

04,05,08

Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР примесных ионов Nd^{3+} во флюорите CaF_2

© Л.К. Аминов, М.Р. Гафуров[¶], И.Н. Куркин, Б.З. Малкин, А.А. Родионов

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики,
Казань, Россия

[¶] E-mail: marat.gafurov@kpfu.ru

(Поступила в Редакцию 4 декабря 2017 г.)

Исследованы спектры ЭПР в монокристалле CaF_2 , выращенного из расплава, содержащего небольшую примесь соединения NdF_3 . Обнаружены линии, относящиеся к тетрагональным центрам ионов Nd^{3+} и кубическим центрам ионов Er^{3+} , Yb^{3+} . Впервые наблюдается суперсверхтонкая структура (ССТС) спектров ЭПР ионов Nd^{3+} в данном кристалле и определены параметры суперсверхтонкого взаимодействия ионов Nd^{3+} с ближайшими девятью ионами фтора. Исследована зависимость разрешения ССТС спектра Nd^{3+} от мощности СВЧ поля при температуре $T \approx 6$ К. Приводится обсуждение полученных результатов и сопоставление с литературными данными.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, выделенной Казанскому университету, проект 3.6722.2017/8.9.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45785.337

1. Введение

Высокая информативность спектров ЭПР в твердых телах в значительной мере обусловлена проявлением в этих спектрах взаимодействия электронов, локализованных на парамагнитном центре, с магнитными моментами ядер атомов, составляющих окружение центра [1,2]. Это взаимодействие в кристаллах, содержащих примесные ионы переходных и редкоземельных металлов, приводит к сверхтонкой и суперсверхтонкой структуре (ССТС) спектров ЭПР. Наблюдение и расшифровка ССТС представляет собой сложную задачу, особенно в случае парамагнитных $4f$ - и $5f$ -ионов [3]. Разрешение ССТС спектров ЭПР, число компонент структуры, их относительная интенсивность существенно зависят от ориентации приложенного магнитного поля и частоты ЭПР. Не всегда понятными являются причины, по которым ССТС в некоторых случаях не наблюдается в условиях, кажущихся вполне благоприятными для ее обнаружения. Так, Блини, Левелин и Джонс еще в 1956 году [4] обнаружили ССТС спектров ЭПР тетрагональных центров иона U^{3+} в кубических кристаллах CaF_2 и SrF_2 , тогда как для иона Nd^{3+} , с незаполненной электронной оболочкой $4f^3$, являющегося аналогом иона $\text{U}^{3+}(5f^3)$, структура не наблюдалась. Детальное исследование ССТС ионов U^{3+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 было выполнено в работах [5,6]. Насколько нам известно, ССТС в системе $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ не наблюдалась до настоящего времени, так что эксперименты, выполненные в настоящей работе, представляют собой первый случай такого наблюдения.

Кристаллы фторидов типа флюоритов (CaF_2), двойных фторидов (LiYF_4), перовскита (KMgF_3) составляют основную массу объектов, на которых исследова-

лась ССТС спектров ЭПР примесных редкоземельных ионов. В первоначальных ЭПР исследованиях системы $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ [7] мы наблюдали ССТС при ориентации приложенного поля параллельно кристаллографической оси c ($\mathbf{B} \parallel c$). При ориентации $\mathbf{B} \perp c$ ССТС для иона Nd^{3+} не наблюдалась, тогда как ССТС расположенной рядом линии ЭПР иона U^{3+} четко проявлялась. В последующей работе [8] с системой $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, обогащенной изотопом ^{143}Nd , но с более низкой общей концентрацией неодима, ССТС линий ЭПР иона Nd^{3+} была наблюдаема и при $\mathbf{B} \perp c$ на спектрах, относящихся и к четным изотопам неодима, и к изотопам ^{143}Nd . Очевидно, низкая концентрация парамагнитных ионов благоприятствует наблюдению деталей спектра ЭПР. В связи с этим для проведения настоящего исследования были выбраны образцы монокристаллов CaF_2 с достаточно низким содержанием примеси неодима (~ 0.01 ат.%), на которых наблюдались хорошо структурированные спектры ЭПР.

В силу сходства химических свойств редкоземельных элементов даже в очень чистых их соединениях в качестве неконтролируемых примесей встречаются другие элементы этой группы. В исследованном нами образце были обнаружены сигналы от ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , причем линии ЭПР обоих ионов обладали ССТС.

