

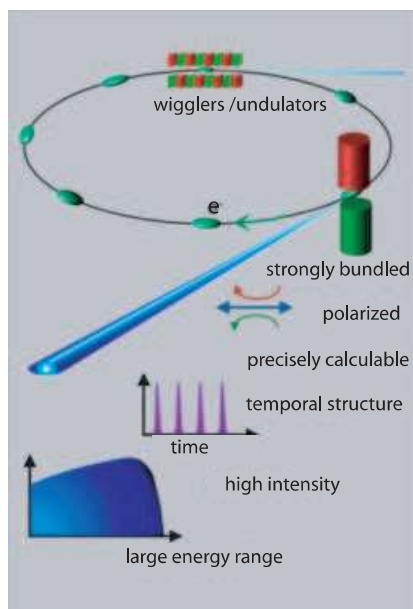
Лазерийн үйлчлэлээр MnF_2 -д явагдаж байгаа бүтцийн өөрчлөлтийн судалгаа

Н. Төвжаргал, Ж.Даваасамбуу, Л.Энхтөр, Г.Шилагарди, Б.Бурмаа
 Монгол Улсын Их Сургууль, Физик Электроникийн Сургууль*

Бид энэ ажлаар MnF_6 - октаэдрин гажилтын параметруудыг янз бүрийн Брэггийн ре-
 флексүүдийг тэмжих замаар нэгэн утгатай тодорхойлж, лазерийн өдөөлтөөр явагдаж бай-
 гаа процессыг тайлбарлав. Мөн гэрлийн шингээлтээр үүсэж буй өдөөгдсөн төлөвийн амьдрах
 насыг тодорхойлов.

ОРШИЛ

Синхротрон цацрагийн үүсгүүрийн сүүлийн үеийн эрчимтэй хөгжил нь шинжлэх ухаанд одоо хүртэл шийдэгдээгүй зарим асуудлыг шийдэх боломж олгож байна. Зураг.1-д



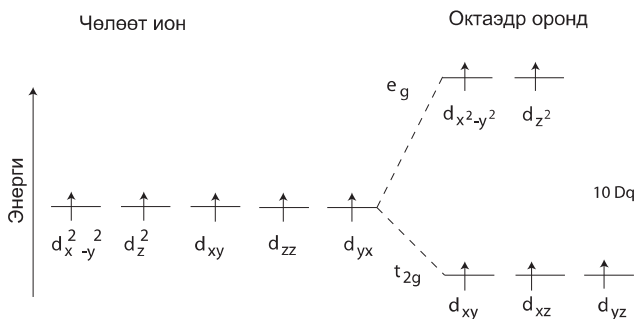
Зураг 1: Синхротрон цацраг

синхротрон цацрагийн зарим онцлог шинж чанарыг харуулав. Синхротрон цацраг нь өндөр эрчимтэй, туйлширсан, маш хүчтэй багцарсан, энергийн өргөн мужийг хамарсан төлхийгүй богино пульстэй зэрэг олон давуу талуудтай. Цацрагийн эрчим нь ердийн рентген цацрагийн үүсгүүртэй харьцуулахад 10^{17} дахин их байдаг нь хэмжилтийн нарийвчлалыг сайжруулах, хугацааг хэмнэх төлхийгүй зарим бага хэмжээтэй эффектүүдийг хэмжих боломжийг олгодог ба инфра улаанаас гамма цацраг хүртэлх энергийн өргөн мужийг хамарсан байдаг нь туршилтыг оновчтой болгох, аномаль дисперсийн эффектүүдийг судлах бас нэгэн боломжийг олгож байгаа юм. Зарим үүсгүүрүүд (Европын ESRF,

