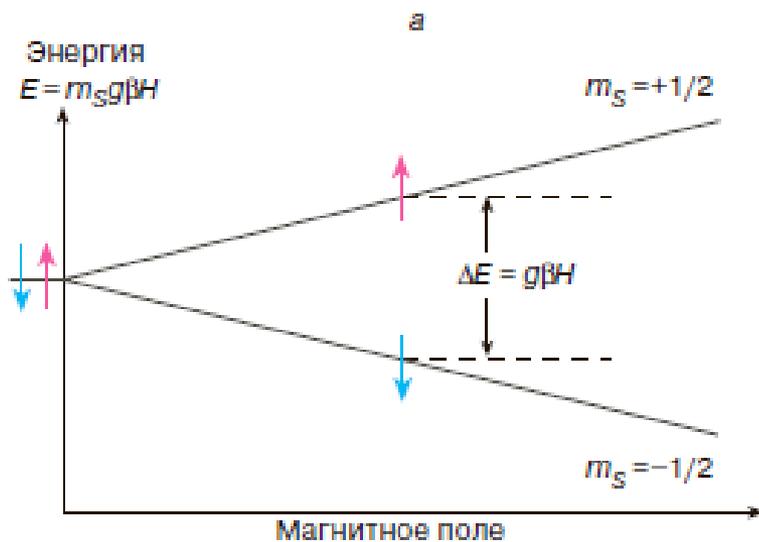


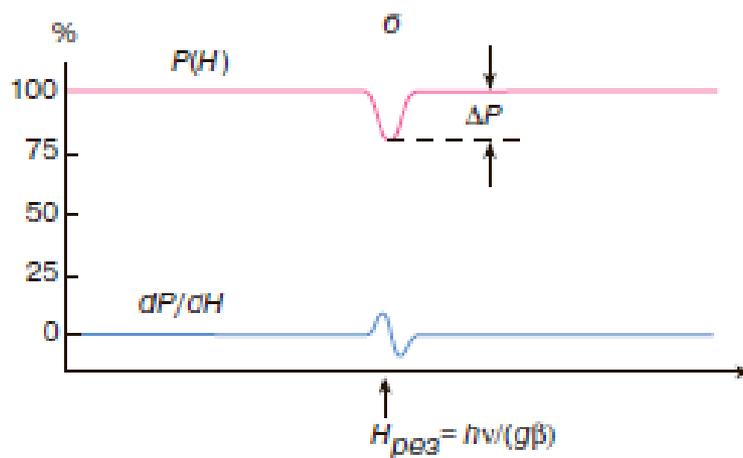
Диагностика дефектов в твердых телах методом ЭПР

Бадалян А.Г.

Расщепление энергетических уровней электрона в магнитном поле и явление резонанса



Условие наблюдения сигнала магнитного резонанса – H_0 перпендикулярно $H_1(t)$





И. Раби – открытие явления ядерного магнитного резонанса в молекулярных пучках - 1938 г.

Евгений Константинович Завойский – открытие электронного парамагнитного резонанса – 1944г.

Ф. Блох и Э.М.Парселл зарегистрировали ядерный магнитный резонанс в жидкостях и твёрдых телах - 1946 г.

Евгений Константинович Завойский

Парамагнетизм частиц складывается из орбитального и спинового моментов неспаренных электронов.

Кроме того, в среде на эти электроны действуют сильные электрические поля окружающих ионов (лигандов).

Описание спектров ЭПР — сложная задача.

Для расчёта спектров ЭПР А. Абрагам (Франция) и Х. М. Л. Прайс (США) в 1951 г.

предложили полуэмпирический метод спинового гамильтониана. Он состоит в том, что энергия парамагнитной частицы в магнитном поле складывается из суммы всех взаимодействий, которым она подвержена.

Общий гамильтониан «свободного иона»

$$\mathcal{H} = V_F + V_{LS} + V_{SS} + V_N + V_Q + V_H + V_h.$$

$$V_F = \sum_{k=1}^N \left(\frac{p_k^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \sum_{k>j=1}^N \frac{e^2}{r_{kj}}; \quad \text{- описывает взаимодействие с зарядом ядра и взаимное отталкивание электронов}$$

$$V_{LS} = \sum_{jk} (a_{jk} \mathbf{l}_j \cdot \mathbf{s}_k + b_{jk} \mathbf{l}_j \cdot \mathbf{l}_k + c_{jk} \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k), \quad \text{- взаимодействие между электронными спинами } \mathbf{s}_k \text{ и орбитальными моментами } \mathbf{l}_k$$

$$V_{SS} = \sum_{jk} \left(\frac{\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{s}_j)(\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{s}_k)}{r_{jk}^5} \right). \quad \text{- спин-спиновое взаимодействие}$$

$$V_N = 2\gamma\beta\beta_N \left[\sum_k \left\{ \frac{(\mathbf{l}_k - \mathbf{s}_k) \cdot \mathbf{I}}{r_k^3} + \frac{3(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{s}_k)(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{I})}{r_k^5} \right\} + \frac{8\pi}{3} \delta(r_k) (\mathbf{s}_k \cdot \mathbf{I}) \right], \quad \text{- 1-ый член взаимодействие ядерного момента и магнитными моментами электронов, 2-ой – контактное взаимодействие s-электронов с ядерным спином}$$

$$V_Q = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \left[\sum_k \frac{I(I+1)}{r_k^3} - \frac{3(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{I})^2}{r_k^5} \right]. \quad \text{- электростатическое взаимодействие с квадрупольным моментом ядра}$$

$$V_H = \sum_k \beta (\mathbf{l}_k + 2\mathbf{s}_k) \cdot \mathbf{H}. \quad \text{- взаимодействие с внешним магнитным полем}$$

$$V_h = -\gamma\beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} \quad \text{- взаимодействие ядра с магнитным полем}$$

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ЭПР

$$\widehat{\mathcal{H}}_S = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \widehat{\mathbf{S}} + \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \widehat{\mathbf{S}} + h \widehat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \widehat{\mathbf{I}} - g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \widehat{\mathbf{I}}.$$

Эффективный спин-гамильтониан

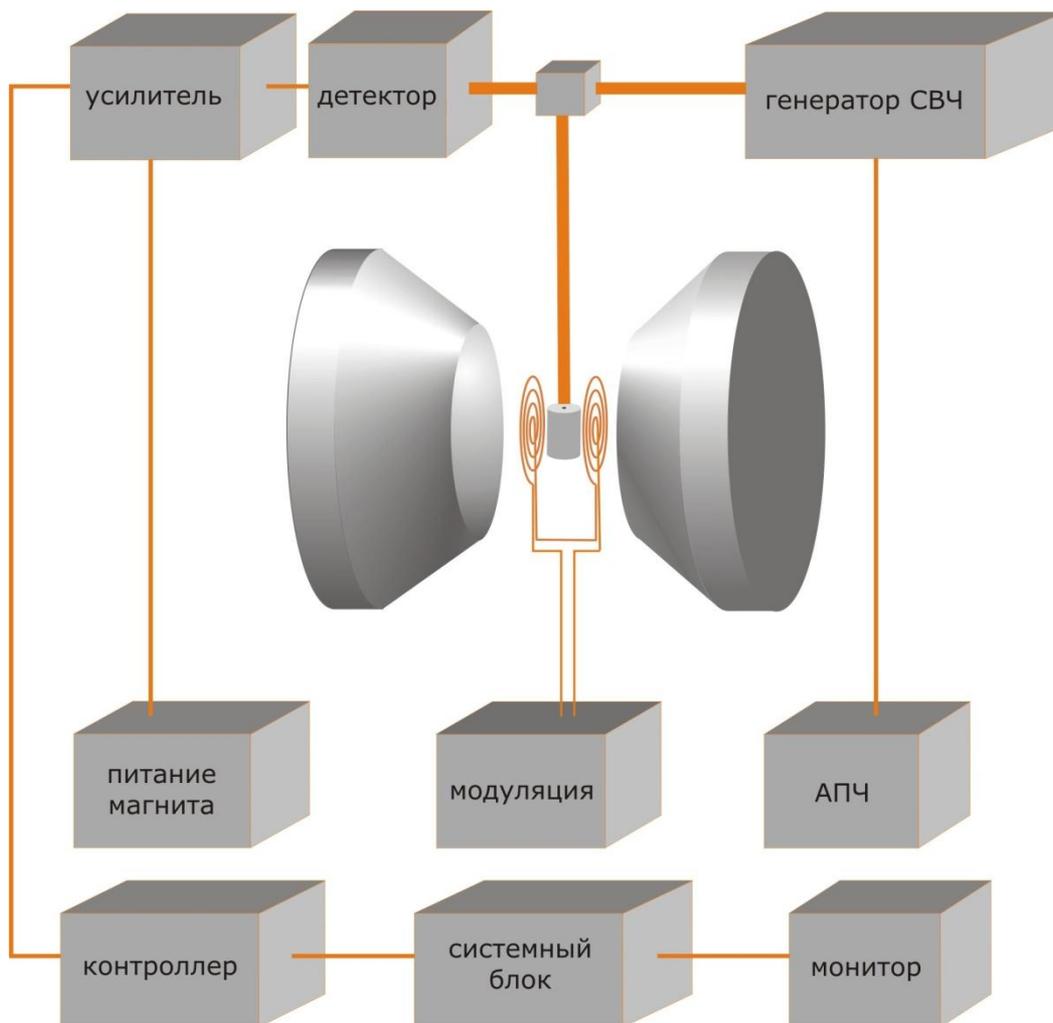
$$A_0 = \frac{2\mu_0}{3} g\beta_e\beta_n |\psi(0)|^2$$

