

04,08

Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР ионов Nd^{3+} и U^{3+} в двойных фторидах $LiRF_4$ ($R = Y, Lu, Tm$)

© Л.К. Аминов, А.А. Ершова, С.Л. Кораблёва, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин, А.А. Родионов

Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

E-mail: Igor.Kurkin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2011 г.)

Приводятся результаты наблюдений и обсуждение суперсверхтонкой структуры (ССТС) спектров ЭПР примесных ионов Nd^{3+} и U^{3+} в монокристаллах двойных фторидов $LiRF_4$ ($R = Y, Lu, Tm$). В $LiYF_4:Nd$ ($g_{\parallel} = 1.987$, $g_{\perp} = 2.554$) и $LiTmF_4:Nd$ ССТС наблюдается при ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{B} параллельно оси c кристалла и состоит из девяти компонент с расщеплением ~ 15.4 МГц. В монокристаллах $LiYF_4:U$ ($g_{\parallel} = 1.149$, $g_{\perp} = 2.508$) и $LiLuF_4:U$ ССТС наблюдается как при $\mathbf{B} \parallel c$, так и при $\mathbf{B} \perp c$ и состоит соответственно из девяти и одиннадцати компонент с расщеплением ~ 21.5 МГц. Следует отметить, что для $LiLuF_4:U^{3+}$ при отходе от ориентации $\mathbf{B} \perp c$ разрешение спектра ССТС становилось значительно лучше.

1. Введение

Суперсверхтонкая структура (ССТС) в спектрах ЭПР парамагнитных кристаллов обусловлена взаимодействием локализованных на парамагнитных ионах электронов с магнитными моментами ядер окружающих эти ионы лигандов. Проведенные нами ранее систематические исследования спектров ЭПР редкоземельных ионов и ионов U^{3+} , внедренных в качестве примесей в кристаллы $LiRF_4$ ($R = Y, Lu, Tm$, примесные ионы замещают ионы R^{3+} в узлах с тетрагональной точечной симметрией S_4) [1–3], выявили ряд интересных особенностей ССТС измеренных спектров. Отметим яркое проявление в спектрах U^{3+} усиленного ядерного магнетизма в ван-Флекковском парамагнетике $LiTmF_4$ [2], любопытный факт разрешения ССТС спектра ЭПР в $LiYF_4:Ce^{3+}$ при промежуточной ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{B} по отношению к осям кристалла (под углом $\sim 33^\circ$ к оси симметрии c), тогда как при $\mathbf{B} \parallel c$ разрешение отсутствует [3]. В то же время ССТС в спектрах ЭПР кристаллов $LiTmF_4:Ce^{3+}$ разрешается только при $\mathbf{B} \parallel c$. Такое многообразие проявлений ССТС в однотипных системах побудило нас предпринять дальнейшие исследования в этом направлении. В настоящей работе представлены результаты наблюдений спектров ЭПР ионов Nd^{3+} в $LiYF_4$ и $LiTmF_4$, а также ионов U^{3+} в $LiYF_4$ и $LiLuF_4$ (спектр ЭПР $LiTmF_4:U^{3+}$ исследовался в работе [2]). Эти ионы обладают сходными незаполненными электронными конфигурациями $4f^3$ и $5f^3$ соответственно.

Как было подчеркнуто еще в ранних исследованиях редкоземельных соединений [4,5], сложная картина спектров ЭПР редкоземельных ионов при наличии суперсверхтонких взаимодействий (ССТВ) связана со сравнительно малой величиной последних, сопоставимой с ядерной зеемановской энергией в магнитных полях, используемых при измерениях ЭПР в области сантиметровых длин волн. Величина ядерной зеема-

новской энергии определяется условиями эксперимента — g -факторами парамагнитных ионов, ориентацией внешнего поля \mathbf{B} — и может быть как больше, так и меньше энергии ССТВ. Соотношение между этими двумя величинами может быть существенно разным для магнитно-неэквивалентных лигандов. Поэтому наблюдение разрешенной ССТС оказывается возможным лишь при некоторых ориентациях внешнего поля, как показывают наши эксперименты [3], не обязательно совпадающих с кристаллическими осями.

