разложение на три лоренциана лучше удовлетворяет критерию решения обратной задачи по поиску глобального минимума величины χ^2 . Получившаяся система трехфазна. Это не очевидно при разложении исходных данных и данных, сглаженных по методу Савицкого–Голая. В этих случаях первое разложение обладает меньшей величиной χ^2 , однако ширина некоторых лоренцианов оказывается меньше аппаратной ошибки. По такому разложению нельзя судить о фазовом составе системы. Не содержащие физического смысла лоренцианы должны быть исключены из рассмотрения.

Следует отметить, что результат (\mathcal{M}), совпадающий с (3) и (u), получается в том случае, если процедура разложения опирается на сглаженные данные о форме дифракционного максимума (которые можно получить, например, из кривой (s). Однако разложение исходных данных далеко не всегда приводит к корректному результату.

Заключение

Метод вейвлет-сглаживания является наиболее эффективным способом сглаживания для подготовки к решению задачи разложения профиля экспериментальной кривой на несколько составляющих априорно заданной формы. Решение обратной задачи для сглаженной кривой является устойчивым к выбору начальных параметров. Глобальный минимум для вейвлет-сглаженной кривой является наилучшим решением поставленной задачи по сравнению с несглаженной кривой и с кривой, сглаженной методом Савицкого–Голая. Использование вейвлет-сглаживания позволяет в значительной степени автоматизировать процедуру разложения экспериментальных данных на несколько составляющих.

Автор выражает свою признательность В.М. Авдюхиной, А.А. Кацнельсону и Г.П. Ревкевич за предоставленные экспериментальные данные, а также за полезное обсуждение полученных результатов.

Литература

- 1. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. // Кристаллография. 1999. **44**, № 1. С. 49.
- 2. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Ревкевич Г.П. // Перспективные материалы. 2001. № 3. С. 23.
- Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967.
- 4. Астафьева Н.М. // УФН. 1966. 166, № 11. С. 1145.
- 5. Дремин И.М., Иванов О.В., Нечитайло В.А. // УФН. **171**, № 5. 2001. С. 465.
- 6. *Mallat S.* A Wavelet Tour of Signal Processing. Acad. Press, 1998.

Поступила в редакцию 08.01.02

УДК 537.632.5

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ: К ТЕОРИИ *g*-ФАКТОРА

И.В. Чепелева

(НИИЯФ)

Представлены результаты расчета эффективных g-факторов ионов Ce³⁺ (основное состояние ${}^2F_{5/2}$) в сильном кристаллическом поле кубической симметрии с орторомбическими искажениями. Полученные данные позволяют надежно интерпретировать спектры ЭПР Ce³⁺ в халькогенидных стеклах.

Изучение методом ЭПР влияния примесных ионов на структурные и физико-химические свойства стекол представляет большой интерес. В настоящей работе приведены результаты расчета эффективных g-факторов спектра ЭПР ионов Ce³⁺ в халькогенидных стеклах, которые могут быть также использованы при интерпретации спектров этих ионов и в других стеклообразных системах.

Для спектров ЭПР примесных ионов Ce³⁺, зарегистрированных нами ранее [1] в халькогенидных стеклах системы галлий-германий-селен при гелиевых температурах, характерно наличие двух отчетливых экстремумов производной поглощения: интенсивного сигнала с эффективным g-фактором $g_1 = 3.0$ и менее интенсивного сигнала с $g_2 = 1.8$, а также широкого размытого плеча со стороны сильных магнитных полей. Подобная структура спектров указывает на то, что парамагнитные центры должны иметь симметрию ниже аксиальной.

Сигнал ЭПР с эффективным *g*-фактором $g_{\rm eff} = 3$ наблюдался также на ионах Ce³⁺ в оксидных стеклах при температуре 5 К [2]. В работе [2] интерпретация этого сигнала была проведена в предположении, что ионы Ce³⁺ находятся в сильном аксиальном

кристаллическом поле. При этом были использованы известные данные о значениях *g*-тензора из работы [3].

