

разложение на три лоренциана лучше удовлетворяет критерию решения обратной задачи по поиску глобального минимума величины  $\chi^2$ . 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  $\chi^2$ , 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 (*ж*), совпадающий с (*з*) и (*и*), получается в том случае, если процедура разложения опирается на сглаженные данные о форме дифракционного максимума (которые можно получить, например, из кривой (*в*)). 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.
3. 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  $\text{Ce}^{3+}$  (основное состояние  $^2F_{5/2}$ ) в сильном кристаллическом поле кубической симметрии с орторомбическими искажениями. Полученные данные позволяют надежно интерпретировать спектры ЭПР  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  в халькогенидных стеклах, которые могут быть также использованы при интерпретации спектров этих ионов и в других стеклообразных системах.

Для спектров ЭПР примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , 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  $g_{\text{eff}} = 3$  наблюдался также на ионах  $\text{Ce}^{3+}$  в оксидных стеклах при температуре 5 К [2]. В работе [2] интерпретация этого сигнала была проведена в предположении, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  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:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= \frac{6}{7} \approx 0.86, & g_{\perp} &= \frac{18}{7} \approx 2.54 & \text{для } |\pm \frac{1}{2}\rangle, \\ g_{\parallel} &= \frac{18}{7} \approx 2.57, & g_{\perp} &= 0 & \text{для } |\pm \frac{3}{2}\rangle, \\ g_{\parallel} &= \frac{30}{7} \approx 4.28, & g_{\perp} &= 0 & \text{для } |\pm \frac{5}{2}\rangle \end{aligned}$$

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

В работе [2] предполагалось, что сигнал ЭПР с  $g_{\text{эфф}} = 3$  обусловлен дублетом  $|\pm \frac{5}{2}\rangle$ , который считался низшим. Однако в зависимости от знака параметра аксиального поля наимизшим может оказаться дублет  $|\pm \frac{1}{2}\rangle$ . В работе [4] сигнал ЭПР с  $g_{\text{эфф}} = 3$  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  $\text{Ce}^{3+}$  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  $g_{\text{эфф}} = 3$ , предложенную в этих работах.

Рассмотрим результаты проведенных нами расчетов значений эффективного  $g$ -тензора, а также оценки соотношений между параметрами спин-гамильтониана, дающими возможность интерпретировать спектры ЭПР  $\text{Ce}^{3+}$  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 удастся. 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  $\lambda$  значение  $g_1$  увеличивается, а  $g_2$  — уменьшается и, таким образом, различие между этими значениями увеличивается. (Аналогично при уменьшении  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\text{Ce}^{3+}$  в системе Ga-Ge-Se наиболее удобно использовать метод, предложенный автором ранее [5] для интерпретации особенностей спектров ЭПР примесных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в стеклах, с некоторыми очевидными видоизменениями.

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

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

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

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

где норма  $N^2 = A^2 + B^2 + C^2$ .

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

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

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

$$\begin{cases} g_z = g_3 = g_J \frac{5}{N^2} |1 + 2y^2 - 3x^2|, \\ g_2 = g_J \frac{10}{N^2} |x + 3y^2 - 4xy|, \\ g_1 = g_J \frac{10}{N^2} |x + 3y^2 + 4xy|. \end{cases} \quad (4)$$

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  $\text{Ce}^{3+}$ . 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  $\varepsilon$ , получаем, что эта система может быть удовлетворена не при произвольных параметрах  $D$ ,  $E$  и  $a$ , а лишь при вполне определенных соотношениях между ними, а именно:

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

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  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\varepsilon$  (в единицах  $a$ ) с известными уже численными коэффициентами. Решение этого уравнения сразу дает три искомого 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

$$\psi_3^\pm = 0.957 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + 0.137 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.256 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle,$$

$$\psi_2^\pm = 0.176 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - 0.975 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - 0.137 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle,$$

$$\psi_1^\pm = 0.231 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + 0.177 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - 0.957 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle,$$

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

$$g_1 = 1.16; \quad g_2 = 0.82; \quad g_3 = 3.777 \quad \text{для } \psi_3,$$

$$g_1 = 3.0; \quad g_2 = 1.8; \quad g_3 = 0.90 \quad \text{для } \psi_2,$$

$$g_1 = 1.59; \quad g_2 = 0.05; \quad g_3 = 2.1 \quad \text{для } \psi_1.$$

Второе решение реализуется при значениях параметров поля

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

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

$$\psi_3^\pm = 0.086 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - 0.995 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.046 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle,$$

$$\psi_2^\pm = 0.899 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + 0.098 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + 0.427 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle,$$

$$\psi_1^\pm = 0.430 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - 0.004 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - 0.903 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle,$$

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

$$g_1 = 1.47; \quad g_2 = 1.51; \quad g_3 = 1.30 \quad \text{для } \psi_3,$$

$$g_1 = 1.8; \quad g_2 = 1.29; \quad g_3 = 3.0 \quad \text{для } \psi_2,$$

$$g_1 = 2.341; \quad g_2 = 2.783; \quad g_3 = 0.876 \quad \text{для } \psi_1.$$

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  $\text{Ce}^{3+}$  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  $a$ ; однако при изменении знака  $a$  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  $g \approx 3.8$  на 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  $\psi_3$ , 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  $\psi_3$  будет нижним, дублет  $\psi_2$  — средним (и именно он дает интересующие нас значения  $g$ -факторов), а дублет  $\psi_1$  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  $\text{Ce}^{3+}$  с очень малыми аксиальными и орторомбическими искажениями.

В предложенной теоретической интерпретации спектров ЭПР иона  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  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.
2. Bishay A., Quadros C., Piccini A. // Phys. Chem. Glasses. 1974. **15**. P. 109.
3. Абрагам А., Блунд 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