Константа контактного сверхтонкого взаимодействия (формула Ферми)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta (g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + \\ & + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) + \\ & + A_z I_z S_z + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{акс}} = & \beta [g_{\parallel} S_z H_z + g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y)] + \\ & + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y). \end{aligned}$$

Схема спектрометра ЭПР



Стандартные диапазоны микроволновых частот в ЭПР спектроскопии и значения магнитных полей, соответствующих переходу с $g=2.0$

Band	Frequency	λ	B_0 ($g=2$)
L	1 GHz	30 cm	36 mT
C	3 GHz	10 cm	0.1 T
X	10 GHz	3 cm	0.35 T
K	24 GHz	1.25 cm	0.86 T
Q	35 GHz	8.5 mm	1.25 T
V	70 GHz	4.3 mm	2.5 T
W	94 GHz	3 mm	3.4 T

Объекты, исследуемые методом ЭПР, - все парамагнетики

- Радиационные дефекты в веществе, свободные радикалы, центры окраски.
- Переходные и редкоземельные элементы с незаполненными d и f оболочками
- Доноры и акцепторы в полупроводниках
- Спиновые метки в биологии
- Возбужденные состояния дефектов, в которых основное состояние не парамагнитное, и прочее

Анализ спектров ЭПР дает возможность :

- 1) идентифицировать элемент, его валентное состояние и конфигурацию
- 2) определить симметрию кристаллического поля
- 3) определить численные значения параметров спин-гамильтониана.

Элементы с незаполненными внутренними оболочками

Переходные элементы

TE2+	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5d		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Редкоземельные элементы

RE3+	f1	f2	f3	f4	f5	f6	f7	f8	f9	f10	f11	f12	f13	f14
4f	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5f	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Ионы с незаполненными внутренними оболочками

Ионы переходной группы, редкоземельные и актиноиды, входящие в 3d, 4d, 5d, 4f и 5f-группы, были предметом целого ряда исследований ЭПР.

Комплексы ионов переходных металлов и их соли сыграли ключевую роль во многих аспектах ЭПР, включая разработку концепции спинового гамильтониана. Их важность была основана на том, что:

1. они имеют различное количество неспаренных электронов в каждом виде ионов, и суммарный спин может меняться S от 0 до $7/2$
2. как правило, соединения, содержащие эти ионы, обладают простой локальной симметрией (например, кубической), и понятным окружением центрального иона. Последовательность энергетических уровней иона при взаимодействии его с кристаллическим полем можно предсказать исходя из симметрии поля. Метод ЭПР рассматривает самые низко расположенные уровни, заселенность которых определяется распределением Больцмана.
3. Простота приготовления и стабильность, а также возможны различные степени окисления.
4. Наличие разумно применимой модели кристаллического поля.

Соотношение между энергиями взаимодействия с **кристаллическим полем** и **спин-орбитальным взаимодействием** имеет решающее значение. Энергия зеемановского взаимодействия находится в конце этого ряда взаимодействий.

Рассматривают три случая: **слабого**, **среднего** и **сильного** кристаллических полей.

Слабое поле – редкоземельные ионы и актиноиды. Взаимодействие с кристаллическим полем значительно слабее спин-орбитального. 4f- и 5f-электроны экранируются другими электронами. В большинстве исследованных случаев ионы 4f– находятся в полях тригональной симметрии. Из-за сильного взаимодействия L и S появляется результирующий момент J . Необходимо рассмотреть порядок расположения $2J+1$ состояний M_j . Расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, имеет величину порядка 5000 см^{-1} , тогда как расщепление для состояний M_j – приблизительно 100 см^{-1} . В кристаллическом поле состояния M_j расщепляются на дублеты $+/-M_j$ и синглет, если J – целое число. Так как расщепление $+/-M_j$ небольшое, то магнитная восприимчивость для большинства редкоземельных ионов в кристаллическом поле практически не отличается от таковой для ионов в свободном состоянии.

Среднее поле.

энергия взаимодействия электронов с кристаллическим полем

больше энергии спин-орбитального взаимодействия.

Для $3d^n$ электронов спин-орбитальное взаимодействие составляет

50 - 850 см^{-1}

расщепление, вызванное кристаллическим полем - 10^4 см^{-1}

Расщепление орбитальных состояний столь велико, что заселены только самые нижние уровни

Магнитная восприимчивость определяется только спиновым моментом.

Сильное поле.

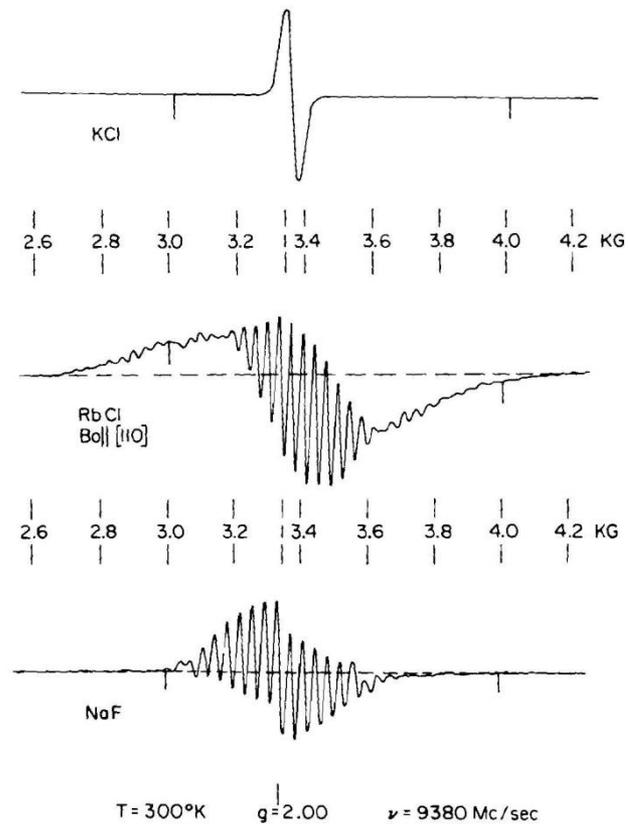
$3d$ электроны образуют ковалентную связь с диамагнитными лигандами

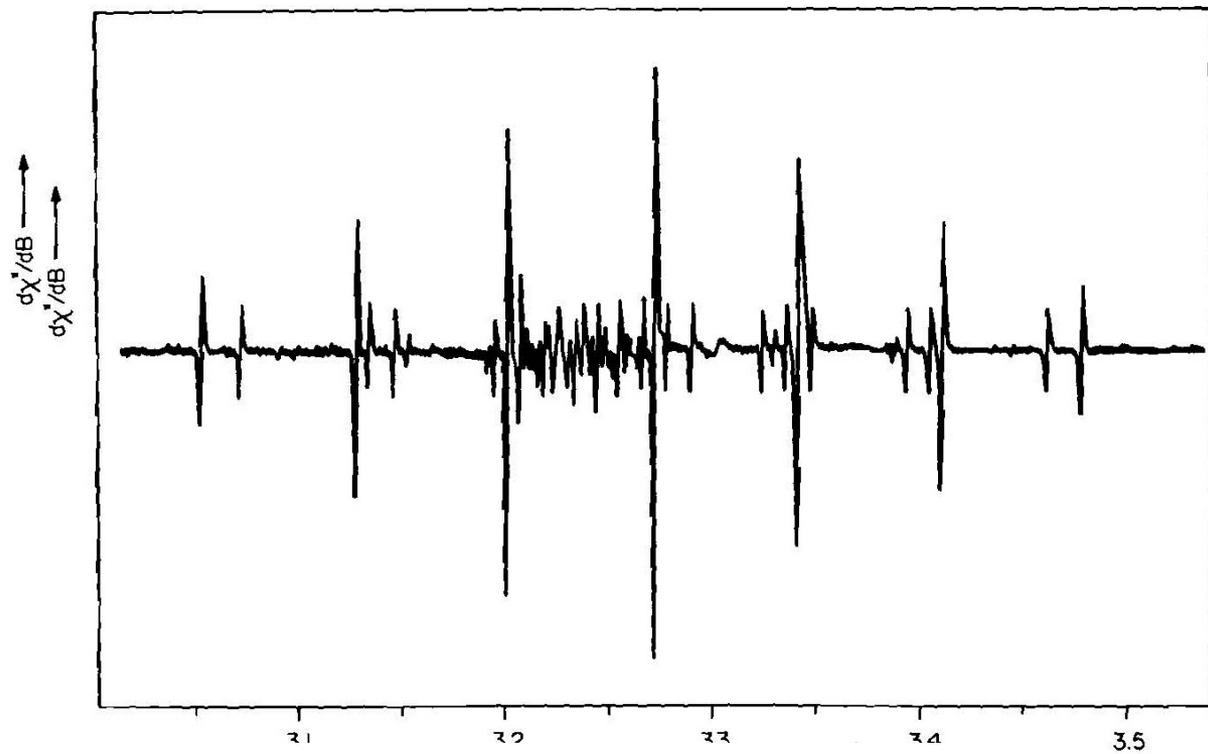
Уже в первом приближении следует учитывать электроны лигандов.