Волновые функции $4f$ - и $5f$ -электронов практически равны нулю в области расположения ядер лигандов и слабо перекрываются с волновыми функциями локализованных на лигандах электронов, но при описании ССТВ недостаточно ограничиваться диполь-дипольными взаимодействиями точечных магнитных моментов парамагнитного иона и ядер лигандов. Результаты вычислений удается согласовать с экспериментом лишь при учете ковалентной связи f -электронов примесного иона с лигандами. Кроме того, иногда удается оценить характер и величину косвенного взаимодействия примесного иона с редкоземельными ионами, входящими в состав кристалла-матрицы [2]. Таким образом, анализ ССТС спектров ЭПР позволяет получить важные сведения о межзонных взаимодействиях и электронном распределении в кристаллах, что предопределяет актуальность темы предлагаемого исследования.

В разделе 2 настоящей работы излагаются условия экспериментов и приводятся основные их результаты. В разделе 3 мы обсуждаем эти результаты, сравниваем с результатами численного моделирования и сопоставляем с предыдущими работами на аналогичных системах.

2. Экспериментальная часть

Исследования спектров ЭПР ионов U^{3+} и Nd^{3+} в монокристаллах $LiRF_4$ выполнялись на спектрометре

Bruker ESP-300 в X -диапазоне (частота ~ 9.36 GHz) при температурах $\sim 5 - 16$ К. Образцы были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в атмосфере аргона. Все образцы содержали значительное количество посторонних примесей. В образце $\text{LiYF}_4 + 0.1 \text{ wt.}\% \text{ U}$ наблюдался спектр ЭПР, приведенный на рис. 1. Помимо линии, обусловленной ураном, наблюдались интенсивные линии, принадлежащие ионам Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} . g -факторы редкоземельных ионов в LiRF_4 приведены в работе [6]. Интересующие нас g -факторы ионов Nd^{3+} и U^{3+} следующие: в случае $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ $g_{\parallel} = 1.987$, $g_{\perp} = 2.554$; в случае $\text{LiYF}_4:\text{U}^{3+}$ $g_{\parallel} = 1.149$, $g_{\perp} = 2.508$. Измеренная концентрация ионов Nd^{3+} равна $\sim 0.037 \text{ at.}\%$ и сравнима с концентрацией ионов U^{3+} ($\sim 0.049 \text{ at.}\%$).

Поиск ССТС спектров ЭПР выполнялся прежде всего в главных ориентациях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$, поскольку в промежуточной ориентации, когда $0 < \theta < \pi/2$ (θ — угол между магнитным полем и осью c), спектр систе-

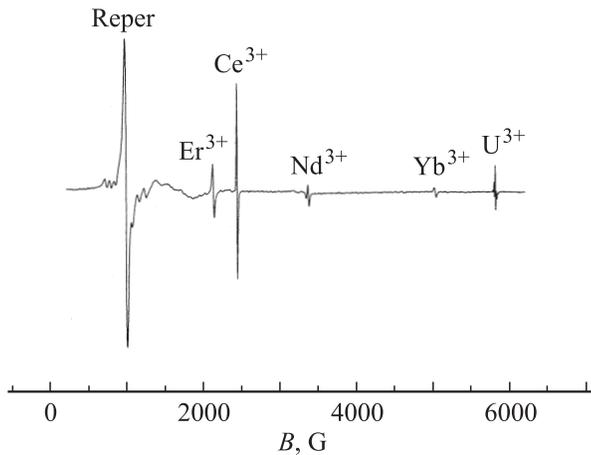


Рис. 1. Спектр ЭПР монокристалла $\text{LiYF}_4 + 0.1 \text{ wt.}\% \text{ U}$ в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Интенсивная линия в магнитном поле ~ 1000 G принадлежит реперу ($\text{CaF}_2 + 0.8 \text{ wt.}\% \text{ Er}$), $\nu = 9.36$ GHz, $T = 15$ К.

