

УДК 538.222 : 538.113.092 : 546.657

© 1992

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНА Nd^{3+} В $LaCl_3$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ПО ДАННЫМ ЭПР

И. М. Крыгин, Г. Н. Нейло, А. Д. Прохоров, А. И. Изотов

Исследовано воздействие высокого давления на основной дублет иона Nd^{3+} , выдренный в качестве примеси в монокристаллы $LaCl_3$, методом ЭПР при $T=4.2$ К. Измерены упругие постоянные и сжимаемость кристалла. В рамках теории кристаллического поля проведено сравнение с данными, полученными в оптическом диапазоне в аналогичных условиях. Показано, что локальная сжимаемость ближайшего окружения редкоземельного иона близка к сжимаемости всего кристалла. Увеличение давления приводит к возрастанию примеси возбужденных состояний к основному. Данные о кристаллическом потенциале, полученные в оптическом диапазоне и примененные для расчета изменений в основном состоянии, дают только качественное согласие.

Несмотря на значительное количество работ, проведенных в последнее время и посвященных исследованиям спектральных характеристик редкоземельных ионов в кристаллах, вопросы, связанные с формированием расщепления различных мультиплетов в кристаллических полях, недостаточно понятны. Так как влияние кристаллического поля на редкоземельный ион в значительной степени зависит от межионных расстояний, эксперименты по изучению спектров редкоземельных ионов при высоких давлениях могут быть чрезвычайно полезными. В особенности это касается измерений, проведенных в существенно различающихся частотных диапазонах, например оптическом и СВЧ-диапазонах, так как появляется возможность сравнивать поведение энергетических уровней, принадлежащих к различным мультиплетам.

Систематических исследований при высоких давлениях спектроскопических свойств редкоземельных ионов очень мало. В качестве примера можно упомянуть выполненные нами исследования спектра ионов Nd^{3+} в этилсульфатах [1, 2] в оптическом и радиодиапазонах, которые показали качественное согласие барических зависимостей при существенном количественном расхождении в различных частотных диапазонах.

Этилсульфаты — комплексные кристаллы со сложной внутренней структурой, в которых редкоземельный ион окружен девятью молекулами воды. При сжатии изменение размеров комплексов может происходить не так, как изменяются макроразмеры всего кристалла, т. е. локальная сжимаемость в месте нахождения редкоземельного иона не совпадает со сжимаемостью кристалла. Кристаллы безводных хлоридов по структуре похожи на этилсульфаты, однако значительно проще их по составу [3]. При наличии только одного аниона они не содержат выделенных комплексов, поэтому с гораздо большим основанием, чем для этилсульфатов, можно предполагать, что локальная сжимаемость вокруг иона Nd^{3+} близка к сжимаемости всего кристалла.

На международной конференции по высоким давлениям (1986 г.) были представлены работы [4, 5], посвященные исследованию иона Pr^{3+} в $LaCl_3$ в оптическом диапазоне, в которых на основании анализа спектра люминесцен-

ции иона Pr^{3+} найдены изменения параметров кристаллического поля, а из рентгеновских исследований определены структурные параметры безводного хлорида лантана при давлениях до 60 кбар.

Целью настоящего исследования являлось изучение спектра ЭПР иона Nd^{3+} в LaCl_3 при высоких давлениях, сравнение результатов с данными, полученными в оптике, измерение упругих постоянных и сжимаемости исследуемого кристалла ультразвуковым методом и сравнение с локальной сжимаемостью ближайшего окружения, найденной с помощью рентгена.

1. Эксперимент

Для исследования были выращены довольно совершенные небольшие (3×4 мм) монокристаллы хлорида лантана с примесью 1 % Nd^{3+} . Для роста использовалась модифицированная методика, предложенная в работе [6], основным элементом которой является предварительная очистка хлорида лантана путем вакуумной дистилляции и выращивание методом Бриджмена—Стокбаргера.

Измерения спектра ЭПР проводилось в 3-см диапазоне длин волн на супергетеродинамном спектрометре при температуре жидкого гелия и давлениях до 12 кбар с использованием сосудов высокого давления из бериллиевой бронзы и резонаторов, изготовленных из монокристалла лейкосапфира. Величина давления измерялась манганиновым сопротивлением. Более подробно методика измерений описана нами ранее в работах [7, 8].

Определение упругих свойств хлорида лантана проводилось по измерению скорости звука в монокристаллических образцах при температурах 295 и 77 К [9]. Скорость звука определялась по времени его прохождения через исследуемый образец. В экспериментах использовались кварцевые датчики АС-среза для генерации звука с поперечной поляризацией и керамические (керамика на основе цирконата-титаната свинца) для продольного. Применяемая частота 6 МГц. Излучающий датчик возбуждается импульсом прямоугольной формы с регулируемой длительностью от стандартного генератора. Измеренные значения упругих постоянных C_{ij} , сжимаемости по осям σ_{\parallel} , σ_{\perp} и объемная сжимаемость σ_v приведены в таблице. Для сравнения в той же таблице приведены аналогичные данные для этилсульфата из работы [10].

