

УДК 539.143.43

ДЭЯР ТРИГОНАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2 И KMgF_3

В. Г. Грачев, М. М. Зарипов, И. Р. Ибрагимов,
М. П. Родионова, М. Л. Фалин

Методом двойного электронно-ядерного резонанса проведено исследование иона Er^{3+} ($4f^{11}$) в кристаллах CaF_2 , KMgF_3 . Определены параметры взаимодействия Er^{3+} с ионами F^- ближайшего окружения. Установлены структурные модели исследуемых комплексов. Обнаружен эффект значительного усиления ядерной намагниченности на ядрах ^{19}F .

Ионные кристаллы со структурой перовскита и флюорита, активированные редкоземельными ионами, являются перспективными оптическими материалами. Они привлекают к себе внимание еще и тем, что обладают аномально высокой ионной проводимостью.

Характерной чертой этих кристаллов является множественность образуемых парамагнитных центров (ПЦ) Er^{3+} , обусловленных как локальной, так и нелокальной типами компенсации избыточного положительного заряда. Например, в кристаллах $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ в зависимости от условий выращивания, термообработки и различного рода радиационных воздействий можно получить большое количество разнообразных типов ПЦ. Методом ЭПР к настоящему времени обнаружено и изучено 13 типов ПЦ Er^{3+} [1, 2]. Оптическая спектроскопия добавляет еще 16 типов, образованных кластерами Er^{3+} [3]. ЭПР является эффективным методом определения симметрии центра, но оказывается недостаточным при установлении структурной модели ближайшего окружения ПЦ. Двойной электронно-ядерный резонанс ДЭЯР существенно упрощает однозначное описание структуры комплекса. В [4] была установлена структура ПЦ Er^{3+} с кубической симметрией. В настоящей работе проведено дальнейшее исследование системы $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$. В частности, изучен один из наиболее спорных — тригональный центр Er^{3+} ($g_{\parallel}=3.3$, $g_{\perp}=8.54$ [1]), который не имеет адекватной модели. Проведено исследование также тригонального центра Er^{3+} в KMgF_3 , не имеющего однозначного структурного описания. Последний объект интересен не только тем, что позволяет проследить изменение параметров электронно-ядерного взаимодействия $\text{Er}^{3+}-\text{F}^-$ в различных координациях, но и тем, что в нем обнаружен эффект фононного «узкого горла» в процессах релаксации Орбаха—Аминова [5]. ДЭЯР в таких динамических условиях еще не наблюдался.

Кристаллы $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ были выращены методом Бриджмена—Стокбаргера, $\text{KMgF}_3 : \text{Er}^{3+}$ — методом Чохральского. Концентрация Er в обоих кристаллах не превышала 0.01 %.

Экспериментальные исследования спектров ЭПР и ДЭЯР проводились на 3-см спектрометрах ЭПР ERS-231 (ГДР) и ДЭЯР РЭ 1302 при $T=4$ К.

Так же как и в [6], в обоих исследуемых системах сигналы ДЭЯР наблюдались при насыщении крыльев линии ЭПР.

Спин-гамильтониан изучаемых комплексов имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = \beta_{\text{Hg}} S_z + \sum_i (S A^{(i)} I^{(i)} - \beta_{\text{H}} H_z^{(i)} I^{(i)}),$$

где $S=I=1/2$; $g'^{(i)}=g_x^F + \Delta g_x^{(i)}$ — эффективный ядерный g -фактор; Δg_x — поправка (ядерный псевдозеemannовский эффект), возникающая во втором порядке возмущений из-за интерференции электронного зеemannовского и лигандного сверхтонкого взаимодействия ЛСТВ [7]. Поскольку локальная симметрия F^- ближайшего окружения Er^{3+} в CaF_2 и $KMgF_3$ — C_3 , тензоры ЛСТВ $A^{(i)}$ и $\Delta g_x^{(i)}$ будут состоять из пяти независимых компонент. Вид этих тензоров в системе координат x, y, z (рис. 1, 3) и аналитические выражения частот ДЭЯР переходов определены в [6].

