УДК 538.222

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР ИОНОВ Mn^{2+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ Sr Ti O₃

О. С. ТОРОСЯН, Л. С. БЕЖАНОВА

Институт прикладных проблем физики АН АрмССР

(Поступила в редакцию 11 сентября 1985 г.)

Для интерпретации угловой зависимости сверхтонких расщеплений в спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} (3d⁵, S = 5/2) в монохристаллах $SrTiO_3$ использована ранее предложенная авторами теория, которая позволяет проанализировать сверхтонкую структуру спектров ЭПР ионов с произвольным полуцелым спином $S \ge 3/2$ в сильных кристаллических полях. Для случая $\theta = 0$ получены более точные выражения для определения резонансных магнитных полей для сверхтонких переходов внутри электроиного дублета $|M = \pm 1/2 >$. Рассчитанные с помощью этих выражений величины сверхтонких расщеплений при $\theta = 0$ сравниваются со значениями, полученными с помощью точной численной диагонализации матрицы ссответствующего спин-гамильтониана.

Введение

В [1] были исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) трех марганцевых центров в монокристаллах Sr Ti O₃. Для одного из центров Mn^{2+} ($3d^5$, S = 5/2), обладающего большим расщеплением в нулевом поле спиновых уровней, была подробно исследована сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР внутри крамерсового дублета $|M = \pm 1/2 >$ в двух диапазонах частот: $X - (v = 9,471 \ \Gamma\Gamma\mu)$ и $K - (v = 19,5 \ \Gamma\Gamma\mu)$. Наблюдалась неэквидистантность в СТС: линии, наблюдаемые в более слабых полях, располагались ближе друг к другу, чем линии в области сильных полей. Этот эффект асимметричности в расщеплении между соседними сверхтонкими компонентами был наибольшим при $\theta = 0$ и уменьшался при увеличении угла θ — ориентации магнитного поля относительно кристаллической оси Z. Кроме того, измеренное сверхтонкое расщепление обладало необычным поведением при изменении угла θ . Максимум расщепления не совпадал с направлениями главных осей взаимодействий в спин-тамильтониане ($\theta = 0, \pi/2$).

Отметим, что аналогичные асимметрии и угловые зависимости для сверхтонких расщеплений были наблюдены и интерпретированы для ионов со спином S = 3/2 в сильных кристаллических полях [2—4]. В [5] была предложена теория для интерпретации данных по СТС в случае электронного $M = + 1/2 \leftrightarrow M = -1/2$ перехода для ионов с произвольным полуцелым спином $S \ge 3/2$ в сильных аксиальных кристаллических полях. Теория основана на приближенном решении аксиально-симметричного-

спин-гамильтониана с учетом сверхтонкого взаимодействия во втором порядке теории возмущений.

В настоящей работе сделана попытка интерпретировать экспериментально полученную в [1] угловую зависимость для сверхтонких расщеплений в спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} на основе теории [5]. Кроме того, для $\theta = 0$ с учетом эффектов третьего порядка по сверхтонкому взаимодействию получены более точные выражения для определения резонансных магнитных полей для сверхтонких переходов. С помощью этих выражений вычислены величины сверхтонких расщеплений, которые сравниваются со значениями, полученными в [1] с помощью точной численной диагонализации матрицы спин-гамильтониана. Отметим, что эти выражения могут быть использованы также при прецизионных измерениях параметров спингамильтониана.

Теоретическое рассмотрение

Предположим, что спектры ЭПР описываются аксиально-симметричным спин-гамильтонианом вида

$$\widehat{H} = D\left(S_z^2 - \frac{1}{4}\right) + \beta H(g_{\parallel} \cos \theta S_z + g_{\perp} \sin \theta S_x) + A_{\parallel}S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y), \qquad (1)$$

где кристаллическая ось аксиальной симметрии принята за ось z, θ — угол между внешним магнитным полем H и осью z; остальные обозначения являются общепринятыми.

Будем считать, что первый член в (1), описывающий расщепление спиновых уровней кристаллическим полем, превышает энергию зеемановского взаимодействия, а зеемановская энергия намного больше энергии сверхтонкого взаимодействия. В этом случае уровни энертии гамильтониана (2) можно определить методом теории возмущений. Хотя применение теории возмущений к (1) связано с определенными трудностями [5], однако при $\theta = 0$ задача значительно упрощается, так как в этом случае, как нетрудно видеть из (1), зеемановское взаимодействие становится диагональным. Тогда, рассматривая сверхтонкое взаимодействие как возмущение, для уровней $|\pm 1/2, m >$, где m — ядерное магнитное квантовое число (m = I, I - 1, ..., -I), в третьем порядке будем иметь