Значения упругих констант C_{ij} и объемных сжимаемостей хлорида лантана ($\rho = 3.84$ г/см³ и этилсульфата лантана ($\rho = 1.84$ г/см³)

	T, K	$\cdot 10^{10}$ дин/см ²					$\cdot 10^{-6}$ бар ⁻¹		
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	σ_v	σ_{\perp}	σ_{\parallel}
LaCl_3	295	53.2±0.3	23.8±0.5	27.8±1	74.3±0.4	26.9±0.1	2.71	1.11	0.51
	77	54.9±0.5	24.0±0.6	28.0±1	75.7±0.6	27.0±0.2	2.68	1.08	0.52
ЭТС La	295	22.3±0.2	10.2±0.4	8.5±0.5	20.2±0.2	4.4±0.05	7.6	2.3	3.03
	77	25.2±0.2	11.0±0.5	11.4±0.5	24.8±0.2	4.8±0.1	6.3	2.1	2.1

2. Результаты и обсуждение

Ион трехвалентного неодима имеет электронную конфигурацию $4f^3$ с основным мультиплетом $^4I_{3/2}$. Спектр ЭПР наблюдается на самом нижнем по энергии крэммеровом дублете с эффективным спином $S=1/2$ и может быть описан стандартным спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + A \hat{S}_z \hat{I}_z + B (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y),$$

где g_{\parallel} и g_{\perp} — факторы спектроскопического расщепления, A и B — константы сверхтонкого взаимодействия, β — магнетон Бора, \hat{S} и \hat{I} — операторы электронного и ядерного спинов. Спектр состоит из центральной интенсивной линии, принадлежащей четным изотопам, и двух наборов линий по восемь в каждом, соответствующих изотопам неодима — 143 и 145.

Результаты, полученные при нормальном давлении, близки к известным данным [11]. Экспериментальные точки, полученные при увеличении давления, для g -факторов и констант сверхтонкого расщепления показаны на рис. 1, 2. Изменения могут быть представлены в виде линейных зависимостей, коэффициенты при которых определены с помощью метода наименьших квадратов

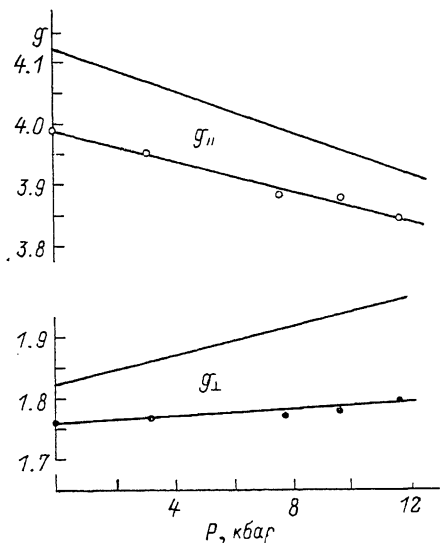


Рис. 1. Зависимости от давления g_{\parallel} (светлые кружки) и g_{\perp} (темные кружки).

Сплошные кривые, не совпадающие с экспериментальными точками, — изменения, рассчитанные по данным работы [4].

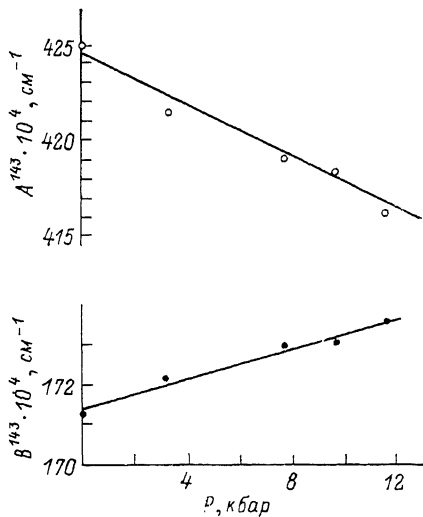


Рис. 2. Зависимости от давления параметров сверхтонкого взаимодействия A и B .

$$g_{\parallel} = 3.989 - 1.1 \cdot 10^{-2}P$$

$$g_{\perp} = 1.763 + 0.23 \cdot 10^{-2}P,$$

$$A = (424 - 0.64P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$B = (171.5 + 0.19P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Проведем анализ полученных результатов в рамках теории кристаллического поля без учета вышележащих состояний. Кристаллическое поле, в котором находится ион Nd^{3+} , имеет симметрию C_{3h} и может быть описано спиновым гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^8 O_6^8,$$

где B_n^m — константы и O_n^m — эквивалентные операторы.

