

В. Н. ЛАЗУКИН, И. В. ЧЕПЕЛЕВА

О СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЕ СПЕКТРА Э. П. Р. ИОНОВ
 Mn^{2+} В НЕКОТОРЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 27 I 1973)

В спектрах э.п.р. примесных ионов Mn^{2+} в халькогенидных стеклах системы $Tl-As-X$ (где $X=S, Se, Te$) на линии с эффективным изотропным g -фактором 4,3 ранее нами наблюдалась сверхтонкая структура, обусловленная изотопом Mn^{55} (1). Средняя величина константы изотропного сверхтонкого взаимодействия $A_{ср}$ зависела от сорта халькогена и возрастала в ряду стекол $TlAsTe_2, TlAsSe_2, TlAsS_2$, т. е. увеличивалась при уменьшении ковалентного характера связей в стекле.

В данной работе исследуется более детально сверхтонкая структура (с.т.с.) линии с $g=4,3$ и линии с $g=2$ в изучаемых стеклах в различных диапазонах длин волн спектрометра, а также проводится расчет с.т.с. линии с $g=4,3$ на основе волновых функций, предложенных в (2).

Сильная зависимость степени разрешения с.т.с. от количества вводимого марганца показывает, что ширина отдельных компонент определяется диполь-дипольным взаимодействием. Исследование концентрационной зависимости спектра э.п.р. Mn^{2+} в стеклах $TlAsX_2$ проводилось при введении марганца в количествах 0,007—1 вес.%. Как известно, в этих стеклах в трехсантиметровом диапазоне спектр э.п.р. Mn^{2+} состоит из двух линий с $g=2$ и с $g=4,3$ (3, 4). Относительная интенсивность этих линий сильно зависит от концентрации Mn (C_{Mn}). При этом в зависимости от C_{Mn} может наблюдаться только одна линия с $g=4,3$ (при $C_{Mn} \leq 0,05\%$), обе линии с $g=2$ и с $g=4,3$, либо только одна линия с $g=2$ (при $C_{Mn} \sim 0,9-1\%$) *. Наилучшее разрешение между компонентами секстета с.т.с. с $g=4,3$ при комнатной и азотной температуре наблюдалось в образцах с $C_{Mn}=0,03\%$.

При увеличении концентрации Mn степень разрешения с.т.с. уменьшается и с.т.с. практически не разрешается при $C_{Mn}=0,3-0,4\%$. При дальнейшем возрастании C_{Mn} ширина линии с $g=4,3$, обусловленная расщеплением между крайними компонентами неразрешенной с.т.с., очень незначительно увеличивается, что связано, очевидно, с уширением отдельных компонент.

Сильное перекрытие компонент с.т.с. имеет место даже в стеклах с наилучшим разрешением. Поэтому определяемые из экспериментальной спектральной кривой расщепления между отдельными компонентами A_n (измеренные как расстояния посередине между экстремумами производной) и ширина линий с.т.с. будут отличаться от истинных A_n и δH_n .

Была проведена оценка A_n и δH_n с помощью подгона расчетной спектральной кривой, полученной на ЭВМ М-20, к экспериментальной форме линии с $g=4,3$. Такая процедура проводилась для образца $TlAsSe_2 + 0,1\% Mn$, для которого э.п.р. наблюдался в различных диапазонах длин волн (5).

В первоначальных вариантах машинного счета форма индивидуальной линии с.т.с. бралась как в виде гауссовой, так и в виде лоренцевой функции. Наилучшие результаты были получены для лоренцевой формы линии,

* Здесь и далее концентрация марганца указана в вес. % по синтезу.

для которой, как видно из рис. 1, имеет место вполне удовлетворительное согласие экспериментальной и расчетной кривых.