АНУ-ийн SLAC, Японы SPring-8) дээр 100 пикосекундын пульстэй цацрагийн сувгууд бий болоод байна. Орчин үед богино пульстэй лазер (5 фемтосекунд) болон богино пульстэй рентген цацрагийн (100 пикосекунд) үүсгүүрүүд бий болсон нь гэрлийн үйлчлэлээр 100 пс хүртэлх хурдтай явагдаж байгаа зарим процессыг тодорхойлох "X-ray ultrafast science" гэсэн шинжлэх ухааны нэгэн шинэ чиглэл үүсээд байна. Энэхүү чиглэл нь нил орчинд явагдаж байгаа хэт хурдан процессыг хугацааны маш богино завсарт тодорхойлох төлхийгүй түүнийг атомын түвшинд танин мэдэх боломжийг олгодог. Түүнчлэн судалгааны энэ арга нь физик, хими, биологийн болон технологийн маш олон салбаруудыг хамарч, электроникийн салбарт мэдээллийг хурдан шуурхай дамжуулах болон тэнд хэрэглэх материалыг судлахад нэгэн том алхмыг хийнэ гэж мэргэжилтнүүд үзэж байна. Шилжилтийн металлуудын тусгаарлагдсан ионы d-орбиталууд нь ижил энергитэй мөхсөн байдаг. Mn^{2+} ионы электроны конфигураци $3d^5$ юм. Лиганд орны онолоор MnF_2 -д Mn-ний d-электрон болон F-ийн атомуудын харилцан үйлчлэлийн улмаас $3d$ түвшний энергийн салалтыг зураг.2-т харуулав. Октаэдр лиганд оронд d-орбиталууд нь t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} -орбиталууд) болон e_g ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ орбиталууд) гэж нэрлэгдэх орбиталууд болон салаалдаг. Ингэснээр 3 дахин мөхсөн t_{2g} (t-триплет), 2 дахин мөхсөн e_g (e-энтертет) орбиталууд салж мөхлийн хэмжээ багасдаг. Энэхүү мөхөл арилсантай холбоотой кристаллд бүтцийн өөрчлөлт гажилт үүсдэг[2]. Октаэдр лиганд оронд электроны дүүргэлт $3d^4$ -ээс $3d^6$ хувьд хоёр янзын электроны эрэмбэлэлттэй байх боломжтой.

Энд нэг бол их энергитэй өдөөгдсөн төлөвүүдэд электрон (high-spin эрэмбэ) суух эсвэл энергийн хувьд тохиромжтой бусад электронуудтай (low-spin эрэмбэ) хослох замаар дүүргэгдэх боломжтой. Mn^{2+} ионы хувьд high-spin эрэмбэлэлт бүх орбиталууд нь электроноор дүүргэгдсэн байна. MnF_2 кристаллд MnF_6 октаэдрууд нь гаждаг (статик Ян-Теллерийн эффект) болох нь рентген бүтцийн судалгаагаар тогтоогдсон[3]. Октаэдруудын гажилтын хэмжээ 1.4% юм. Түүнчлэн гэрлийн үйлчлэлээр үндсэн төлөвөөс E_g, T_{1g}, T_{2g} төлөвүүдэд электрон шилжих шилжилттэй холбоотой динамик Ян-Теллерийн эффектүүдийг спектроскопийн

*Electronic address: tuvjargal@num.edu.mn



Зураг 2: Mn ионы кристалл орон дахь энергийн салалтын схем

аргаар тогтоосон. Гэвч энэхүү гэрлийн шингээлтээр үүсэх бүтцийн өөрчлөлтийг амьдрах нас багатай улмаас олоогоор нарийн тогтоогоогүй байна. Энэхүү ажлын гол зорилго нь MnF_2 кристаллд лазерын өдөөлтөөр явагдаж байгаа бүтцийн өөрчлөлт буюу кристалл тор дахь атомуудын шилжилтийг спектрометр цацрагийн дифракцын болон спектроскопийн аргаар пикосекундын мужид хэмжиж тодорхойлоход оршино.

