

© 1992

СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ ЦЕРИЯ В ЭТИЛСУЛЬФАТЕ ЛАНТАНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

И. М. Крыгин, А. Д. Прохоров

На основании ранее проведенных исследований спектра ЭПР пар трехвалентных ионов церия в девятиводных редкоземельных этилсульфатах на частоте 36 ГГц при температуре 4.2 К и с использованием встроенного сжатия до 10 ГПа проведен поиск спектра поглощения ближайшей пары ионов Ce^{3+} : LaES, обнаруженный в диапазоне давлений 0.3—0.45 ГПа. Полученную зависимость величины недипольной части спин-спинового взаимодействия от давления можно объяснить наличием то ли электрического квадруполь-квадрупольного взаимодействия, то ли обменом через поле фононов, так как имеются аргументы как в пользу первого, так и второго механизма. Окончательного вывода не сделано из-за отсутствия достоверных данных о расстоянии до ближайшего возбужденного дублета в необходимом диапазоне давлений.

Парамагнитные центры в твердом теле могут взаимодействовать между собой посредством механизмов, имеющих обменную, магнитную, электрическую и вибронную природу, из которых основной вклад следует ожидать от магнитного диполь-дипольного (*MDD*) и электрического квадруполь-квадрупольного (*EQQ*) взаимодействий, изотропного обмена (*Ex*) и обмена через поле фононов (*VPE*). Если спин-спиновое взаимодействие достаточно мало, то исследование спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пар взаимодействующих ионов дает возможность достаточно точно определить величину и знак взаимодействия на микроскопическом уровне. Дополнительное применение всестороннего сжатия кристалла позволяет разделить вклады отдельных механизмов спин-спинового взаимодействия, для чего используется различие в зависимости величины взаимодействия от межионного расстояния. Так, использование этой методики дало возможность показать, что основной вклад в недипольную часть спин-спинового взаимодействия ближайшей пары ионов Ce^{3+} в редкоземельных этилсульфатах $Re(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (*ReES*) европия и иттрия дает обмен через поле фононов [1-3].

При исследовании пар ионов Ce^{3+} : *ReES* при атмосферном давлении [4] обе линии спектра ЭПР обнаружены только для Ce^{3+} : *EuES*, тогда как в матрицах *YES* и *LuES* обнаружена только одна линия, а для Ce^{3+} : *LaES* спектр пар вовсе отсутствует. Использование всестороннего сжатия показало [1], что в спектре ЭПР Ce^{3+} : *YES* обе линии при атмосферном давлении совпадают, а из элементарных расчетов, проведенных на основании этих результатов, следует, что вторая линия спектра пар Ce^{3+} : *LuES* при атмосферном давлении маскируется линией спектра одиночного иона. Так как положение линий спектра пар Ce^{3+} в изученных этилсульфатах связано с величиной энергетической щели между основным и ближайшим возбужденным дублетами Δ_1 , можно предположить, что отсутствие спектра пар Ce^{3+} : *LaES*, где начальное расщепление аномально мало, обязано мощному взаимодействию через поле фононов, делающему спектр пар ненаблюдаемым. Всестороннее сжатие увеличивает Δ_1 , в результате чего спин-спиновое взаимодействие должно уменьшаться и при некотором давлении должен наблюдаться спектр, аналогичный обнаруженному в других этилсульфатах.

Одиночный ион. Электронная конфигурация свободного иона $\text{Ce}^{3+} - 4f^7$, основное состояние $j = 5/2$ ($S = 1/2$, $L = 3$, $g_0 = 6/7$). Расстояние до возбужденного мультиплета $j = 7/2$ составляет $\sim 2200 \text{ см}^{-1}$. Под воздействием кристаллического поля ReES (точечная группа симметрии C_{3h}) основной мультиплет расщепляется на три кramerсовых дублета с «чистыми» волновыми функциями $\langle \pm 1/2 |$, $\langle \pm 3/2 |$ и $\langle \pm 5/2 |$. За исключением $\text{Ce}^{3+} : \text{LaES}$, где нижние дублеты инвертированы, у всех исследованных этилсульфатов основным является состояние $\langle \pm 5/2 |$, ближайшим возбужденным $\langle \pm 1/2 |$, при этом расстояние между дублетами $\Delta_1 = E_{\pm 1/2} - E_{\pm 5/2}$ составляет 17.4 см^{-1} для $\text{Ce}^{3+} : \text{YES}$, 11.5 см^{-1} для $\text{Ce}^{3+} : \text{EuES}$ и -2 см^{-1} для $\text{Ce}^{3+} : \text{LaES}$. Дублет $\langle \pm 3/2 |$ имеет энергию $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Так как дублеты достаточно хорошо разнесены по энергии, спектр ЭПР можно описать спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$

