

УДК 537.611.43

©1993

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС ВБЛИЗИ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ ТЕРМОВ

А.Б.Ройцин, С.С.Ищенко

Показано, что спектры двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) вблизи пересечения спин-электронных уровней существенно отличаются от спектров, снимаемых в "нормальных" условиях. В частности, значительно увеличиваются сверхтонкое и квадрупольное расщепления, в то время как ядерное зеемановское взаимодействие подавляется. При наличии внешнего электрического поля в спектре ДЭЯР возникает гигантское расщепление линий (на порядки превышающее расщепление линий в обычной ситуации).

1. В полупроводниках и диэлектриках, содержащих примесные центры или другие дефекты, часто возникают ситуации, приводящие к так называемому пересечению (отталкиванию) термов. Так, в энергетическом спектре *d*- и *f*-электронов возможно случайное вырождение [1], связанное с пересечением термов при определенных параметрах кристаллического поля. Если суммарный спин электрона (полный момент количества движения) основного терма больше половины, в спиновом гамильтониане (СГ) наряду с зеемановской энергией появляются члены, характеризующие взаимодействие с внутрикристаллическим электрическим полем. Возникающая в этом случае система энергетических уровней отличается тем, что при некоторых значениях магнитного поля в области так называемых промежуточных полей возможно пересечение термов [2]. Пересечение термов возможно и в электрополевой зависимости энергетической структуры туннелирующих центров при наличии инверсионного расщепления [3].

В сравнительно небольшой области значений внешних параметров, в которой возникает пересечение термов, возможны новые интересные эффекты, существенно отличающиеся от явлений во всей остальной области изменения параметров. Так, в [3] при определенных значениях внешнего электрического поля обнаружен новый электрополевой эффект [4]. В [5] обнаружено резкое отличие интенсивностей компонент расщепленных внешним электрическим полем линий ЭПР при определенной ориентации и величине внешнего магнитного поля (в обычных условиях интенсивности компонент строго одинаковы). В данной работе установлены особенности ДЭЯР вблизи пересечения термов.

2. Рассмотрим ДЭЯР ионов Cr^+ в рубине. СГ, согласно [2,6], представим в виде

$$\hat{W} = \hat{W}_0 + \hat{W}_1 + \hat{W}_2, \quad (1)$$

где

$$\hat{W}_0 = \beta \left[g_{\parallel} H_x \hat{S}_z + g_{\perp} \left(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y \right) \right] + D_0 \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right],$$

$$\hat{W}_1 A(\hat{S}\hat{I}),$$

$$\hat{W}_2 = -g_n \beta_n (\hat{H}\hat{I}) + Q \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right],$$

$g_{\parallel} = 1.984$, $g_{\perp} = 1.9867$, $D_0 = -5746.5$ МГц, $A = 48.5$ МГц, $g_n \beta_n = -0.2406$ кГц/э, $Q = -0.21$ МГц, $I = S = 3/2$. Обозначения общеприняты.

При $\theta < 5^\circ$ (θ — угол между полем \mathbf{H} и осью кристалла) в области $H \approx 3800$ Э создается близкое расположение спин-электронных термов, характеризующихся квантовыми числами $M = 3/2$ и $1/2$ (здесь и ниже используется обозначение уровней, принятое для области больших полей; M — квантовое число оператора \hat{S}_z). В соответствии с этим ниже будет рассмотрен спин-электронный переход для ДЭЯР $M = -1/2 \leftrightarrow M = 1/2$.