Нижний кramerсов дублет представляет смесь двухволновых функций

$$|\pm\rangle = a |\pm 7/2\rangle + b |\mp 5/2\rangle$$

с соответствующими g -факторами

$$g_{\parallel} = 2g_0 \langle + | I_x | + \rangle = \frac{8}{11} (12a^2 - 5),$$

$$g_{\perp} = 2g_0 \langle + | I_x | - \rangle = \frac{64}{11} a \sqrt{1 - a^2},$$

где g_0 — фактор Ланде,

$$a = \left[0.5 \left(1 + \sqrt{\frac{1}{1 + 4a^2}} \right) \right]^{1/2},$$

$$a = \frac{-0.18B_2^0}{0.1B_2^0 + 0.1B_4^0 + 3.8B_6^0}.$$

Значения констант кристаллического поля при $P=0$ кбар известны по литературным данным [11]. В работе [4] приведено их изменение от давления в графическом виде. На начальном участке давлений интересующие нас параметры могут быть представлены в следующем виде:

$$B_2^0 = 60 - 1 \cdot P, \quad B_6^0 = -47 - 0.01 \cdot P,$$

$$B_4^0 = -40, \quad B_8^0 = 425 + 1.5 \cdot P,$$

B_n^m выражены в см^{-1} , а P — в кбар.

Анализ изменений g -факторов с использованием приведенного набора параметров дал следующие зависимости для g -факторов:

$$g_{\parallel} = 4.121 - 1.57 \cdot 10^{-2}P, \quad g_{\perp} = 1.828 + 1.22 \cdot 10^{-2}P.$$

Как видно, экспериментальные и теоретические зависимости g_{\parallel} (рис. 1) близки по величине, что нельзя сказать о барической зависимости g_{\perp} ; экспериментальное значение dg_{\perp}/dP меньше расчетного в ~ 6 раз.

Интересно сравнить полученные данные для двух похожих кристаллов — ЭТС и хлоридов. Для ЭТС зависимости g -факторов имеют противоположный ход; если g_{\parallel} убывает в LaCl_3 , то в ЭТС возрастает. Аналогичная картина и для g_{\perp} . Эти зависимости отражают характер сжимаемости: в LaCl_3 $\sigma_{\parallel} < \sigma_{\perp}$, в ЭТС $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$, т. е. при сжатии ближайшее окружение редкоземельного иона в LaCl_3 как бы удлиняется вдоль оси C_3 , а в ЭТС сжимается.

По данным работы [4], где приведены изменения двух основных расстояний до ближайших ионов окружения R_1 и R_2 в зависимости от давления, можно восстановить сжимаемость локального окружения в интересующем нас диапазоне (до 10 кбар)

$$\sigma_{\parallel} = 0.47 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}, \quad \sigma_1 = 0.95 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}, \quad \sigma_{\perp} = 2.37 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1},$$

что очень близко к результатам, полученным нами из ультразвуковых измерений.

Известно, что отличие величины $\gamma = g_{\parallel}A/g_{\perp}B$ от единицы характеризует наличие примеси возбужденных состояний. Уменьшение γ от значения 0.915 при атмосферном давлении до 0.902 при $P=10$ кбар свидетельствует о наличии такой примеси, растущей при сжатии кристалла. Аналогичное уменьшение наблюдается для иона Nd^{3+} в ЭТС (0.89 \rightarrow 0.87).

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что локальная сжимаемость ближайшего окружения редкоземельного иона для кристалла LaCl_3 близка к сжимаемости всего кристалла. При увеличении давления и, следовательно, потенциала кристаллического поля увеличивается примесь к основному уровню возбужденных состояний, а данные о кристаллическом потенциале, полученные в оптических измерениях и примененные для расчета изменений в основном состоянии, дают только качественное согласие.

Авторы выражают искреннюю благодарность за помощь в ультразвуковых измерениях и выращивании кристаллов С. Н. Лукину и Л. Ф. Черныш.

Список литературы

- [1] Крыгин И. М., Нейло Г. Н., Прохоров А. Д. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1156—1140.
- [2] Волошин В. А., Ивченко Л. А., Крыгин И. М., Нейло Г. Н., Прохоров А. Д., Руб-линецкий В. И. // Физика и техника высоких давлений. 1982. № 6. С. 25—32.
- [3] Morosin V. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 7. P. 3007—3012.
- [4] Gregorian T., d'Amour-Sturm H., Holzapfel W. B. // Physika. 1986. V. 139—140B. P. 550—552.
- [5] Urland W., Hochheimer H. D., Kourouklis G. A., Kremer R. // Physika. 1986. V. 139—140B. P. 553—554.
- [6] Cox D. E., Fong F. K. // J. Chem. Growth. 1973. V. 20. P. 233—238.
- [7] Нейло Г. Н., Прохоров А. Д., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 3. С. 1081—1086.
- [8] Нейло Г. Н., Прохоров А. Д., Цинцадзе Г. А. // А. с. 693232. БИ. 1979. № 39.
- [9] Иванова С. В., Лукин С. Н., Телера В. Т. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 4. С. 1173—1175.
- [10] Лукин С. Н., Нейло Г. Н., Прохоров А. Д., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 3070—3076.
- [11] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 652 с.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
8 августа 1991 г.