$$\hat{H} = g_{\parallel} \beta H \hat{S}_z \cos \theta + g_{\perp} \beta H \hat{S}_x \sin \theta, \quad (1)$$

где θ — угол между направлением внешнего магнитного поля H и осью Z спектра, совпадающей с осью C_3 кристалла. Экспериментально полученные значения g_{\parallel} и g_{\perp} для дублетов $\langle \pm 5/2 |$ и $\langle \pm 1/2 |$ далеки от расчетных, выполненных в предположении о «чистых» волновых функциях. В [5] показано, что причиной расхождения может быть динамическое смешивание состояний, аналогичное действию операторов типа O_2^2 или O_4^2 . В этом случае волновые функции дублетов можно записать в виде

$$\langle \pm \psi_i | = \alpha_i \langle \pm 5/2 | + \beta_i \langle \pm 1/2 | + \gamma_i \langle \mp 3/2 |,$$

где i — номер дублета, и при правильном подборе коэффициентов α , β и γ согласие можно существенно улучшить.

Пара ионов. В этилсульфатах линия взаимодействия ближайшей пары редкоземельных ионов совпадает с осью C_3 кристалла и осью z спектра, поэтому гамильтониан этой пары можно записать в виде (при $H \parallel z$)

$$\hat{H} = g_{\parallel} \beta H (\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}) + K_{\parallel} \hat{S}_z^{(1)} \hat{S}_z^{(2)} + K_{\perp} (\hat{S}_x^{(1)} \hat{S}_x^{(2)} + \hat{S}_y^{(1)} \hat{S}_y^{(2)}), \quad (2)$$

где первое слагаемое описывает взаимодействие первого (1) и второго (2) ионов с внешним магнитным полем, K — тензор спин-спинового взаимодействия. Из решения (2) следует, что из спектра ЭПР пары одинаковых ионов извлекается информация только о тензоре A анизотропной части спин-спинового взаимодействия

$$g_{\parallel} \beta (H_2 - H_1) = K_{\parallel} - K_{\perp} = 3/2 A_{\parallel}, \quad (\text{Sp } A = 0), \quad (3)$$

где H_1 и H_2 — положение первой и второй линий спектра пар в магнитном поле.

Эксперимент проводился на радиоспектрометре с длиной волны $\lambda = 8 \text{ мм}$ при температуре 4.2 К в диапазоне давлений от атмосферного до 1 ГПа , для чего использовалась аналогичная описанной в [6] камера высокого давления с керосиномазляной смесью в качестве рабочей среды.

Спектр пар, представленный двумя спутеллитами малой интенсивности, расположенными асимметрично относительно линии спектра одиночного иона, обнаружен в диапазоне давлений $0.3 - 0.45 \text{ ГПа}$ (рис. 1). При более низких давлениях линии спектра пар уширяются, вследствие чего становятся плохо наблюдаемыми и к тому же маскируются спектром неконтролируемой примеси ионов Nd^{3+} ; при $P > 0.45 \text{ ГПа}$ спутеллиты скрываются внутри интенсивной линии спектра одиночного иона.