Центры окраски

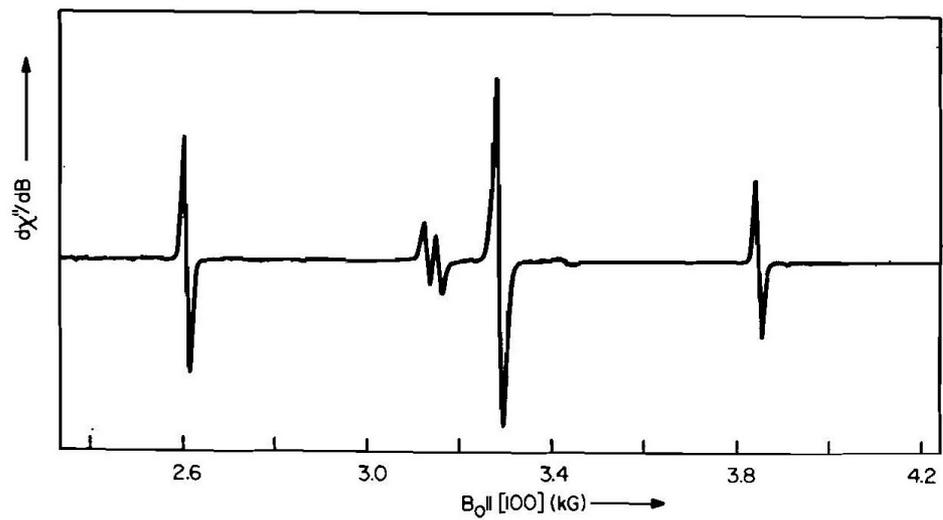
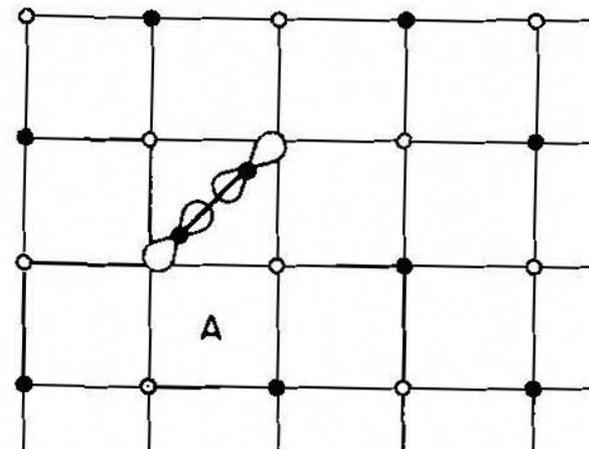
F centers

H. SEIDEL AND H. C. WOLF



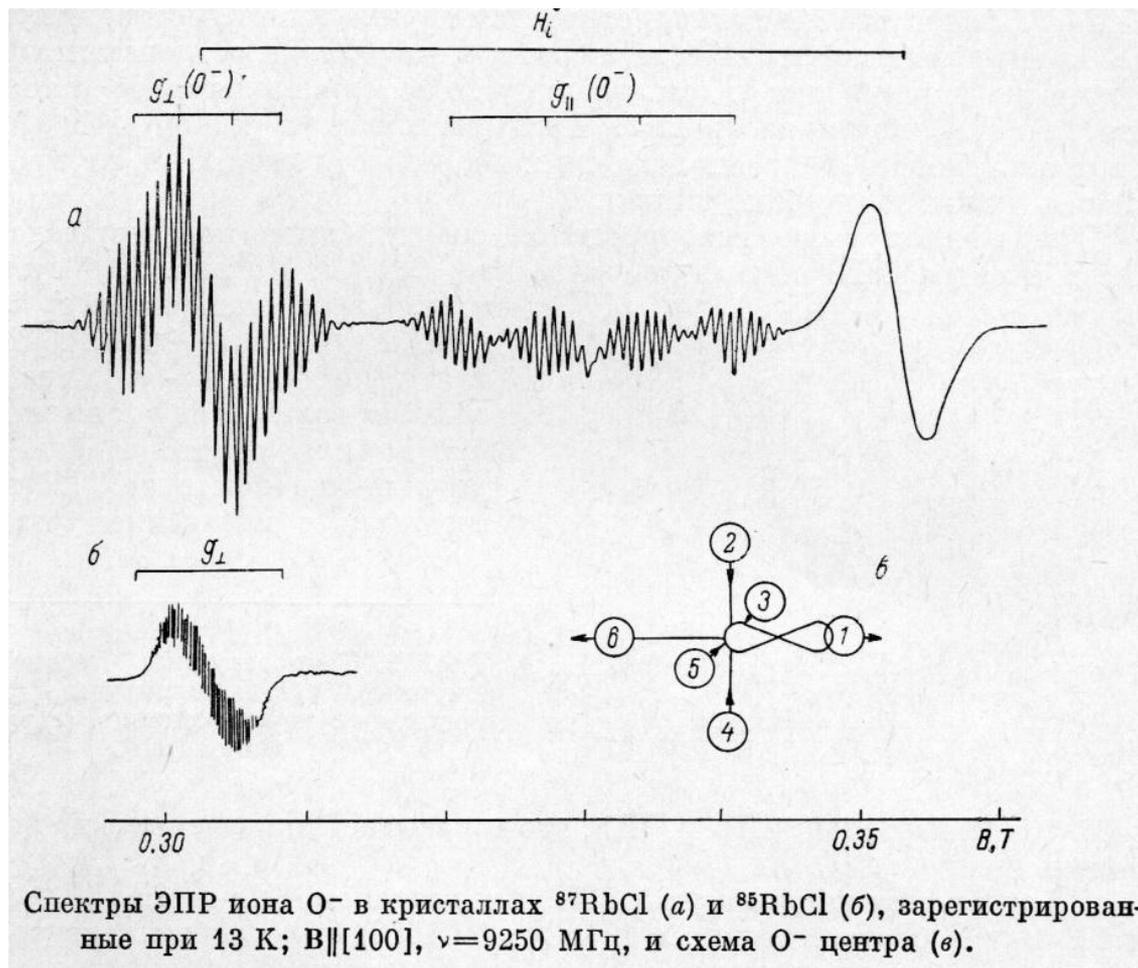


V_k centers in KCl crystal



V_k centers in LiF crystal

Нецентральные O^- центры в кристаллах $^{87}\text{RbCl}$ и $^{85}\text{RbCl}$



37	Rb^{85}	72.17	5/2	1.44402	0.541253	1.47218×10^{-4}
	Rb^{87}	27.83	3/2	4.89369	1.83427	4.98912×10^{-4}

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel}^1 I_z^1 S_z + A_{\perp}^1 (I_x^1 S_x + I_y^1 S_y) + \\ + \sum_{i=2}^5 SA_i I^i + A_{\parallel}^6 I_z^6 S_z + A_{\perp}^6 (I_x^6 S_x + I_y^6 S_y) + \sum_{j=1}^4 SA_j I^j,$$

где $S = 1/2$; I^i — ядерный спин i -го иона рубидия (рис. 1, в); A_i — тензор, характеризующий ССТВ неспаренного электрона с ядром i -го иона рубидия; A_j — то же для j -го иона Cl^- . Параметры спин-гамильтониана для иона O^- в RbCl приведены в таблице.