Наиболее четкие спектры для иона Nd^{3+} регистрировались при $T \approx 10$ К, а для кубических центров Er^{3+} и Yb^{3+} при $T \approx 15$ К. При понижении температуры разрешение ССТС заметно ухудшалось. Подобное поведение спектра отмечалось еще Рэноном и Хайдом [9] в их исследовании ЭПР в $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, но оставалось необъясненным. Для прояснения такого поведения мы изучили спектры ЭПР иона Nd^{3+} в X -диапазоне частот при температуре $T \approx 6$ К и различных уровнях мощности сверхвысокочастотного (СВЧ) поля.

В следующих разделах работы излагаются детали экспериментальных условий, результаты измерений спектров, их обсуждение и подводятся некоторые итоги.

2. Эксперимент

Исследуемый образец флюорита с небольшой примесью трифторида NdF_3 (0.07 wt.%) был выращен в Научном центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН. Первоначальные измерения ЭПР на этом образце [10] не выявили ССТС наблюдаемых линий спектра.

В настоящей работе спектры ЭПР измерялись стационарным методом в X -диапазоне (частота около 9.4 GHz) на спектрометре фирмы Bruker марки ESP 300 при температурах 10–100 K в магнитных полях 0.2–12.0 kG. Большинство измерений выполнено при ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси симметрии, $\mathbf{B} \parallel C_4$.

На рис. 1 приведен спектр ЭПР исследуемого образца в магнитных полях 500–5900 G при ориентации поля $\mathbf{B} \parallel C_4$. Спектр состоит из большого числа линий, относящихся к различным парамагнитным центрам. Значительная часть этих линий наблюдалась и была описана ранее. Наиболее интенсивные линии относятся к тетрагональным парамагнитным центрам, образованным ионом Nd^{3+} (четные изотопы с нулевым ядерным спином) в позиции Ca^{2+} и компенсирующим избыток заряда ионом F^- в соседнем с примесным ионом междоузлии. g -факторы этих центров: $g_{\parallel} = 4.412$, $g_{\perp} = 1.301$ были приведены в работе [4]. Мы наблюдали также компоненты сверхтонкой структуры от нечетных изотопов ^{143}Nd , ^{145}Nd (естественное содержание 12.24 и 8.3% соответственно) с ядерным спином $I = 7/2$. Данные о параметрах сверхтонкого взаимодействия в литературе отсутствуют. Анализ наших измерений приводит к следующим значениям параметров гамильтониана аксиально-симметричного сверхтонкого взаимодействия — для изотопа ^{143}Nd : $A_{\parallel} = 1470$ MHz, $A_{\perp} = 400$ MHz; для изотопа ^{145}Nd : $A_{\parallel} = 908$ MHz, $A_{\perp} = 239$ MHz. Из рис. 1 видно, что отдельные линии сверхтонкой структуры располагаются не вполне эквидистантно, что свидетельствует о заметной роли эффектов второго порядка по сверхтонкому взаимодействию. Кроме того, в спектре присутствуют описанные впервые в работах [11,12] линии центров ромбической симметрии, образованных парами ионов $Nd^{3+} - Nd^{3+}$. Соответствующая часть спектра состоит из четырех линий с g -факторами 5.65, 2.58, 2.43, 1.79.

Помимо парамагнитных центров, связанных с неодимом, в спектре наблюдаются линии, обусловленные неконтролируемыми примесями ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , содержащихся в образце в небольшом количестве, $\sim 0.001\%$. Эти ионы образуют кубические центры с g -факторами 6.785 (Er^{3+}) и 3.443 (Yb^{3+}), соответствующими литературным данным [13].

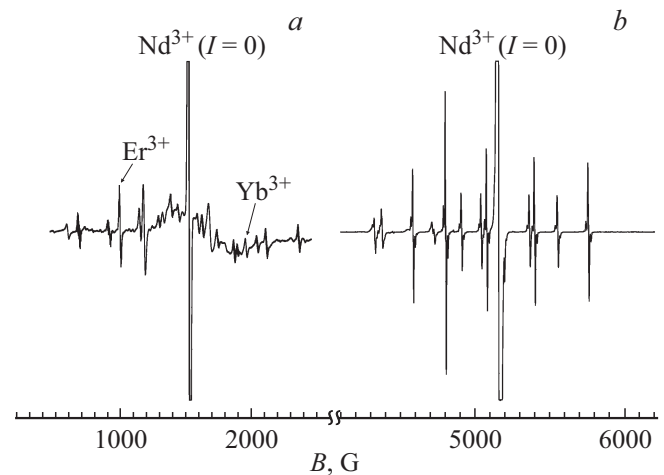


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Nd^{3+} в монокристалле $CaF_2 + 0.07$ wt.% NdF_3 . *a)* $\mathbf{B} \parallel C_4$, $T = 11$ K. Указано положение линий присутствующих примесей ионов Er^{3+} и Yb^{3+} . *b)* $\mathbf{B} \perp C_4$, $T = 10$ K.

