

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОРОШКАХ И ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ ФТОРИДА МАГНИЯ

Ю. Н. Саввин, Н. Д. Зверев, Э. П. Николова

Оптическая керамика вызывает большой интерес в связи с уникальным сочетанием потенциально достижимого уровня пропускания, прочностных характеристик и технологических возможностей процессов получения [1]. Важное значение приобретают всесторонние исследования микроскопических свойств оптической керамики и исходных сырьевых материалов [2]. Одним из перспективных методов таких исследований представляется спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. В настоящей работе изложены результаты исследования методом ЭПР оптической керамики и исходных порошков фторида магния.

Образцы керамики изготовлены путем спекания порошка MgF_2 на воздухе при температуре 915 К под одноосным давлением до 265 МПа. Использованы порошки промышленного и опытного производства. Спектры ЭПР измерены при температуре 295 К на спектрометре JES-ME-3X. Регистровались первые производные линий поглощения.

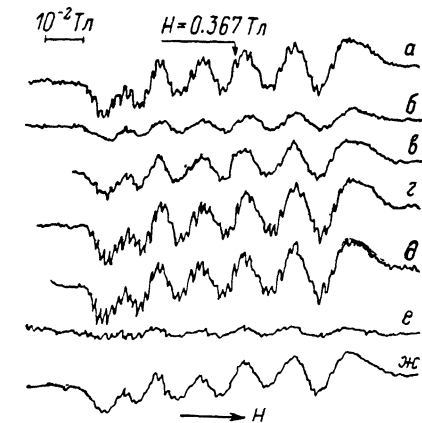


Рис. 1.

ЭПР спектры порошков приведены на рис. 1. На частоте ~ 9.3 ГГц при сканировании по постоянному полю в пределах $\sim 0.32-0.42$ Тл и амплитуде модуляции не более $5 \cdot 10^{-4}$ Тл наблюдается слабо асимметричная линия поглощения шириной ~ 0.055 Тл с $g \approx 2.00$ и шестью неэквидистантными линиями сверхтонкой структуры (СТС). Ширина линий СТС от $4.5 \cdot 10^{-3}$ у нижнеполевой линии до 6.5×10^{-3} Тл у верхнеполевой. Каждая компонента СТС расщеплена на семь линий суперсверхтонкой структуры (ССТС) с постоянной расщепления $A_{\text{ССТС}} = 1.3 \cdot 10^{-3}$ Тл и шириной $0.6 \cdot 10^{-3}$ Тл.

С учетом данных работы [3] по электронному парамагнитному резонансу ионов Mn^{2+} в монокристалле MgF_2 результаты для порошков можно объяснить поглощением «естественными» примесями

ионов Mn^{2+} , которые изоморфно замещают ионы магния в тетрагональной решетке MgF_2 типа рутила с локальной симметрией катиона D_{2h} . В основном спектроскопическом состоянии ($^6S_{5/2}$) ион Mn^{2+} имеет электронный спин $S=5/2$, ядерный спин $I=5/2$ и может быть описан спин-гамильтонианом ромбической симметрии [3]

$$H = g\mu_B H S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + ASI + \sum_{n=1}^6 T_n S J_n,$$

где g — электронный фактор спектроскопического расщепления, μ_B — магнетон Бора, D и E — аксиальная и ромбическая компоненты кристаллического поля, A — изотропная константа СТС, T — изотропная константа ССТС, I — спин ядра иона марганца, $J=1/2$ — спин ядра иона фтора. В спектрах разупорядоченных твердых тел могут наблюдаться только переходы с $\Delta M = \pm 1/2$ [4].

Компоненты сверхтонкой структуры проявляются в полях, удовлетворяющих соотношению

$$g\mu_B H = g\mu_B H_0 + Am + \frac{A^2}{2g\mu_B H} \left(\frac{35}{4} - m^2 \right),$$

где m — проекция ядерного магнитного момента ^{55}Mn .

Положение компонент ССТС определяется количеством эквивалентных лигандов, окружающих данный ион, и величиной магнитного квантового числа ядер этих лигандов. Вклад в наблюдаемый спектр от всех других переходов с $\Delta M = \pm 1$ должен приводить к широкой бесструктурной асимметричной линии.

