некоторое дополнительное условие на возможные значения параметров D и a . Выражения для компонент g -фактора на дублете ε_1 имеют вид

$$g_{\parallel} = \frac{2g_0}{1+\alpha^2} \left| \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \alpha^2 \right|, \quad g_{\perp} = \frac{2g_0 \sqrt{5} |\alpha|}{1+\alpha^2}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что условие изотропии $g_{\parallel} = g_{\perp}$ будет выполнено лишь при следующих значениях α : 1) $\alpha = \pm\sqrt{5/3}$, тогда $g_{\parallel} = g_{\perp} = g = 4,28$; 2) $\alpha = \pm\sqrt{5}$, тогда $g_{\parallel} = g_{\perp} = g = 3,33$. Рассмотрим первый случай, который, очевидно, соответствует наблюдаемому в наших халькогенидных стеклах сигналу с $g \approx 4,3$. Два возможных значения α , обеспечивающие изотропию g -фактора, приводят к следующим соотношениям между параметрами кристаллического поля: $\alpha = +\sqrt{5/3}$, тогда $3D = -a > 0$ и $\alpha = -\sqrt{5/3}$, тогда $3D = -2a < 0$. Ограничения на знаки параметров D и a получаются здесь как следствия того, что дублет ε_1 расположен ниже дублета ε_2 , как это и предполагалось с самого начала. Выпишем теперь полученные системы дублетных уровней. В случае $\alpha = +\sqrt{5/3}$, $3D = -a > 0$

$$\varepsilon_3 = -\frac{17}{9} |a|, \quad \varepsilon_2 = \frac{19}{9} |a|, \quad \varepsilon_1 = -\frac{2}{9} |a|. \quad (5)$$

В этом случае $\varepsilon_2 > \varepsilon_1 > \varepsilon_3$, т. е. уровень с изотропным g -фактором оказывается средним. В случае $\alpha = -\sqrt{5/3}$, $3D = -2a < 0$

$$\varepsilon_3 = \frac{25}{9} a, \quad \varepsilon_2 = -\frac{2}{9} a, \quad \varepsilon_1 = -\frac{23}{9} a. \quad (6)$$

В этом случае $\varepsilon_3 > \varepsilon_2 > \varepsilon_1$, т. е. уровень с изотропным g -фактором оказывается нижним. Значения g -факторов на этих дублетах равны

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2, & g_{\perp} &= 6 & \text{для дублета } \varepsilon_3, \\ g_{\parallel} &= 0,27, & g_{\perp} &= 4,28 & \text{для дублета } \varepsilon_2, \\ g_{\parallel} &= g_{\perp} = g = 4,28 & & & \text{для дублета } \varepsilon_1. \end{aligned} \quad (7)$$

Заметим, что мы требовали изотропии g -фактора на дублете ε_1 . Но можно потребовать выполнения условия изотропии g -фактора на дублете ε_2 , а не на дублете ε_1 . Повторяя все приведенные выше расчеты, получим, что уровень ε_2 с изотропным g -фактором может оказаться средним при $\alpha = +\sqrt[3]{5/3}$, $3D = -a < 0$ или верхним при $\alpha = -\sqrt[3]{5/3}$, $3D = -2a > 0$. В обоих случаях значение g -фактора для дублета ε_3 , то же самое, что и в (7), а значения g для ε_2 и ε_1 меняются местами.

Выбор среди полученных четырех возможных схем уровней можно провести, если учесть наблюдаемую температурную зависимость спектров э.п.р. ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} . Характер возрастания интенсивности линии Mn^{2+} с изотропным g -фактором $g \approx 4,3$ в стеклах системы мышьяк — халькоген — таллий при понижении температуры заставляет предпочесть в этом случае из четырех рассчитанных схем уровней ту, в которой дублет ε_1 с изотропным $g = 4,28$ является нижним.