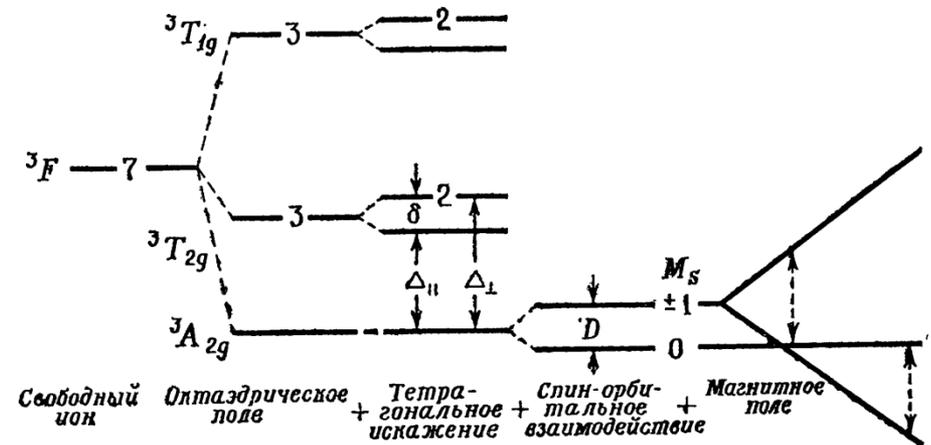
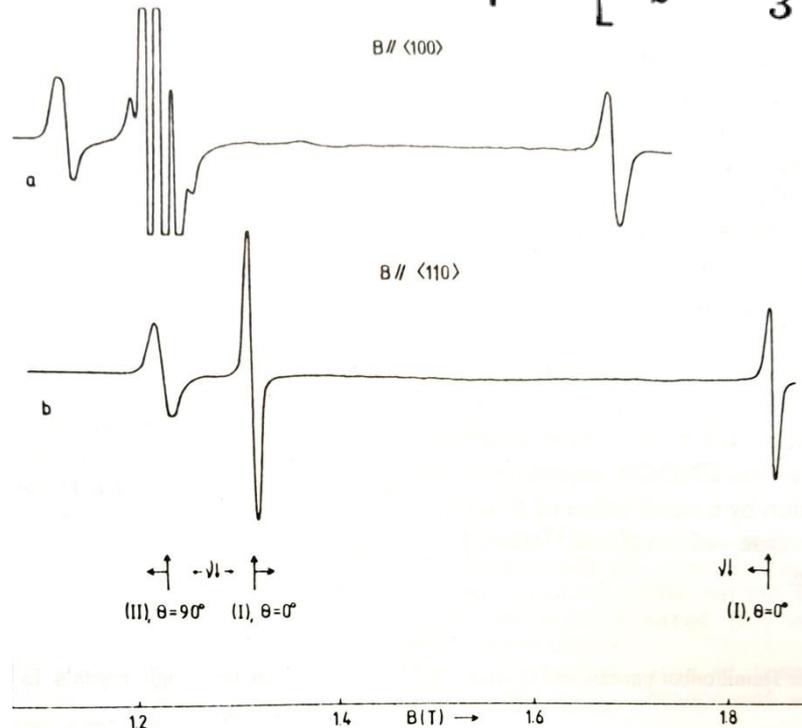
Кристалл	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A'_{\parallel},$ $10^{-4} T$	$A'_{\perp},$ $10^{-4} T$	$A_{\parallel}^{2-5},$ $10^{-4} T$	$A_{\perp}^{2-5},$ $10^{-4} T$	$10^{-4} A^6, T$	$A^{\text{Cl}^-},$ $10^{-4} T$
$^{87}\text{RbCl}$	1.983	2.174	68	37	6.9	7.1	0.40	0.18
$^{85}\text{RbCl}$		2.174		11		2.1	0.12	0.18

Ионы Ni²⁺ в кристалле NaCl

Ni²⁺ - электронная конфигурация d⁸ (³F₄)

В поле выше 10000 Гс, при температуре ниже 40 К наблюдаются два типа спектров, соответствующих двум центрам Ni²⁺, с катионной вакансией: а) по <110>, б) по <100>

$$\mathcal{H} = \beta (g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2)$$



Ион 3d⁸ в октаэдре + тетраэдрическое искажение

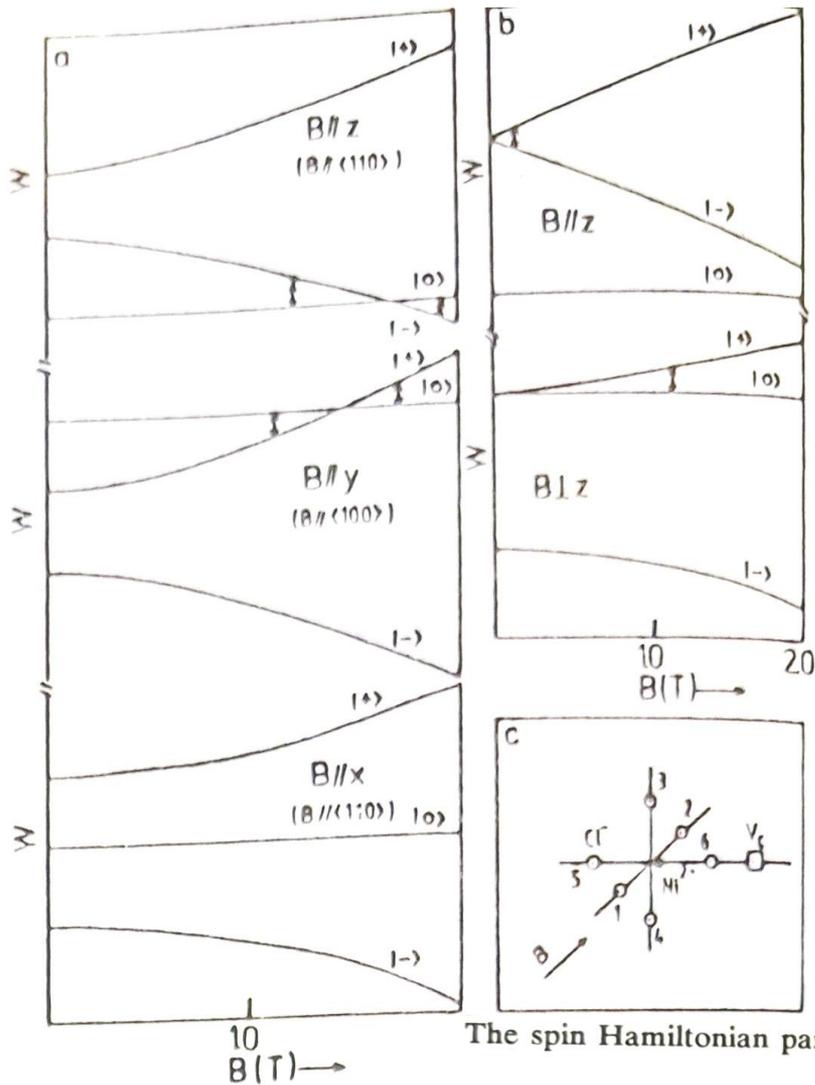
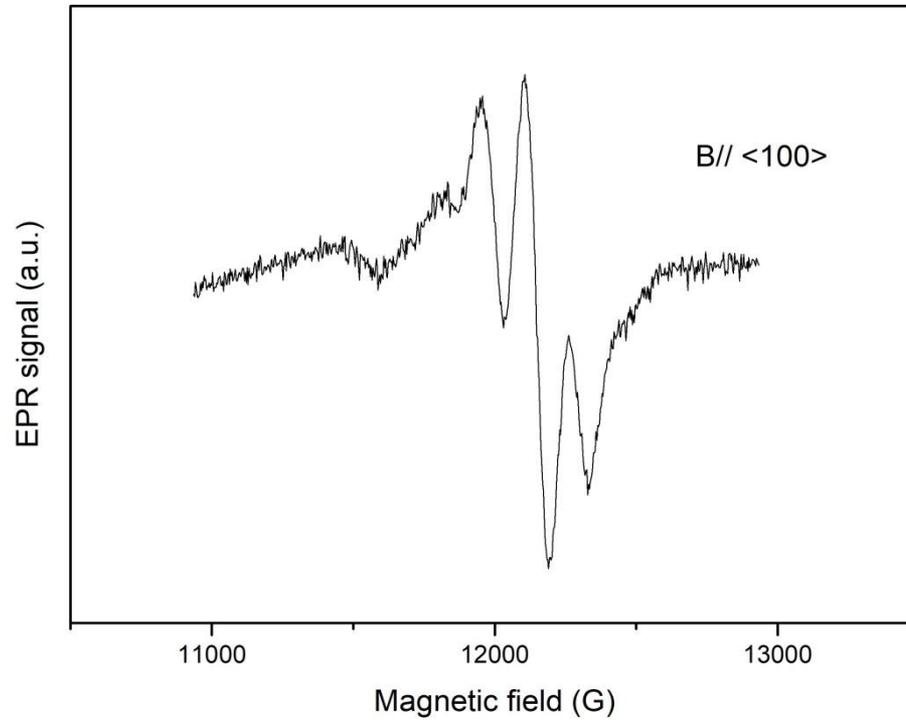


Диаграмма уровней энергии в магнитном поле.
 а) для орторомбического центра
 б) для аксиального центра
 с) модель аксиального центра

The spin Hamiltonian parameters of triplet Ni^{2+} centres in $\text{NaCl}:\text{Ni}$ single crystals. In the case of an axial centre $g_{\parallel} = g_z$; $g_{\perp} = g_x = g_y$.