Расчетная кривая получена для расщеплений $A_1=69,8$; $A_2=65,9$; $A_3=62,3$; $A_4=59,1$; $A_5=56,2$ э и одинаковой ширины компонент $\delta H=68,5$ э; при этом расщепления увеличиваются при увеличении магнитного поля. Таким образом, ширина индивидуальных компонент с.т.с. близка к величинам расщеплений между ними.

Из экспериментального спектра для этого образца было найдено: $A_1=69,8$; $A_2=64,6$; $A_3=63,8$; $A_4=63$; $A_5=50,5$ э. Эти величины не очень сильно отличаются от расчетных, т. е. оценка характера неэквидистантности из экспериментального спектра вполне возможна.

Совпадение расчетной кривой с экспериментальной не было улучшено с помощью выбора неодинаковых значений ширины отдельных компонент

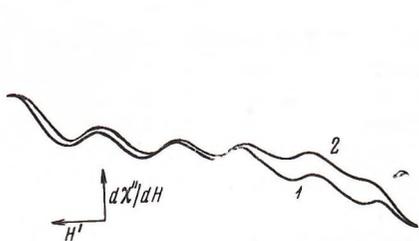


Рис. 1

Рис. 1. Форма линии с $g=4,3$ между крайними экстремумами производной поглощения в $\text{TlAsSe}_2+0,1\% \text{ Mn}$ при 77° K на $\lambda=3,2$ см: 1 — экспериментальная, 2 — расчетная



Рис. 2

Рис. 2. С.т.с. линии с $g=4,3$ в $\text{TlAsS}_2+0,1\% \text{ Mn}$ при 77° K на $\lambda=3,2$ см

с.т.с. С другой стороны, при наблюдаемой в халькогенидных стеклах в трехсантиметровом диапазоне сильной зависимости степени разрешения с.т.с. от концентрации Mn представляется физически разумным, что значения ширины линий с.т.с., обусловленные изотропным диполь-дипольным взаимодействием, будут одинаковы.

В сульфидных стеклах TlAsS_2 при низких концентрациях Mn с.т.с. линии с $g=4,3$ имеет более сложный характер, чем в селенидных и теллуридных стеклах. В трехсантиметровом диапазоне на линии с $g=4,3$ слабо разрешается двенадцать компонент с.т.с. (рис. 2). Такую спектральную кривую можно рассматривать как наложение двух неэквидистантных секстетов с.т.с., центры которых сдвинуты один относительно другого. Это могло бы иметь место в случае двух неэквивалентных парамагнитных центров, отличающихся величинами изотропного g -фактора. С другой стороны, маловероятно, что расщепление с.т.с. вызвано образованием пар ионов Mn^{2+} , связанных сильным обменным взаимодействием, для которых возникают триплетные состояния. В этом случае должно было бы наблюдаться одиннадцать компонент с.т.с. ($2I'+1=11$, $I''=5/2+5/2$), тогда как в экспериментальной кривой, несмотря на большую размытость, обнаружено 12 компонент. Кроме того, величина g -фактора, близкая к 4,28, соответствует магнитному полю H , меньшему, чем это должно быть для линии в половинном магнитном поле для перехода $\Delta m_s=2$ триплетного состояния.

Влияние различных механизмов на ширину отдельных компонент с.т.с. в халькогенидных стеклах TlAsX_2 можно проследить при исследовании э.п.р. Mn^{2+} в разных диапазонах длин волн. На рис. 3 показана с.т.с. линии с $g=4,3$ в стекле $\text{TlAsSe}_2+0,1\% \text{ Mn}$. В трехсантиметровом диапазоне наилучшее разрешение с.т.с. имеет место со стороны больших магнитных полей, расщепление A_n увеличивается, как говорилось выше, с возрастанием H при одинаковой ширине компонент, определяемой диполь-дипольным взаимодействием.

В диапазоне 2 см наилучшее разрешение имеет место со стороны меньших полей. В то же время характер неэквидистантности сохраняется (приближенная оценка дает $A_1 \approx 75$; $A_2 \approx 67$; $A_3, 4 \approx 64$; $A_5 \approx 52$; $A_{ср} = 64$ э) *.