Согласно [3], для трех крамерсовых дублетов основного состояния J = 5/2 имеют место следующие соотношения:

$$egin{aligned} g_{||} &= rac{6}{7} pprox 0.86, & g_{\perp} &= rac{18}{7} pprox 2.54 &$$
для $\left| \pm rac{1}{2}
ight
angle, \ g_{||} &= rac{18}{7} pprox 2.57, & g_{\perp} &= 0 &$ для $\left| \pm rac{3}{2}
ight
angle, \ g_{||} &= rac{30}{7} pprox 4.28, & g_{\perp} &= 0 &$ для $\left| \pm rac{5}{2}
ight
angle \end{aligned}$

(фактор Ланде для основного состояния $g_J = 6/7$).

В работе [2] предполагалось, что сигнал ЭПР с $g_{\rm eff} = 3$ обусловлен дублетом $|\pm \frac{5}{2}\rangle$, который считался низшим. Однако в зависимости от знака параметра аксиального поля наинизшим может оказаться дублет $|\pm \frac{1}{2}\rangle$. В работе [4] сигнал ЭПР с $g_{\rm eff} = 3$ был приписан дублету $|\pm \frac{1}{2}\rangle$, который предполагался низшим, причем спектральная кривая, зарегистрированная в работе [2], была преобразована к интегральной форме и проводилось прикидочное моделирование интегрального сигнала.

В халькогенидных стеклах галлий-германий-селен, как говорилось выше, спектр ЭПР Се³⁺ носит более сложный характер и его структура указывает на орторомбическую симметрию парамагнитных центров. Этот факт, а также большое различие экспериментального и теоретических значений *g*-фактора, использованных в работах [2] и [4], не позволяет принять интерпретацию сигнала с $g_{\rm eff} = 3$, предложенную в этих работах.

Рассмотрим результаты проведенных нами расчетов значений эффективного д-тензора, а также оценки соотношений между параметрами спин-гамильтониана, дающими возможность интерпретировать спектры ЭПР Се³⁺ в стеклах системы Ga-Ge-Se. Можно попытаться получить искомые эффективные g-факторы ($g_1 = 3$ и $g_2 = 1.8$) с помощью спин-гамильтониана орторомбической симметрии, ограничиваясь только квадратичными по спиновым операторам членами D и E. Однако путем прямого расчета легко убедиться в том, что в этом случае на одном крамерсовом дублете значения $g_1 = 3$ и $g_2 = 1.8$ получить не удается. Дело в том, что при изменении единственного имеющегося в теории параметра параметра орторомбического поля $\lambda = E/D$, который показывает, насколько поле отличается от аксиального, изменения интересующих нас значений g-факторов направлены противоположно. Например, при $\lambda = 0.0537$ имеем $g_1 = 3.04$ и $g_2 = 2.06$; при возрастании λ значение g_1 увеличивается, а g_2 уменьшается и, таким образом, различие между этими значениями увеличивается. (Аналогично при уменьшении λ имеет место уменьшение g_1 и возрастание g_2 , т.е. эти значения сближаются.)

При этом третье главное значение *g*-тензора g_3 незначительно меняется в области малых значений вблизи $g \sim 0.8$, иначе говоря, соответствует магнитным полям, которые обычно лежат за пределами возможностей спектрометра. Заметим также, что область имеющих физический смысл значений параметра λ ограничена, а именно: должно быть выполнено условие $0 \leq \lambda \leq 1/3$, так как при $\lambda > 1/3$ фактически возникает та же самая ситуация, что и при $\lambda < 1/3$, если соответствующим образом переобозначить оси парамагнитного центра. При $\lambda = 0$ получаем E = 0 и $D \neq 0$, т.е. чисто аксиальное поле.

Для анализа спектра ЭПР Се³⁺ в системе Ga-Ge-Se наиболее удобно использовать метод, предложенный автором ранее [5] для интерпретации особенностей спектров ЭПР примесных ионов Gd³⁺ в стеклах, с некоторыми очевидными видоизменениями.

