

# Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР ионов $\text{Ce}^{3+}$ в двойных фторидах $\text{LiRF}_4$ ( $R = \text{Y, Lu, Tm}$ )

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

Казанский государственный университет,  
Казань, Россия

E-mail: Igor.Kurkin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2010 г.)

Исследованы спектры ЭПР примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах двойных фторидов  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$  на частоте  $\sim 9.3$  GHz в диапазоне температур 5–25 К. Эффективные  $g$ -факторы основного кримерсового дублета ионов церия в трех кристаллах мало отличаются друг от друга (в  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$   $g_{\parallel} = 2.737$ ,  $g_{\perp} = 1.475$ ). При ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$  вдоль кристаллографической оси  $c$  ( $\mathbf{B} \parallel c$ ) в ван-Флекковском парамагнетике  $\text{LiTmF}_4$  наблюдается суперсверхтонкая структура (ССТС) спектра ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . ССТС спектров ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в диамагнитных матрицах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  разрешается при  $\mathbf{B} \perp c$ . Обсуждаются возможные причины такого резкого различия свойств исследованных систем.

## 1. Введение

Взаимодействие парамагнитных ионов в кристаллах с магнитными моментами ядер лигандов (суперсверхтонкое взаимодействие — ССТВ) приводит к уширению линий ЭПР, а в ряде благоприятных ситуаций — к разрешенной суперсверхтонкой структуре (ССТС) спектров ЭПР [1]. Наблюдение этой структуры позволяет оценить параметры и установить механизмы ССТВ. Величина взаимодействия меняется в широких пределах:  $\sim 300$  MHz (100 G при  $g$ -факторе, равном 2) для  $s$ -ионов типа  $\text{Pb}^{3+}$  в окружении ионов  $\text{F}^-$  с ядерным спином  $I = 1/2$  [2] и  $\sim 10$  MHz для редкоземельных ионов в таком же окружении [3]. Последняя величина по порядку совпадает с зеемановской энергией ядер фтора, что значительно усложняет общую картину спектров ЭПР. Для полной интерпретации ССТС спектров ЭПР ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  авторам работы [3] пришлось привлечь данные двойного электронно-ядерного резонанса.

Относительно малая величина ССТВ редкоземельных ионов, по-видимому, является причиной того, что до настоящего времени существует немного примеров наблюдения ССТС спектров ЭПР этих ионов. Отметим здесь раннюю работу Бэйкера, Хейеса и О'Брайен [4], наблюдавших и интерпретировавших ССТС спектра ЭПР  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ . В [5] приводится спектр ЭПР  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  с суперсверхтонкой структурой, сходной по числу линий с наблюдавшимся ранее спектром в  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$  [3]. Более детально спектр  $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}$  рассмотрен в нашей работе [6] вместе со спектром ионов урана  $\text{U}^{3+}$  в матрице  $\text{LiLuF}_4$ , что позволило сопоставить характеристики связей ионов редких земель (незаполненная электронная  $4f^N$ -оболочка) и актиноидов ( $5f^N$ -оболочка) с лигандами. Однако для ионов как редких земель, так и лантаноидов представление о локализованных  $f$ -электронах оказывается явно недостаточным даже для приближенного описания структуры спектров. Существенный вклад в суперсверхтонкое взаимодействие

обусловлен примесью к  $f$ -орбиталиям электронных орбиталей лигандов, однако этот вклад заметно меньше, чем в случае  $s$ - и  $d$ -парамагнитных ионов. Примесь же орбиталей ионов второй и последующих координационных сфер парамагнитного иона пренебрежимо мала, так что связь магнитного момента редкоземельных ионов с магнитными моментами ядер указанных сфер можно рассматривать как точечное диполь-дипольное взаимодействие, что подтверждается экспериментами по двойному электронно-ядерному резонансу [7].