Экспериментальным доказательством наличия между ионами Ce^{3+} в EuES и YES взаимодействия через фононов явилась мощная связь между недиполь-

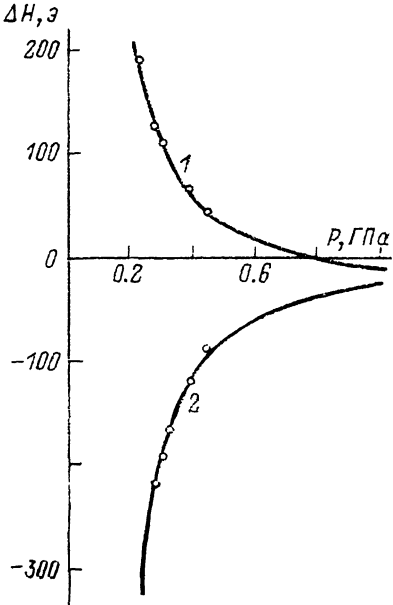


Рис. 1. Влияние всестороннего сжатия на положение спутников относительно линии спектра одиночного иона Ce^{3+} : LaES.

По аналогии с [2] кривые 1 и 2 описываются соотношениями $\Delta H = -48.2 + 136.0/[1 + 3.8(P - 0.3381)]$ и $\Delta H = -20.25 - 136.0/[1 + 3.8(P - 0.391)]$ соответственно.

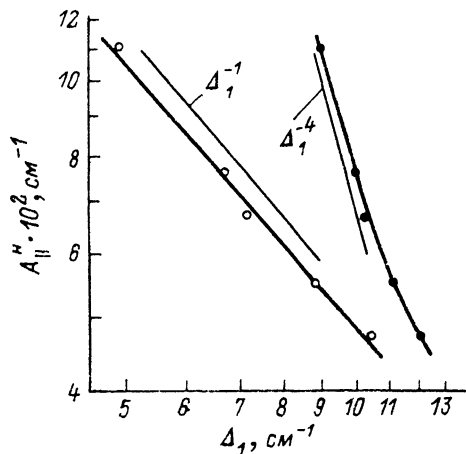


Рис. 2. Зависимость недипольной части спин-спинового взаимодействия ближайшей пары ионов Ce^{3+} : LaES от расстояния до ближайшего возбужденного дублета.

Светлые точки относятся к экстраполяции измерений Δ_1 по спектру ЭПР, темные — из исследований скорости спин-решеточной релаксации. Прямая, соединяющая светлые точки, описывается уравнением $\ln A_{||}^H = -1.1122 \ln \Delta_1 - 0.4593$.

ной частью спин-спинового взаимодействия и расстоянием до ближайшего возбужденного уровня Δ_1 , пропорциональная Δ_1^{-4} . Для построения аналогичной зависимости необходимо определить изменение недипольной части спин-спинового взаимодействия $A_{||}^H = A_{||}^{\text{экср}} - A_{||}^{MDD}$ и начального расщепления Δ_1 с ростом давления.

Дипольный вклад можно определить из соотношения

$$A_{||}^{MDD} = -\frac{2}{3} \beta R^{-3} [2(g_{||}^{nn})^2 + (g_{\perp}^{nn})^2]. \quad (4)$$

Так как $g_{||}^{nn} \gg g_{\perp}^{nn} \sim 0.2$, то последним слагаемым можно пренебречь, а экспериментально полученная зависимость $g_{||}^{nn}$ от давления, отличающаяся от $g_{||}$ одиночного иона, описывается соотношением $g_{||}^{nn} = 3.8402 - 131/(1146.27 + 2065P)$. С учетом выводов работы [7] межионное расстояние изменяется с давлением как $R = 0.7139(1 - 2.089 \cdot 10^{-2} P)$ ($R_{LaES} = 0.7149$ нм, $R_{CeES} = 0.71346$ нм, продольная сжимаемость LaES $\delta_{||} = 2.1 \cdot 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$).

Влияние всестороннего сжатия на Δ_1 одиночного иона Ce^{3+} : LaES исследовалось в двух диапазонах давлений: от атмосферного до $P = 0.015$ ГПа [8] и от 0.68 до 0.9 ГПа [5, 9]. В первом случае расстояние определялось непосредственно из спектра ЭПР, а во втором случае информация о начальном расщеплении извлекалась из температурных исследований скорости спин-решеточной релаксации, протекающей посредством механизма Орбаха—Аминова. На каждом из

этих участков давлений изменение начального расщепления при всестороннем сжатии можно описать линейными зависимостями $\Delta_1 = 28P - 2$ и $\Delta_1 = 15.7P - 5.1$ при малых и больших давлениях соответственно. Так как причина столь существенного расхождения не ясна, на рис. 2 в логарифмическом масштабе представлены две зависимости величины недипольной части спин-спинового взаимодействия от начального расщепления, отличающиеся тем, что для построения первой использовалась экстраполяция из измерений Δ_1 по спектру ЭПР, а второй — по времени спин-решеточной релаксации. В первом случае экспериментальные точки ложатся на прямую, пропорциональную Δ_1^{-1} , во втором случае зависимость более крутая и с уменьшением давления стремится к величине, пропорциональной Δ_1^{-4} .