Рассмотрим спин-гамильтониан, содержащий кроме орторомбических *D*- и *E*- членов также и кубический *a*-член:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= D\left\{\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right\} + E\left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2\right) + \\ &+ \frac{a}{6}\left[\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)\right]. \end{aligned} \tag{1}$$

Собственные функции спин-гамильтониана (1) для спина J = 5/2 должны представлять собой линейную комбинацию базисных функций вида

$$\psi^{\pm} = \frac{1}{N} \left\{ A \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + B \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + C \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right\}, \qquad (2)$$

где норма $N^2 = A^2 + B^2 + C^2$.

Тогда уравнение Шрёдингера для собственных значений є, т.е. для уровней энергии соответствующих крамерсовых дублетов, превращается в систему алгебраических уравнений для коэффициентов A, B, C вида

$$\begin{cases} \left(\frac{10}{3}D + \frac{1}{2}a - \varepsilon\right)A + E\left(\sqrt{10}\right)B + \left(\frac{1}{2}a\sqrt{5}\right)C = 0, \\ \left(E\sqrt{10}\right)A + \left(-\frac{8}{3}D + a - \varepsilon\right)B + \left(E\sqrt{18}\right)C = 0, \\ \left(\frac{1}{2}a\sqrt{5}\right)A + \left(E\sqrt{18}\right)B + \left(-\frac{2}{3}D - \frac{3}{2}a - \varepsilon\right)C = 0. \end{cases}$$

$$(3)$$

Рассматривая зеемановский член как возмущение, получаем в первом порядке теории возмущений значения для эффективных *g*-факторов на крамерсовом дублете (2):

$$g_{z} = g_{3} = g_{J} \frac{5}{N^{2}} \left| 1 + 2y^{2} - 3x^{2} \right|,$$

$$g_{2} = g_{J} \frac{10}{N^{2}} \left| x + 3y^{2} - 4xy \right|,$$

$$g_{1} = g_{J} \frac{10}{N^{2}} \left| x + 3y^{2} + 4xy \right|.$$
(4)

Здесь учтено, что в силу условия нормировки имеется только два независимых коэффициента, и положено $B/A = y\sqrt{10}; C/A = x\sqrt{5}$ и $N^2 = 1 + 10y^2 + 5x^2$. Напомним, что $g_J = 6/7$ для иона Ce³⁺. Приравнивая два из трех выражений для g-факторов в (4) к экспериментально наблюдаемым значениям $g_1 = 3.0$ и $g_2 = 1.8$, получаем систему двух уравнений для двух неизвестных коэффициентов x и y. Эта система имеет только два решения: $x_1 = -0.394; \ y_1 = -1.749$ и $x_2 = 0.170; \ y_2 = 0.745.$ Первому решению соответствуют эффективные значения $g_1 = 3.0; g_2 = 1.8$ и $g_3 = 0.90,$ а второму $g_1 = 3.0; g_2 = 1.8$ и $g_3 = 1.30$. Подставляя найденные значения коэффициентов x и y в систему (3) и рассматривая ее как систему относительно параметров D, E, A и уровня энергии ε , получаем, что эта система может быть удовлетворена не при произвольных параметрах D, E и a, a лишь при вполне определенных соотношениях между ними, а именно:

$$\lambda = E/D = 0.189;$$
 $D/a = 0.511;$ $\varepsilon/a = -0.36$

для первого решения и

 $\lambda = E/D = 0.664; \quad D/a = 0.031; \quad \varepsilon/a = 0.88$

для второго решения.

Как видно, во втором случае не удовлетворяется ограничение на возможные значения параметра λ и получается $\lambda > 1/3$. Следовательно, в этом случае надо совершить соответствующий поворот осей на угол $\pi/2$ относительно оси X парамагнитного центра, тогда ось Z будет направлена по оси Y, а ось Y — противоположно оси Z. При подобном повороте осей кубический a-член не меняется и дело сводится лишь к пересчету значений λ по формуле $\lambda' = (1 - \lambda)/(1 + 3\lambda)$ и соответственно значений параметров D и E к «новым» значениям D' и E':