Особая ситуация имеет место в ван-Флекковском парамагнетике  $\text{LiTmF}_4:\text{U}^{3+}$  [8]. Ближайшие к иону  $\text{U}^{3+}$  ионы тулия (спин ядра тулия  $I = 1/2$ ) находятся в четвертой координационной сфере. Тем не менее вследствие усиленного ядерного магнетизма тулия и обменного взаимодействия ионов  $\text{U}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  взаимодействие  $5f$ -электронов с ядрами тулия доминирует над взаимодействием с ядрами фтора и приводит к своеобразной ССТС спектра ЭПР иона  $\text{U}^{3+}$ . Дальнейшие исследования спектров ЭПР ионов редких земель и актиноидов с выраженной суперсверхтонкой структурой в различных кристаллических матрицах могут дать ценные сведения о межйонных взаимодействиях и электронном распределении в кристаллах, о перспективности использования материалов в технологических целях. В настоящей работе представлены результаты изучения спектров ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в двойных фторидах  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$ . Во втором разделе излагается экспериментальная часть: инструментарий, описание образцов, условия проведения экспериментов и их результаты. В третьем разделе обсуждаются данные измерений и приводятся результаты моделирования ССТС.

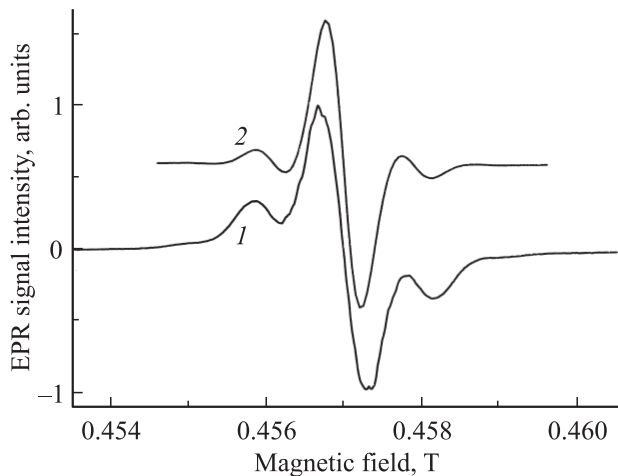
## 2. Эксперимент

Спектры ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$  были исследованы на спектрометре Bruker ESP 300 на частоте  $\nu \sim 9.3$  GHz ( $X$ -диапазон) в

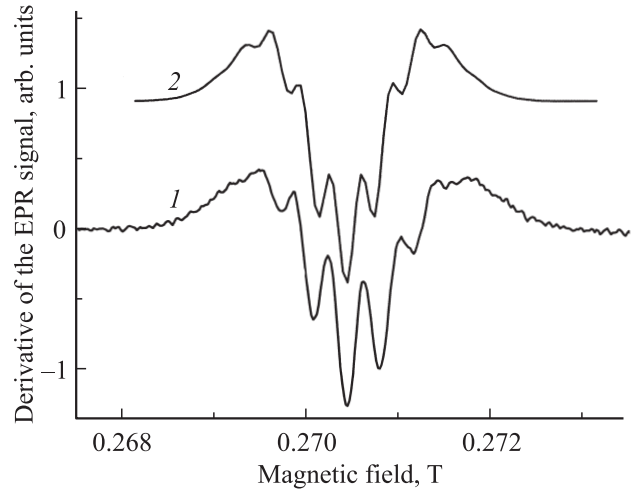
интервале температур 5–25 К. Все образцы были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в атмосфере аргона. Концентрация ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , вводимая в кристалл, была  $\sim 0.1$  at.% для  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  и  $\sim 0.5$  at.% для  $\text{LiTmF}_4$ . Во всех образцах наблюдался интенсивный спектр ЭПР несомненно от ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , о чем свидетельствуют значения резонансного магнитного поля  $\mathbf{B}$  в ориентациях  $\mathbf{B} \parallel c$  и  $\mathbf{B} \perp c$  ( $c$  — оптическая ось кристалла), соответствующие  $g$ -факторам, приведенным в работе [9]. Значения  $g$ -факторов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  мало различаются для кристаллов  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LuLuF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$  и для  $\text{LiYF}_4$  равны  $g_{\parallel} = 2.737$ ,  $g_{\perp} = 1.475$ . Характерным для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  является также отсутствие собственной сверхтонкой структуры, так как из всех редкоземельных ионов только у церия нет изотопов с отличным от нуля ядерным спином. Это обстоятельство облегчает наблюдение и изучение ССТС на ионах  $\text{Ce}^{3+}$ .

Поиск ССТС нами выполнялся прежде всего в главных ориентациях  $\mathbf{B} \parallel c$  и  $\mathbf{B} \perp c$ , поскольку в промежуточной ориентации, когда  $0 < \theta < \pi/2$  ( $\theta$  — угол между магнитным полем и осью  $c$ ), предполагаемая ССТС сильно усложняется из-за большого числа магнитно-неэквивалентных ядер. Отметим, что в работе [5] ССТС ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  не наблюдалась при отходе от ориентации  $\mathbf{B} \parallel c$  всего на  $\sim 2^\circ$ . Результаты измерений следующие.