Для крамеровских ионов *EQQ* и *VPE* дают вклад в спин-спиновое взаимодействие во втором порядке теории возмущений, т. е. пропорциональный Δ_1^{-1} , хотя из [3] следует, что для *VPE* зависимость может быть значительно более крутой, вплоть до Δ_1^{-4} [10].

Гамильтониан, описывающий *EQQ*, можно представить в виде [11]

$$\hat{H} = Q [4\hat{O}_2^{0(1)}\hat{O}_2^{0(2)} - 16(\hat{O}_2^{+1(1)}\hat{O}_2^{-1(2)} + \hat{O}_2^{-1(1)}\hat{O}_2^{+1(2)}) + (\hat{O}_2^{+2(1)}\hat{O}_2^{-2(2)} + \hat{O}_2^{-2(1)}\hat{O}_2^{+2(2)})], \quad (5)$$

где $Q = 3e^2R^{-5} \langle r^2 \rangle (j \parallel \alpha \parallel j)^2 / 8\epsilon hc$;

\hat{O}_2^m — эквивалентные спиновые операторы; $(j \parallel \alpha \parallel j)$ — редуцирующий матричный элемент, для иона Ce^{3+} равный $-2/35$; e — заряд электрона; ϵ — диэлектрическая постоянная, которая может быть весьма анизотропной; $\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат радиуса $4f$ электрона; R — межионное расстояние.

Если пренебречь членами, пропорциональными Δ_2^{-1} , то из решения (5) следует, что вклад *EQQ* в расстояние между линиями спектра пар равен

$$\Delta G = g\beta (H_2 - H_1) = 64Q^2 [(B_1 + B_2)^2 - B_3^2 - B_4^2] \Delta_1^{-1},$$

где

$$B_1 = 2L^2 + M^2 + N^2, \quad B_2 = 40F^2 + 16W^2, \quad B_3 = 2L^2 + MN, \\ B_4 = -16\sqrt{10}FW, \quad L = 5\alpha_1\alpha_2 - 4\beta_1\beta_2 - \gamma_1\gamma_2, \quad M = \sqrt{5}\alpha_1\beta_2 + 3\beta_1\gamma_2, \\ N = \sqrt{5}\beta_1\alpha_2 + 3\gamma_1\beta_2, \quad F = \alpha_1\gamma_2 - \alpha_2\gamma_1, \quad W = \beta_1\gamma_2 - \beta_2\gamma_1.$$

Лучшее согласие с экспериментальными значениями g -факторов (при $P = 0.35$ ГПа $g_{\parallel, \pm\psi_1} = 3.762$, $g_{\perp, \pm\psi_1} = 0.35$, $g_{\parallel, \pm\psi_2} = 0.94$, $g_{\perp, \pm\psi_2} = 2.14$) получается при $\alpha_1 = 0.95866$, $\beta_1 = -0.2512$, $\gamma_1 = 0.1344$, $\alpha_2 = 0.2588$, $\beta_2 = 0.9650$, $\gamma_2 = -0.0421$. При этом расчетные значения g (без учета возбужденных мультиплетов) равны 3.9454, 0.492, 1.0807; 2.156 соответственно. Отсюда получим, что $B_1 = 14.2895$, $B_2 = 0.4529$, $B_3 = 10.8436$, $B_4 = -0.4529$ и $\Delta G = 6371Q^2\Delta_1^{-1}$.