$$D' = -0.5D(1-\lambda); \quad E' = -0.5D(1+3\lambda).$$

При этом, однако, происходит также и изменение параметра D/a согласно соотношению

$$D'/a = -0.5D/a(1-\lambda).$$

После пересчета получаем «правильные» значения:

$$\lambda' = \frac{E'}{D'} = 0.112; \quad \frac{D'}{a'} = -0.046.$$

Однако теперь неизвестны правильные значения коэффициентов x и y. Поэтому необходимо снова вернуться к рассмотрению системы (3) как системы линейных алгебраических уравнений для коэффициентов A, B, C или, что эквивалентно, коэффициентов x и y. Условием существования нетривиального решения этой системы однородных линейных алгебраических уравнений для коэффициентов A, B, C является равенство нулю детерминанта системы. Это условие при найденных только что соотношениях между параметрами $\lambda = E/D$ и D/a превращается

в уравнение третьей степени относительно искомого уровня энергии ε (в единицах a) с известными уже численными коэффициентами. Решение этого уравнения сразу дает три искомых уровня энергии для трех крамерсовых дублетов. В первом случае расчет еще более упрощается вследствие того, что один уровень энергии уже известен. В результате получаем два возможных решения. Первое решение реализуется при значениях

$$\lambda = \frac{E}{D} = 0.189; \quad \frac{D}{a} = 0.511$$

и ему соответствуют три возможных уровня энергии:

$$\varepsilon_1 = -2.187a; \quad \varepsilon_2 = -0.361a; \quad \varepsilon_3 = +2.548a$$

для трех крамерсовых дублетов

$$\begin{split} \psi_3^{\pm} &= 0.957 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + 0.137 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.256 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \\ \psi_2^{\pm} &= 0.176 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - 0.975 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - 0.137 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \\ \psi_1^{\pm} &= 0.231 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + 0.177 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - 0.957 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \end{split}$$

для которых значения *g*-факторов имеют следующие значения:

$g_1 = 1.16;$	$g_2 = 0.82;$	$g_3 = 3.777$	для	$\psi_3,$
$g_1 = 3.0;$	$g_2 = 1.8;$	$g_3 = 0.90$	для	$\psi_2,$
$g_1 = 1.59;$	$g_2 = 0.05;$	$g_3 = 2.1$	для	$\psi_1.$

Второе решение реализуется при значениях параметров поля

$$\lambda = rac{E}{D} = 0.112; \quad rac{D}{a} = -0.046$$

и ему соответствуют три возможных уровня энергии положения крамерсовых дублетов:

$$\varepsilon_1 = -2,002a; \quad \varepsilon_2 = +0,876a; \quad \varepsilon_3 = +1,125a,$$

волновые функции которых имеют вид

$$\begin{split} \psi_3^{\pm} &= 0.086 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - 0.995 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.046 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \\ \psi_2^{\pm} &= 0.899 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + 0.098 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.427 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \\ \psi_1^{\pm} &= 0.430 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - 0.004 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - 0.903 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \end{split}$$

и на этих дублетах реализуются следующие значения *g*-факторов:

$$g_1=1.47;$$
 $g_2=1.51;$ $g_3=1.30$ для $\psi_3,$
 $g_1=1.8;$ $g_2=1.29;$ $g_3=3.0$ для $\psi_2,$
 $g_1=2.341;$ $g_2=2.783;$ $g_3=0.876$ для $\psi_1.$

Таким образом, наблюдаемые экспериментально значения эффективных g-факторов $g_1 = 3$ и $g_2 = 1.8$ в рамках принятой схемы кристаллического поля окружения парамагнитного иона Ce³⁺ действительно могут быть объяснены резонансными переходами между зеемановскими подуровнями на среднем крамерсовом дублете как в первом, так и во втором случае.

