

УДК 537.635

© 1991

МУТАЦИОННЫЙ ДЭЯР  
КУБИЧЕСКИХ И ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ  $Gd^{157}$   
В  $CaF_2$  И  $SrF_2$ .  
СВЕРХТОНКОЕ И КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А. Д. Горлов, А. П. Потапов, Л. И. Левин, В. А. Уланов

Описываются исследования сверхтонкого (СТВ) и квадрупольного взаимодействия (КВ) кубических и тетрагональных центров  $Gd^{157}$  в  $CaF_2$  и  $SrF_2$ . Метод исследований — импульсный ДЭЯР, описанный в [1]. Сравниваются возможности этого метода, называемого в дальнейшем мутационным ДЭЯР, с обычным стационарным ДЭЯР. Определены параметры СТВ и КВ. В модели точечных зарядов оценен вклад в КВ от компенсатора  $F^-$  для тетрагональных центров.

Интерес к изучению СТВ и КВ  $Gd^{157}$  в  $CaF_2$  и  $SrF_2$  связан с тем, что здесь примесный центр (ПЦ) находится во фторовом окружении, причем у разных по симметрии ПЦ меняется как число ближайших лигандов, так и расстояние до них. Данных такого рода в литературе очень мало, поскольку СТВ и КВ исследованы в основном на  $Gd^{3+}$  в кислородном окружении при изовалентном внедрении примеси.

Использование новой экспериментальной методики, описанной в [1] и недавно воспроизведенной в [2], поставило вопрос о сравнении ее со стационарным ДЭЯР как в смысле точности определения параметров, так и в смысле возможностей наблюдения различных переходов ДЭЯР на одном образце при одинаковых температурах и амплитудах резонансных полей, вызывающих переходы ЭПР и ДЭЯР.

### 1. Экспериментальные результаты

Все исследования проводились на супергетеродинных спектрометрах 3-см диапазона при температуре 1.8 К. Изучаемые кристаллы  $CaF_2$  и  $SrF_2$  выращены с примесью 0.01 %  $Gd^{157} O_3$  по весу в шихте. Анализ спектров ЭПР этих материалов показал, что ПЦ находятся во фторовом окружении [3]. В табл. 1 приведены параметры стандартных гамильтонианов, описывающие спектры ЭПР с кубической и тетрагональной симметрией кристаллического поля [3, 4] при низкой температуре. Отличие  $b_2^0$  от данных работ [3, 5] обусловлено сильной температурной зависимостью этой константы.

Изучение спектров как стационарного, так и мутационного ДЭЯР тетрагональных центров  $Gd^{3+}$  в  $CaF_2$  и  $SrF_2$  в диапазоне 3-см осложнено тем, что практически все сигналы ЭПР расположены в области «малых» и «промежуточных» магнитных полей. Здесь находится множество «пересечений» (отгалкиваний) уровней энергии электронно-ядерной системы [3], поэтому частоты ДЭЯР переходов (аналогично и ЭПР) нелинейно зависят от магнитного поля  $H$ . Сигналы ЭПР из-за неоднородного уширения практически не имеют разрешенной сверхтонкой структуры (СТС), поэтому установка  $H$ , соответствующего максимуму компоненты СТС сигнала поглощения, практически невозможна. Поскольку сигналы ЭПР как тетрагональных, так и кубических центров  $Gd^{3+}$  имеют дополнительные уши-

Таблица 1

Параметры  $b_n^m$  (МГц) для центров  $Gd^{3+}$  в  $CaF_2$  и  $SrF_2$  при  $T=1.8$  К

Кристалл	Симметрия центра	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$b_2^0$	$b_4^0$
$CaF_2$ $SrF_2$	$C_{4v}$	1.9921 (16)	1.9925 (15)	-4707.7 (34)	-71.6 (15)
	$O_h$	1.9916 (7)	1.9916 (7)		-126.4 (4)
	$C_{4v}$	1.9915 (20)	1.9926 (15)	-3663.2 (30)	-62.8 (14)

