

ного радиационного дефектообразования, когда имеет место парное взаимодействие центров окраски. Наиболее вероятным путем образования $v_a^+v_c^-$ является протекание твердотельной реакции между V_2 -центром и двумя F -центрами. В [7] описываются результаты исследования процесса термической диссоциации при повышенных температурах V_2 -центра с образованием подвижных V_F - и H -центров, мигрирующих к F -центрам. $(F-H)$ -рекомбинация восстанавливает кристаллическую решетку, а $(F-V_F)$ дает дивакансию. Можно предложить и схему образования $v_a^+v_c^-$ непосредственно в ходе облучения материала. Распад электронных возбуждений на первичную $F-H$ -пару в окрестности V_2 -центра может привести к захвату последним F -центра, превращению в подвижный V_F -центр, миграция которого к уже имеющемуся в кристалле F -центру приведет (в результате рекомбинации) к возникновению дивакансии. Естественно, что такая схема должна реализовываться лишь при достаточно больших концентрациях центров окраски (т. е. при больших дозах). Этим и объясняется тот факт, что на ранних стадиях окрашивания щелочно-галогидных кристаллов высокотемпературный пик ТСП не наблюдается.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ausin V., Alvarez Rivas J. L. Phys. Rev. B, 1972, vol. 6, N 12, p. 4828—4837.
- [2] Гектин А. В., Забара А. С., Ширан Н. В. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3267—3270.
- [3] Гиндина Р. И., Заитов Ф. Н., Исмаилов Ш. И. и др. Труды ИФ АН ЭССР, Тарту, 1980, т. 51, с. 125—137.
- [4] Тале И. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1986, т. 50, № 3, с. 556—559.
- [5] Ширан Н. В., Смушкова В. И. В кн.: Тез. докл. VI Всес. конф. по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 9—11 октября 1986 г., Рига: Изд-во ИФ АН ЛатвССР, 1986, ч. I, с. 242—243.
- [6] Эланго М. А. В кн.: Радиационная физика. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1964, т. 1, с. 35—52.
- [7] Кружиньш В. Я., Бауманис Э. А. В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига: Изд-во ЛГУ, 1975, № 4, с. 99—110.

НПО «Монокристаллрежтив»
Харьков

Поступило в Редакцию
10 сентября 1987 г.
В окончательной редакции
25 ноября 1987 г.

УДК 539.124.143

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

ЭПР В СИСТЕМАХ С МОДУЛИРУЕМЫМ g -ФАКТОРОМ

Б. Ф. Алексеев, М. Б. Гайфуллин

В кристаллах с анизотропией g -фактора, в особенности с большой или гигантской, модуляционную мультиплетность энергетических уровней, необходимую для осуществления традиционного метода «дифференциального прохождение спектра», можно обусловить модуляцией углов между осями симметрии кристалла и поляризующим магнитным полем, что в конечном итоге тождественно модуляции g -тензора. Для атомных систем внешне сходный с таковым, но иной физической природы « g -резонанс» описан в [1]. В кристаллах модуляция g -тензора наиболее просто достигается в условиях ориентационной модуляции (ОМ) [2-5] магнитного поля при наложении на поляризующее магнитное поле \mathbf{H}_0 (ось z ЛСК) перпендикулярного модуляционного поля $\mathbf{H}_m(t) = \mathbf{H}_m \cos \Omega t$ (ось x ЛСК). В спектрах детектируемых таким образом сигналов ЭПР (ниже ОМ ЭПР) обнаруживаются особенности, указывающие на дополнительные возможности метода ЭПР при исследовании кристаллов. Обсуждению этих вопросов и посвящена данная работа.

В гамильтониане спин-системы удержим только зеемановскую составляющую (обозначения общепринятые)

$$\mathcal{H} = \beta S^+ g H. \quad (1)$$

Сверхтонкое и возможное при $S > 1/2$ тонкое взаимодействия здесь не учитываем. В гамильтониане (1) поле $H = i H_m \cos \Omega t + k H_0$, где i, k — орты по осям x, z ЛСК.

