

[6] Белоголовский М. А., Иванченко Ю. М., Медведев Ю. В. ФТТ, 1975, т. 17, № 10, с. 2907—2914.

[7] Дюк К. Б. В кн.: Туннельные явления в твердых телах / Под ред. Э. Бурштейна и С. Лундквиста. М.: Мир, 1973.

Донецкий
физико-технический институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
30 июня 1987 г.

УДК 537.635 : 537.611.43

Физика твердого тела, том 30, в. 2, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 2, 1988

ИЗУЧЕНИЕ ЛИГАНДНОГО СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Nd^{3+} В ФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО ЭХА

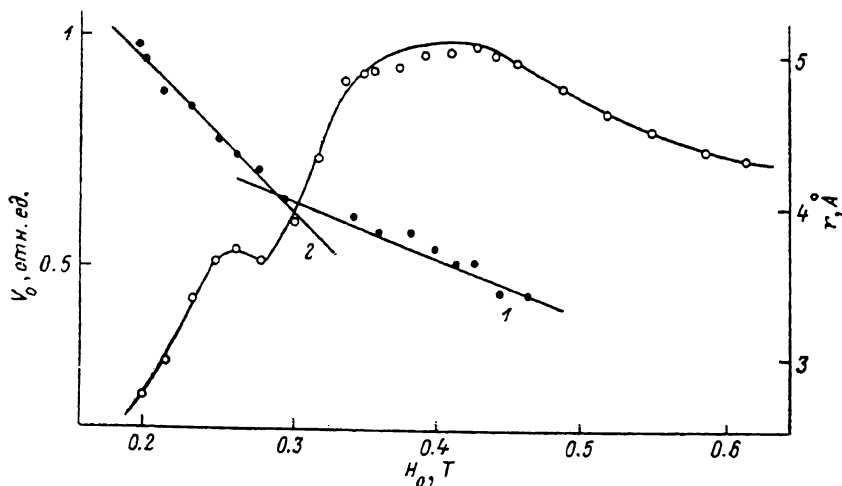
А. А. Антипин, С. Б. Орлинский, Ю. К. Фёдоров, В. И. Шлёнкин

Как показано в [1, 2], исследование модуляционных эффектов в спаде сигнала электронного спинового эха (ЭСЭ) позволяет получать полезную информацию о структуре окружения парамагнитных ионов в неорганических стеклах. Настоящая работа является продолжением начатого нами [2] изучения методом ЭСЭ лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) редких земель в фосфатных стеклах (ФС).

Эксперименты выполнялись на спектрометре ЭСЭ с частотой 9.4 ГГц и временным разрешением 10^{-7} с, которое обеспечивается использованием приемника прямого усиления на лампах бегущей волны. Температура образцов варьировалась в интервале $T=1.6-4.2$ К. Сигналы первичного эха формировались двумя $2\pi/3$ -возбуждающими СВЧ импульсами длительностью 50 нс. Времена фазовой релаксации T_2 и параметры модуляции извлекались из затухания сигнала ЭСЭ при увеличении задержки между СВЧ импульсами (τ). Исследовались стекла состава xNd_2O_3 ($25-x$) $La_2O_3 \cdot 75P_2O_5$ с содержанием окиси неодима $x=0.03, 0.1, 0.3$ мол.%. Спектр ЭПР Nd^{3+} восстановлен по зависимости начальной амплитуды ЭСЭ V_0 от величины внешнего магнитного поля H_0 . Результаты даны на рисунке. В спектре ЭПР отчетливо проявились (см. рисунок) две полосы поглощения с максимумами при $H_0 \approx 0.26$ и $0.41 T$. Результаты исследования температурного поведения этих полос будут изложены в другой работе.