На линиях ионов Nd^{3+} (как четных, так и нечетных изотопов) и на линиях кубических центров Er^{3+} и Yb^{3+} наблюдалась ССТС, обусловленная ядерными моментами ионов фтора, окружающих парамагнитные ионы. ССТС хорошо различима уже на мелкомасштабном рис. 1. Для более детального анализа характеристик этой структуры мы приводим на рис. 2 и 3 в более крупном масштабе поля спектры ЭПР ионов Nd^{3+} ($s I = 0$) при ориентациях поля \mathbf{B} параллельно и перпендикулярно тетрагональной оси симметрии центров C_4 соответственно. Как видно, спектры на рис. 2 и 3 существенно разнятся по числу компонент ССТС, их ширине и интервалам между компонентами. При измерениях в ориентации $\mathbf{B} \parallel C_3$ (вдоль тригональной оси флюорита) ССТС в спектре Nd^{3+} не проявлялась. Отметим, что лучше всего ССТС на ионах Nd^{3+} регистрировалась при температуре $T \approx 10$ K. При понижении температуры разрешение ССТС спектра заметно ухудшалось. Наиболее вероятной причиной ухудшения разрешения спектра с понижением температуры представляются эффекты насыщения сигнала ЭПР, связанные с уменьшением скорости спин-решеточной релаксации. Для прямой проверки этого предположения мы изучили спектры ЭПР иона Nd^{3+} при температуре $T \approx 6$ K и различных уровнях мощности СВЧ поля. На рис. 4 приведены спектры при $\mathbf{B} \parallel C_4$ и трех значениях амплитуд переменного поля: *a)* исходной, ~ 10 mW (такой же, что и при регистрации спектра, приведенного на рис. 2), *b)* 1 mW, *c)* ~ 0.1 mW. Как видно, ССТС практически не наблюдается при начальном уровне мощности СВЧ поля, разрешение несколько улучшается при уменьшении амплитуды до 1 mW и становится сопоставимым с представленным на рис. 2 при сильном уменьшении.

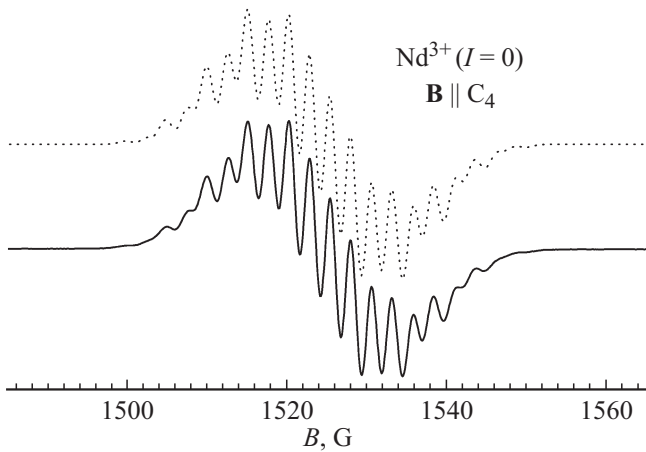


Рис. 2. Детализированная иллюстрация ССТС ионов Nd^{3+} в монокристалле CaF_2 . $\mathbf{B} \parallel C_4$, $T = 10$ К. Сплошная линия — эксперимент, пунктирная линия — результаты расчетов.

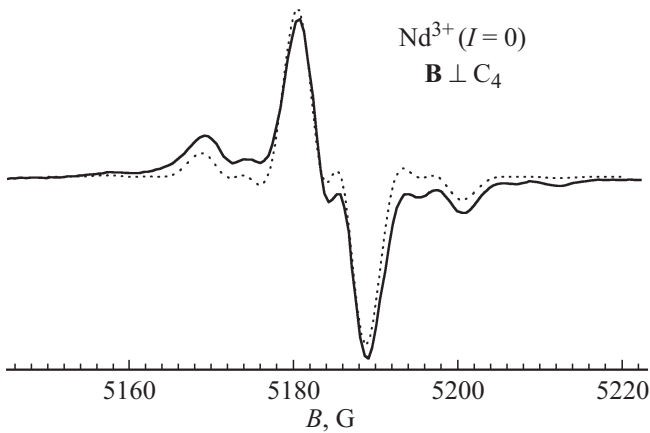


Рис. 3. ССТС ионов Nd^{3+} в монокристалле CaF_2 . $\mathbf{B} \perp C_4$, $T = 11$ К. Сплошная линия — эксперимент, пунктирная линия — результаты расчетов.