Для однозначного определения структуры ближайшего окружения и параметров ЛСТВ снималась угловая зависимость спектров ДЭЯР (рис. 1—3). Следует отметить сильную анизотропию сигналов ДЭЯР и большую чувствительность к ориентации образца. На рис. 2, 3 цифрой 2 обозначены двукратно вырожденные линии ДЭЯР, принадлежащих ионам $F_{2,3}^-$ и $F_{4,5}^-$. Спектры и угловые зависимости ДЭЯР свидетельствуют о том, что ближайшее окружение Er^{3+} в CaF_2 составляет 7 ионов фтора, разбитых на три неэквивалентные группы F^- , а в $KMgF_3$ — 6 ионов фтора, разбитых на две неэквивалентные группы. Для $KMgF_3$: Er^{3+} компенсация избыточного положительного заряда осуществляется, вероятнее всего,

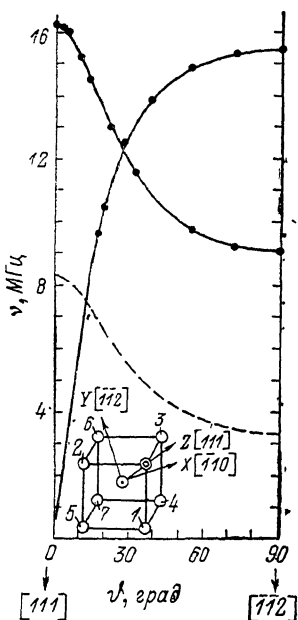


Рис. 1. Угловая зависимость линий ДЭЯР от F_7 в $CaF_2 : Er^{3+}$ в плоскости (110) . Сплошные линии — теория, точки — эксперимент. Штриховая линия — $\nu_x = g_x^F B_z H$.

за счет вакансии на месте одного из ближайших ионов K^+ , что объясняет достаточно сильное тригональное искажение комплекса (ДЭЯР ионов K^+ зафиксировать не удалось). Для структурной модели $CaF_2 : Er^{3+}$ существуют две противоречивые версии: 1) компенсация осуществляется путем замещения одного из ионов F^- ближайшего окружения гидроксильной группой $(OH)^-$ [8]; 2) компенсация осуществляется междоузельным ионом F^- в ближайшей пустой ячейке по оси C_3 [3, 9, 10]. Наши экспериментальные данные однозначно подтвердили версию «1».

Экспериментальные значения компонент тензоров $A^{(i)}$ (МГц), B_s (Э) и $\Delta g_x^{(i)}$

	CaF ₂			KMgF ₃	
	F _{1, 2, 3} ⁻	F _{4, 5, 6} ⁻	F ₇	F _{1, 2, 3} ⁻	F _{4, 5, 6} ⁻
A ₁	-32.39 (25)	35.06 (50)	-24.52 (5)	-46.53 (19)	-41.96 (8)
A ₂	-38.98 (18)	-36.27 (46)	-24.52 (5)	-30.53 (20)	-2.79 (12)
A ₃	-1.15 (7)	-5.09 (14)	15.75 (5)	-2.07 (15)	1.08 (6)
A ₄	-3.01 (22)	35.71 (42)	—	-43.47 (14)	-43.27 (5)
A ₅	4.85 (13)	7.47 (30)	—	6.78 (20)	17.45 (7)
B _s	-2.86	-0.4	-0.26	-2.45	-1.29
Δg _x ¹	5.52 (20)	-1.05 (41)	-0.18 (3)	0.53 (12)	0.42 (5)
Δg _x ²	2.52 (15)	3.21 (36)	-0.18 (3)	8.57 (14)	-4.57 (8)
Δg _x ³	-2.63 (3)	-2.63 (3)	0.05 (2)	-5.12 (3)	-3.84 (3)
Δg _x ⁴	0	0	—	1.58 (6)	2.63 (4)
Δg _x ⁵	0	0	—	4.99 (4)	1.05 (3)

Примечание. $g_x^F = 5.25454$ [8]; CaF₂: Er³⁺, $g_{||} = 3.324$, $g_{\perp} = 8.385$; KMgF₃: Er³⁺ [9], $g_{||} = 4.216$, $g_{\perp} = 7.886$. $B_s = -0.19$ Э, CaF₂: Er³⁺ (куб.) [4], $B_s = -1.24$ Э, KMgF₃: Er³⁺ (куб.) [12].