$$W_{(\pm 1/2,m)} = \pm \frac{1}{2} g_1 \beta H \pm \frac{1}{2} A_1 m \pm \frac{A_{\perp}^2}{4} \left[\frac{(S+1/2)^2 (I \mp m) (I \pm m+1)}{g_1 \beta H} \mp \frac{\left(S + \frac{3}{2}\right) \left(S - \frac{1}{2}\right) (I \pm m) (I \mp m+1)}{2D \pm g_1 \beta H} \right] \mp \frac{A_1 A_{\perp}^2}{8 (g_1 \beta H)^2} (2m \pm 1) \left(S + \frac{1}{2}\right)^2 (I \mp m) (I \pm m+1) \pm \frac{A_1 A_{\perp}^2 (2m \pm 3)}{8 (2D \pm g_1 \beta H)^2} \left(S + \frac{3}{2}\right) \left(S - \frac{1}{2}\right) (I \pm m) (I \mp m+1).$$
(2)

27

Положение линии для перехода $(+1/2, m) \rightarrow (-1/2, m)$ определяется из условия резонанса

$$W_{(+1/2,m)} - W_{(-1/2,m)} = h^{\gamma}.$$
 (3),

Выражение (3) упрощается, если H представить в виде $H=H_0+$ +H', где $H' \ll H_0$, H_0 — резонансное поле, когда в (2) учитываются только члены до второго порядка теории возмущений, H' — малая поправка, обусловленная членами третьего порядка. Из (2) и (3) нетрудно получить уравнения, определяющие H_0 и H':

$$h_{P} = g_{\parallel} \beta H_{0} + A_{\parallel} m + \frac{A_{\perp}^{2} \left(S + \frac{1}{2}\right)^{2} [I(I+1) - m^{2}]}{2(g_{\parallel} \beta H_{0})} + \frac{A_{\perp}^{2} \left[\frac{(I-m)(I+m+1)}{2D - g_{\parallel} \beta H_{0}} - \frac{(I+m)(I-m+1)}{2D + g_{\parallel} \beta H_{0}}\right] \times \left(S + \frac{3}{2}\right) \left(S - \frac{1}{2}\right), \qquad (4)$$

$$g_{\parallel} \beta H' = \frac{A_{\parallel} A_{\perp}^{2} \left(S + \frac{-}{2}\right) m}{4(g_{\parallel} \beta H_{0})^{2}} \left[2[I(I+1) - m^{2}] - 1\right] - \frac{A_{\parallel} A_{\perp}^{2}}{8} \left[\frac{(2m-3)(I+m)(I-m+1)}{(2D+g_{\parallel} \beta H_{0})^{2}} + \frac{(2m+3)(I-m)(I+m+1)}{(2D-g_{\parallel} \beta H_{0})^{2}}\right] \left(S + \frac{3}{2}\right) \left(S - \frac{1}{2}\right).$$
(5)

Для нахождения величин сверхтонких расщеплений между соседними компонентами сверхтонких линий |+1/2, m > ++|-1/2, m > дляионов Mn^{2+} (S=5/2, I=5/2) в монокристаллах $SrTiO_3$ при $\theta=0$ используются формулы (4) и (5). А для углов $0 < \theta < \pi/2$ можно воспользоваться результатами [5], согласно которым для величин сверхтонких расщеплений между переходами |+1/2, m > ++|-1/2, m >и |+1/2, m-1>++|-1/2, m-1> имеем

$$\Delta H_{m}(\theta) = \frac{A}{g\beta} - \frac{9}{4} \left(1 + \frac{A_{\parallel}^{2}}{A^{2}} \right) \frac{A_{\perp}^{2}}{g\beta h\nu} (2m-1) + \left[\frac{(9A_{\perp}^{2} - A_{\parallel}^{2})^{2}}{2A^{2}g\beta h\nu} \left(\frac{g_{\parallel}g_{\perp}}{g^{2}} \right)^{2} \sin^{2} 2\theta \right] (2m-1), \quad (6)$$

где

 $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + 9g_{\perp}^2 \sin^2\theta, \qquad (7)$

$$g^{2}A^{2} = g_{\perp}^{2} A_{\perp}^{2} \cos^{2}\theta + 81g_{\perp}^{2} A_{\perp}^{2} \sin^{2}\theta, \qquad (8)$$

Обсуждение результатов

В таблице приведены значения величин пяти сверхтонних расщеплений для ионов Mn^{2+} (S = 5/2, I = 5/2) в Sr Ti O₃ при $\theta = 0$, рассчитанные с помощью уравнений (4) и (5). Приведены также значения этих величин из [1], рассчитанные с помощью точной численной диагонализации матрицы спин-гамильтониана (1) при $\theta = 0$. Из таблицы следует хорошее совпадение наших результатов с данными [1], за исключением двух значений, когда расхождение составляет примерно 1,5 Гс. Такое расхождение не может быть обусловлено приближенным характером уравнений (4) и

Таблица

Nž	Х-диапазон		К-диапазон	
	Настоящая работа	Работа [1]	Настоящая работа	Работа [1]
1	51,4	52,3	59,9	59,8
2	65,2	65,1	69,0	69,2
3	79,9	78,4	78,8	78,7
4	93,8	. 92,4	87,9	88,1
5	107,6	107,6	97,7	97,6

(5). Как показывают расчеты, вклады в сверхтонкое расщепление эффектов третьего порядка не превышают 0,9 Гс в Х-диапазоне частот и 0,3 Гс в К-диапазоне. Следовательно, вклады более высоких порядков, которые не учитываются нами в уравнениях (4) и (5), будут еще меньше.