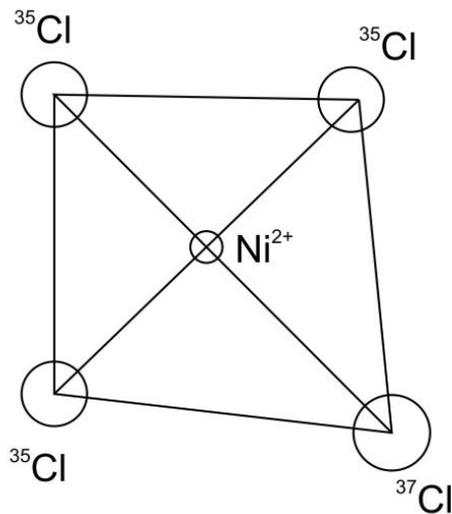
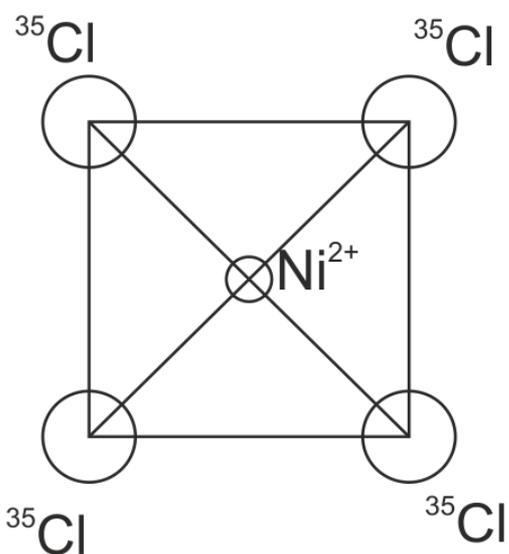
Centre	D[GHz]	E[GHz]	g_z	g_y	g_x
I (orthorhombic)	55.5 ± 0.3	18.1 ± 0.3	2.25 ± 0.04	2.62 ± 0.04	-
II (axial)	76.7 ± 0.2	-	2.14 ± 0.03	1.62 ± 0.1	

Структура линии аксиального центра



17

Cl³⁵	75.77	3/2	1.461795	0.5479157	1.490302×10^{-4}
Cl^{36*}	...	2	1.71477	0.642735	1.74820×10^{-4}
Cl³⁷	24.23	3/2	1.216790	0.4560820	1.240519×10^{-4}



I – 4 узла заняты ионами ^{35}Cl : 81/256

II – 4 узла заняты - ^{37}Cl : 1/256

III – 3 узла заняты ^{35}Cl и 1 занят ^{37}Cl : 108/256

IV – 1 узел занят ионом ^{35}Cl , 3 узла заняты ^{37}Cl : 12/256

V – 2 противоположных узла заняты ^{35}Cl и

2 противоположных узла заняты ^{37}Cl : 18/256

VI – 2 соседних узла заняты ^{35}Cl ,

2 соседних узла заняты ^{37}Cl : 36/256 x, y - // [110]

(I), (II), (VI) – центральная линия. (III) – 2 линии, (V) – 2 линии, (IV) – слабый сигнал

Обменные взаимодействия

1-ый предельный случай

Два идентичных иона в пределе слабого взаимодействия

В ЭПР наблюдаются спектры отдельных ионов.

2-ой предельный случай:

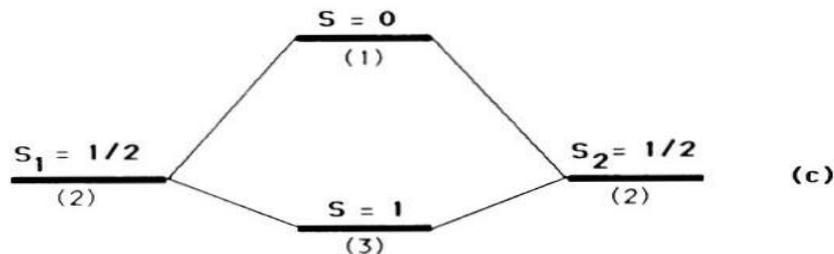
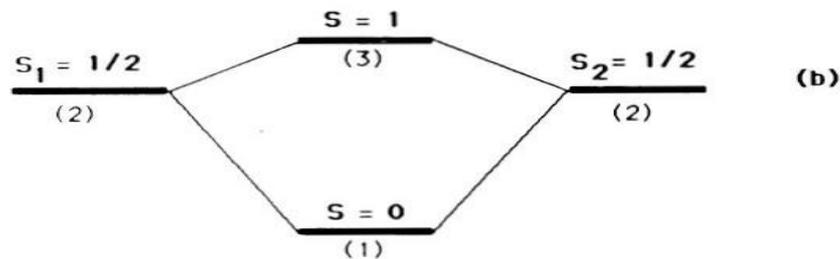
основное состояние – синглет, триплет термически заселен.

Связь называется антиферромагнитной.

3-ий предельный случай:

Основное состояние – триплет, синглет термически заселен.

Связь называется ферромагнитной



Спиновый гамильтониан обменных взаимодействий

Два иона с орбитально- невырожденными состояниями. В общей форме:

$$\hat{H} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j.$$

Здесь J_{ij} – обменные операторы, $i, j = x, y, z$. Тензор J_{ij} раскладывают на две части: симметричный тензор и ассиметричный

$$J_{ij}^{\text{сим}} = \frac{1}{2} (J_{ij} + J_{ji})$$

$$J_{ij}^{\text{ас}} = \frac{1}{2} (J_{ij} - J_{ji})$$

Выделяют изотропную часть J и, после некоторых преобразований получают:

$$\hat{H} = J \hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \{ D_{об} \} \hat{S}_2 + G_{об} [\hat{S}_1 \times \hat{S}_2]$$

первое слагаемое – изотропный обмен,
второе – анизотропный обмен,
третье - антисимметричный

Изотропное взаимодействие расщепляет состояния кластера на триплет и синглет

$$\hat{H} = \{g\} \beta \mathbf{H} \hat{\mathbf{S}} + D [\hat{S}_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2),$$

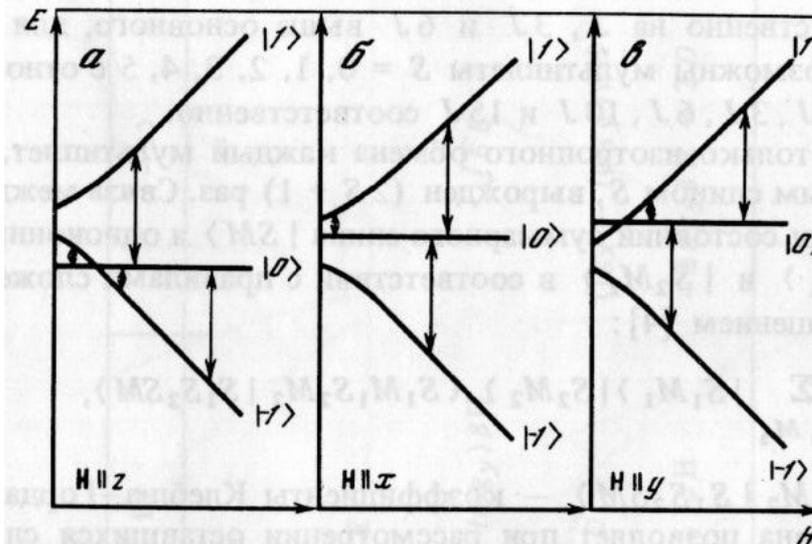
$$\text{где } D = 1/2 D_e; \quad E = 1/2 E_e$$

Задача о характере расщеплений триплет димерного кластера совпадает с задачей о тонкой структуре спектра ЭПР ионов с $S = 1$.