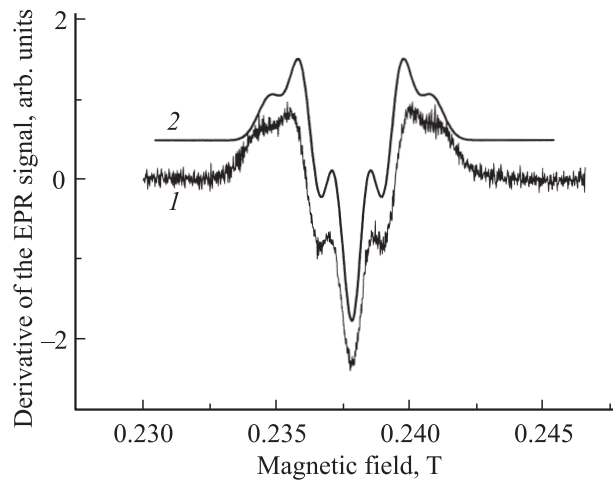
1) В монокристаллах  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}$  и  $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}$  в ориентации  $\mathbf{B} \parallel c$  ССТС наблюдать не удалось (наблюдается неразрешенная линия ЭПР шириной  $\Delta B_{pp} = 1.22 \text{ mT} = 46.9 \text{ MHz}$ ). В ориентации  $\mathbf{B} \perp c$  (произвольное направление  $\mathbf{B}$  по отношению к осям  $a$  и  $b$  в плоскости  $ab$ ) ССТС в этих кристаллах наблюдается. Более узкие линии ЭПР наблюдались в кристалле  $\text{LiYF}_4$ , соответствующий спектр ЭПР приведен на рис. 1. Отметим, что регистрация ССТС сильно зависела от температуры (влияние спин-решеточной релаксации) и



**Рис. 1.** Измеренный (1) и вычисленный (2) сигналы ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{LiYF}_4$ .  $\mathbf{B} \perp c$ ,  $T = 20 \text{ K}$ ,  $\nu = 9.38 \text{ GHz}$ .



**Рис. 2.** Производные измеренного (1) и вычисленного (2) сигналов ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$ . Ориентация  $\theta = 33.4^\circ$ .  $T = 14 \text{ K}$ ,  $\nu = 9.18 \text{ GHz}$ .



**Рис. 3.** Производные измеренного (1) и вычисленного (2) сигналов ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LiTmF}_4$ .  $\mathbf{B} \parallel c$ ,  $T = 5 \text{ K}$ ,  $\nu = 9.39 \text{ GHz}$ .

лучшее отношение сигнал/шум было при  $T \sim 20 \text{ K}$ . ССТС состоит из пяти компонент с интервалом между компонентами  $\sim 0.9 \text{ mT}$  (ширина линии отдельной компоненты ССТС  $\sim 0.6 \text{ mT} = 12.4 \text{ MHz}$ ).

2) Нами наблюдалась ССТС в кристалле  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}$  также в промежуточной ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$  по отношению к оси  $c$  кристалла. Значение  $g$ -фактора ( $g = 2.425$ ) свидетельствует о том, что для этой ориентации угол  $\theta$  между  $\mathbf{B}$  и  $c$  равен  $33.4^\circ$ . Спектр ЭПР (вторая производная линии поглощения) для этой ориентации приведен на рис. 2. ССТС состоит из пяти компонент с интервалом между компонентами  $\sim 0.36 \text{ mT}$  и шириной линии отдельной компоненты  $\sim 0.29 \text{ mT}$ . Несимметричность спектра, по-видимому, обусловлена наличием в кристалле двух блоков разной величины, оси  $c$  которых образуют небольшой угол

$\sim 0.2^\circ$ . При отходе от угла  $\theta = 33.4^\circ$  на  $\pm 5^\circ$  ССТС не разрешается.