Экспериментальные значения параметров спин-гамильтониана определялись на ЭВМ с помощью пакета программ «Радиоспектроскопия 2» [11]. В таблице приведены экспериментальные значения параметров ЛСТВ. Среднеквадратичное отклонение теории от эксперимента составляло ~ 130 кГц по всем линиям ДЭЯР для $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ и ~ 50 кГц для $\text{KMgF}_3 : \text{Er}^{3+}$. Большая погрешность в определении параметров ЛСТВ обусловлена тем, что, как уже указалось выше, сигналы ДЭЯР наблюдались

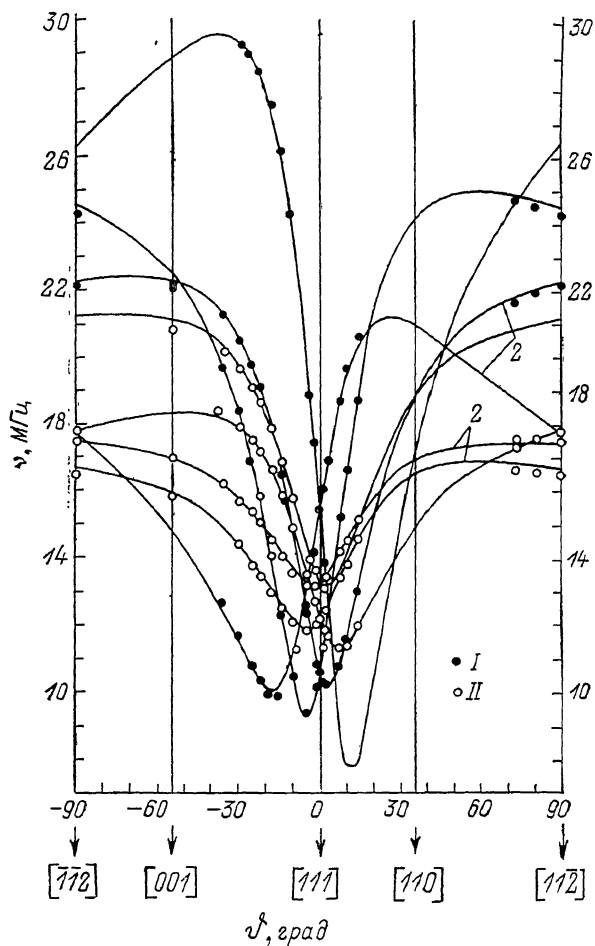


Рис. 2. Угловая зависимость линий ДЭЯР ($\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$) в плоскости $(1\bar{1}0)$.

$I - F_{1-6}^-$, $II - F_{1-6}^+$.

на крыле линии ЭПР. Здесь, как и в [6], возникает проблема определения точных значений электронного g -фактора при установлении H на крыльях линии ЭПР.

Соотнесение наборов параметров ЛСТВ конкретной эквивалентной тройке F^- (ближней или дальней к дефекту) проводилось следующим образом. Известно, что в отличие от \hat{A} истинным тензором является $\hat{B} = (h/g\beta) \hat{A}$ и что любой несимметричный тензор второго ранга можно разложить на симметричный и антисимметричный тензоры. Из первого соответствующими преобразованиями можно выделить часть, которая характеризует изотропный (чисто ковалентный) вклад в ЛСТВ (B_s). Сравнивая B_s от различных троек F^- с B_s от F^- ближайшего окружения в кубических системах $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ и $\text{KMgF}_3 : \text{Er}^{3+}$ (см. таблицу), можно провести идентификацию F_{1-6}^- (большее отклонение ΔB_s характеризует