Для разрешенных переходов для $\Delta M = 1$

$$|0\rangle \leftrightarrow |+\rangle, \quad h\nu = D + (g_z^2 \beta^2 H_{z1}^2 + E^2)^{1/2}, \quad I = 1/2 g_x^2 (1 + \sin 2\alpha),$$

$$|-\rangle \leftrightarrow |0\rangle, \quad h\nu = -D + (g_z^2 \beta^2 H_{z2}^2 + E^2)^{1/2}, \quad I = 1/2 g_x^2 (1 - \sin 2\alpha),$$



Сверхтонкие взаимодействия в димерах

В спин гамильтониан для димера добавим член, учитывающий сверхтонкое взаимодействие

$$\hat{H}_{\text{СТ}} = \hat{S}_1 \{A_1\} \hat{I}_1 + \hat{S}_2 \{A_2\} \hat{I}_2, \quad \{A_1\} = \{A_2\}$$

$$J \gg A_i \quad \hat{H}_{\text{СТ}} = \frac{1}{2} \hat{S} \{A_1\} (\hat{I}_1 + \hat{I}_2) = \hat{S} \{A\} (\hat{I}_1 + \hat{I}_2).$$

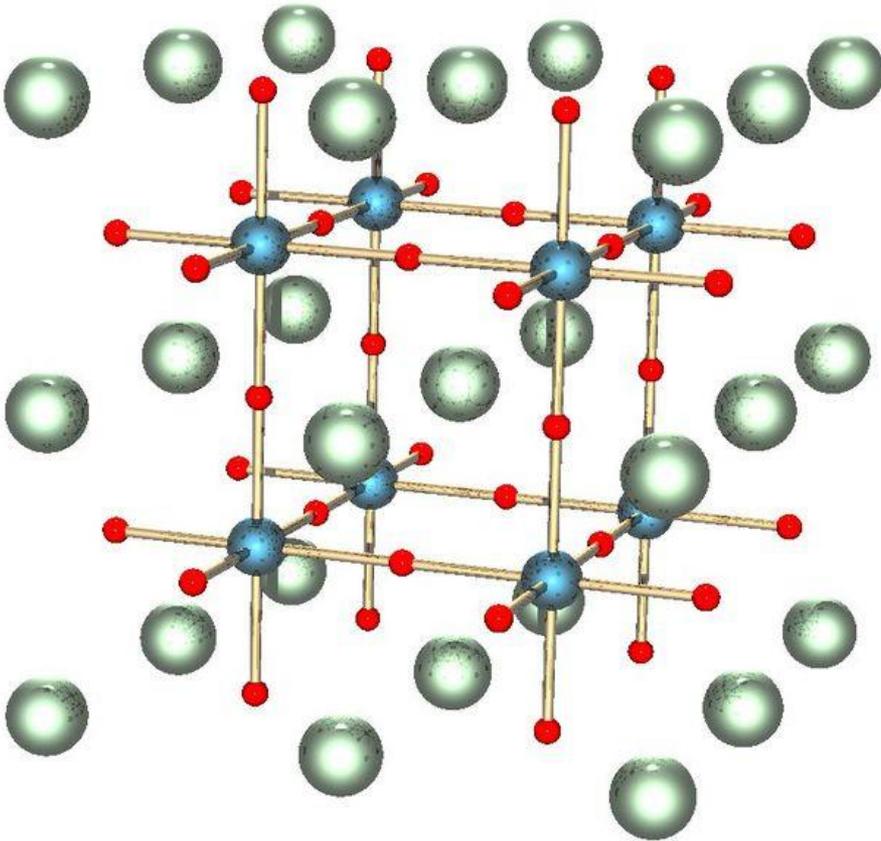
Учет взаимодействия приводит к расщеплению каждого электронного перехода на компоненты, смещенные относительно центра на величину: $\frac{1}{2} A_z (m_i + m_j)$,

Cu(II) – Cu(II) с $I_1 = I_2 = 3/2$

каждый переход расщепляется на 7
равноотстоящих линий с
относительными интенсивностями
1:2:3:4:3:2:1

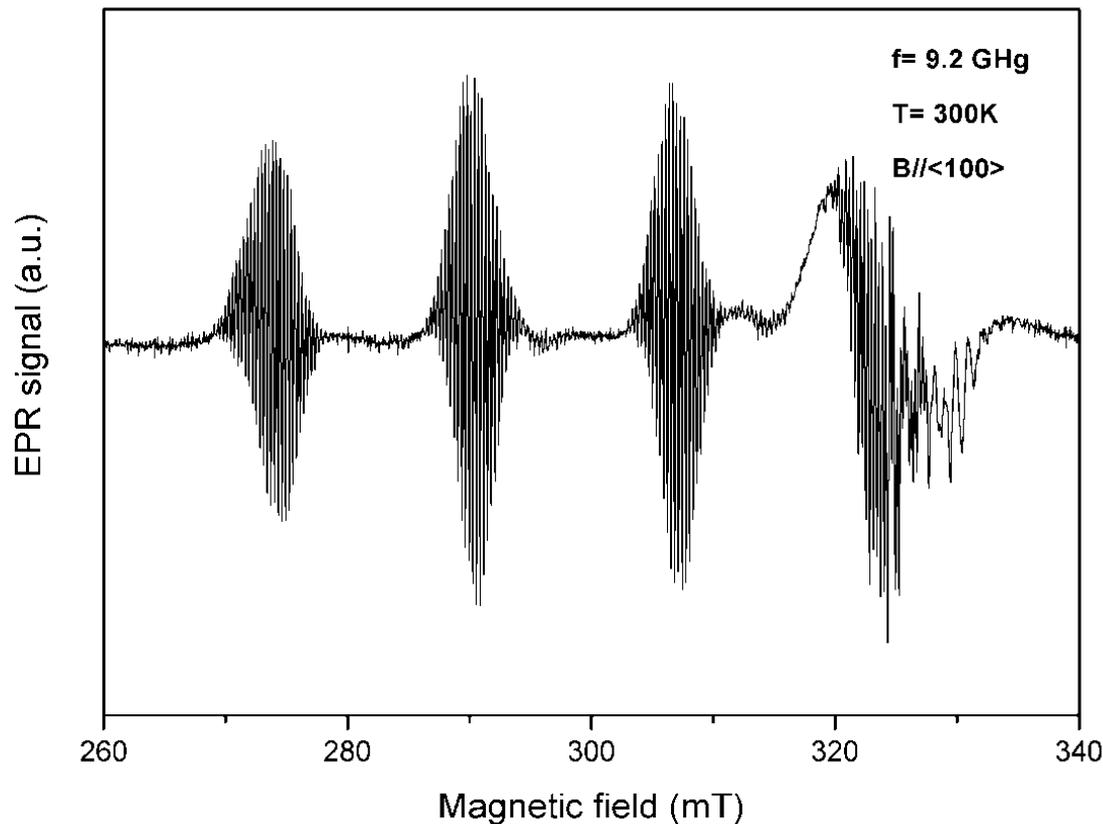
EPR of copper ions in the KTaO_3 single crystal

Perovskite structure (ABO_3)



Divalent Cu^{2+} has electronic configuration – $3d^9$, substitutes for Ta^{5+} and oxygen vacancies are required to neutralize the extra charge of Ta^{5+} .
Electron spin $S=1/2$,
Two stable isotopes ^{63}Cu (69.2%) and ^{65}Cu (30.8%), with the same nuclear spin $I=3/2$

Спектр ЭПР одиночных ионов Cu^{2+} в кристалле KTaO_3



Ион Ta^{5+}
 ядерный спин $I = 7/2$
 содержание в природе – 100%

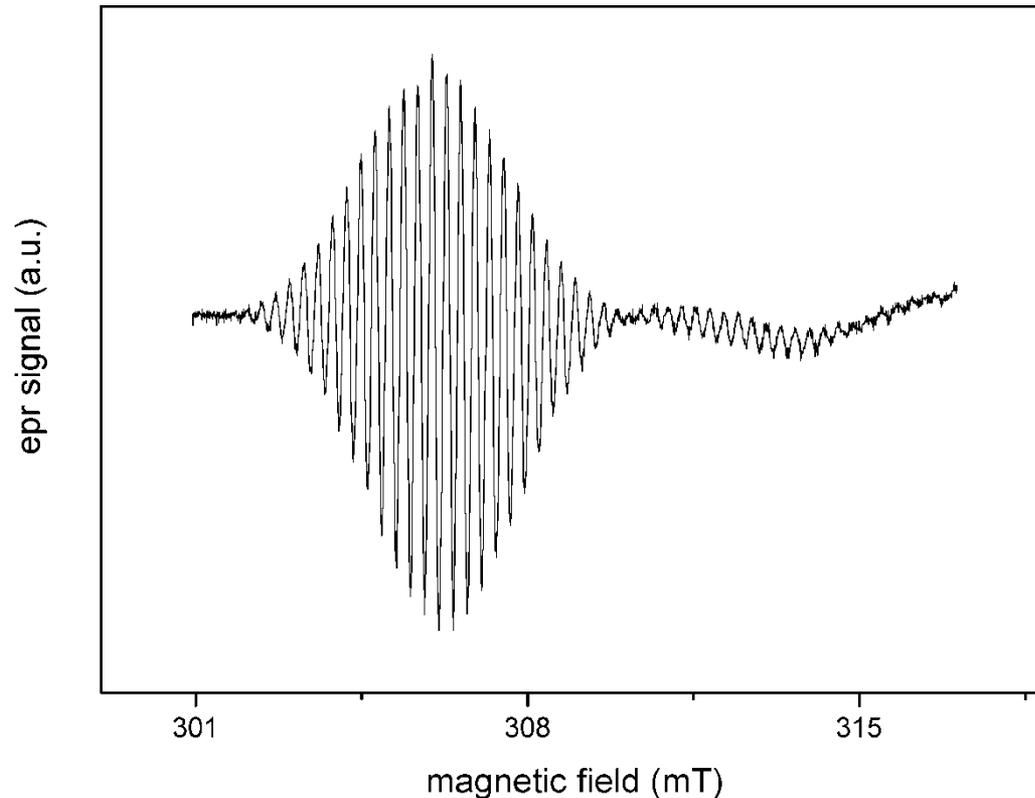
ион Cu^{2+}
 $S = 1/2, I = 3/2$
 $^{63}\text{Cu}, ^{65}\text{Cu}$
 содержание в природе – 70%, 30%