3) Исследование монокристалла  $LiTmF_4:Ce^{3+}$  привело к неожиданным результатам. В отличие от кристаллов  $LiYF_4$ ,  $LiLuF_4$  в кристалле  $LiTmF_4$  ССТС спектра ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  наблюдается только при  $\mathbf{V} \parallel c$  и не наблюдается при  $\mathbf{V} \perp c$ . Спектр ЭПР  $LiTmF_4:Ce^{3+}$  в магнитном поле  $\mathbf{V} \parallel c$  (вторая производная) приведен на рис. 3 (кривая 1). Число наблюдаемых компонент ССТС равно 5, форма спектра хорошо описывается (кривая 2) суперпозицией уширенных на 30% сигналов ЭПР, наблюдавшихся в параллельной ориентации в кристалле  $LiYF_4:Ce^{3+}$ , с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1 и относительным сдвигом между линиями  $1.06 \text{ мТ} = 41 \text{ МГц}$ . Следует отметить, что ССТС в  $LiTmF_4$  наблюдается только при низких температурах ( $T < 6 \text{ К}$ ) вследствие сильного уширения сигналов ЭПР при повышении температуры из-за очень коротких времен спин-решеточной релаксации [10].

### 3. Обсуждение результатов

Редкоземельные ионы в двойных фторидах  $LiRf_4$  ( $R = Y, Lu, Tm$ ) замещают ионы  $R^{3+}$  в позициях с симметрией  $S_4$ . Окружение примесных ионов в элементарной ячейке изображено на 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 (третья координационная сфера) находятся в одной плоскости  $ab$  с примесным ионом. Четвертую координационную сферу составляют еще четыре иона  $Li^+$  и четыре иона  $R^{3+}$ , образующие одинаковые тетраэдры. Как уже отмечалось выше, заметный вклад в ССТС спектров ЭПР вносит взаимодействие  $4f$ -электронов примесного иона с ближайшими ядрами  $F^-$  и ядрами  $Tm^{3+}$  в ван-Флекковском парамагнетике  $LiTmF_4$ . Вклад ядер ионов  $Li^+$  и  $Y^{3+}$  значительно меньше, поскольку они более удалены от примесного иона, обладают меньшим значением ядерного гиромангнитного отношения ( $\gamma_I/2\pi = 16.55$  (Li),  $2.09$  (Y) МГц/Т) по сравнению с ядрами ионов  $F^-$  ( $\gamma_I/2\pi = 40$  МГц/Т [1]) и их магнитные моменты не усилены в отличие от ядер  $Tm^{3+}$ .

Спиновый гамильтониан для парамагнитного иона, взаимодействующего с магнитными моментами ядер лигандов, записывается в виде [1,8]

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

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $\tilde{g}$  —  $g$ -тензор примесного иона,  $\mathbf{I}^i$  — спин ядра  $i$ -го лиганда,  $\tilde{\gamma}_i^i$  — эффективный ядерный гиромангнитный тензор  $i$ -го лиганда, отличающийся от гиромангнитного отношения  $\gamma_i^i$  фактором усиления  $(1 + \tilde{\alpha}^i)$ , принимающим большие значения в случае ядер ван-Флекковских ионов (для иона  $Tm^{3+}$   $\alpha_{||} = 1.73$ ,

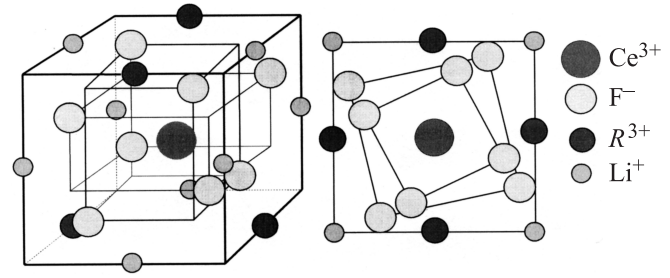


Рис. 4. Половина ячейки Бравэ кристалла  $LiRf_4$  с центром на примесном ионе  $Ce^{3+}$ , замещающем позицию  $R^{3+}$ .

$\alpha_{\perp} = 66.5$  [11]). 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

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

Радиус-вектор  $\mathbf{R}_i$  связывает парамагнитный ион с  $i$ -м лигандом;  $\mathbf{n}^i = \mathbf{R}_i/R_i$ . Для изучаемого в настоящей работе иона  $Ce^{3+}$  эффективный спин  $S = 1/2$ , ядро церия не обладает магнитным моментом, поэтому в (1) не входит сверхтонкое взаимодействие с собственным ядром.