Кроме ионов Mn^{2+} , исследованные порошки имели 10^{-4} – 10^{-3} % примесных ионов железа. При температуре 295 К ионы Fe^{3+} должны давать в спектре ЭПР одиночную широкую линию с $g \approx 2.0$ [6]. Ее суперпозиция с бесструктурной линией ионов Mn^{2+} может приводить к изменению формы результирующего сигнала ЭПР. Это наблюдается для образцов с «естественными» примесями ионов марганца и железа (рис. 1) и подтверждается спектром порошка, синтезированного методом [6] с добавлением 0.1 % ионов железа (рис. 2).

Интегральные интенсивности поглощения и соотношение интенсивностей линий СТС и ССТС флуктуируют от партии к партии как для порошков «карбонатного» метода синтеза [6] (рис. 1, а–д), так и «хлоридного» [7] (рис. 1, е, ж). Наиболее вероятная причина состоит в том, что сказывается влияние других (неконтролируемых) примесей, суммарное содержание и распределение которых колеблется в силу специфики технологических процессов производства фторида магния (примесный ион, оказавшийся в ближайшем окружении иона Mn^{2+} , может вызывать отклонение локальной симметрии данного катиона от ромбической).

На рис. 3 показан ЭПР спектр керамики из порошка, спектр которого был приведен на рис. 1, а. В отличие от порошка керамика резонансно поглощает и в области $g \approx 2$ (рис. 3, а),

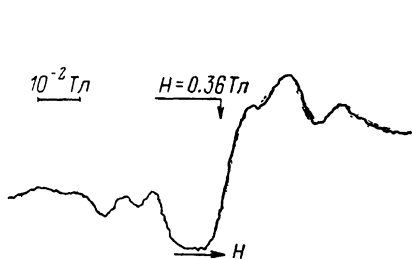


Рис. 2.

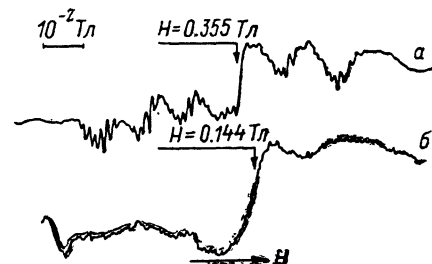


Рис. 3.

и в малых полях $H \approx 0.14$ Тл, где наблюдается линия шириной ~ 0.011 Тл с $g \approx 5.0$ (рис. 3, б). Поглощение при малых H ионами, находящимися в состоянии ${}^6S_{5/2}$, объясняется наличием сильных кристаллических полей [8]. В работе [9] показано, что, если $D, E \gg g\beta H$, то энергетический спектр ионов в состоянии ${}^6S_{5/2}$ состоит из трех Крамерсовых дублетов. Если $E/D = 1/3$, то расщепление одного из дублетов должно приводить к резонансной линии в области $H \approx 0.15$ Тл (у нас $H_{рез} = 0.144$ Тл и $g \approx 5.0$). При этом аксиальная компонента должна быть $D > 0.23$ см $^{-1}$, т. е. на порядок больше, чем $D \approx 0.021$ см $^{-1}$ (~ 0.029 Тл) для иона Mn^{2+} в монокристалле MgF_2 [3]. На частоте ~ 24 ГГц резонансное поглощение керамики в области $g \approx 5$ отсутствует. Этим подтверждается, что спектр, представленный на рис. 3, б, обусловлен именно ионами в сильном кристаллическом поле (на частоте ~ 24 ГГц имеем $g\beta H > D$, ионы Mn^{2+} вносят вклад только в поглощение с $g \approx 2$).

Таким образом, в оптической керамике из фторида магния примесные ионы Mn^{2+} (а возможно, и ионы Fe^{3+}) находятся в позициях со слабыми кристаллическими полями ромбической симметрии (аналогично монокристаллу и порошку) и в позициях с сильными кристаллическими полями аксиальной симметрии. Очевидно, что кристаллографические позиции второго типа формируются в процессе спекания порошка, т. е. являются микроструктурными элементами межзеренных границ керамики. Сильные кристаллические аксиально-симметричные поля в таких структурных элементах могут быть следствием сегрегации примесей на границах зерен [10].

Список литературы

- [1] Richerson D. // Mech. Eng. 1985. Vol. 104. N 12. P. 24–33.
- [2] Sanders H. // Chem. Eng. News. 1984. Vol. 62. N 28. P. 26–29, 31–40.
- [3] Зарипов М. М., Кропотов В. С., Ливанова Л. Д. // ФТТ. 1966. Т. 8. Вып. 1. С. 231–233.
- [4] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 652 с.
- [5] Вертуц Д., Волтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 550 с.
- [6] Шаповал В. И., Дидаш И. Н., Середенко А. С., Луценко В. Г. // УФЖ. 1983. Т. 49. № 5. С. 459–462.
- [7] Вольтец Ф. К., Смирная Е. П., Мамонтова Г. Г., Усачев В. П. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1976. В. 12. № 1. С. 55–60.