В последующем диагоналируем гамильтониан (1) методом фиктивных вращений. Далее разлагаем гамильтониан в степенной ряд по малому параметру $k = H_m / H_0 \ll 1$ (это допущение в ЭПР почти всегда оправдано) и удерживаем в разложении только составляющие, линейные по k . В результате получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= g(t) \beta H_0 S_x, \\ g(t) &= g + Gk \cos \Omega t, \\ g^2 &= g_1^2 \sin^2 \theta + g_2^2 \cos^2 \theta, \quad g_1^2 = g_x^2 \sin^2 \varphi + g_y^2 \cos^2 \varphi, \\ G &= \sin \theta [(g_x^2 - g_y^2) \sin \varphi \cos \varphi \cos \psi + (g_z^2 - g_1^2) \cos \theta \sin \psi] / g, \end{aligned} \quad (2)$$

g_x, g_y, g_z — главные значения g -тензора; θ, φ, ψ — углы Эйлера, которыми определена ориентация главных осей g -тензора относительно осей ЛСК. Из выражения (2) очевидно уже, что эффект ОМ магнитного поля родственен в рассматриваемой ситуации модуляции g -фактора.

Для индуцирования переходов между уровнями системы предполагаем наличие вдоль оси y ЛСК квазирезонансного ненасыщающего СВЧ поля $H_1(t) = H_1 \cos \omega t$. Для расчета вероятностей разрешенных $|M\rangle \leftrightarrow \leftrightarrow |M+1\rangle$ переходов используем стандартный метод возмущений, зависящих от времени. Выражение для вероятностей таких переходов удается представить в виде ряда гармонических составляющих, кратных частоте Ω ОМ (здесь подход сходен с описанным в работах [6, 7]). В последующем компактный удобный для анализа вид выражениям для амплитуд вероятностей удастся придать в приближении адиабатичности модуляции, т. е. при $\Omega / \delta \omega \ll 1$, где $\delta \omega$ — полуширина линии (в ЭПР даже для частоты модуляции 100 кГц это допущение почти всегда оправдано). Анализ полученных выражений показывает, что наибольшей интенсивностью в хорошем согласии с качественными представлениями обладает синфазный с ОМ сигнал первой гармоники модуляционной частоты; его интенсивность пропорциональна

$$I(H_0) \sim GL \frac{\pi \beta \hbar \omega^2 N (S + M + 1) (S - M) H_1^2 H_m}{8g^2 (2S + 1) k_B T} \frac{\partial f(H_0)}{\partial H_0}, \quad (3)$$

$$L = \frac{g_x^2 g_y^2}{g_1^2} \sin^2 \psi + \frac{g_z^2}{g^2 g_1^2} [g_1^2 \cos \psi - (g_y^2 - g_x^2) \sin \varphi \cos \varphi \sin \psi \cos \theta]^2,$$

N — число парамагнитных центров; $k_B T$ — энергия теплового движения, $f(H_0)$ — функция формы резонансной линии.

В частном, но практически важном случае $S = 1/2$ и аксиальной симметрии g -тензора выражение (3) упрощается,

$$I(H_0) \sim \frac{\pi \beta \hbar \omega^2 N H_1^2 H_m g_1^2 (g_1^2 - g_2^2) \sin 2\theta}{32g^3 k_B T} \frac{\partial f(H_0)}{\partial H_0}. \quad (4)$$

Выражениями (3), (4) отображаются основные особенности спектра обсуждаемого ОМ ЭПР. Наиболее существенной нам представляется сильная угловая зависимость интенсивностей сигналов ОМ ЭПР (частоты переходов в приближении $k \ll 1$ ОМ не возмущает). При ориентации внешнего поляризуемого поля H_0 вдоль главных осей g -тензора сигналы ОМ ЭПР исчезают. На рис. 1 представлена точками экспериментальная зависимость интенсивности синглетной линии ОМ ЭПР от угла θ для иона Cu^{2+} ($S = 1/2$) в монокристалле $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при $T \approx 290$ К, характеризуемом аксиальной симметрией g -тензора [8] ($g_{\parallel} = 2.46, g_{\perp} = 2.06$). В соответствии с выражением (4), пригодным для интерпретации этого результата, наблюдаемая зависимость $I(\theta)$ следует функции $|\sin 2\theta|$. При прохождении