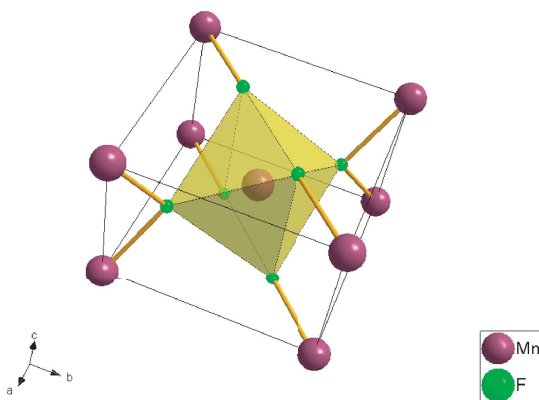
байдаг [1]. Түүний кристалл систем нь тетрагональ бөгөөд $a = b = 4.8736 \text{ \AA}$, $c = 3.3 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ торын параметруудтай. MnF_2 -ийн Нейллийн температур 67°C бөгөөд үүнээс доош антиферросоронзон шинж чанартай. Кристалл бүтцийг зураг.3-д үзүүлэв. Энд Mn-ний атом бүрийг тойрсон F-ийн 6 атомууд нийлж октаэдр үүсдэг.

MnF_2 -ИЙН БҮТЭЦ

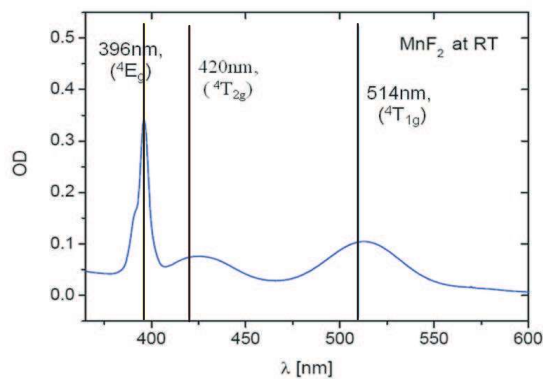
MnF_2 нь сонирхолтой оптик болон соронзон шинж чанартай ба гэрлийн үйлчлэлээр явагдаж байгаа бүтцийн өөрчлөлтийг судлахад маш тохиромжтой хялбар систем юм. MnF_2 кристалл нь тетрагональ рутиле бүтцэд кристаллждаг AB_2 хэлбэрийн нэгдэл бөгөөд антиферросоронзон шинж чанартай тусгаарлагч материал юм. Огторгуйн групп нь $R4_2/mmm$ болно.

ТҮРШИЛТ

Бид эхлээд кристаллографийн [110] чиглэлтэй MnF_2 -ийн 1мм-ийн зузаантай дээжийг бэлтгэж оптик шингээлтийн спектрийн хэмжилтийг хийж гүйцэтгэсэн. Зураг.4-т оптик шингээлтийн спектрийг харуулав. 396нм, 420нм, 515нм долгионы уртал харгалзах шингээлтийн пикууд нь E_g, T_{2g}, T_{1g} төлөвүүдийн гэрлийн шингээлтээр явагдах өдөөлтэй холбоотой. Энэ туршилтад дээрх долгионы урттай лазерын гэрлээр өдөөлтийг хийх хэрэгтэйг харуулж байна.



Зураг 3: MnF_2 -ийн кристалл бүтэц

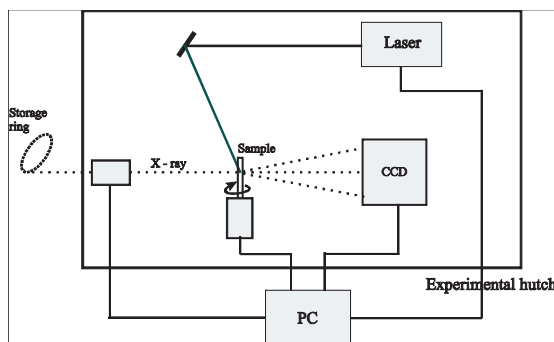


Зураг 4: MnF_2 -ийн оптик шингээлтийн спектр

Мангани (Mn) атом нь эгэл торын (0,0,0) болон (0.5, 0.5, 0.5), Фторын (F) атомууд нь $(1 \pm u, 1 \pm u, 0)$ болон $(0.5 \pm u, 0.5 \pm u, 0.5)$ цэгүүд дээр орших ба энд u-ийн утга нь ойролцоогоор 0.3