Приведем параметры лигандов, используемые в дальнейших оценках,

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

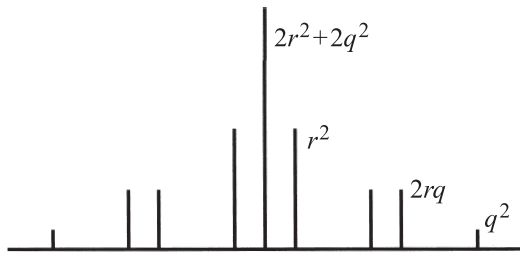
$$F2: \quad R_2 = 0.227 \text{ нм}, \quad \theta_2 = 38.6^\circ [12, 13];$$

$$Tm: \quad \gamma_I/2\pi = -3.54 \text{ МГц/Т} [11],$$

$$R_3 = 0.370 \text{ нм}, \quad \theta_3 = 44^\circ,$$

где  $\theta_i$  — угол между  $\mathbf{R}_i$  и осью  $c$ . Структурные данные приведены для регулярных позиций ионов в кристалле. Введение примеси приводит к некоторому локальному искажению структуры [14,15], но наиболее существенно то обстоятельство, что меняется кристаллическое поле на соседних с примесью ионах  $Tm^{3+}$  в  $LiTmF_4$  [10,11], а это в свою очередь приводит к возрастанию компонент тензора сдвига  $\tilde{\alpha}$ .

Электронная зеемановская энергия намного превышает остальные члены в формуле (1). Ее диагонализация при  $\mathbf{V} \parallel z$  ( $z$  вдоль  $c$ ) приводит к двум уровням энергии  $E(M_z = \pm 1/2) = g_{||} \mu_B B M_z$ . При  $\mathbf{V} \perp z$  вместо  $M_z$  будем писать  $M_x$ ,  $g_{||}$  заменится на  $g_{\perp}$ . Ядерная часть гамильтониана (1) диагонализируется отдельно для каждого электронного состояния  $M_z$ , и в рамках принятого приближения не взаимодействующих лигандов эта процедура сводится к диагонализации гамильтонианов отдельных лигандов  $H^i(M_z)$  и последующей



**Рис. 5.** Схема ССТС, возникающей при взаимодействии парамагнитного центра с ядрами двух магнитно-эквивалентных лигандов. Указаны интенсивности линий.

суперпозиции полученных спектров

$$H^i(M_z) = \hbar \mathbf{I}^i \mathbf{B}_{\text{eff}}^i(M_z),$$

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}^i(M_z) = \left[ M_z T_{xz}(1 + \alpha_{\perp}), \right. \\ \left. M_z T_{yz}(1 + \alpha_{\perp}), (M_z T_{zz} - \gamma_j^i B)(1 + \alpha_{\parallel}) \right]. \quad (3)$$

При  $B \parallel x$  имеем

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}^i(M_x) = \left[ (M_x T_{xx} - \gamma_j^i B)(1 + \alpha_{\perp}), \right. \\ \left. M_x T_{yx}(1 + \alpha_{\perp}), M_x T_{zx}(1 + \alpha_{\parallel}) \right]. \quad (4)$$

Эффективное поле выражено здесь в единицах частоты. Энергии ядерных магнитных состояний равны  $\varepsilon_{\pm}(M) = \pm \hbar B_{\text{eff}}(M)/2$ , а линия ЭПР при учете одного лиганда (условие резонанса имеет вид  $2\pi\hbar\nu = [E(M) - E(-M)]/\hbar + \varepsilon_{\pm}(M) - \varepsilon_{\pm}(-M)$ ) расщепляется на четыре компоненты с интенсивностями  $r$  и  $q$

$$(M, m) \leftrightarrow (-M, m), \quad r = \frac{1}{2} A^2 [1 + \mathbf{n}_e(M) \cdot \mathbf{n}_e(-M)], \\ (M, m) \leftrightarrow (-M, -m), \quad q = \frac{1}{2} A^2 [1 - \mathbf{n}_e(M) \cdot \mathbf{n}_e(-M)], \quad (5)$$

где  $A \sim \langle M | \mu_{\perp} | -M \rangle$  — матричный элемент проекции электронного магнитного момента  $\mu_{\perp}$  на микроволновое поле  $\mathbf{B}_1$ , перпендикулярное  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{n}_e(M)$  — единичный вектор вдоль  $\mathbf{B}_{\text{eff}}(M)$ . Таким образом, вторые слагаемые в квадратных скобках уравнений (5) представляют собой косинус угла между эффективными полями на ядре лиганда в двух различных электронных состояниях  $M = \pm 1/2$ . Суперпозиция подобных спектров для нескольких магнитно-неэквивалентных лигандов приводит к сложной структуре сигнала ЭПР, которая лишь в ряде специальных условий проявляется в виде частично разрешенной суперсверхтонкой структуры, состоящей из отдельных линий.