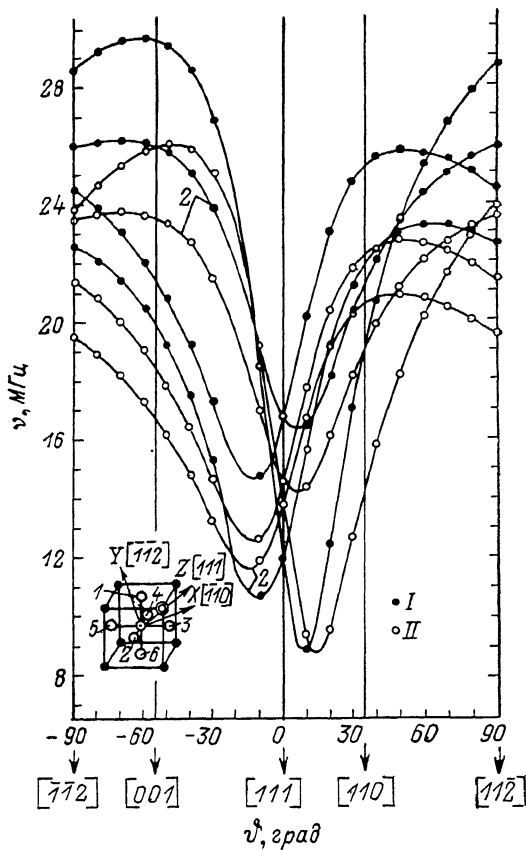


Рис. 3. Угловая зависимость линий ДЭЯР ($\text{KMgF}_3 : \text{Er}^{3+}$) в плоскости $(1\bar{1}0)$.
 I — F_1^- , 2, 3, II — F_4^- , 4, 5, 6.

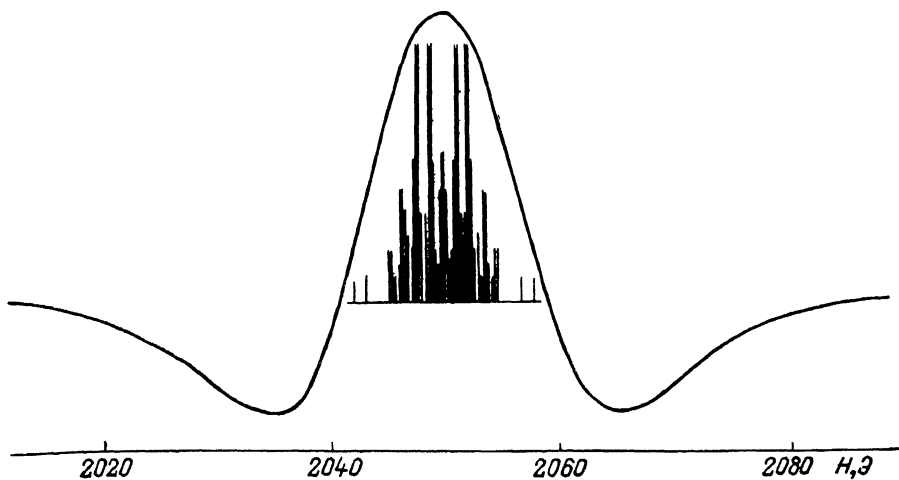


Рис. 4. Экспериментальная вторая производная и расчетные линии ЭПР Er^{3+} в CaF_2 при $\theta = 0^\circ$.

Интенсивности всех переходов нормированы на интенсивностям центрального перехода, принятого за единицу. Переходы с интенсивностью менее 0.1 не учитывались.

большую деформацию кристаллической структуры вблизи ПЦ). Знаковые соответствия B_2 низкосимметричных и кубических комплексов определяют также относительные знаки параметров $A^{(i)}$ и $\Delta g_x^{(i)}$ для F_{1-6}^- . Для F_7^- ($\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$) по методике [4] определены абсолютные знаки параметров ЛСТВ.