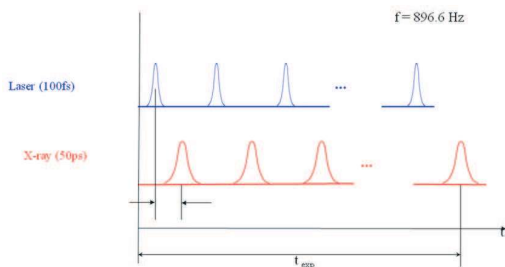
Оптик шингээлтийн спектрометрийн тусламжтай динамик Ян-Теллерийн эффектэд харгалзах шингээлтийн мужуудыг тогтоосон. Бидний туршилтад үр дүн Stout болон бусад ажлын үр дүнтэй сайн тохирч байна [4]. Эндээс

бид 420 нм долгионы урттай гэрлээр кристаллыг өдөөж бүтцийн өөрчлөлтийг нь синхротрон цацрагийн дифракцаар судалсан бөгөөд энэхүү өдөөгдсөн төлөв нь 3 мөхөлтэй төлөв ($4T_{2g}$) байна. Гэрлийн үйлчлэлээр MnF_2 -д явагдаж байгаа энэ процесс нь буцдаг процесс юм. Ийм буцдаг хурдан процессыг "Pump(laser) - Probe(X-ray)" гэж нэрлэгдэх аргаар рентген цацрагийн пульсыг лазерын пульсээс хоцролттой явуулах замаар фемтосекундийн мужил хэмжлэг [5]. Pump-Probe туршилтыг ESRF-ийн ID09b хэмжилтийн сувагт, өөр өөр долгионы урттай лазераар өдөөж хугацааны янз бүрийн хоцролттой байх үед дифракцын хэмжилтийг хийж гүйцэтгэсэн болно. Дифракцын өгөгдөл MAR133 CCD камерт бүртгэгдэх ба дээж детекторын хоорондох зай 100 мм. Туршилтад өдөөж байгаа лазерийн чадал 2-5 мкЖ, давтамж 896.6 Гц, лазерын гэрлийн диаметр 300 мкм. Синхротрон цацрагийн долгионы урт 0.7Å, цацрагийн диаметр 100 мкм байхаар сонгов. Энэхүү аргын схемийг зураг.5 -т харуулав.



Зураг 5: Хэмжилтийн аргын схем

Энэ аргын гол зарчим нь лазерын болон синхротрон цацрагийн пульсуудыг хугацааны янз бүрийн хоцрогдолтойгоор явуулж тухайн үеийн дифракцын зургийг авахад оршидог (зураг.6).



Зураг 6: Хэмжилтийн горимын схем

Өөрөөр хэлбэл синхротроны пульсыг лазерын пульсээс 50 пс хоцрогдолтойгоор явуулж тухайн агшинд дифракцын зургийг бүртгэж авна. Тухайн дифракцын эрчмийн өөрчлөлтөөс кристалл

дахь атомын байрлалын өөрчлөлтийг тодорхойлох боломжтой. Бидний туршилтад лазерын өдөөлтийг оптимал болгохын тулд [6]-[9] 5 микрометрийн зузаантай нунтаг дээж болон 50 микрометрийн зузаантай нимгэн кристаллыг ашиглав.

MnF_2 -ийн өдөөгдсөн төлөвийн бүтцийн факторыг тодорхойлохын тулд октаэдрийн гажилтаар буй болж байгаа F-ийн атомуудын координатын өөрчлөлтийг тооцох шаардлагатай. Өдөөгдсөн төлөвт харгалзах бүтцийн факторыг дараах хэлбэртэй бичиж болно.

$$F(q, t) = f_{Mn} e^{(2\pi i q r)} + \sum_i f_{F_i} e^{2\pi i q (r + \Delta r_i(t))}. \quad (1)$$