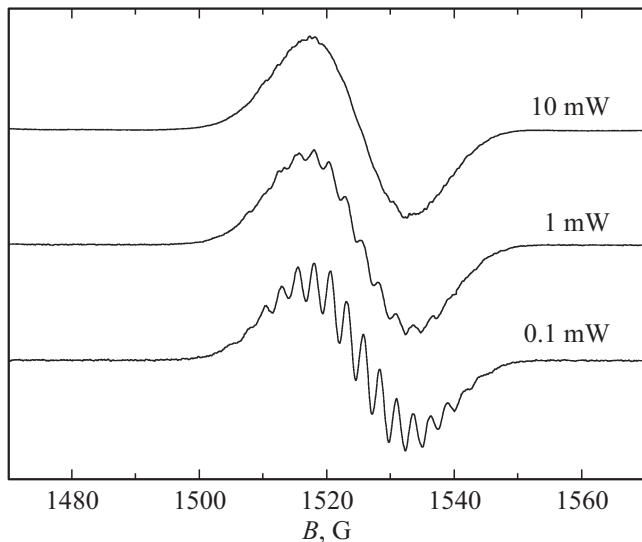


Рис. 4. Спектр ЭПР ионов Nd^{3+} в CaF_2 в зависимости от приложенной СВЧ мощности. $\mathbf{B} \parallel C_4$, $T = 6$ К.

Параметры гамильтониана ССТВ (в МГц). (Экспериментальные и вычисленные величины обозначены как exp и dd соответственно)

Параметр	F_i		F_1		F_5	
	exp	dd	exp	dd	exp	dd
T_{xx}	-8.15	-3.15	-0.41	0.57	-1.79	-0.28
T_{xy}	0	0	7.21	2.2		
T_{xz}	0	0	20.82	9.27	-17.93	-9.89
T_{zx}	0	0	6.25		-4.67	
T_{zz}	47.4	21.4	-8.7	-3.85	4.94	1.94

3. Обсуждение результатов и заключение

Основным результатом настоящей работы является наблюдение ССТС спектра ЭПР ионов Nd^{3+} во флюорите CaF_2 . Для большинства других примесных парамагнитных редкоземельных ионов в этой матрице (Ce^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+}) разрешенная суперсверхтонкая структура была обнаружена сравнительно давно [3].

Гамильтониан исследованной системы в декартовой системе координат с осью z вдоль оси симметрии тетрагонального центра и осями x и y вдоль двух других осей C_4 кристаллической решетки представляется в виде [3]

$$H = \mu_B [g_{\perp} (S_x B_x + S_y B_y) + g_{\parallel} S_z B_z] - \gamma \hbar B \cdot \sum_k I_k + \sum_k \sum_{\alpha\beta} I_{k,\alpha} T_{\alpha\beta}^{(k)} S_{\beta}, \quad (1)$$

где первое слагаемое — зеемановская энергия иона Nd^{3+} с эффективным спином $S = 1/2$ в приложенном магнитном поле \mathbf{B} , второе слагаемое — зеемановская энергия окружающих парамагнитный ион ядер фтора со спином $I_k = 1/2$, третье слагаемое — гамильтониан ССТВ с параметрами $T_{\alpha\beta}^{(k)}$, которые можно получить путем сопоставления расчетных спектров с экспериментальными. В изучаемых в настоящей работе тетрагональных парамагнитных центрах ближайшее окружение центрального иона включает восемь ионов F_k^- ($k = 1-8$), в регулярной решетке образующих куб с центром на ионе металла, а также межузельный ион — зарядовый компенсатор F_i на оси z . Под действием компенсатора кубическая симметрия парамагнитного центра понижается до тетрагональной; в результате искажения куб F_{1-8} подразделяется на две четверки из эквивалентных ионов фтора F_{1-4} и F_{5-8} , где ионы 1-4 расположены ближе к F_i , чем ионы 5-8. Примесный ион Nd^{3+} и межузельный ион фтора смещаются друг к другу, так что расстояние между ними становится сравнимым с расстояниями между ионом Nd^{3+} и остальными ближайшими ионами фтора [14].