Для нахождения энергетических уровней СГ (1) воспользуемся теорией возмущений в три этапа. На первом этапе определяются уровни и волновые функции СГ \hat{W}_0 . При этом в силу малости угла θ и близкого расположения уровней в матрице \hat{W}_0 в свою очередь точно учтем блок, связывающий состояния $1/2$ и $3/2$ (как в случае квазивырожденных уровней), а остальными недиагональными матричными элементами пренебрежем. На втором этапе в первом порядке теории возмущений определим поправки к энергии (линейные по A), связанные с оператором \hat{W}_1 , а также соответствующие правильные спин-ядерные волновые функции нулевого приближения. При этом заметим, что, несмотря на близкое расположение уровней при резонансном значении магнитного поля $H_p = 3872$ Э ($\nu_{\text{свч}} = 9420$ МГц), расстояние между ними остается достаточно большим (≈ 1800 МГц), чтобы в матрице секулярного уравнения [7] отбросить слагаемые второго и третьего порядка малости. На третьем этапе в первом порядке теории возмущений определяются поправки, связанные с ядерным зеемановским и квадрупольным взаимодействиями, линейные соответственно по $g_n \beta_n$ и Q .

В результате для поправок к спин-электронной энергии с $M = 1/2$ от слагаемых (1), содержащих спин ядра, получим

$$\mathcal{E}_{m=\mp 3/2} = \mp \frac{3}{2} A \sqrt{n} + Q \frac{3a^2 - n}{2n} \mp \frac{3}{2} \frac{a}{\sqrt{n}} g_n \beta_n H_z,$$

$$\mathcal{E}_{m=\mp 1/2} = \mp \frac{1}{2} A \sqrt{n} - Q \frac{3a^2 - n}{2n} \mp \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{n}} g_n \beta_n H_z,$$

$$n = a^2 + |b|^2/4, \quad a = 1 - \frac{s}{2\sqrt{L}}, \quad s = g_n \beta H_p \cos \Theta + 2D_0,$$

$$L = s^2 + p^2, \quad p = g_{\perp} \beta H_p \sin \theta, \quad |b|^2 = 9p^2/4L, \quad (2)$$

m — квантовое число оператора \hat{I}_z .

3. Переходя к конкретным оценкам по формулам (2), предварительно заметим, что в предельном случае обычной ситуации стоящие при параметрах СГ выражения трансформируются так:

$$\sqrt{n} \rightarrow M, \quad \frac{3a^2 - n}{2n} \rightarrow 1, \quad \frac{a}{\sqrt{n}} \rightarrow 1.$$

Поэтому роль близко расположенных термов можно свести к возникновению некоторых эффективных параметров СГ

$$A_{\text{эфф}} = \frac{\sqrt{n}}{M} A, \quad Q_{\text{эфф}} = \frac{3a^2 - n}{2n} Q, \quad (g_n)_{\text{эфф}} = \frac{a}{\sqrt{n}} g_n,$$

которые будут указывать на усиление или ослабление эффекта. Расчеты по формулам (2) с использованием параметров СГ (1) при $\theta = 5^\circ$, $\nu_{\text{СВЧ}} = 9420$ МГц ($H_p = 3872$ Э) дают следующие результаты: $\sqrt{n}/(1/2) = 2.89$, $(3a^2 - n)/n = 1.12$, $a/\sqrt{n} = 0.84$.

При наличии внешнего электрического поля E возможно расщепление линий ДЭЯР, если ядро расположено в месте кристалла, не являющемся центром инверсии [4]. Но этот эффект может быть усилен, если и парамагнитный центр в целом не обладает центром инверсии. В случае Cr^{3+} в рубине электрополевой эффект при направлении электрического поля вдоль кристаллографической оси c (оси z системы координат) характеризуется дополнительным к (1) слагаемым:

$$\dot{W}_E = \pm(3/2)R_{333}E_z [S_z^2 - S(S+1)/3]$$

с $R_{333} = 0.179$ МГц·кВ⁻¹·см [8]; знаки "+" и "-" соответствуют двум инверсионно-неэквивалентным положениям иона Cr^{3+} .