Таблица 1 (продолжение)

Кристалл	Симметрия центра	$b_4^4$	$b_6^0$	$b_6^4$
$CaF_2$ $SrF_2$	$C_{4v}$	-453.9 (89)	-1.8 (15)	15 (13)
	$O_h$		-0.3 (3)	
	$C_{4v}$	-430.1 (76)	-2.0 (18)	13 (15)

ряющие вклады от низкосимметричных компонент кристаллического электрического поля, локальных напряжений [3, 4], то это приводит к значительной зависимости частот ДЭЯР от положений на компонентах СТС, связанных с проекцией ядерного спина  $I_z \neq 1/2$  [6]. Ясно, что это уменьшает точность определения необходимых констант.

Исследования спектров нутационного ДЭЯР проводились в основном в ориентациях  $\mathbf{H} \parallel C_1, C_3, C_2$  осей кристаллов. Для анализа данных по СТВ кубических центров использовался известный гамильтониан, приведенный в [6, 7]. Расчет параметров СТВ для тетрагональных центров велся с помощью гамильтониана, включающего в себя как взаимодействие электронного спина  $S=7/2$  с кристаллическим полем [3], так и добавки  $\mathcal{H}'$ , определяемой СТВ и КВ для локальной симметрии  $C_{4v}$ .

$$\mathcal{H}' = AS_x I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) - g_n \beta_n (\mathbf{H}) + P[I_z^2 - 1/3 I(I+1)] + + (1/252) QO_2^0(S)O_2^0(I) + A_1 O_3^0(S)O_3^0(I) + A_2 [O_3^1(S)O_3^1(I) + \Omega_3^1(S)\Omega_3^1(I)].$$

Первые четыре члена здесь общеизвестны, три последних — добавочное КВ и СТВ, связанные с искажениями сферической симметрии электронных оболочек  $Gd^{157}$  и примесью орбитального момента к основному  $S$ -состоянию [3, 6, 7]. Они записаны в виде произведения операторов, матричные элементы которых приведены в [3].

Все константы в табл. 2 получены численной минимизацией на ЭВМ набора частот нутационного ДЭЯР (число их от 25 до 93) одновременно для

Таблица 2

Параметры сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий  $Gd^{157}$  в  $CaF_2$  и  $SrF_2$  (значения в МГц)

Кристалл	Симметрия центра	A	B	P	Q	$A_1 \cdot 10^5$	Ссылка
$CaF_2$	$O_h$	16.8828 (13)			-0.732 (62)	-39 (10)	Наст. раб. [6-8] Наст. раб. —
	$O_h$	16.8815 (14)			-0.687 (18)	-31 (3)	
	$C_{4v}$	17.120 (21)	16.987 (13)	-63.096*(22)	-0.781 (15)	0(100)	
$SrF_2$	$O_h$	16.753 (1)			-0.761 (84)	-34 (9)	—
	$C_{4v}$	16.933 (21)	16.872 (13)	-28.639 (16)	-0.84 (11)	106 (112)	—

Примечание.  $g_n = -0.2250$  для всех центров.

всех ориентаций. Из полного набора частот мы исключили те, которые имели сильные угловые зависимости, поскольку установка определенной ориентации была возможна лишь с точностью  $\leq 0.2^\circ$ .

Следует заметить, что для симметрии  $C_{4v}$  в  $\mathcal{H}'$  содержится большее число недиагональных членов, связанных с индуцированными КВ и СТВ. Нами приведены только те, что определены с ошибками  $\leq 100\%$ . Опущенные параметры часто на 1—2 порядка меньше измеренных [6-8].

## 2. Обсуждение результатов

Сигналы нутационного ДЭЯР кубических и тетрагональных центров  $Gd^{157}$  в  $CaF_2$  и  $SrF_2$  аналогичны тем, что описаны в [1], для всех ЭПР переходов, где выполняются условия наблюдения нутаций. Периоды наблюдаемых нутаций пропорциональны коэффициентам усиления РЧ поля, вызывающего ядерные переходы [4]. Для сравнения точности данного метода со стационарным ДЭЯР мы исследовали СТВ кубического центра  $Gd^{157}$  в  $CaF_2$  и сравнили наши данные с известными [6, 7] (табл. 2). Видно, что результаты практически одинаковы. Таким образом, можно предположить, что точность визуально наблюдаемого нутационного ДЭЯР близка к точности стационарного.