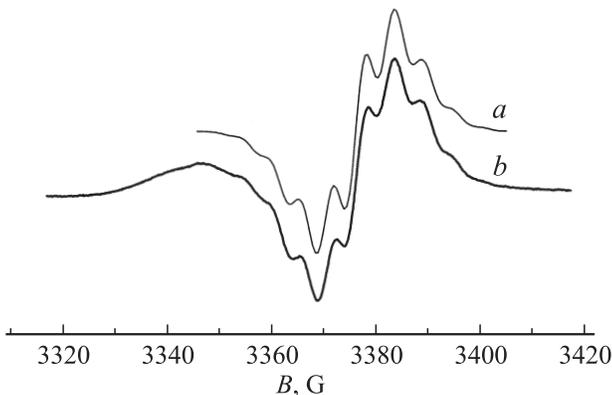


Рис. 2. Спектр ЭПР Nd^{3+} в монокристалле LiYF_4 в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, $\nu = 9.36$ GHz, $T = 15$ К. a — рассчитанный спектр, b — экспериментальный спектр.

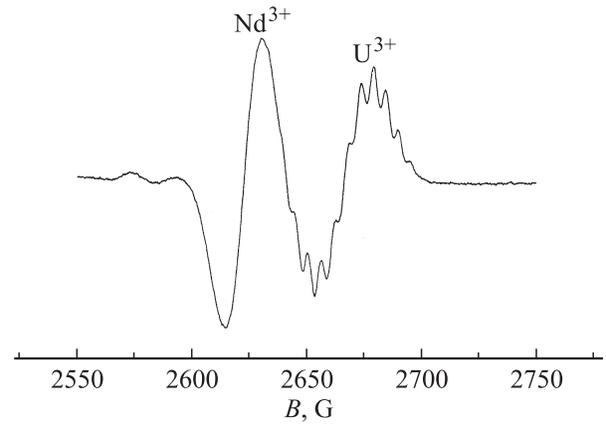


Рис. 3. Спектр ЭПР Nd^{3+} и U^{3+} в монокристалле LiYF_4 в ориентации $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$, $\nu = 9.36$ GHz, $T = 16$ К.

мы обычно сильно усложняется из-за большого числа магнитно-неэквивалентных ядер. Отметим, что ССТС в спектре ЭПР ионов Yb^{3+} в LiYF_4 исчезает при отходе от ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ всего на $\sim 2^\circ$ [7].

В спектре ЭПР иона Nd^{3+} в монокристалле LiYF_4 была обнаружена четкая ССТС в ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (рис. 2). ССТС содержит девять наблюдаемых компонент, расстояние между которыми ~ 5.5 G (15.4 MHz). В ориентации $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ССТС в спектре ЭПР иона Nd^{3+} не наблюдается (рис. 3).

В спектре ЭПР иона Nd^{3+} в LiTmF_4 ССТС также наблюдается только при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Как и в спектре LiYF_4 , наблюдались девять компонент, расстояние между ними также равно ~ 5.5 G, однако ширина линий компонент ССТС значительно больше, чем в LiYF_4 .

В монокристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 ССТС спектров ЭПР ионов U^{3+} наблюдается как при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, так и при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$. Структура спектра в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ обсуждалась в работе [1]. Новым фактом является наблюдение ССТС при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ (рис. 3). ССТС содержит одиннадцать компонент с расстоянием между ними ~ 6 G (21.1 MHz). Следует отметить, что ССТС спектра U^{3+} в LiLuF_4 при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ такая же, как и в LiYF_4 , но разрешена заметно хуже. Неожиданным явился тот факт, что при отходе от ориентации $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ($\theta = 90^\circ$) разрешение спектра $\text{LiLuF}_4:\text{U}^{3+}$ становилось значительно лучше: при $\theta = 86.5^\circ$ наблюдалась четкая ССТС, наиболее четкая при $\theta = 81^\circ$, но уже при $\theta = 74^\circ$ ССТС почти не разрешалась.

3. Обсуждение результатов

Редкоземельные ионы в двойных фторидах LiRF_4 ($R = \text{Y, Lu, Tm}$) замещают ионы R^{3+} в позициях с симметрией S_4 (рис. 4). Ближайшее окружение составляют две четверки ионов фтора F1 и F2, располагающиеся в вершинах двух тетраэдров, один из которых вытянут, а второй сжат вдоль оси c кристалла. Четыре иона лития

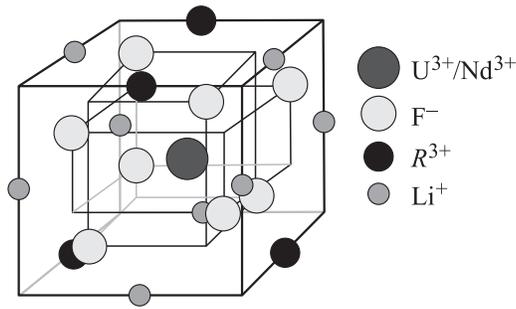


Рис. 4. Половина ячейки Браве кристалла LiRF_4 с центром на примесном ионе $\text{U}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, замещающем позицию R^{3+} .