На всех изученных образцах уверенно наблюдалась модуляция спада ЭСЭ Nd^{3+} , экспоненциально затухавшего с увеличением τ , которая была наиболее яркой при $x=0.03$ мол.%. Модуляция эха вызвана ЛСТВ ионов Nd^{3+} с магнитными ядрами ^{31}P . Тип взаимодействующих ядер мы определили из сопоставления измеренных частот модуляции ω_m с частотами свободной процессии ядер ω_I в диапазоне $H_0=0.2-0.6 T$. Процедура обработки экспериментальных промодулированных спадов ЭСЭ описана нами в работе [2]. Анализировались данные, полученные при $T \approx 1.6$ К, так как в этом случае время T_2 наиболее длинное и позволяет наблюдать большое число периодов модуляции. В результате расчетов и сопоставления их с экспериментом были получены следующие параметры: эффективное число ядер ^{31}P в окружении Nd^{3+} (n), среднее расстояние $Nd^{3+}-^{31}P$ (r) и эффективная константа изотропного ЛСТВ (a). Параметры r, n, a определены для ряда значений H_0 в интервале $0.2-0.47 T$. Обнаружена зависимость $r(H_0)$, которая приведена графически на рисунке. В расчетах минимальный шаг изменения r составлял 0.1 \AA . В диапазоне полей H_0 , где $r(H_0)$ описана прямой 2 (рис. 1), параметры $a=0.2 \pm 0.1$ МГц и $n=11 \pm 1$ оставались постоянными. В области основного максимума спектра ЭПР

Nd^{3+} $a=0.1 \pm 0.1$ МГц и $n=12 \pm 1$ и также не зависят от H_0 . Найденные значения r и n не противоречат данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов пентофосфата [3]. Зависимость $r(H_0)$ в области основного максимума ЭПР (прямая 1 на рисунке) имеет такой же наклон, как и у Yb^{3+} в ФС [2]. Это позволяет предположить, что зависимость $r(H_0)$ является характерным свойством редких земель в ФС, принимая во внимание, что ионы Nd^{3+} и Yb^{3+} находятся соответственно в начале и конце редкоземельного ряда. На рисунке видна корреляция между максимумами о наличии двух возможных наклона $r(H_0)$. Эти результаты свидетельствуют о наличии двух возможных позиций ионов Nd^{3+} в ФС. Отметим, что полученные данные не противоречат предположению, сделанному нами в [2],



Спектр ЭПР и зависимость $r(H_0)$ для ионов Nd^{3+} в фосфатном стекле.

Светлые кружки — спектр ЭПР при $T \approx 1.6$ К и $\nu \approx 9.4$ ГГц; темные кружки — $r(H_0)$. Аналитический вид сплошных прямых: 1 — $r=5.18-3.8 H_0$, 2 — $r=6.71-9.2 H_0$.

о том, что парамагнитные центры в ФС, формирующие контур линии ЭПР в области ее максимума, имеют одну координацию (поскольку n постоянно) и изменяющееся в определенных пределах расстояние до лигандов ближайшего кислородного окружения. Это предположение не отрицает возможности существования нескольких позиций активированных ионов в стекле.

Таким образом, исследования ЛСТВ ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} [2] в ФС показали, что метод ЭСЭ позволяет получать, во-первых, сведения о координационных числах и константах ЛСТВ парамагнитных ионов, а во-вторых, сведения о характере многоцентровости примесных ионов в неорганических стеклах. Представляет интерес проверить устойчивость обнаруженных закономерностей для других стекол: например силикатных, боратных и особенно на основе фторидных соединений, в которых, вероятно, можно исследовать ЛСТВ парамагнитных ионов непосредственно с лигандами первой координационной сферы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Mims W. B., Peterson G. E., Kurkjan C. R. Phys. Chem. Glass, 1978, vol. 19, N 1, p. 14—18.
- [2] Антипин А. А., Орлинский С. Б., Шлёнкин В. И. 1987, ФГТ, т. 29, № 5, с. 1587—1589.
- [3] Бондарь И. А., Мезенцева Л. П., Доманицкий А. И. Журн. неорг. химии, 1975, т. 20, № 10, с. 2618—2624.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Казань

Поступило в Редакцию
9 июля 1987 г.