В обсуждаемых здесь экспериментах источниками ССТС служат две четверки структурно-эквивалентных лигандов  $F^-$ , а в  $\text{LiTmF}_4$  — еще четверка ионов  $\text{Tm}^{3+}$

в окружении примесного иона  $\text{Ce}^{3+}$ . При ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$  параллельно кристаллографической оси  $c$  эти четверки лигандов в каждой из указанных трех групп также магнитно-эквивалентны. Приведем примерные значения эффективных полей  $\mathbf{B}_d$  на ядрах лигандов (см. (3), (4)) с учетом лишь дипольного сверхтонкого взаимодействия (2) (указаны компоненты, параллельная и перпендикулярная внешнему полю, в MHz)

$$\mathbf{B} \parallel c, \quad B = 0.2375 \text{ T}, \quad \mathbf{B}_d^1(M_z) = (-9.8 - 5.2M_z, 9.8M_z), \\ \mathbf{B}_d^2(M_z) = (-9.8 + 7.2M_z, 12.7M_z), \\ \mathbf{B}_d^3(M_z) = (2.4 - 0.27M_z, 17.9M_z). \quad (6)$$

Здесь верхние индексы 1–3 относятся соответственно к четверкам лигандов F1, F2 и Tm. При  $\mathbf{B} \perp c$  каждая четверка распадается на две пары магнитно-эквивалентных лигандов, и дипольные поля зависят от ориентации  $\mathbf{B}$  в плоскости  $ab$ . Приводим поля для случая, когда лиганд оказывается в плоскости, содержащей внешнее поле и ось  $z$ ,

$$\mathbf{B} \perp c, \quad B = 0.457 \text{ T},$$

$$\mathbf{B}_d^1(M_x) = (-18.2 + 7.8M_x, 12.8M_x), \\ \mathbf{B}_d^2(M_x) = (-18.2 + 0.78M_x, 5.5M_x), \\ \mathbf{B}_d^3(M_x) = (108.6 - 2.9M_x, -9.3M_x). \quad (7)$$

Отметим, что хотя поперечная компонента поля  $\mathbf{B}_d^3$  сильно зависит от ориентации внешнего поля в плоскости  $ab$  (приведено наибольшее значение), но в любом случае она много меньше продольной компоненты, обусловленной главным образом зеемановской энергией ядра иона тулия. На рис. 5 приведена в схематическом виде деталь спектра ЭПР, обусловленная парой магнитно-эквивалентных лигандов. Она состоит из пяти групп линий, интервалы между линиями одной группы равны  $B(M) - B(-M)$ , расстояние от центра до двух линий соседней группы составляет  $B(M)$  и  $B(-M)$ , а до крайней линии —  $B(M) + B(-M)$ . Вид рисунка соответствует ситуации  $r > q$ , т.е. всем приведенным в уравнениях (6) и (7) эффективным полям, за исключением  $\mathbf{B}_d^3(M_z)$ .

В условиях, когда эффективное поле на ядре лиганда в основном обусловлено внешним полем, вклад в спектр ЭПР одинаковых лигандов (например, всех восьми ионов  $F^-$ ) выглядит подобно рис. 5, даже если эти лиганды магнитно-неэквивалентны. Спектры пар (парамагнитный ион + лиганд) составлены из групп линий, отделенных друг от друга интервалами  $\gamma_j B$ , и наложение таких спектров приводит к результирующему спектру того же типа. Это обстоятельство качественно объясняет, почему ССТС иона  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  наблюдается при  $\mathbf{B} \perp c$  и не была обнаружена при  $\mathbf{B} \parallel c$ . Резонансное магнитное поле на частоте 9.4 GHz в первом случае равно 0.457 T, и хорошо выполняется условие  $\gamma_j B > |T_{pv}|$ . При  $\mathbf{B} \parallel c$  резонансное поле равно 0.237 T,

