

05,08

Суперсверхтонкая структура спектров ЭПР примесных ионов в системе $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$, обогащенной изотопами ^{143}Nd

© Л.К. Аминов, М.Р. Гафуров, С.Л. Кораблева, И.Н. Куркин, А.А. Родионов

Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия

E-mail: marat.gafurov@kpfu.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2015 г.)

Приводятся результаты измерения спектров ЭПР в системе $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$, обогащенной изотопами ^{143}Nd с ядерным спином $I = 7/2$. На исследованных образцах удалось наблюдать суперсверхтонкое расщепление спектров ЭПР при ориентациях магнитного поля \mathbf{B} как вдоль оси симметрии c кристалла, так и при $\mathbf{B} \perp c$ на линиях, относящихся и к четным изотомам неодима, и к изотомам ^{143}Nd .

Работа выполнена в рамках проекта бюджетного финансирования и программы повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета.

1. Введение

Настоящая работа представляет собой продолжение серии исследований спектров ЭПР трехвалентных редкоземельных ионов RE^{3+} , внедренных в монокристаллы двойных фторидов LiRF_4 в позиции матричных ионов $R = \text{Y, Lu, Tm}$. Эти кристаллы используются в качестве рабочих материалов в квантовой электронике. Разнообразие спектров ЭПР по числу компонент, их расщеплению и относительным интенсивностям делает указанные системы перспективными и для других приложений. В значительной мере это разнообразие обусловлено сверхтонкими взаимодействиями парамагнитных ионов с ядрами ионов фтора, составляющих их ближайшее окружение. Ионы фтора занимают в решетке кристаллов общие позиции, не обладающие никакой симметрией, в силу чего спектры ЭПР сильно анизотропны относительно ориентации магнитных полей. Подробный обзор предыдущих публикаций по этой теме вместе с деталями теоретического анализа спектров был приведен в нашей работе [1]. Здесь мы приводим результаты исследований спектров ЭПР в системах $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$, обогащенных изотопами ^{143}Nd с ядерным спином $I = 7/2$.

Кристаллы $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$ интересны тем, что в них впервые наблюдалось проявление суперсверхтонкого взаимодействия в оптических спектрах [2]. Суперсверхтонкое расщепление спектров ЭПР в такой системе ранее наблюдалось лишь при ориентации магнитного поля \mathbf{B} вдоль оси симметрии кристалла [3]. На образцах, исследованных в настоящей работе, удалось наблюдать это расщепление и при ориентации $\mathbf{B} \perp c$, причем на линиях, относящихся как к изотомам ^{143}Nd , так и к четным изотомам.

В следующем разделе приводится ряд деталей, касающихся условий экспериментов, связанных с изготовлением образцов и измерением спектров. Далее следует краткое обсуждение результатов измерений и подводятся итоги работы.

2. Экспериментальные условия

Монокристаллы LiYF_4 , активированные ионами неодима и урана, выращивались методом Бриджмена в графитовых тиглях в атмосфере особо чистого аргона.¹ Скорость выращивания составляла примерно 1.2 mm/h. Шихта для выращивания кристаллов состояла из фторидов иттрия и лития квалификации осч и была предварительно проплавлена в атмосфере CF_4 . Примеси изотопов неодима вводились в виде соответствующего оксида в количестве ~ 0.01 at.%, урана — в виде фторида UF_3 в количестве ~ 0.01 at.%.

Спектры ЭПР регистрировались стационарным методом в X -диапазоне (~ 9.4 GHz) на спектрометре ESP-300 фирмы BRUKER при температурах $T \approx 5-15$ K в магнитных полях 0.2–10.0 kG. Нами исследовалось несколько образцов LiYF_4 с примесью ионов Nd^{3+} и U^{3+} . Основные результаты были получены на образце LiYF_4 с примесью 0.01 at.% $^{143}\text{Nd}_2\text{O}_3$ и образце с двойной активацией: $\text{LiYF}_4-0.01$ at.% $^{143}\text{Nd}_2\text{O}_3-0.01$ at.% UF_3 .