углов $\theta=0, \pi/2$ фаза сигнала ЭПР на частоте ОМ изменяется на 180° ; этот факт отображен на поле рис. 1. Отмеченные особенности спектра ОМ ЭПР указывают на возможности ориентирования кристаллов в магнитном поле или определения направлений осей g -тензора. Вместе с тем очевидна и возможность с использованием метода ОМ ЭПР разделения спектров от структурно-неэквивалентных или магнито-неэквивалентных парамагнитных центров (ПЦ). Если магнитное поле H_0 ориентировано вдоль оси g -тензора одного сорта ПЦ, то спектр ОМ ЭПР таких ПЦ не проявляется, в то время как для ПЦ с другими ориентациями g -осей спектр ОМ ЭПР детектируется. Возможно, следовательно, улучшение разрешения в системах с суперпозиционными спектрами ЭПР и повышение надежности соотношения определенных линий спектра определенным ПЦ. На рис. 2, а показан обычный (с параллельной модуляцией) спектр ЭПР модельного двухблочного кристалла $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (магнито-неэквивалент-

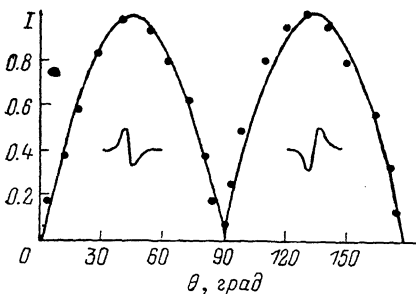


Рис. 1. Зависимость интенсивности I сигнала ОМ ЭПР в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при $T \approx 290$ К от угла θ между осью Z кристалла и направлением внешнего поляризирующего поля H_0 .

Точки — экспериментальные значения, сплошная линия — функция $|\sin 2\theta|$.

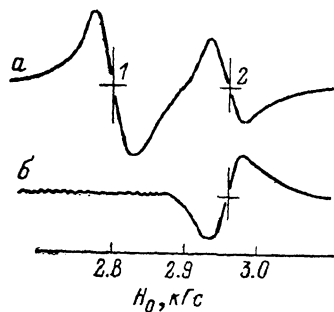


Рис. 2. Спектр ЭПР двухблочного кристалла $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

а — обычный спектр, б — спектр ОМ ЭПР при $Z_1 \parallel H_0$.

ные ПЦ Cu^{2+} с несовпадающими осями Z_1 и Z_2), обнаруживающий две синглетные линии 1 и 2 от двух блоков. На рис. 2, б представлен спектр ОМ ЭПР того же кристалла в условиях $Z_1 \parallel H_0$, линия 1 в спектре отсутствует. Поворотом кристалла достигается подавление линии 2 в спектре, соответствующий угол поворота есть угол между осями Z_1 и Z_2 . Здесь он составил $46.0 \pm 0.3^\circ$. Спектры на рис. 2, а, б записаны при неизменной ориентации образца и амплитуде модуляции, но с различающимся в 10 раз коэффициентом усиления. Заметим, что погрешность $\pm 0.3^\circ$ определения угла между осями блоков не связана еще с отношением сигнал/шум при ОМ ЭПР, а есть инструментальная погрешность гониометра.

Из выражений (3), (4) отчетливо видно, что сигналы ОМ ЭПР не возникают от ПЦ с изотропными g -факторами. Следовательно, методика ОМ ЭПР позволяет в чистом виде выявлять только анизотропную часть спектра ЭПР, несущую основную структурную информацию об объекте исследования, исключать маскирующие эффекты от изотропных (фоновых) сигналов. Этот факт, однако, отмечался и ранее в работах [4, 5] безотносительно к механизмам, ответственным за формирование спектров.

Реализация метода ОМ ЭПР требует несущественного усложнения стандартных стационарных спектрометров ЭПР — оснащения резонаторов СВЧ катушками (штырями) перпендикулярной модуляции. Оценки и опыт при этом показывают, что интенсивность спектров ОМ ЭПР достаточно высока даже в пробах с малой анизотропией g -фактора.