Мы попытались сравнить при равных условиях (близкие амплитуды РЧ поля, одинаковые температура и СВЧ насыщение) возможность практически наблюдать различные переходы как в нутационном, так и стационарном ДЭЯР. Оказалось, что в данных материалах на разных ЭПР переходах сигналы стационарного ДЭЯР вообще не наблюдаются, хотя нутационный ДЭЯР хорошо фиксируется и частоты легко измеряемы. Не вдаваясь в подробности, заметим, что в обычном ДЭЯР важно соотношение между конкурирующими процессами насыщения и релаксации в электронно-ядерной системе и именно это определяет интенсивности сигналов [4, 7]. В методике нутационного ДЭЯР имеется возможность возбуждать систему ядерных спинов импульсами РЧ поля, выбирая промежуток времени  $\tau$  между ними такой, чтобы к началу следующего импульса электронно-ядерная система вернулась к своему начальному состоянию. При этом  $\tau$  обычно близко ко времени спин-решеточной релаксации, а амплитуда сигнала нутационного ДЭЯР, пропорциональная интенсивности сигнала ЭПР, максимальна. Таким образом, здесь уменьшается зависимость от релаксационных характеристик электронно-ядерной системы и важно лишь создать условия наблюдения нутаций [1].

Ранее в [1] сообщалось, что в нутационном ДЭЯР работает механизм сдвига спин-пакетов [4, 7]. Наши исследования на вышеуказанных материалах показали, что дополнительно возможен и существенный вклад релаксационного механизма ДЭЯР [4, 7]. Экспериментальное подтверждение его эффективности — наблюдение частот ДЭЯР, связанных с электронно-ядерными уровнями энергии, не задетыми СВЧ насыщением. Наибольший эффект наблюдался в области малых магнитных полей, где уровни энергии близки. Для проверки утверждения о работе релаксационного механизма мы провели дополнительные исследования нутационного ДЭЯР  $Gd^{157}$  в германате свинца при разных концентрациях ПЦ. Заметим, что здесь сигналы ЭПР наблюдаются в области  $H$ , где уровни энергии линейны. Оказалось, что при концентрациях ПЦ, в 3—4 раза больших по сравнению с указанной в [1], эффективность релаксационного механизма резко возрастает. Это хорошо наблюдается в виде уменьшения амплитуды нутаций при повышении концентрации, причем на некоторых переходах они вообще исчезают, хотя условия их наблюдения выполняются. Сигналы ДЭЯР выглядят как резкий подъем СВЧ поглощения с аperiодическим спадом. Уменьшается и интенсивность по отношению к амплитуде сигнала ЭПР. На выделенном ЭПР переходе фиксируются также частоты ДЭЯР, связанные с ненасыщенными уровнями энергии, что возможно лишь при релаксационном механизме [7].

Сравнивая параметры СТВ ПЦ в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  можно заметить (табл. 2), что их значения для тетрагональных и кубических центров в  $\text{CaF}_2$  больше тех же констант для  $\text{SrF}_2$ . С другой стороны,  $A$  для тетрагонального и кубического центров находятся в том же соотношении для каждого материала [8]; следовательно, и для лигандов-фторов также имеется тенденция к увеличению неспаренной спиновой плотности на  $ns$  оболочках  $\text{Gd}^{3+}$  при увеличении числа лигандов, ближайших к ПЦ, и уменьшении расстояния до них.

Как и в случае кислородного окружения примеси, неплохо выполняется линейная зависимость между параметрами  $P$  и анизотропией СТВ, т. е.  $P \sim A - B/A + 2B$  [9]. Заметим, что в наших материалах произошло неизовалентное замещение, тем не менее, видимо, механизмы формирования КВ и анизотропии СТВ близки для двух разных ситуаций.

