

УДК 537.635

©1993

СВЕРХТОНКОЕ И КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕЧЕТНЫХ ИЗОТОПОВ ГАДОЛИНИЯ В КРИСТАЛЛАХ CaWO_4 , CaMoO_4 И PbMoO_4

А.Д.Горлов, А.П.Потапов, Л.И.Левин

Приведены данные экспериментальных исследований спектров ЭПР и ДЭЯР нечетных изотопов Gd^{3+} в кристаллах CaWO_4 , CaMoO_4 , PbMoO_4 . Кратко описаны результаты суперпозиционного анализа параметров второго ранга $Z_2^0 = b_2^0$, P_2^0 и A_2^0 , определяющих штарковское расщепление основного и возбужденных состояний Gd^{3+} .

Ранее в [1] были даны предварительные результаты исследований квадрупольного взаимодействия (КВ) для $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в указанных кристаллах. В данной работе предполагалось на основе исследований спектров ЭПР и ДЭЯР определить точные значения параметров $KV - P_2^0$, начального расщепления b_2^0 и сверхтонкого взаимодействия (СТВ) нечетных изотопов Gd^{3+} , провести численную оценку параметра кристаллического поля A_2^0 на основе суперпозиционного приближения, используя экспериментальные значения b_2^0 и P_2^0 . Интересно также было проследить, как меняется анизотропный вклад в СТВ в этих изоструктурных кристаллах.

1. Результаты ЭПР и ДЭЯР исследований

Все экспериментальные измерения проведены при температуре $T = 1.8$ К на супергетеродинном спектрометре 3-см диапазона. Излучались кристаллы CaWO_4 , CaMoO_4 с примесью 0.01% Gd_2O_3 по весу в шихте с естественным содержанием изотопов и PbMoO_4 с примесью $^{157}\text{Gd}_2\text{O}_3$ (0.012%), выращенные методом Чохральского.

Спектры ЭПР и нутационного ДЭЯР [2] хорошо описывались стандартным гамильтонианом, соответствующим тетрагональной симметрии D_{2d} , хотя локальная симметрия центра S_4 [3,4]. В табл. 1 приведены все константы, полученные при обработке спектров ЭПР в системе координат, обычной для шеелитовых структур [5]. Отличие значений b_2^0 для $\text{CaWO}_4: \text{Gd}^{3+}$ от данных работы [4] скорее всего связано с выбором других направлений осей x и y в [4]. Отличие параметра b_2^0 для CaMoO_4 и PbMoO_4 от данных [3] обусловлено его температурной зависимостью.

Нутационный ДЭЯР изучался в основном в ориентациях внешнего магнитного поля H вдоль осей x , y , z . Здесь сигналы ЭПР имели наилучшее разрешение и можно было просто установить H , соответствующее

Параметры b_n^m (МГц) для Gd^{3+} в изоструктурных кристаллах при $T = 1.8$ К

Кристалл	g_{\parallel}	g_{\perp}	b_2^0	b_4^0	b_4^4	b_6^0	b_6^4
$CaWO_4$	1.9920(7)	1.9922(9)	-2757(1)	-71.9(4)	-437(4)	0.6(4)	13(6)
$CaMoO_4$	1.9918(9)	1.9919(9)	-2632(2)	-52.6(6)	-289(3)	0.0(4)	10(6)
$PbMoO_4$	1.9916(7)	1.9916(8)	-2500(1)	-40.8(3)	-289(3)	0.3(3)	8(5)

максимуму компоненты сверхтонкой структуры (СТС) нечетных изотопов Gd^{3+} . Это существенно, так как экспериментальные частоты ДЭЯР зависели от положения на компонентах СТС. Такая зависимость часто наблюдается даже на кубических центрах, особенно на ядерных переходах типа $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ [6]. Она объясняется влиянием различных несовершенств кристалла, приводящих как к разбросу величин параметров, описывающих разные взаимодействия, так и к появлению малых низкосимметричных компонент этих взаимодействий. Эти факторы, ведущие к уширениям сигналов ДЭЯР, а также то, что спектры ЭПР наблюдаются в области промежуточных магнитных полей, ограничивают точность определения констант СТВ и КВ.