Незаштрихованные экспериментальные точки на рис. 2 наилучшим образом описываются прямой $\ln A^{\text{нш}} = -1.1122 \ln \Delta_1 - 0.4593$. Если предположить, что помимо *MDD* *пл*-пара ионов $\text{Ce}^{3+} : \text{LaES}$ взаимодействует только посредством *EQQ*, то получим, что $Q = 99.6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Расчетное значение этой величины равно $102 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ [12] или $99 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ [13]. Согласие расчета с экспериментом является слишком хорошим, чтобы выглядеть правдоподобным. К тому же следует учесть, что для построения рис. 2 использовалось значение начального расщепления, полученное для одиночного иона, которое из-за локальных деформаций может существенно отличаться от Δ_1 пары ионов. Кроме того, использование при решении гамильтониана (5) смешанных именно таким образом волновых функций не совсем правомочно, так как статическое кристаллическое поле

оставляет их «чистыми», а локальные деформации, по данным работы [14], могут вызвать появление в гамильтониане статического кристаллического поля члены типа \hat{O}_3^+ или \hat{O}_3^- , но никак не используемые в данной работе.

Наконец, остается открытым вопрос о правомочности столь дальней экстраполяции измерений начального расщепления, проведенных в очень малом диапазоне давлений (всего от 0 до 14 МПа) и к тому же не согласующихся с измерениями при высоких давлениях. Возможно несколько объяснений такого несоответствия.

а) Δ_1 не линейно изменяется с давлением. б) Всестороннее сжатие индуцирует фазовый переход, в результате которого скачком изменяется начальное расщепление. Аномалии такого сорта, усиливающиеся с ростом параметра c элементарной ячейки, проявлялись при исследовании влияния всестороннего сжатия на скорость спин-решеточной релаксации $\text{Ce}^{3+} : \text{YES}$ ($c = 0.7057$ нм) и $\text{Ce}^{3+} : \text{EuEs}$ ($c = 0.70872$ нм) [15]. в) Имеется некий фоновый уровень, посредством которого протекает спин-решеточная релаксация, т. е. из измерений скорости спин-решеточной релаксации, описываемой процессом Орбаха—Аминова, не всегда можно получить достоверную информацию о расстоянии до ближайшего возбужденного уровня.

Из перечисленного следует, что для окончательного вывода о механизме недипольной части спин-спинового взаимодействия ионов церия в этилсульфатах необходимо проведение дополнительных исследований, так как не ясно поведение начального расщепления в рассматриваемом интервале давлений.

Список литературы

- [1] Крыгин И. М., Прохоров А. Д. // Тез. докл. VII Всеукраинского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Л., ЛИЯФ, 1982. С. 127.
- [2] Крыгин И. М., Прохоров А. Д. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 2. С. 590—596.
- [3] Еремин М. В., Завидонов А. Ю., Кочелаев Б. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2369—2374.
- [4] Anderson R. J., Baker J. M., Birgeneau R. J. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1971. V. 4. N 12. P. 1618—1630.
- [5] Krygin I. M., Lukin S. N., Neilo G. N. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1981. V. 104. P. K21—K25.
- [6] Кожухарь А. Ю., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1870—1872.
- [7] Крыгин И. М., Прохоров А. Д. // Физика и техника высоких давлений. Сб. статей. Киев: Наукова думка, 1987. № 25. С. 70—80.
- [8] Крыгин И. М., Лукин С. Н., Прохоров А. Д. // ФНТ. 1984. Т. 10. № 5. С. 499—502.
- [9] Крыгин И. М., Нейло Г. Н., Прохоров А. Д. // Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий. Тез. докл. М., МГУ, 1986. Ч. II. С. 92.
- [10] McKennie B. J., Stedman G. E. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1979. V. 12. N 23. P. 5061—5075.
- [11] Baker J. M., Mau A. E. // Can. J. Phys. 1967. V. 45. N 3. P. 403—428.
- [12] Dweck J., Seidel G. // Phys. Rev. 1966. V. 146. N 1. P. 359—363.
- [13] Blote H. W. J. // Physica 1972. V. 61. N 3. P. 361—388.
- [14] Elliot R. J., Stevens K. W.H. // Proc. Roy. Soc. 1952. V. 215A. N 1123. P. 437—453.
- [15] Крыгин И. М., Нейло Г. Н., Прохоров А. Д. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 6. С. 2242—2250.

Донецкий Физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
11 ноября 1991 г.
В окончательной редакции
5 февраля 1992 г.