На рисунке приведены кривые для угловой зависимости сверхтонких расщеплений ΔH_m (θ) для Mn^{2+} в Sr Ti O₃, рассчитанные на основе формул (6)—(8) (значения параметров, входящих в (4)—(8), взяты из [1]),

Угловая зависимость сверхтонких расщеплений $\Delta H_m(\emptyset)$ для перехода $M = + 1/2 \leftrightarrow M = -1/2$ нонов Mn^{2+B} SrTiO₃. Кривые построены согласно формулам (6)-(8): I-m=5/2; II - m = 3/2; III - m = 1/2; IV-m = = -1/2; V - m = -3/2; точка ми отмечены экспериментальные данные работы [1].



а также экспериментальные значения, полученные в [1]. Отметим хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных.

Таким образом, можно заключить, что экспериментальные данные по СТС для ионов Mn^{2+} в Sr Ti O₃ хорошо описываются уравнениями (4)— (8). Отметим также, что уравнения (4), (5) могут быть с успехом использованы при определении параметров аксиально-симметричного опин-гамильтониана из экспериментально измеренных при $\theta = 0$ спектров ЭПР.

29

В заключение авторы выражают благодарность А. Ц. Саркисяну за полезные обсуждения и А. А. Асланяну за помощь при проведении численных расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Serway R. A. et al. Phys. Rev., 16, 4761 (1977).

- 2. Byfleet C. R., Lin W. C., McDewell C. A. Mol. Phys., 18, 363 (1970).
- 3. Sharoyan E. G. et al. Phys. Stat. Sol. (b), 65, 773 (1974).
- 4. Торосян О. С., Маркосян Э. А., Шароян Э. Г. Изв. АН АрмССР, Физика, 9, 434 (1974).
- 5. Torosyan O. S. Phys. Stat. Sol. (b), 119, K 101 (1983).

SrTiO₃ ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ Mn²⁺ ԻՈՆՆԵՐԻ ԷՊՌ ՍՊԵԿՏԲՆԵՐԻ ԳԵՐՆՈՒՐԲ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

2. Ս. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Լ. Ս. ԲԵԺԱՆՈՎԱ

SrTiO₃ միարյուրեղներում Mn²⁺(3d⁵, S=5/2) իոնների էՊՌ սպեկարների գերնուրը Հեղջումների անկյունային կախումը մեկնարանելու համար օգտագործված է հեղինակների կող-. «Արցումների անկյունային կախումը մեկնարանելու համար օգտագործված է հեղինակների կող-. «Արցումների անկյունային կամայական S> 3/2 կիսամրողը սպինով իոնների էՊՌ սպեկտրների գերնուրը կառուցվածջը։ $\theta = 0$ անկյան դեպքում $|M = \pm 1/2 >$ էլեկտրոնային դուբլետի գերնուրը գծերին համապատասխանող ռեղոնանսային մագնիսական դաշտերը որոշելու համար ստացված են ճշգրիտ արտահայտություններ։ Այդ արտահայտությունների օգնությամը հաշված գերնուրը հեղջումների մեծությունները $\theta = 0$ դեպքում համեմատված են համապատասխան սպին-համիլտոնիանի մատրիցան ճշգրիտ թվային մեթողներով անկյունագծային տեսքի բերելու միջոցով հաշված արժեջների հետ։

HYPERFINE STRUCTURE OF EPR SPECTRA OF Mn²⁺ IONS IN SrTiO₃ SINGLE CRYSTALS

O. S. TOROSYAN, L, S. BEZHANOVA

Using the earlier proposed theory allowing to analyze the hyperfine structure of EPR spectra of ions with an arbitrary half-integral spin S > 3/2 in strong axial crystalline fields, the angular dependence of measured hyperfine splitting of EPR spectra of Mn^{2+} ($3d^5$, S = 5/2) ions in $SrTiO_3$ single crystals was interpreted. For the case of external magnetic field direction along the crystal axis z, nore exact expressions determining the resonance magnetic fields for hyperfine transitions within the electronic dublet $|M = \pm 1/2| >$ were obtained. The calculated values of hyperfine splitting were shown to agree well with those obtained by exact numerical diagonalization of the appropriate spin-Hamiltonian matrix.