В случае иона Gd^{3+} с $S = 7/2$ аналогичный расчет собственных значений ε и собственных функций спин-гамильтониана (1) дает

$$\varepsilon_4 = D + 4a + 1/2r, \quad \varepsilon_3 = D + 4a - 1/2r, \quad (8)$$

$$\varepsilon_2 = -D - 4a + 1/2\rho, \quad \varepsilon_1 = -D - 4a - 1/2\rho,$$

где $r = \sqrt{(12D - a)^2 + 35a^2}$, $\rho = \sqrt{(4D - 5a)^2 + 75a^2}$ и ортонормированные волновые функции дублетов ε_4 , ε_3 , ε_2 , ε_1 имеют вид соответственно

$$\begin{aligned} \Psi_{\pm}^{(4)} &= \frac{\beta}{\sqrt{1+\beta^2}} \left\{ \left| \mp \frac{7}{2} \right\rangle - \frac{1}{\beta} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right\}, \\ \Psi_{\pm}^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{1+\beta^2}} \left\{ \left| \mp \frac{7}{2} \right\rangle + \beta \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right\}, \\ \Psi_{\pm}^{(2)} &= \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha^2}} \left\{ \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{1}{\alpha} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right\}, \\ \Psi_{\pm}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}} \times \left\{ \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \alpha \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Потребуем выполнения условия изотропии g -фактора на дублете ε_1

$$g_{\parallel} = \frac{g_0}{1+\alpha^2} |5 - 3\alpha^2| = \frac{2g_0 \sqrt{12} |\alpha|}{1+\alpha^2} = g_{\perp}.$$

Отсюда получаем, что условие изотропии может выполняться лишь при следующих значениях α : 1) $\alpha = \pm 1/\sqrt{3}$, тогда $g_{\parallel} = g_{\perp} = g = 3g_0 = 6$, 2) $\alpha = \pm \sqrt[3]{5/3}$, тогда $g_{\parallel} = g_{\perp} = g = 4,28$. Очевидно, что первый случай соответствует наблюдаемому сигналу э.п.р. с $g \approx 6$ ⁽¹⁰⁾.

Рассмотрим схемы уровней в первом случае для обоих возможных значений α . Если $\alpha = +1/\sqrt{3}$, то $2D = 5a < 0$ и получаем следующую схему уровней:

$$\begin{aligned} \varepsilon_4 &= -\frac{13}{2} |a| + \sqrt{219} |a|; \\ \varepsilon_3 &= -\frac{13}{2} |a| - \sqrt{219} |a|; \\ \varepsilon_2 &= \frac{23}{2} |a|; \\ \varepsilon_1 &= \frac{3}{2} |a|; \end{aligned} \quad (10)$$

откуда видно, что $\varepsilon_2 > \varepsilon_4 > \varepsilon_1 > \varepsilon_3$. В этом случае $\beta \cong 0,1$ и значения g -факторов на полученных дублетах равны

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 1,82, & g_{\perp} &= 7,92 & \text{для } \varepsilon_4, \\ g_{\parallel} &= 13,86, & g_{\perp} &= 0,08 & \text{для } \varepsilon_3, \\ g_{\parallel} &= 2, & g_{\perp} &= 6 & \text{для } \varepsilon_2, \\ g_{\parallel} &= g_{\perp} = g = 6 & & & \text{для } \varepsilon_1. \end{aligned} \quad (11)$$

Отсюда видно, что на дублетах ϵ_4 и ϵ_3 имеет место сильная анизотропия g -фактора, что будет приводить к значительному «размытию» сигнала э.п.р. в стеклах. Если $\alpha = -1/\sqrt{3}$, то $D = 0$ и изотропное значение $g = 6$ на дублете ϵ_1 может реализоваться при любом значении $a > 0$. При этом получается следующая схема уровней:

$$\epsilon_4 = 7a, \quad \epsilon_3 = a, \quad \epsilon_2 = a, \quad \epsilon_1 = -9a, \tag{12}$$