(третья координационная сфера) находятся в одной плоскости ab с примесным ионом. Следующую координационную сферу составляют еще четыре иона Li^+ и четыре иона R^{3+} , образующие одинаковые тетраэдры.

ССТС спектров ЭПР определяется взаимодействием f -электронов примесного иона с ближайшими ядрами F^- , а также ядрами Tm^{3+} в ван-флековском парамагнетике LiTmF_4 [3,8]. Вклады ядер ионов Li^+ и Y^{3+} пренебрежимо малы.

Приведем структурные параметры лигандов F1 и F2, используемые в последующих оценках [3],

$$\text{F1: } R_1 = 0.222 \text{ nm}, \quad \theta_1 = 67.6^\circ;$$

$$\text{F2: } R_2 = 0.227 \text{ nm}, \quad \theta_2 = 38.6^\circ,$$

где $R_i = |\mathbf{R}_i|$, \mathbf{R}_i — радиус-вектор, соединяющий парамагнитный ион с ионом фтора, θ_i — угол между \mathbf{R}_i и осью c . Ядерное гиромагнитное отношение для фтора $\gamma_1/2\pi = 40 \text{ MHz/T}$ [5].

Эффективный спиновый гамильтониан для парамагнитного иона, взаимодействующего с магнитными моментами ядер лигандов, записывается в виде [2,5]

$$H = \mu_B \tilde{g} \mathbf{S} + \hbar \sum_i \left(-\mathbf{B} \tilde{\gamma}_i^i \mathbf{I}^i + \sum_{p,v} T_{pv}^i I_p^i S_v \right), \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, \tilde{g} — g -тензор примесного иона, \mathbf{I}^i — спин ядра i -го лиганда, $\tilde{\gamma}_i^i$ — эффективный ядерный гиромагнитный тензор i -го лиганда, отличающийся от гиромагнитного отношения γ_i^i фактором усиления $(1 + \tilde{\alpha}^i)$, принимающим большие значения в случае ядер ван-флековских ионов. Для ядер диамагнитных ионов F^- , Li^+ , Y^{3+} тензором сдвига $\tilde{\alpha}$ можно пренебречь. В формуле (1) \tilde{T}^i — тензор ССТВ, в соответствии с определением компоненты этого тензора имеют размерность частоты. Вклад в тензор ССТВ магнитного диполь-дипольного взаимодействия парамагнитного иона с ядром равен

$$T_{pvd}^i = -\frac{\mu_B \gamma_i^i}{R_i^3} \sum_q (\delta_{qp} - 3n_q^i n_p^i) g_{qv}. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{n}^i = \mathbf{R}_i/R_i$. Для изучаемых в настоящей работе ионов U^{3+} и Nd^{3+} эффективный спин $S = 1/2$.

Детали вычислений спектров ЭПР на основе гамильтониана (1) изложены в предыдущих работах [1–3]. Здесь мы приведем результаты расчетов применительно к исследуемым системам. Электронная зеемановская энергия намного превышает остальные члены в формуле (1). Собственные значения соответствующего оператора равны $E(M = \pm 1/2) = g_{\text{eff}} \mu_B B M$, где $g_{\text{eff}}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha$, α — угол наклона внешнего поля по отношению к оси кристалла c . Ядерная часть гамильтониана (1) диагонализуется независимо для каждого электронного состояния M . В рамках принятого приближения невзаимодействующих лигандов эта процедура сводится к диагонализации гамильтонианов отдельных лигандов

$$H^i(M) = \hbar \mathbf{I}^i \mathbf{B}_{\text{eff}}^i(M) \quad (3)$$

и последующей суперпозиции полученных спектров. При $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}(c)$ четверки ионов F1 и F2 оказываются магнитно-эквивалентными, причем