The spectrum is well described by spin Hamiltonian for axial centres

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \vec{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \vec{A} \cdot \mathbf{I} + \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \cdot \hat{a}_i \cdot \mathbf{I}_i,$$

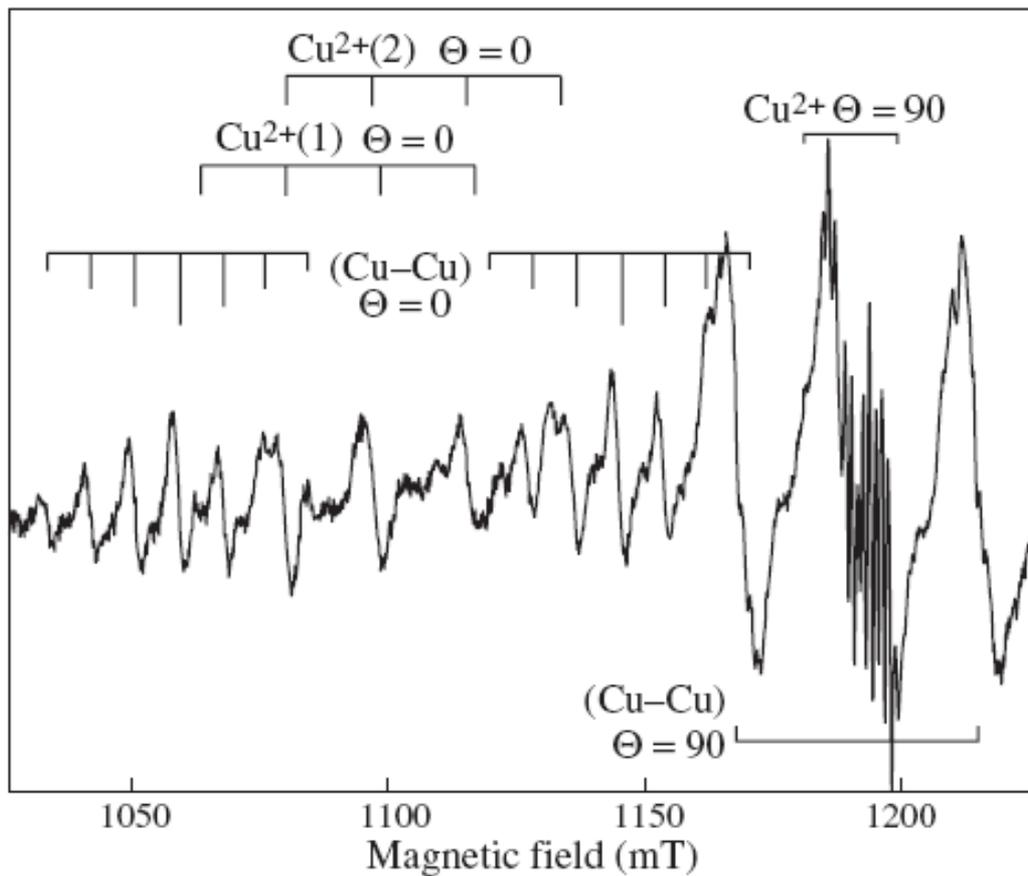
Величины g-факторов указывают на то, что ионы Cu^{2+} находятся в состоянии $|x^2 - y^2\rangle$. Это означает, что октаэдрическое окружение удлинняется вдоль тетрагональной оси.

Суперсверхтонкая структура одного из переходов одиночных ионов Cu^{2+}



Суперсверхтонкая структура одного из переходов одиночных ионов Cu^{2+} 29 линий ($2 \cdot 4 \cdot 7/2 + 1$) означает взаимодействие с 4-мя ионами Ta^{5+} , расположенными в плоскости, перпендикулярной оси центра. Видна структура второго центра.

Exchanged coupled pair of copper ions in the KTaO_3 single crystal



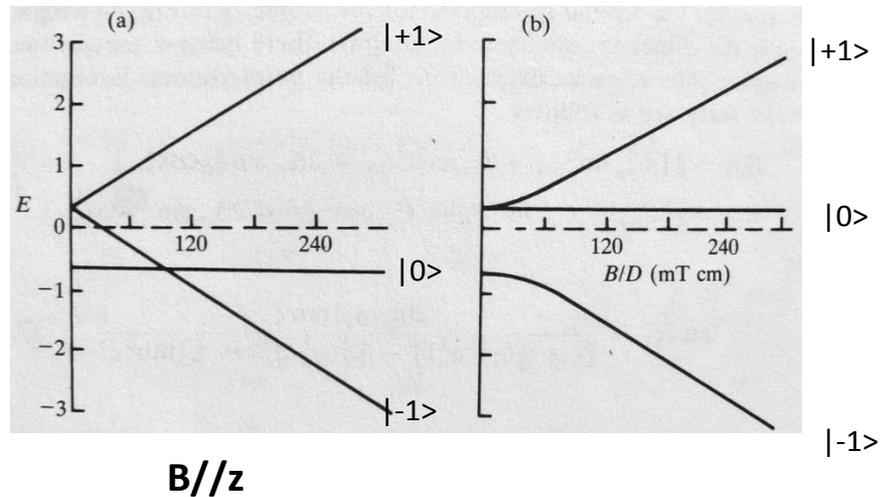
Spin Hamiltonian of an exchange-coupled pair

Q-band EPR spectrum of exchange-coupled pair copper centres in KTaO_3 , 35 GHz, 300K, $B // [100]$

For an axial system with spin $S=1$, the spin Hamiltonian is given by

$$H = \mu_B B g S + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + S \frac{\ddot{A}}{2} (I_1 + I_2) + \sum_{i=1}^N S \frac{\ddot{a}_i}{2} I_i$$

Energy level diagrams for triplet due to axial dimmers.



Спектры ЭПР центров меди в кристалле танталата калия, зарегистрированные в X диапазоне.

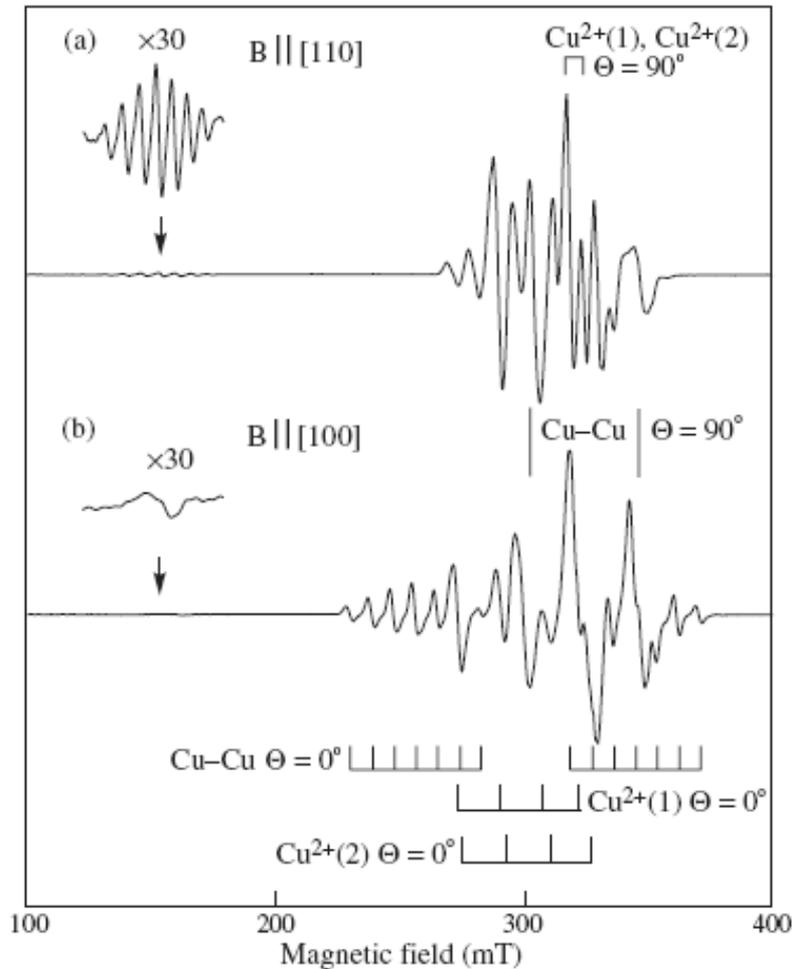


Figure 4. EPR spectra of copper centres in the X band ($T = 300 \text{ K}$, $\nu = 9.3 \text{ GHz}$) for two different magnetic field orientations (a) $B \parallel [110]$, and (b) $B \parallel [100]$. Forbidden transitions are also shown in the insert.