Поэтому возникает дополнительная проблема выбора того или иного решения. При этом можно учесть следующие соображения. Легко заметить, что интересующий нас крамерсов дублет остается в обоих случаях средним независимо от знака параметра кубического поля а; однако при изменении знака а происходит обращение схемы уровней энергии, т.е. нижний дублет становится верхним и наоборот. При этом в первом случае крайние (верхний и нижний или наоборот) дублеты должны давать сигналы при эффективных значениях g pprox 3.8на одном и при g = 2.1 на другом дублете. Если даже предположить, что при рассматриваемых низких температурах (20 К) верхний дублет слабо заселен и практически не дает вклада в наблюдаемый спектр, то все равно нижний дублет в первом случае должен давать нежелательный, т.е. не соответствующий эксперименту сигнал. Поэтому первое решение представляется не соответствующим наблюдаемой экспериментальной картине.

В случае же второго решения один из крайних дублетов, а именно ψ_3 , дает значения g-факторов, которым должны соответствовать сигналы ЭПР в высоких магнитных полях. Автором такие сигналы не были обнаружены [1], и можно сделать вывод, что реализуется именно второе решение, причем параметр кубического поля a < 0. При этом дублет ψ_3 будет нижним, дублет ψ_2 — средним (и именно он дает интересующие нас значения g-факторов), а дублет ψ_1 оказывается верхним. Нужно отметить, что расстояние между нижним и средним дублетами мало (0.25 в единицах |a|), а расстояние между средним и верхним дублетами оказывается сравнительно большим (2.87 в единицах |a|). По этой причине в сильных кристаллических полях верхний дублет будет относительно слабо заселен, и сильно размытый сигнал от него не будет наблюдаться. Интересно отметить, что в этом случае сильно асимметричный спектр ЭПР реализуется для практически кубического поля окружения иона Се³⁺ с очень малыми аксиальными и орторомбическими искажениями.

В предложенной теоретической интерпретации спектров ЭПР иона Ce³⁺ в халькогенидных стеклах предполагалось, что эффективные значения *g*-тензора, позволяющие выбрать спин-гамильтониан и оценить его параметры, соответствуют экстремумам производной поглощения — экспериментальной спектральной кривой.

Однако в системах без дальнего порядка, таких, как стекла, при усреднении вкладов от отдельных

хаотически ориентированных парамагнитных центров, обладающих большой шириной индивидуальных линий, обусловленной в том числе значительным разбросом параметров кристаллического поля, при сильной анизотропии *g*-тензора и т. д., значения эффективных *g*-факторов спин-гамильтониана могут существенно отличаться от значений *g*-фактора, соответствующих экстремумам экспериментальной спектральной кривой.

Как говорилось выше, в оксидных стеклах качественное согласие расчетной кривой с экспериментальной интегральной спектральной кривой было получено при моделировании формы спектра для дублета $|\pm \frac{1}{2}\rangle$ с аксиальным *g*-тензором [3].

Более сложный характер спектра ЭПР Ce^{3+} в халькогенидных стеклах по сравнению со спектром в оксидных стеклах, отсутствие дополнительных экспериментов (например, измерений ЭПР на различных частотах), которые позволили бы выбрать физически обоснованный вариант моделирования, т. е. сделать моделирование более однозначным, заставляет предпочесть в качестве первого шага предложенный способ оценки значений эффективного *g*-тензора, параметров спин-гамильтониана и рассмотренный вариант теоретической интерпретации спектров.

В неупорядоченных системах, таких, как халькогенидные стекла с устойчивым ближним порядком, определяемым структурными единицами сетки стекла, которые характерны для данного состава, вполне возможна реализация определенных соотношений между параметрами спин-гамильтониана, приводящих к тому или иному *g*-тензору.

Литература

- 1. Чепелева И.В., Лазукин В.Н., Распопова Е.М. // Всесоюз. конф. «Стеклообразные полупроводники». Тезисы докладов. Л., 1985. С. 247.
- Bishay A., Quadros C., Piccini A. // Phys. Chem. Glasses. 1974. 15. P. 109.
- 3. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. С. 343.
- 4. Griscom D. // J. Non-Cryst. Sol. 1977. 24. P. 411.
- 5. Chepeleva I.V. // Bull. of Magn. Reson. 1981. 2. P. 166.

Поступила в редакцию 22.02.02