Значения подгоночных параметров $T_{\alpha\beta}^{(k)}$, полученных из экспериментальных данных в результате модельных

расчетов, приведены в таблице и обозначены как (exp). На рис. 2 и 3 наряду с экспериментальными спектрами пунктиром приведены результаты расчета формы сигналов ЭПР с использованием приведенных в таблице параметров. При расчетах предполагалось, что форма линии отдельных электронно-ядерных переходов является гауссовой с варьируемой шириной Δ (6.3 MHz при $\mathbf{B} \parallel C_4$ и 3.35 MHz при $\mathbf{B} \perp C_4$). Можно констатировать, что модельные расчеты хорошо воспроизводят экспериментальные спектры. В таблице приведены также вычисленные вклады в параметры $T_{cf}^{(k)}$ магнитных диполь-дипольных взаимодействий, обозначенные сокращением (dd). Как и следовало ожидать, их недостаточно для полного описания ССТС спектров.

Несколько необычной кажется наблюдаемая температурная зависимость разрешения ССТС, которая отмечалась еще Рэноном и Хайдом [9] при исследовании ЭПР в $CaF_2:Yb^{3+}$. Они регистрировали четкие спектры на частоте 9.0 GHz при $T \approx 15-20$ K, тогда как при $T = 4$ K ССТС практически не проявлялась. Авторы не обнаружили изменения разрешения с изменением мощности СВЧ поля, оставив „загадочное поведение“ спектра необъясненным. В работе не указывалось, в каких пределах эта мощность менялась, поэтому нельзя полностью исключить предположение о том, что причиной ухудшения разрешения спектра с понижением температуры являются эффекты насыщения сигнала ЭПР, связанные с ослаблением спин-решеточной релаксации при таком понижении. Полученные нами результаты (рис. 4) довольно убедительно свидетельствуют в пользу того, что наблюдаемое при понижении температуры ухудшение разрешения ССТС связано именно с эффектами насыщения. Дополнительным подтверждением тому служит и тот факт, что авторы [9] наблюдали ССТС на ионе Yb^{3+} при $T = 4$ K на частоте $\nu = 35$ GHz, почти вчетверо превышающей частоту в X-диапазоне. Скорость спин-решеточной релаксации на этой частоте намного выше ($T_1^{-1} \sim \nu^4$) и, по-видимому, эффективно предотвращает насыщение сигнала ЭПР.

В заключение отметим, что практически все наблюдаемые к настоящему времени многочисленные особенности суперсверхтонкой структуры спектров ЭПР редкоземельных парамагнитных центров во фторидных кристаллах объясняются вполне естественным образом.

Список литературы

- [1] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [2] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 2. Мир, М. (1973). 349 с.
- [3] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин. ФТТ **55**, 1249 (2013).
- [4] В. Bleaney, P.M. Llewellyn, D.A. Jones. Proc. Phys. Soc. (London) B **69**, 858 (1956).
- [5] J.M. Baker, W. Hayes, M.C.M. O'Brien. Proc. Roy. Soc. A **254**, 273 (1960).
- [6] Б.Г. Бериулава, Т.И. Санадзе, О.Г. Хаханишвили. ЖЭТФ **48**, 437 (1965).
- [7] Л.К. Аминов, А.А. Ершова, С.Л. Кораблева, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин, А.А. Родионов. ФТТ **53**, 2129 (2011).
- [8] Л.К. Аминов, М.Р. Гафуров, С.Л. Кораблева, И.Н. Куркин, А.А. Родионов. ФТТ **57**, 2329 (2015).
- [9] U. Ranon, J.S. Hyde. Phys. Rev. **141**, 259 (1966).
- [10] T.T. Basiev, V.V. Fedorov, Yu.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, A.Ya. Karasik, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, D.A. Lukoyanov, J. Heber. XIth Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth ions. Abstracts PF-18. Kazan (2001).
- [11] Н.Е. Каск, Л.С. Корниенко, М. Факир. ФТТ **6**, 549 (1964).
- [12] Н.Е. Каск, Л.С. Корниенко, Е.Г. Ларионцев. ФТТ **8**, 2572 (1966).
- [13] M.J. Weber, R.W. Bierig. Phys. Rev. **134**, A1492 (1964).
- [14] С.М. Архипов, Б.З. Малкин. ФТТ **22**, 1471 (1980).