Таблица 2

Параметры сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий (в МГц) нечетных изотопов Gd^{3+} в $CaWO_4$, $CaMoO_4$ и $PbMoO_4$

Кристалл		A	B	P_2^0	Q
$CaWO_4$	155	12.439(9)	12.346(17)	-59.487(22)	-0.75(24)
	157	16.326(9)	16.192(17)	-63.364(22)	-0.75(24)
$CaMoO_4$	155	12.365(9)	12.251(16)	-60.152(23)	-0.75(20)
	157	16.227(9)	16.082(18)	-64.081(25)	-0.72(23)
$PbMoO_4$	157	16.122(9)	16.007(17)	-50.334(25)	-0.84(24)

В табл. 2 приведены константы, описывающие набор экспериментальных частот ДЭЯР ^{155}Gd и ^{157}Gd в исследованных кристаллах. Они получены минимизацией на ЭВМ среднеквадратичных отклонений экспериментальных и расчетных частот. При этом использовалась численная диагонализация полной матрицы энергии. Отметим также, что часть гамильтониана, описывающая электронно-ядерное взаимодействие, бралась в виде, соответствующем локальной симметрии примесного центра, однако расчеты показали, что антисимметричный вклад в СТВ и все дополнительные члены КВ, имеющиеся в гамильтониане для симметрии S_4 , равны нулю в пределах ошибок измерений.

2. Взаимосвязь параметров A_2^0 , b_2^0 и P_2^0

На основе суперпозиционной модели Ньюмена [7], модифицированной в работе [8], где разделены вклады от точечных зарядов и перекрывания электронных оболочек Gd^{3+} и лигандов, можно записать три выражения для набора $\{Z_2^0\} = \{A_2^0, b_2^0 \text{ и } P_2^0\}$ [1]. Эти выражения содержат феномено-

логические параметры Z_{2p} , Z_{2s} и структурные факторы, зависящие от координат ближайших лигандов [7,8]. Поскольку нам известен полный набор Z_{2p} и Z_{2s} только для ^{157}Gd [1], в дальнейшем будем рассматривать лишь этот изотоп.

Хорошо известно, что внедрение в кристалл примесных центров приводит к искажениям решетки вблизи примеси. Таким образом, истинные значения координат ближайших лигандов неизвестны и нет возможности определить структурные факторы. Учитывая это, мы оценили их значения, взяв факторы как неизвестные в двух выражениях для экспериментальных величин P_2^0 и b_2^0 , поскольку они в используемой модели одинаково входят в выражения для Z_2^0 [1]. Полученные неизвестные, называемые ниже феноменологическими структурными факторами, были использованы для оценки величины A_2^0 . Результаты численных расчетов, проведенных на основе выражений (3)–(6) из [1], таковы: $A_2^0 = 233, 236, 186 \text{ см}^{-1}$ для CaWO_4 , CaMoO_4 и PbMoO_4 соответственно. Ошибки в значениях Z_{2p} и Z_{2s} не менее 10% [1], а значит, и в A_2^0 они такие же, так как неточность в P_2^0 и b_2^0 меньше 0.07%.

Экспериментальные значения A_2^0 достаточно близки к нашим оценкам, если считать, что, как и в CaWO_4 , A_2^0 для разных редкоземельных ионов и в других изоструктурных кристаллах меняется лишь на 10–15% [5].

Таким образом, видно, что можно с хорошей точностью оценить любой параметр из полного набора Z_2^0 , зная два других, даже если неизвестны структурные факторы для выбранного материала. Все это говорит о взаимосвязи внутри полного набора Z_2^0 .

Феноменологические структурные факторы, полученные таким путем, отличаются как по знаку, так и по величине от тех, которые рассчитываются из координат ближайших лигандов, взятых из [5] для беспримесного кристалла. Такого рода различие вряд ли определяется только искажениями решетки вблизи Gd^{3+} и неточностью в Z_{2p} и Z_{2s} . Наиболее вероятная причина этого скорее всего связана с «перенормировкой» структурных факторов, обусловленной вкладами в шарковское расщепление от лиганд-лигандных взаимодействий и оставшейся части кристалла (меняются, конечно, не истинные структурные факторы, а вклады в Z_2^0 , определяемые электрическими зарядами лигандов и перекрыванием электронных оболочек Gd^{3+} и O^{2-}).

Сильные ковалентные связи в комплексе XO_4^{3-} ($X = \text{W}, \text{Mo}$) несомненно приводят к распределению зарядовой и спиновой плотности O^{2-} , ближайших к примесному центру и входящих в XO_4^{3-} , в некоторой области, причем центр тяжести этого распределения вряд ли совпадает с координатами кислородов. В модели, предложенной в [1], такого рода изменения могут быть сгруппированы в виде вкладов типа $Z_{2p}(R)K_2^0$ (3) и $Z_{2s}(R)K_2^0$ (10), где K_2^0 (3) и K_2^0 (10) должны иметь одну и ту же величину для всех типов Z_2^0 . Таким образом, феноменологические структурные факторы будут отличаться от истинных. Возможна еще одна причина изменения K_2^0 (3) и K_2^0 (10), связанная с поляризацией электронных оболочек ближайших O^{2-} за счет избыточного положительного заряда примесного центра и их локальных смещений.