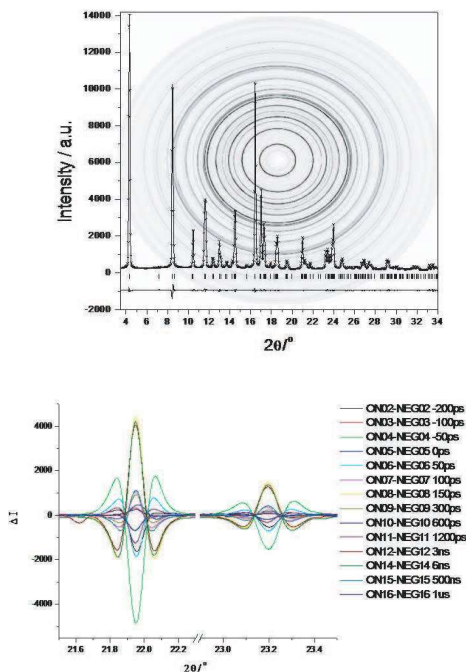
Үүнд: r_i лазерын өдөөлтөөр буй болж байгаа фторын атомын координатын өөрчлөлт, $f_{Mn, F}$ атомын факторууд, q сарнилын фактор. Монокристаллийн хувьд лазерийн үйлчлэлээр буй болж байгаа октаэдрийн гажилтын параметруудийг Брэгтийн рефлексүүдийг сонгох замаар салангал тодорхойлж болно. Нунтаг дээжийн хувьд нэгэн зэрэг гажилтын параметруудийг тодорхойлох боломжтой.

ТУРШИЛТЫН ҮР ДҮН

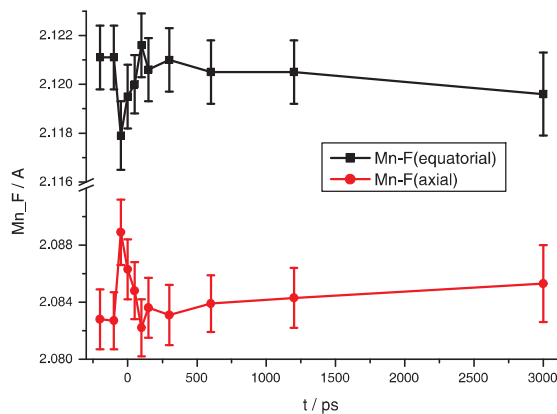
Синхротрон цацрагийн дифракцын зурыг зураг 7а дээр дифракцын өнцгийн тодорхой муж дахь эрчмийн өөрчлөлтүүдийг зураг.7б дээр харуулав. Хугацааны тодорхой агшинд хэмжилтүүдийг хийх бүрт тухайн хэмжилтийн дараа лазерын пульсыг синхротроноос хоцролттойгоор хэмжсэн. Энэ нь температур болон синхротроны эрчмийн хэлбэлзлийг тооцох зорилготой юм. Дифракцын пикийн эрчмийг Fit2d программ хэрэглэн интегралчлав. Дифракцын хэмжилтээс Rietveld-ийн аргыг хэрэглэн Mn болон F-ийн атомуудын хоорондын зайг тодорхойлов (зураг.8).

Энлээс октаэдрин гажилтыг нарийн харж болно. Мөн өдөөгдсөн төлөвийн амьдрах нас ойролцоогоор 200 пс байна. Динамик Ян-Теллерийн эффектийн хувьд Mn-F атомуудын хоорондын зайн өөрчлөлтүүд нь ойролцоогоор 0.5-1% байна. Эгэл тор дахь F-ийн атомын байрлалыг үндсэн болон өдөөгдсөн төлөвийн хувьд тодорхойлон зураг.9) дээр үзүүлэв.

Үндсэн төлөв болон өдөөгдсөн төлөв дэх фторын атомын байрлал нь $F(0.3042, 0.3042, 0)$, $F(0.31, 0.31, 0)$ болохыг туршилтаар тогтоов. Лазерын өдөөлтөөр октаэдр гажих үеийн фторын атомуудын шилжилтийн чиглэл болон хэмжээг туршилтаар тодорхойлж зураг.10-д харуулав.



Зураг 7: а) Синхротрон цацрагийн дифракцын зураг, б) Дифракцын өнцгийн тодорхой муж дахь эрчимийн өөрчлөлтүүд.