Л и т е р а т у р а

- [1] Малышев Л. Г., Новиков Л. Н. Изв. вузов, Радиофизика, 1975, т. 18, № 8, с. 1118—1121.
 [2] Dobney P. T. J. Phys. E: Sci. Instrum., 1970, vol. 3, N 4, p. 328—329.

- [3] Schweiger A. J. Magn. Reson., 1983, vol. 51, N 3, p. 286—300.
 [4] Sinclair G. R., Pilbrow J. R., Hutton D. R., Troup G. J. J. Magn. Reson., 1984, vol. 57, N 2, p. 228—238.
 [5] Алексеев В. Ф., Белоногов А. М., Богачев Ю. В. и др. В кн.: Магнитный резонанс при изучении природных образований. Л.: Недра, 1987.
 [6] Islam T., Miyagawa I. J. Magn. Reson., 1983, vol. 51, N 3, p. 383—399.
 [7] Алексеев В. Ф., Гайфуллин М. Б., Сизова Е. А., Тихонов А. Б. ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 2169—2171.
 [8] Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединенных элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.

Ленинградский
 электротехнический институт
 им. В. И. Ульянова (Ленина)
 Ленинград

Поступило в Редакцию
 25 ноября 1987 г.

УДК 537.32 : 546.28.65.7.56

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

ФЕРМИЕВСКИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА CeNi_x С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ ЦЕРИЯ

М. Д. Котерлин, О. И. Бабич, Б. С. Морозовский, М. В. Коньк,
 Р. В. Луцке

К настоящему времени механизм образования состояний с промежуточной валентностью (СПВ) редкоземельных элементов изучен недостаточно [1]. Пока неизвестна природа основного состояния, роль спиновых и зарядовых флуктуаций в формировании энергетического спектра СПВ. В случае соединений Се остается неясным, является ли особенность плотности состояний $g_f(E)$ вблизи уровня Ферми E_F «чистой» f -зоной или это результат межэлектронных корреляций.

Резкая структура $g_f(E)$ легко обнаруживается измерением кинетических свойств, особенно термоэдс (α). В металлических системах с СПВ Се α обычно велика и имеет максимум ($T_{\alpha\text{max}} \approx 10^2 - 10^3$ К), качественно характеризующий основные параметры $g_f(E)$ (ширину (Γ) и положение пика ($E_F - E_f$)) [2].

С целью изучения природы $g_f(E)$ в данном сообщении приведены результаты исследования влияния замещений Се и Ni (в пределах растворимости) элементами $M = \text{La, Al, Ga, Si}$ и Ge на электросопротивление (ρ) и термоэдс соединений CeNi_2 и CeNi_5 с различной степенью смешивания f -состояний Се с зонными ($\nu_{\text{Ce}} \approx 3.08$ (CeNi_2), 3.4 (CeNi_5)) [3]. Частичное замещение Ni элементами большей валентности ($\nu_M > \nu_{\text{Ni}}$) позволяет проследить за влиянием на параметры $g_f(E)$ высокоэнергетического сдвига E_F в кристалле.

Подготовка образцов и методика измерений аналогичны описанным в [2].

На рис. 1 приведены температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ твердых растворов замещения на основе CeNi_2 . Замещение Се на La приводит к сдвигу $T_{\alpha\text{max}}$ в область температур ~ 80 К. Причем чувствительность $T_{\alpha\text{max}}$ к составу (для $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ $dT_{\alpha\text{max}}/dx \approx -15$ К/ат. % ($0 < x \leq 0.4$)) и ~ 0 К/ат. % ($x > 0.4$)) заметно уменьшается при $x > 0.4$. Обычно это связано с переходом Се в кондовское состояние (КС) [4], что и было обнаружено для $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_2$ по данным $\rho(T)$ [5]. Аналогичное замещение Се \rightarrow La в CeNi_5 существенно не сказывается на $T_{\alpha\text{max}}$, характеризующей СПВ Се [2]. Согласно [6], для $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$ кондовские участки $\rho(T)$ не по-