Объединяя \dot{W}_E с (1), введем $D = D_0 \pm 3R_{333}E_z/2$, что дает возможность провести расчеты по формулам (2) для каждого неэквивалентного положения. В результате для $E = 900$ кВ/см получим

$$\left(\frac{\sqrt{n}}{1/2}\right)_{=2.93}^{=2.83}, \quad \left(\frac{3a^2 - n}{n}\right)_{=1.25}^{=0.98}, \quad \left(\frac{a}{\sqrt{n}}\right)_{=0.87}^{=0.81}, \quad (3)$$

где верхние и нижние цифры соответствуют разным неэквивалентным положениям.

4. Из проведенных расчетов видно, что одним из основных следствий пересечения термов является значительное изменение количественных характеристик спектра. Так, сверхтонкое расщепление (частота ДЭЯР) в рассматриваемом случае $\theta = 5^\circ$ увеличивается в три раза. Сказанное особенно сильно проявляется при воздействии внешнего электрического поля. Так, при $E = 900$ кВ/см расщепление линий ДЭЯР за счет константы A , согласно (3), равно 5 МГц, а за счет слагаемых с $Q = 0.06$ МГц. В то же время прямое изменение A и Q ($\partial A/\partial E_z$) и ($\partial Q/\partial E_z$) дает, согласно [6], соответственно 30 и 8 ГГц, т.е. на порядки меньше. Подчеркнем, что взаимное влияние уровней может проявляться и в обычных условиях, когда они достаточно сильно разнесены. Но в этом случае, как следует,

например, из экспериментов [6], оно значительно меньше, чем в случае пересечения термов.

Кроме отмеченных выше сильных количественных изменений в спектре возможны и качественные. Согласно расчетам, "открывается" переход под действием компоненты I_z , так что $\langle I_z \rangle^2 = 3/4 \cdot 0.5$, т.е. составляет 50% интенсивности обычного разрешенного перехода. Изменяется интенсивность и разрешенных переходов $\langle I_x \rangle^2$. В частности, интенсивности компонент расщепленных внешним электрическим полем линий будут разными в отличие от обычных ситуаций.

Рассмотренные в статье особенности ДЭЯР вблизи пересечения термов важны для правильной интерпретации экспериментальных данных. В то же время они могут быть использованы для постановки экспериментов, которые в обычных условиях осуществить не удастся. В связи с этим отметим также, что описанные выше расчеты проведены в предположении малости ширины "пересекающихся" уровней по сравнению с зазором между ними (матричными элементами взаимодействия). В рассмотренном случае рубина соответствующее отношение порядка 0.03. При этом, как показывает эксперимент [5], ширина резонансной линии не изменялась по мере приближения к области наибольшего сближения уровней (~ 1800 МГц) и составляла ~ 19 Э. Если же расстояние между уровнями будет порядка их ширины, необходимо в принципе учитывать и механизмы, приводящие к уширению уровней (релаксационные, концентрационные и др.). В этом случае методика расчетов изменится, характер переупорядочивания состояний может оказаться иным и в экспериментальном спектре могут появиться дополнительные особенности.

Список литературы

- [1] Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф., Ширков А.Н. // ДАН СССР. 1991. Т. 317. № 1. С. 98–102.
- [2] Шульц-Дюбуа Е.О. // Сб. "Квантовые парамагнитные усилители". М.: ИЛ, 1961. С. 86–105.
- [3] Ройцин А.Б., Брик А.Б., Гохман В.Л. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 5. С. 194–203.
- [4] Ройцин А.Б. // УФН. 1971. Т. 105. № 4. С. 677–705.
- [5] Ищенко С.С., Ройцин А.Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1702–1706.
- [6] Шерстков Ю.А., Легких Н.В., Рокеах А.И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 4. С. 1380–1388.
- [7] Ройцин А.Б. // УФЖ. 1974. Т. 19. № 7. С. 1216–1218.
- [8] Royce E.V., Bloembergen N. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 5. P. 1912–1923.

Институт полупроводников АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
19 июля 1992 г.
В окончательной редакции
11 ноября 1992 г.