Мы провели грубую оценку вклада в КВ от иона-компенсатора  $\text{F}^-$  в тетрагональных центрах  $\text{Gd}^{3+}$ . Используя табличные значения параметра анитэкранирования Штернхеймера и квадрупольного момента ядра  $\text{Gd}^{157}$  ( $\gamma_\infty = -60.8$ ,  $Q' = 1.36$  барн), получили  $P = -72$  МГц ( $\text{CaF}_2$ ) и  $P = -60$  МГц ( $\text{SrF}_2$ ). При этом  $\text{F}^-$  брался как точечный заряд, расположенный в центре ближайшего к  $\text{Gd}^{3+}$  междоузлия в неискаженной решетке. Мы понимаем, что КВ существенно зависит от эффектов обмена и искажений решетки при внедрении ПЦ. Тем не менее в  $\text{CaF}_2$  вклады от точечных зарядов и обменные для ближайшего окружения из  $8\text{F}^-$ , возможно, скомпенсированы из-за малого отклонения от кубической структуры. Для компенсатора наиболее существен именно точечный вклад, так как обменные вклады имеют обычно резко спадающую радиальную зависимость [3-5]. Что касается  $\text{SrF}_2$ , то известные данные по лигандному СТВ тетрагонального центра  $\text{Gd}^{3+}$  [10] показывают, что компенсатор здесь ближе к ПЦ, чем это следует из структуры, а менее плотная упаковка, возможно, приводит к большим искажениям вблизи ПЦ, чем в  $\text{CaF}_2$ . Из проведенного сравнения экспериментальных и расчетных параметров видно, что учет локальных искажений и обменных эффектов должен давать положительные вклады в параметры КВ в этих материалах.

В заключение отметим следующее.

1. Нутационный ДЭЯР обладает практически теми же возможностями, что и стационарный метод. Импульсный характер нутационного ДЭЯР позволяет иногда получать более полную информацию о спектре частот ДЭЯР, поскольку данная методика позволяет уменьшить влияние процессов спин-решеточной релаксации на интенсивность сигналов ДЭЯР.

2. Получены экспериментальные доказательства того, что в нутационном ДЭЯР, кроме механизма сдвига спин-пакетов, может работать и релаксационный механизм, эффективность которого растет при увеличении концентрации ПЦ.

3. СТВ  $\text{Gd}^{157}$  в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  — одно из наибольших из известных в литературе и демонстрирует зависимость от числа ближайших лигандов и расстояния до них.

4. Анизотропные части СТВ и КВ, связанные с градиентом электрического поля лигандов, практически линейно зависят друг от друга.

5. Сравнение измеренных и рассчитанных параметров КВ в модели точечных зарядов без учета искажений указывают на большие отклонения от кубической структуры вблизи тетрагонального ПЦ в  $\text{SrF}_2$ , чем в  $\text{CaF}_2$ .

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Горлов А. Д., Потапов А. П., Шерстков Ю. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2861—2863.  
 [2] Gemperle C., Schweiger A., Ernst R. R. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 145. N 1. P. 1—8.  
 [3] Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Наука, 1972. 672 с.

- [4] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. 651 с.
- [5] Edgar A., Newman D. J. // J. Phys. C. 1975. V. 8. N 23. P. 4023—4036.
- [6] Van Ormondt D. // J. Phys. C. 1978. V. 11. P. 203—213.
- [7] Гешвинд С. // Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. С. 103—162.
- [8] Van Ormondt D., Reddy K. V., van Ast A. // J. Magn. Reson. 1980. V. 37. N 1. P. 195—204.
- [9] Van Ormondt D. et al. // Physica. 1976. V. 84B. P. 110—114.
- [10] Горлов А. Д., Куфко В. Г., Потапов А. П. // Физика металлов и их соединений. Свердловск, 1981. С. 15—17.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
5 ноября 1990 г.