и в этом случае  $\gamma_1 B \sim |T_{pv}|$  даже при учете только диполь-дипольного взаимодействия. Интервалы между линиями внутри указанных выше групп становятся сопоставимыми с интервалами  $\gamma_1 B$  между группами, и при наложении спектров пар регулярность в расположении отдельных компонент теряется. Ситуация для  $Ce^{3+}$  в этом отношении противоположна той, что имела место для систем  $LiLuF_4:U^{3+}$  и  $LiYF_4:Yb^{3+}$  [6], в которых вследствие соотношения  $g_{\parallel} < g_{\perp}$  резонансное поле в ориентации  $\mathbf{B} \parallel c$  было примерно в 2–3 раза больше, чем при  $\mathbf{B} \perp c$ , и ССТС наблюдалась именно при  $\mathbf{B} \parallel c$ .

Вычисленная форма сигналов ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  в  $LiYF_4$  и  $LiLuF_4$  при различных ориентациях магнитного поля  $\mathbf{B}$  с учетом магнитного дипольного взаимодействия  $4f$ -электрона с ядрами ионов фтора лишь качественно согласуется с результатами измерений. Для согласования вычисленных и измеренных спектров требуется компоненты тензора ССТВ  $\tilde{T}^i$  для ядер F1 увеличить в 1.6 раза и уменьшить их на 15% для ядер F2. Диполь-дипольное взаимодействие уменьшается вследствие смещений ионов фтора от примесного иона  $Ce^{3+}$ , ионный радиус которого существенно больше ионных радиусов ионов  $Y^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ . Дополнительные вклады в ССТВ, обусловленные переносом электронной плотности с иона  $Ce^{3+}$  на лиганды [16,17], были вычислены согласно работе [17]. В расчете волновых функций основного дублета ионов  $Ce^{3+}$  в кристалле  $LiYF_4$  были использованы параметры кристаллического поля, приведенные в работе [18]. Величины коэффициентов пропорциональности между постоянными ковалентных связей и интегралами перекрытия  $k_{2s} = 0.55$  (F1), 0.32 (F2);  $k_{2p} = 1.45$  (F1), 0.63 (F2) были получены из сравнения результатов расчетов с измеренными спектрами. Результаты вычислений ССТС представлены на рис. 1 и 2 (кривые 2). Отметим, что вычисленная в рамках использованной модели форма сигнала ЭПР в поле  $\mathbf{B} \parallel c$ , как и измеренный спектр, соответствует лишь одной широкой линии с неразрешенной ССТС.

Существенное изменение ССТС в ван-флековском парамагнетике  $LiTmF_4$ , очевидно, связано с влиянием на спектр ЭПР иона  $Ce^{3+}$  „усиленных“ ядерных моментов ионов  $Tm^{3+}$ . „Усиленная“ ССТС наблюдалась, как уже отмечалось выше, в системе  $LiTmF_4:U^{3+}$  [8], и для ее описания пришлось предположить, что ионы  $U^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  связаны обменным взаимодействием, приводящим в свою очередь к дополнительной суперсверхтонкому взаимодействию иона  $U^{3+}$  с ядром иона  $Tm^{3+}$ . Мы выполнили расчеты спектра ЭПР системы, состоящей из пары ионов  $Ce^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ , используя численную диагонализацию матрицы (с размерностью  $52 \times 52$ ) оператора Гамильтона, определенного в пространстве двух состояний основного дублета иона  $Ce^{3+}$ , тринадцати электронных состояний основного мультиплета  $^3H_6$  и двух состояний ядра иона  $Tm^{3+}$ . Оператор Гамильтона включает энергию иона  $Tm^{3+}$  в кристаллическом поле, магнитное сверхтонкое взаимодействие электронной оболочки тулия со своим ядром, взаимодействие

электронов, локализованных на ионах  $Ce^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ , и ядра тулия с внешним магнитным полем и взаимодействия электронных и ядерных магнитных дипольных моментов. Используя параметры кристаллического поля для иона  $Tm^{3+}$  в регулярной решетке [19], мы получили интервал ССТС 0.45 мТ (примерно в 2 раза меньше измеренного). Однако при учете изменения кристаллического поля вследствие деформации решетки примесным ионом  $Ce^{3+}$  [10], используя параметры низкосимметричной компоненты кристаллического поля, приведенные в работе [15] для ионов  $Tm^{3+}$ , ближайших к примесному иону  $Nd^{3+}$ , мы получили интервал ССТС 0.95 мТ, очень хорошо согласующийся с измеренным. Вклад ядер четырех ионов  $Tm^{3+}$  в ССТС спектра ЭПР схематически представляется в виде пяти эквидистантных линий (см. [8]). Свертка этого спектра с широкой линией с неразрешенной ССТС за счет лигандов F1 и F2, наблюдаемой в  $LiYF_4:Ce^{3+}$  и  $LiLuF_4:Ce^{3+}$  при  $\mathbf{B} \parallel c$ , соответствует экспериментальному спектру в  $LiTmF_4:Ce^{3+}$  (рис. 3).