Изменение степени разрешения между компонентами с.т.с. наблюдается также в стекле $TlAsS_2 + 0,1\% Mn$ для линии с $g=2$. В этом стекле наблюдаемый в трехсантиметровом диапазоне сильно асимметричный сигнал при $g \sim 2$ на $\lambda = 2$ см превращается в почти симметричную линию ⁽⁵⁾. При 77° К на ней разрешается с.т.с. с расщеплениями $A_1 = 77 \pm 5$; $A_2 = 68 \pm 5$; $A_3 = 62 \pm 5$; $A_4 = 61 \pm 5$; $A_5 = 57 \pm 5$; $A_{ср} = 65 \pm 5$ э. Разрешение приблизительно одинаково между всеми компонентами с.т.с. В диапазоне 0,8 см на линии с $g=2$ в $TlAsS_2 + 0,1\% Mn$ разрешается с.т.с. при комнатной температуре с расщеплениями $A_1 = 73 \pm 5$, $A_2 = 68 \pm 5$; $A_3 = 64 \pm 5$; $A_4 = 63 \pm 5$; $A_5 = 62 \pm 5$; $A_{ср} = 66 \pm 5$ э, т. е. расщепление также увеличивается в сторону больших

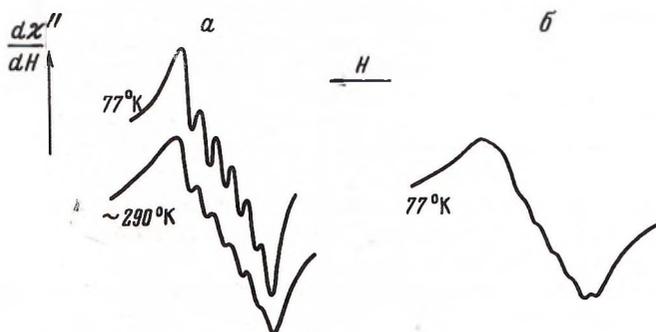


Рис. 3. С.т.с. линии с $g=4,3$ в $TlAsSe_2 + 0,1\% Mn$: а - $\lambda = 3,2$ см; б - $\lambda = 2$ см

полей. Но на $\lambda = 0,8$ см разрешения между компонентами с.т.с. лучше со стороны меньших полей ⁽⁵⁾.

Поскольку в стеклах $TlAsX_2$ характер неэквидистантности с.т.с. на разных частотах сохраняется, то указанное изменение разрешения между компонентами может быть вызвано тем, что на высоких частотах линии в больших полях становятся шире.

Согласно ⁽⁶⁾ уширение компонент с.т.с., обусловленное неразрешенной тонкой структурой в третьем порядке теории возмущений, больше со стороны больших полей. Этот эффект уменьшается с ростом H_0 (или частоты измерения). Таким образом, в нашем случае увеличение ширины компонент не может быть вызвано неразрешенной тонкой структурой. Очевидно, оно обусловлено разбросом g -фактора, который более сильно проявляется на высоких частотах и со стороны более сильных полей.

Таким образом, на разных частотах в халькогенидных стеклах при малых C_{Mn} ширина компонент с.т.с. может определяться различными механизмами.

При расчете с.т.с. линии с $g=4,3$ будем считать, что эта линия обусловлена переходом внутри крамерсова дублета пона, находящегося в сильном кристаллическом поле ⁽²⁾ и имеющего волновые функции

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{(1+\alpha^2)^{1/2}} \{ |\pm^{5/2}\rangle + \alpha |\mp^{3/2}\rangle \}, \quad \alpha = -5^{1/2}/3. \quad (1)$$

Следует отметить, что для исследования с.т.с. не существенно, каким именно сильным кристаллическим полем вызвано образование этого дублета: предложенным в ⁽²⁾ полем кубической и аксиальной симметрии или рассмотренным в ⁽⁷⁾ ромбическим полем. Важно лишь то, что в том и дру-

* Изменение степени разрешения между компонентами с.т.с. нельзя проследить на более коротких длинах волн, так как на $\lambda = 0,8$ см линия с $g=4,3$ полностью исчезает ⁽⁵⁾.