Правильность определения параметров ЛСТВ и моделей комплексов была подтверждена расчетом суперсверхтонкой структуры линий ЭПР на основе формализма [13]. Рис. 4, где для примера приведена линия ЭПР $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ при $\mathbf{H} \parallel z$, демонстрирует адекватность расчетных и экспериментальных спектров.

Из таблицы видно, что значения некоторых компонентов $\Delta g_x^{(i)}$ сравнимы и даже превышают значение ядерного g -фактора ^{19}F . Впервые такое аномальное усиление ядерной намагниченности отмечалось для комплекса $\text{KMgF}_3 : \text{Dy}^{3+}$ [6]. Для понимания этого эффекта (расчет $\Delta g_x^{(i)}$ на основе модели ЛСТВ, предложенной в [4]) предпринята попытка расчета потенциала кристаллического поля (КП) и конструирования волновых функций основного и возбужденных состояний Er^{3+} в CaF_2 с использованием оптических данных [3] (для $\text{KMgF}_3 : \text{Er}^{3+}$ параметры КП приведены в [5]).

Потенциал кристаллического поля тригонального центра имеет вид

$$V = B_0^0 V_0^0 + B_2^0 V_2^0 + B_4^0 V_4^0 + B_6^0 V_6^0 + B_8^0 V_8^0 + B_{10}^0 V_{10}^0.$$

Параметры КП B_n^m определялись сравнением рассчитанных энергетических уровней с экспериментальными из [3], а также величин g -факторов. В качестве исходных были взяты параметры КП кубического центра Er^{3+} в CaF_2 [14]. Исходная величина аксиального параметра B_2^0 была определена из экспериментального расщепления уровня $^4S_{3/2}$. Были получены следующие значения параметров КП (см^{-1}): $B_2^0 = 100$, $B_4^0 = -87$, $B_6^0 = 67$, $B_8^0 = -1000$, $B_{10}^0 = -400$, $B_{12}^0 = 60$.

Следует отметить, что варьированием величин B_n^m в разумных пределах не удалось достичь хорошего согласия рассчитанной схемы энергетических уровней и экспериментальной. По нашему мнению, часть уровней в [3] интерпретирована неверно. Это подтверждается также тем, что настоящее исследование опровергло модель ПЦ Er^{3+} , предложенную в [3].

Авторы благодарны А. А. Антипину, В. А. Уланову за предоставленные образцы и полезные обсуждения, А. Л. Конькину, В. П. Мейкляру за помощь в проведении экспериментальных работ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бобровников Ю. А., Зверев Г. М., Смирнов А. И. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 7. С. 2205—2212.
- [2] Edgar A., Jones C. D., Presland M. R. // J. Phys. C. 1979. V. 12. N 8. P. 1569—1585.
- [3] Tallant D. R., Wrighth J. C. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. N 5. P. 2074—2085.
- [4] Anikeenok O. A., Eremin M. V., Falin M. L. et al. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 15. P. 2813—2823.
- [5] Антипин А. А., Ливанова Л. Д., Федий А. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 6. С. 1783—1789.
- [6] Грачев В. Г., Ибрагимов И. Р., Фалин М. Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 721—727.
- [7] Baker J. M., Bleaney B. // Proc. Roy. Soc. 1958. V. A245. N 1240. P. 156—174.
- [8] Rapon U., Low W. // Phys. Rev. 1963. V. 132. N 4. P. 1609—1611.
- [9] Корниенко А. С., Рыбалтовский А. О. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 7. С. 1975—1983.
- [10] Newman R. C., Woodward R. J. // J. Phys. C. 1974. V. 7. N 23. P. L432—L435.
- [11] Грачев В. Г., Семенов Ю. Г. // Радиоспектроскопия. Межвуз. сб. научн. трудов. Пермь, 1983. С. 163—171.
- [12] Фалин М. Л., Заринов М. М., Леушин А. М., Ибрагимов И. Р. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2814—2817.
- [13] Glogston A. M., Gordon J. P., Jaccarino V. et al. // Phys. Rev. 1960. V. 117. N 5. P. 1222—1235.
- [14] Айзенберг И. Б., Малкин В. З., Столов А. Л. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 9. С. 2566—2570.