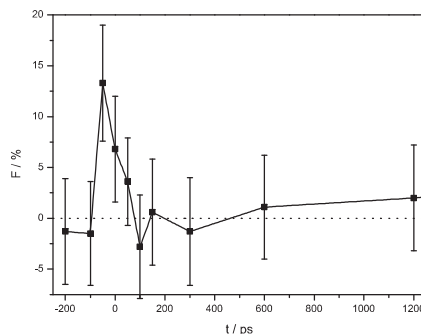


Зураг 8: Mn-F хоёрын хоорондох байрлалын лазерийн өдөөлтийн хугацааны хамаарал

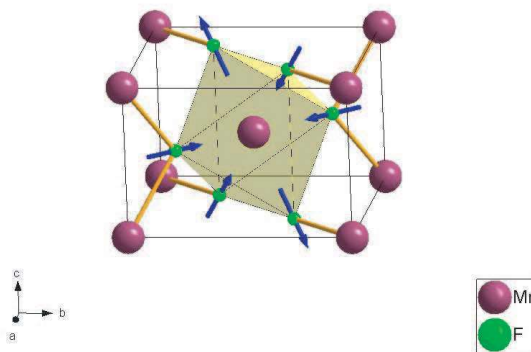
ДҮГНЭЛТ

MnF₆- октаэдрын гажилтын параметруудийг янз бүрийн Брэггийн рефлексүүдийг хэмжих замаар нэгэн утгатай тодорхойлж, лазерийн өдөөлтөөр явагдаж байгаа процессыг тайлбарлав. Лазерын өдөөлтөөр MnF₂ кристаллд октаэдрын гажилт үүсдэг нь эрчимийн өөрчлөлтөөс тодорхой харагдаж байна. Октаэдрийн гажилт нь ойролцоогоор 1-2%

болохыг туршилтаар тогтоож, фторын атомуудын шилжилтийн чиглэлийг тодорхойлов.



Зураг 9: Эгэл тор дахь F-ийн байрлалын лазерийн өдөөлтийн хугацааны хамаарал



Зураг 10: MnF₆ октаэдрт лазерийн чиймчлэлээр явагдаж байгаа динамик схем

Гэрлийн шингээлтээр үүсэж буй өдөөглсөн төлөвийн амьдрах нас ойролцоогоор 200 пс байна. Дифракцын пикүүдийн байрлал өөрчлөгдөхгүй байгаа нь кристалл торын параметрийн өөрчлөлт бараг байхгүй байгаа эсвэл туршилтад ажиглагдах хэмжээнд байхгүй байгааг харуулж байна.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү ажлыг хийж гүйцэтгэхэд санхүүгийн дэмжлэг үзүүлсэн Монгол Улсын Шинжлэх Ухаан Технологийн сан болон зарим туршилтад техникийн тусламж болон дэмжлэг үзүүлсэн Европын Синхротроны төвийн Проф. M.Wulfийн болон Гостингенний Макс-Планкийн Институдын Проф.Трое-ийн судалгааны группын ажилтнуудад талархлаа илэрхийлье.

- [1] Philipp Dufek, Karlheinz Schwarz, Peter Blaha
Electric and magnetic structure of MnF_2 and NiF_2 ,
Phys. Rev. B (48) 12672 (1993)
- [2] H. A. Jahn, E. Teller., Proc. Roy.Soc. ,
A161, (1937) 220
- [3] W. H. Baur., Acta Cryst. , **11**, (1958) 488-490
- [4] J.W.Stout., J.Chem. Phys., **31**, (1959) 709
- [5] Collet et al., Science., **300**, (2003) 612
- [6] J. Davaasambuu et al., Synchrotron, Rad., (2004)
- [7] Bargheer et al., Science., **306**, (2004) 1771
- [8] J. Davaasambuu et al., J.Phys.D:Appl.Phys.,
38, (2005) 204
- [9] J. Davaasambuu et al., J.Phys.Chem. A.,
110, (2006) 3261