При  $\mathbf{B} \perp c$ , как следует из (7), весьма велика зеемановская энергия ядер Tm, соответственно  $r \gg q$ , и вклад ядер тулия сводится к сравнительно близко расположенным линиям с интервалами около 3.1 МГц (подобным средней группе на рис. 5), меньшими ширины линий. Наложение такой схемы на наблюдаемый спектр ЭПР в  $LiY(Lu)F_4:Ce^{3+}$  при  $\mathbf{B} \perp c$  приводит к расплыванию и исчезновению разрешенной ССТС этого спектра. Таким образом, различие спектров ЭПР примесных ионов  $Ce^{3+}$  в  $LiYF_4$ ,  $LiLuF_4$  и  $LiTmF_4$  вполне удовлетворительно объясняется усиленным ван-флековским парамагнетизмом ионов  $Tm^{3+}$ .

В качестве общего итога проведенного исследования отметим, что основные черты наблюдавшихся спектров ЭПР иона  $Ce^{3+}$  в двойных фторидах  $LiRF_4$  объясняются в рамках существующих теоретических представлений. Некоторые детали, такие как асимметрия спектра (рис. 2), требуют дальнейшего исследования.

## Список литературы

- [1] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1.
- [2] L.K. Aminov, D.G. Zverev, G.V. Mamin, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, R.V. Yusupov, A.A. Shakhov. Appl. Magn. Res. **30**, 175 (2006).
- [3] U. Ranon, J.S. Hyde. Phys. Rev. **141**, 259 (1966).
- [4] J.M. Baker, W. Hayes, M.C.M. O'Brien. Proc. Roy. Soc. (London) A **254**, 273 (1960).
- [5] J.P. Sattler, J. Nemanich. Phys. Rev. B **4**, 1 (1971).
- [6] L.K. Aminov, A.A. Ershova, D.G. Zverev, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, B.Z. Malkin. Appl. Magn. Res. **33**, 351 (2008).
- [7] R.G. Bessent, W. Hayes. Proc. Roy. Soc. (London) A **285**, 430 (1965).
- [8] L.K. Aminov, A.A. Ershova, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, A.A. Rodionov, B.Z. Malkin. Письма в ЖЭТФ **87**, 362 (2008).

- [9] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, С.И. Сахаева. ФТТ **32**, 2705 (1990).
- [10] L.K. Aminov, A.V. Vinokurov, I.N. Kurkin, Yu.Yu. Kostetskii, S.L. Korableva, I.Kh. Salikhov, S.I. Sakhaeva, M.A. Teplov. Phys. Status Solidi B **152**, 191 (1989).
- [11] 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.
- [12] E. Garcia, R.P. Ryan. Acta Cryst. C **49**, 2053 (1993).
- [13] A. Bensalah, Y. Guyot, A. Brenier, H. Sato, T. Fukuda, G. Boulon. J. Alloys Comp. **380**, 15 (2004).
- [14] M. Stephan, M. Zachau, M. Groting, O. Karplak, V. Eyert, K.C. Mishra, P.C. Schmidt. J. Lumin. **114**, 255 (2005).
- [15] Л.К. Аминов, Б.З. Малкин, М.А. Корейба, С.И. Сахаева, В.Р. Пекуровский. Опт. и спектр. **68**, 835 (1990).
- [16] B.R. McGarvey. J. Chem. Phys. **65**, 955 (1976).
- [17] R.M. Macfarlane, R.S. Meltzer, B.Z. Malkin. Phys. Rev. B **58**, 5692 (1998).
- [18] B.Z. Malkin, O.V. Solovyev, A.Yu. Malishev, S.K. Saikin. J. Lumin. **125**, 175 (2007).
- [19] R.Yu. Abdulsabirov, A.A. Kazantsev, S.L. Korableva, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, A.L. Stolov. J. Lumin. **117**, 225 (2006).