т. е. $\epsilon_4 > \epsilon_3 = \epsilon_2 > \epsilon_1$, и происходит вырождение двух крамерсовых дублетов в один квартетный уровень. При этом $\beta = -\sqrt[5]{5}/\sqrt[7]{7}$ и значения g -факторов равны $g_{\parallel} = g_{\perp} = g = 6$ для дублета ϵ_1 и $g_{\parallel} = g_{\perp} = g = 4,67$ для дублета ϵ_4 , т. е. g -фактор на дублете ϵ_4 также оказывается изотропным. Эффективный g -фактор для квартета $\epsilon_3 = \epsilon_2$ не обладает аксиальной симметрией, вследствие чего должна иметь место сложная форма производной кривой поглощения э.п.р. Характер температурной зависимости спектра э.п.р. иона Gd^{3+} в халькогенидных стеклах заставляет предпочесть схему уровней (12), причем сложную структуру наблюдаемого спектра в области значений g от ~ 2 до ~ 8 можно отнести на счет квартета $\epsilon_3 = \epsilon_2$.

Переходя к обсуждению полученных результатов, следует сказать, что использованное нами требование изотропии g -фактора является физически вполне обоснованным для линий э.п.р. в аморфных средах, в частности, для линий э.п.р. Mn^{2+} и Cd^{3+} в халькогенидных стеклах, где изотропия g -фактора для некоторых переходов тонкой структуры (с $g = 4,28$ для Mn^{2+} и с $g \approx 6$ для Gd^{3+}) была подтверждена исследованиями частотной зависимости спектров э.п.р. (4). Здесь уместно подчеркнуть, что, налагая условие изотропии на g -фактор, мы, очевидно, не знали заранее, к каким изотропным значениям g это может привести. Примечательно поэтому то, что из требования изотропии g -фактора как нетривиальное следствие получаются «правильные» значения изотропного g -фактора: $g = 4,28$ для Mn^{2+} и $g = 6$ для Gd^{3+} , т. е. именно те значения, которые наблюдаются в спектрах э.п.р. Нам кажется, что данное обстоятельство не является чисто случайным и служит своего рода свидетельством в пользу выбранного спин-гамильтониана. Следует учесть также, что данная модель кристаллического поля позволяет описать единым образом спектры э.п.р. как Mn^{2+} , так и Gd^{3+} в халькогенидных стеклах системы мышьяк — халькоген — таллий. Это тоже говорит в пользу предложенной интерпретации. Заметим, что при условии изотропии g -фактора изотропные значения $g = 4,28$ для Mn^{2+} и $g = 6$ для Gd^{3+} получаются также при учете в спин-гамильтониане (1) тетрагонального члена ($F \neq 0$), т. е. в случае спин-гамильтониана работы (8), где рассматривался только ион с $S = 5/2$. В заключение отметим, что значение изотропного g -фактора $g = 3,33$ для ионов с $S = 5/2$, которое реализуется в нашем случае при $\alpha = \pm\sqrt[5]{5}$, возможно, объясняет изотропный сигнал э.п.р. Mn^{2+} с $g = 3,3$, который наблюдался в литийборатных стеклах (5) и объяснялся авторами с помощью спин-гамильтониана орторомбической симметрии.

Научно-исследовательский институт
ядерной физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Th. Castner, G. S. Newell et al., J. Chem. Phys., 32, 668 (1960). ² C. R. Kurkjian, E. A. Sigethy, Phys. and Chem. of Glasses, 9, № 3, 73 (1968). ³ Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева, ДАН, 168, 59 (1966). ⁴ И. В. Чепелева, ДАН, 185, 1266 (1969). ⁵ D. L. Griscom, R. E. Griscom, J. Chem. Phys., 47, 2711 (1967). ⁶ Н. С. Гарифьянов, М. М. Зарипов, ФТТ, 6, 1545 (1964). ⁷ Т. С. Альтшулер, Кандидатская диссертация, Каз. гос. ун-в., 1968. ⁸ R. W. Kedzie, D. H. Lyons, M. Kestigian, Phys. Rev., 138A, 918 (1965). ⁹ J. S. Griffith, Molec. Phys., 8, № 3, 213 (1964). ¹⁰ И. В. Чепелева, В. Н. Лазукин, С. А. Дембовский, ДАН, 170, 819 (1966).