гом случае волновые функции дублета имеют вид (1), вследствие чего и возникает изотропный g -фактор 4,3, не зависящий от ориентации магнитного поля H_0 относительно осей центра Mn^{2+} . Поэтому можно квантовать спин $S=5/2$ иона Mn^{2+} вдоль направления H_0 .

Оператор сверхтонкого взаимодействия спина S со спином $I=3/2$ ядра Mn^{55} будем считать изотропным: $\hat{V}_{с.т.с.} = A \cdot S \cdot T$. Для того чтобы получить наблюдаемый неэквидистантный секстет с.т.с., достаточно учесть сверхтонкое взаимодействие во втором порядке теории возмущений. Расщепление уровней дублета (1) оказывается равным

$$\epsilon_{\pm}^m = 1/2 g \beta H \pm 1/4 g A m \pm \frac{g A^2}{16 \beta H_0} (I^2 + I - m^2 \mp m), \quad (2)$$

где $g=4,3$, а значение магнитного поля H_0 соответствует центру тяжести секстета, т. е. положению линии э.п.р. без учета с.т.с.

Отсюда для разрешенных переходов с.т.с. с $\Delta m=0$ следует, что компонента с.т.с. с определенным значением проекции m спина ядра будет наблюдаться при

$$H_m = \left[H_0 - \frac{A^2}{8 \beta^2 H_0} I(I+1) \right] - \frac{A}{2 \beta} m + \left(\frac{A}{2 \beta} \right)^2 \frac{m^2}{2 H_0}. \quad (3)$$

Наблюдаемое в халькогенидных стеклах расщепление между соседними компонентами с.т.с. увеличивается с ростом магнитного поля, вследствие чего из (3) следует, что должно быть $A < 0$.

Для оценки степени неэквидистантности можно ввести отношение

$$k_0 = \frac{1}{\Delta H_{ср}} |\Delta H_{5/2}^{5/2} - \Delta H_{-5/2}^{-5/2}|, \quad (4)$$

где расщепления ΔH_{m-1}^m определяются из (3), а

$$\Delta H_{ср} = \frac{1}{5} \sum_m \Delta H_{m-1}^m.$$

Тогда с учетом того, что для линии с $g=4,3$ имеем $H_0=1540$ э, получаем $k_0=16\%$. Эта величина удовлетворительно согласуется со значением $k_0=22\%$, определенных для $TlAsSe_2+0,1\% Mn$ из значений A_n , полученных при моделировании формы линии с $g=4,3$ на ЭВМ.

Таким образом, наблюдаемую с.т.с. линии с $g=4,3$ удается вполне удовлетворительно объяснить во втором порядке теории возмущений по изотропному сверхтонкому взаимодействию с учетом только функций (1).

Авторы выражают глубокую признательность С. Н. Добрякову за помощь в моделировании спектров на ЭВМ.

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

Поступило
13 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева, ДАН, 174, № 6, 1306 (1967). ² И. В. Чепелева, ДАН, 202, № 5, 1042 (1972). ³ Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева, ДАН, 168, 59 (1966). ⁴ И. В. Чепелева, В. Н. Лазукин, С. А. Дембовский, Неорганические материалы, 14, № 11, 1927 (1968). ⁵ И. В. Чепелева, ДАН, 185, № 6, 1266 (1969). ⁶ H. W. de Wijn, R. F. van Balderen, J. Chem. Phys., 46, 1381 (1967). ⁷ Th. Castner et al., J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).