- [8] *Kliava I.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. Vol. 134. N 2. P. 411—457.
 [9] *Dowsing R., Gibson I.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. N 1. P. 294—303.
 [10] *Глейтер Г., Чалмерс Б.* Большеугловые границы зерен. М.: Мир, 1975. 376 с.

Научно-производственное объединение
 «Монокристаллреактив»
 Харьков

Поступило в Редакцию
 11 января 1989 г.

05; 09

Журнал технической физики, т. 60, в. 6, 1990

© 1990 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОДНОРОДНОЙ СРЕДЫ СО СЛАБОШЕРОХОВОЙ ГРАНИЦЕЙ ПО ЕЕ РАДИОТЕПЛОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ

Н. П. Жук, О. А. Третьяков, А. Г. Яровой

Повышение надежности интерпретации наблюдаемых данных относится к числу главных теоретических проблем в дистанционных методах исследования Земли и других небесных тел [1-3]. Одна из граней указанной проблемы — учет влияния помех и случайных вариаций свойств зондируемой среды на точность восстановления электрофизических параметров последней. Погрешность в определении ϵ почвы за счет шумов канала связи рассмотрена в [4], а роль пространственной неоднородности почвы при пассивной радиолокации исследована в [5]. Цель данной работы — анализ влияния случайных шероховатостей применительно к задаче, вынесенной в заголовок.

Опишем наши исходные представления. Пусть нижнее полупространство $-\infty < z < 0$, $-\infty < x, y < +\infty$ заполнено однородной средой с комплексной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_k = \epsilon(1 + i\delta)$, а верхнее является свободным. Здесь ϵ — (вещественная) диэлектрическая проницаемость, а δ — тангенс угла диэлектрических потерь среды. Магнитная проницаемость всюду равна 1. Излучательную способность этой среды на вертикальной s или горизонтальной p поляризации в данном направлении обозначим через e_s и e_p . Как известно [1],

$$e_s = 1 - \left| \frac{\epsilon_k \cos \alpha - m}{\epsilon_k \cos \alpha + m} \right|^2, \quad e_p = 1 - \left| \frac{\cos \alpha - m}{\cos \alpha + m} \right|^2, \quad (1)$$

где α — угол визирования, отсчитываемый от надира, $m = \sqrt{\epsilon_k - \sin^2 \alpha}$, ($0 \leq \arg \sqrt{} < \pi$).

Внесем в описанную среду возмущение, которое пока не конкретизируем. Излучательную способность некоторой фиксированной точки на границе $z=0$ возмущенной среды на q -й поляризации в том же направлении обозначим через \tilde{e}_q , $q=s, p$. Считаем, что в результате измерений известны \tilde{e}_s , \tilde{e}_p и, как следствие, величина [5]

$$\tilde{F} = \frac{(1 + \sqrt{1 - \tilde{e}_s})(1 + \sqrt{1 - \tilde{e}_p})}{(1 - \sqrt{1 - \tilde{e}_s})(1 - \sqrt{1 - \tilde{e}_p})}. \quad (2)$$

Свяжем ее с искомым параметром ϵ .

Примем, что возмущение является слабым в смысле выполнения условий $|\Delta e_s| \ll e_s$, $|\Delta e_p| \ll e_p$, где $\Delta e_q = \tilde{e}_q - e_q$. Тогда определение (2) для \tilde{F} с точностью до исчезающе малых величин порядка $(\Delta e_{s,p})^2$ преобразуется к виду

$$\tilde{F} = \left(1 - \sum_{q=s,p} \Delta e_q / (\tilde{e}_q \sqrt{1 - \tilde{e}_q}) \right) F. \quad (3)$$

Здесь F — характеристика невозмущенной среды, получаемая из (2) заменой $\tilde{F} \rightarrow F$; $\tilde{e}_{s,p} \rightarrow e_{s,p}$.

Ограничимся случаем малых потерь и углов визирования, несколько меньших квазибрюстеровского угла α_B : $\delta \leq 0.1$, $0 \leq \alpha \leq \alpha_B - 5^\circ$. С учетом формул (1) нетрудно убедиться,