3. Результаты измерений

На рис. 1 приведен спектр ЭПР образца $\text{LiYF}_4-0.01$ at.% $^{143}\text{Nd}_2\text{O}_3-0.01$ at.% UF_3 при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{B} \parallel c$. Наблюдается ЭПР ионов U^{3+} с очень хорошо разрешенной суперсверхтонкой структурой (ССТС), обусловленной взаимодействием ионов U^{3+} с ядерными спинами ионов $^{19}\text{F}^-$. Также наблюдается интенсивный спектр ЭПР различных изотопов ионов Nd^{3+} . Обратим внимание на то, что интенсивность линий сверхтонкой структуры изотопов $^{143}\text{Nd}^{3+}$ значительно превышает наблюдаемую в образцах с естественным содержанием изотопов неодима. Соотношение амплитуды линий сверхтонкой

¹ Образцы были выращены в лаборатории магнитной радиоспектроскопии им. С.А. Альтшулера Казанского федерального университета.

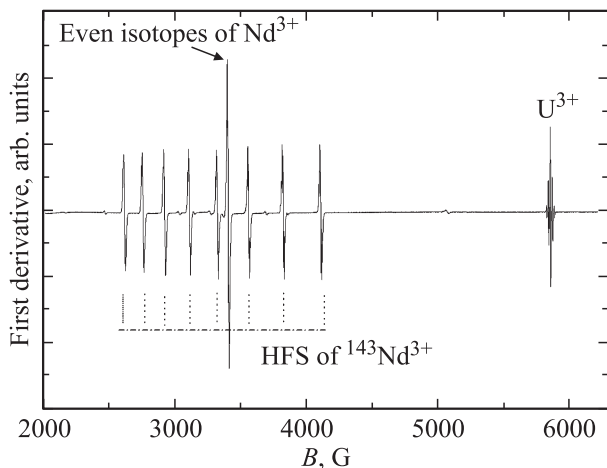


Рис. 1. Спектр ЭПР образца $\text{LiYF}_4-0.01 \text{ ат.}\% \text{ }^{143}\text{Nd}_2\text{O}_3-0.01 \text{ ат.}\% \text{ UF}_3$ в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, $T = 15 \text{ К}$. Пунктирными линиями обозначена сверхтонкая структура (HFS) изотопа ^{143}Nd .

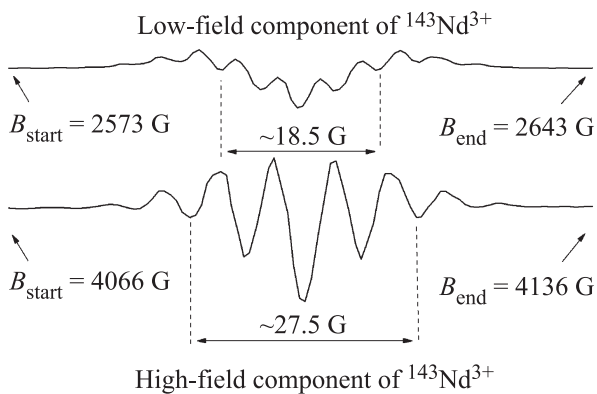


Рис. 2. Сравнение вторых производных низкополевой (верхняя кривая) и высокополевой (внизу) компонент СТС иона ^{143}Nd в образце $\text{LiYF}_4-0.01 \text{ ат.}\% \text{ }^{143}\text{Nd}_2\text{O}_3-0.01 \text{ ат.}\% \text{ UF}_3$ при ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, $T = 15 \text{ К}$. Величина развертки магнитного поля для обеих компонент одинакова и равна 70 Г .

структуры (СТС) и амплитуды линии от четных изотопов равно примерно $1:2.3$, а для образцов с естественным содержанием изотопов это соотношение составляет $1:50$. Большая интенсивность линий изотопа ^{143}Nd позволила наблюдать ССТС на отдельных компонентах СТС спектра этого изотопа. Уже из рис. 1 видно, что разрешение ССТС увеличивается с ростом магнитного поля при переходе от слабополевых компонент СТС к сильнополевым. Для количественной оценки разрешения каждая линия СТС ионов $^{143}\text{Nd}^{3+}$ детально анализировалась отдельно. Для наглядности на рис. 2 приведен спектр ЭПР двух крайних компонент СТС. На рис. 3 показана зависимость величины интервала между компонентами ССТС (которая далее обозначается как d_{\parallel} и d_{\perp} для ориентаций $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ соответственно) от