Angular dependence of the exchange-coupled copper pair

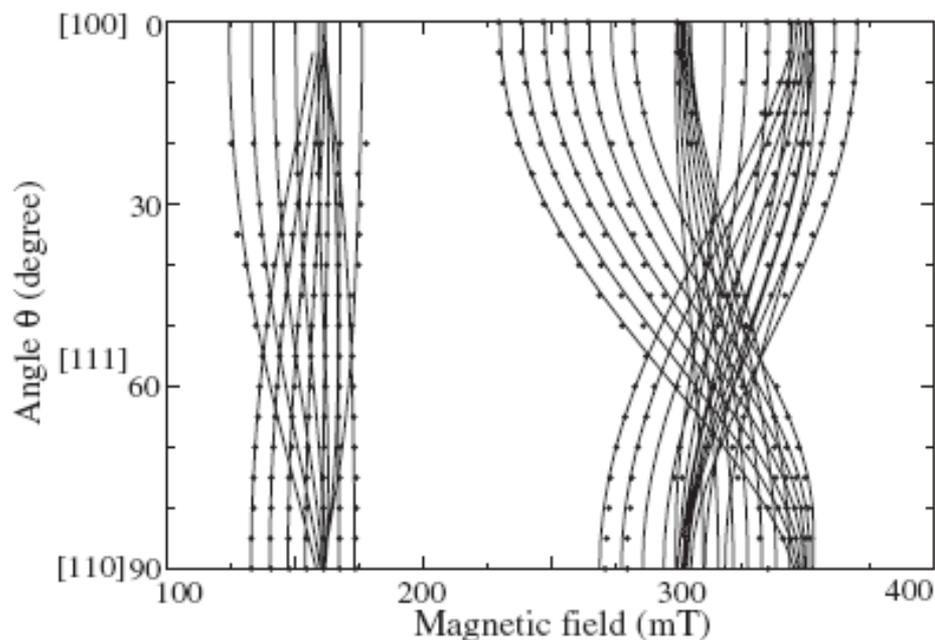
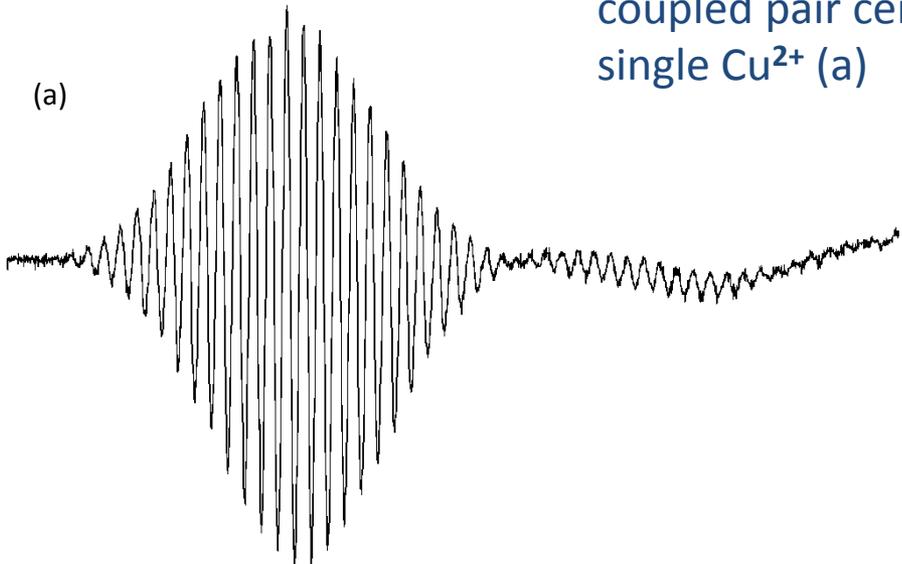


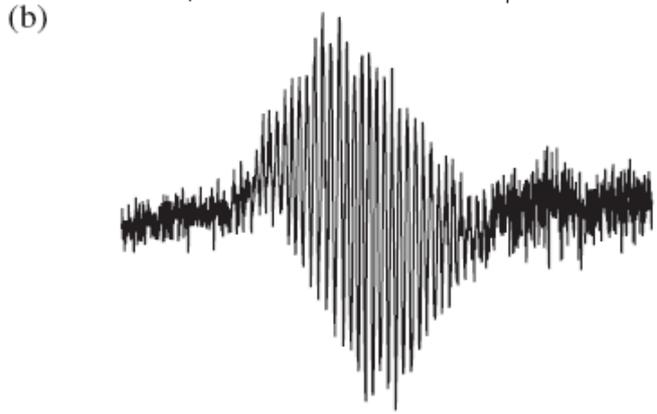
Figure 5. Angular dependence of $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ pair with sample rotating about the $\langle 110 \rangle$ axis. Dots, experimental data; lines, calculation.

Centre	g_{\parallel}	g_{\perp}	D (10^{-4} cm^{-1})	A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1})	A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1})	a_i (mT)
$\text{Cu}^{2+}(1)$	2.24	2.04	—	173	30	0.28
$\text{Cu}^{2+}(2)$	2.20	2.04	—	193	33	0.32
$\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$	2.22	2.04	420–455 ^a	91	15	0.15

Super hyper fine structure of exchange-coupled pair centre (b) as compared to that of single Cu^{2+} (a)



5 mT



Models of copper centres

1. There are exist two of single centres and only one of pair centre
2. The pair centre SH parameters are equal to average of corresponding SH parameters of single centres

$$g_{\parallel} = \frac{g_{\parallel}^1 + g_{\parallel}^2}{2}, \quad g_{\perp} = \frac{g_{\perp}^1 + g_{\perp}^2}{2}, \quad A_{\parallel} = \frac{A_{\parallel}^1 + A_{\parallel}^2}{4}, \quad A_{\perp} = \frac{A_{\perp}^1 + A_{\perp}^2}{4}$$

3. Two oxygen vacancies are necessary for full compensation of extra charge
4. All copper centres have axial symmetry and the symmetry axis is directed to [100]

Модели парного и одиночных центров меди в кристалле KTaO_3

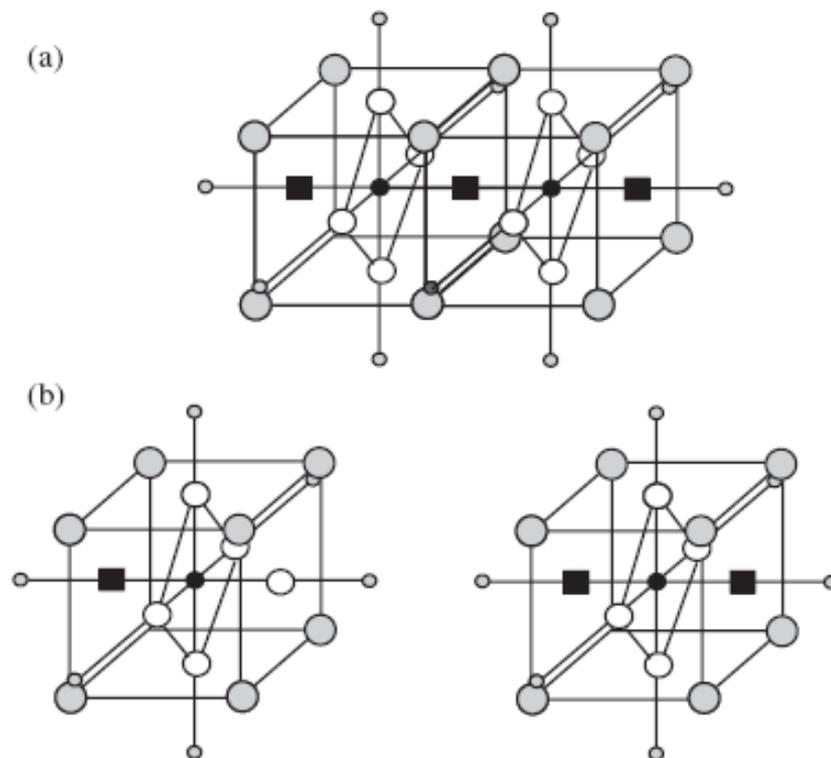


Figure 6. (a) Model of copper centres in KTaO_3 single crystal for Cu^{2+} - Cu^{2+} pairs and (b) $\text{Cu}^{2+}(1)$ and $\text{Cu}^{2+}(2)$ centres. ●, copper; ○, oxygen; small grey circles, tantalum; big grey circles, potassium; ■, oxygen vacancy.