Заметим, что в [5,7] был проведен суперпозиционный анализ параметров A_2^0 и b_2^0 , однако результаты его не позволяют разделить вклады разного характера в эти величины. На основе данных нашей работы можно утверждать, что в исследованных материалах доминируют именно вклады перекрывания, определяя по крайней мере знаки всех параметров в наборах Z_2^0 . К сожалению, пока нет возможности оценить локальные искажения решетки вблизи Gd^{3+} по причинам, указанным выше. Тем не менее все вышеизложенное указывает на то, что модель описания параметров внутри полного набора Z_2^0 , опирающаяся на феноменологические величины Z_{2p} и Z_{2s} [1,8], неизменные для широкого класса примесных кристаллов с лигандами O^{2-} , позволяет получить удовлетворительные оценки любого из трех параметров, если известны два других.

3. Анизотропия СТВ и потенциал кристаллического поля

Анизотропная часть СТВ, выражаемая величиной $A_p = (A - B)/3$, для $^{157}Gd^{3+}$ в кристаллах $CaWO_4$, $CaMoO_4$ и $PbMoO_4$ имеет соответственно значения $A_p = (45, 48, 38)$ кГц. Похожая последовательность наблюдается и в величинах A_2^0 для редкоземельных ионов в этих кристаллах (например, для Yb^{3+}) [5], причем отношение $A_2^0/A_p = (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^8$. Отметим, что совпадают знаки A_2^0 и A_p , причем это справедливо и для других кристаллов, например для YVO_4 : $^{157}Gd^{3+}$, где, согласно [7], A_2^0 отрицательно, а из наших, пока не опубликованных, результатов следует, что и A_p меньше нуля.

Качественное объяснение этого явления скорее всего связано с влиянием кристаллического поля лигандов на внешние заполненные электронные оболочки Gd^{3+} и появлением неспаренной спиновой плотности на незаполненных оболочках от лигандов. В работе [9], например, было показано, что в СТВ $^{155}Gd^{3+}$ имеется значительный вклад от обменно-поляризованных p -электронов, влияющих опосредованно на поляризацию s -электронов. Хорошо известно, что именно внешние $5s$ - и $5p$ -электроны Gd^{3+} наиболее подвержены сильному воздействию кристаллического поля лигандов [3,7]. Следовательно, изменение этого поля может приводить к вариациям их вкладов как в изотропную, так и анизотропную части СТВ.

Таким образом, исследования трех изоструктурных кристаллов $CaWO_4$, $CaMoO_4$ и $PbMoO_4$ с примесью Gd^{3+} показали, что параметры, описывающие штарковское расщепление основного состояния гадолиния и электронно-ядерное взаимодействие, заметно различаются в этих трех материалах.

Суперпозиционный анализ полных наборов $Z_2^0 = A_2^0, b_2^0, P_2^0$ показал, что внутри набора параметры взаимосвязаны так, что, зная два из них, всегда можно оценить третий. При этом не нужно моделировать искажения ближайшего окружения примесного центра, а достаточно использовать феноменологические структурные факторы, определяемые из двух выражений для экспериментально измеренных параметров.

Значительное отличие феноменологических структурных факторов от тех, которые можно получить, используя координаты лигандов для неискаженных решеток указанных кристаллов, объясняется не столько изменением положений O^{2-} за счет внедрения примесного центра, сколько

влиянием на зарядовую и спиновую плотности ближайших к Gd^{3+} кислородов сильных ковалентных связей в комплексах XO_4^{3-} .

Анализ экспериментальных данных по СТВ $^{157}Gd^{3+}$ указывает на пропорциональность анизотропного вклада в СТВ потенциалу кристаллического поля, так что отношение A_2^0/A_p постоянно по величине и по знаку.

Авторы благодарны И.Н.Куркину за предоставление кристалла $CaWO_4$.

Работа выполнена в рамках программы «Университеты России».

Список литературы

- [1] Levin L.I., Gorlov A.D. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. N 8. P. 1981-1992.
- [2] Горлов А.Д., Потапов А.П., Шерстков Ю.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2861-2863.
- [3] Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [4] Harvey J.S.M., Kiefte H. // Can. J. Phys. 1971. V. 49. N 8. P. 995-1003.
- [5] Vishwamittar, Puri S. // J. Chem. Physics. 1974. V. 61. N 9. P. 3720-3727.
- [6] Van Ormondt D. // J. Rhys. C. 1978. V. 11. N 1. P. 203-213.
- [7] Newman D.J., Urban W. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 2. P. 793-810.
- [8] Levin L.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 134. N 1. P. 275-280.
- [9] Andriessen J. et al. // J. Phys. B. 1978. V. 11. N 15. P. 2601-2621.

НИИ физики и прикладной математики
при Уральском государственном университете
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
27 мая 1993 г.