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}^i(M_z) = [M_z T_{xz}^i, M_z T_{yz}^i, M_z T_{zz}^i - \gamma_i B]. \quad (4)$$

Эффективное поле здесь выражено в единицах частоты. Интервалы между компонентами спектра и их интенсивности определяются величинами $\gamma_i B$, T_{zz}^i , $T_i = (T_{xz}^2 + T_{yz}^2)^{1/2}$. Для иона Nd^{3+} ($B = 3.4 \text{ kG}$) $\gamma_i B = 13.5 \text{ MHz}$, а дипольные составляющие тензора ССТВ для ионов F1 и F2 следующие (в MHz):

$$T_{zzd}^{(1)} = -3.8, \quad T_{id}^{(1)} = 7.15, \quad T_{zzd}^{(2)} = 5.2, \quad T_{id}^{(2)} = 9.2.$$

Как и в предыдущих работах [1–3], моделирование спектров с учетом только диполь-дипольного вклада в тензор ССТВ приводит лишь к качественному соответствию с результатами измерений. На рис. 2 приведен практически совпадающий с экспериментом модельный спектр при следующих значениях параметров T_{kl} :

$$T_{zz}^{(1)} = -6, \quad T_i^{(1)} = 13.4, \quad T_{zz}^{(2)} = 3.4, \quad T_i^{(2)} = 14.2.$$

Ширина отдельной компоненты бралась равной $\sim 10 \text{ MHz}$, что примерно соответствует взаимодействию с удаленными ядрами (ср. [4]).

Ранее было отмечено [3], что при $\mathbf{B} \perp c$ каждая четверка структурно-эквивалентных лигандов распадается на две пары магнитно-эквивалентных лигандов, и дипольные поля зависят от ориентации поля в плоскости ab . Приведем здесь для иона U^{3+} при $\mathbf{B} \perp c$ ($B = 2.66 \text{ kG}$) дипольные составляющие тензора ССТВ для ионов F1 и F2 в случае, когда лиганд оказывается в плоскости, содержащей внешнее поле и ось $z(c)$,

$$T_{xxd}^{(1)} = 13.3, \quad T_{td}^{(1)} = 9, \quad T_{xxd}^{(2)} = -1.3, \quad T_{td}^{(2)} = 11.7 \text{ MHz}.$$

Приведенные величины также позволяют качественно воспроизвести наблюдаемый спектр ЭПР.

Подводя общий итог проведенных исследований, отметим, что основные черты наблюдавшихся суперсверхтонких структур спектров ЭПР редкоземельных ионов

и ионов U^{3+} в двойных фторидах $LiRF_4$ хорошо объясняются в рамках существующих теоретических представлений. Разнообразие возникающих в эксперименте ситуаций объясняется тем, что различные взаимодействия, вносящие вклад в ССТВ, — прямое взаимодействие ядер лигандов с внешним магнитным полем, магнитное диполь-дипольное взаимодействие парамагнитного центра с ядрами лигандов, ковалентная связь f -электронов с окружающими ионами — по порядку величины одинаковы, но меняются в достаточно широких пределах в зависимости от условий эксперимента и могут обладать разными знаками.

Список литературы

- [1] L.K. Aminov, A.A. Ershova, D.G. Zverev, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, B.Z. Malkin. *Appl. Magn. Res.* **33**, 351 (2008).
- [2] L.K. Aminov, A.A. Ershova, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, A.A. Rodionov, B.Z. Malkin. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 362 (2008).
- [3] Л.К. Аминов, А.А. Ершова, В.Н. Ефимов, С.Л. Кораблёва, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин, А.А. Родионов. *ФТТ* **52**, 1931 (2010).
- [4] U. Ranon, J.S. Hyde. *Phys. Rev.* **141**, 259 (1966).
- [5] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1972). Т. 1.
- [6] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, С.И. Сахаева. *ФТТ* **32**, 2705 (1990).
- [7] J.P. Sattler, J. Nemarich. *Phys. Rev. B* **4**, 1 (1971).
- [8] L.K. Aminov, B.Z. Malkin, M.A. Teplov. In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. V. 22 / Eds K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, Elsevier Science (1996). P. 295.