внешнего магнитного поля. Данная зависимость близка к линейной и описывается следующими выражениями: для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$

$$d_{\parallel} (\text{MHz}) = 2.8(7) + 0.0040(2)B_0 (\text{G}),$$

для $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$

$$d_{\perp} (\text{MHz}) = 6.2(3) + 0.0033(2)B_0 (\text{G}).$$

Приведем значения g -факторов ионов Nd^{3+} и U^{3+} в LiYF_4 , которые мы используем для перевода величин, измеряемых в гауссах, в мегагерцы. Они известны из литературы [1] и составляют в случае $\text{LiYF}_4: \text{Nd}^{3+}$:

$$g_{\parallel} = 1.987, \quad g_{\perp} = 2.554;$$

в случае $\text{LiYF}_4: \text{U}^{3+}$

$$g_{\parallel} = 1.149, \quad g_{\perp} = 2.508.$$

Измерения спектров ЭПР при ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ показали наличие ССТС как на ионах U^{3+} , так и на ионах Nd^{3+} . Это существенно отличается от результатов работы [3], в которой ССТС при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ наблюдалась только на ионах U^{3+} . Возможно, что этот результат обусловлен малой концентрацией примесных ионов ($\sim 0.01 \text{ ат.}\%$). На рис. 4 приведен спектр ЭПР ионов Nd^{3+} и U^{3+} в LiYF_4 при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$. Анализ приведенных на рисунке спектров показывает, что интервалы между компонентами ССТС для ионов Nd^{3+} равны 4.0 Г (14.3 МГц), а для ионов U^{3+} они составляют 5.1 Г (17.9 МГц). Следует отметить, что хорошее разрешение ССТС, приведенное на рис. 4, получено при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ лишь при некоторых ориентациях магнитного поля в плоскости ab кристалла. При других ориентациях поля в этой плоскости разрешение значительно хуже. Существуют

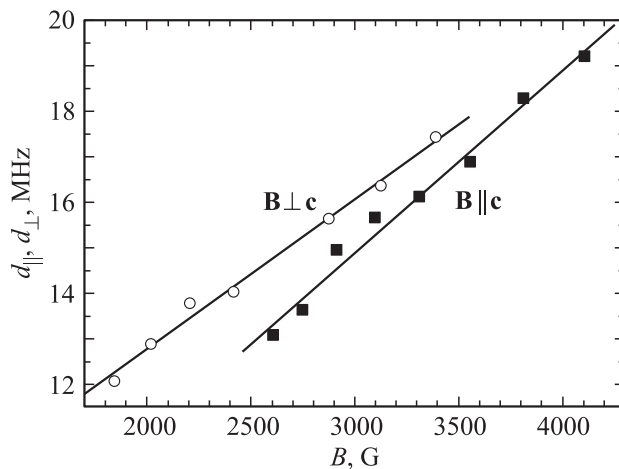


Рис. 3. Зависимость величины интервала между компонентами ССТС от значения внешнего магнитного поля для ориентаций $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$.

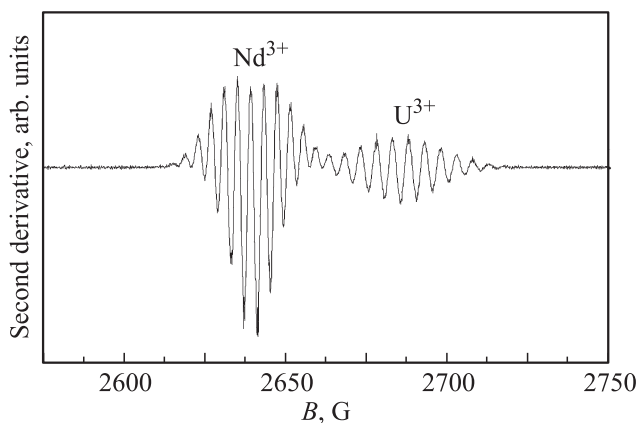


Рис. 4. Вторая производная части спектра ЭПР образца $\text{LiYF}_4-0.01 \text{ at.}\% \text{ }^{143}\text{Nd}_2\text{O}_3-0.01 \text{ at.}\% \text{ UF}_3$ в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ при $T = 15 \text{ K}$, демонстрирующая наличие ССТС ионов Nd^{3+} и U^{3+} .

ориентации, в которых ССТС наблюдается на ионах U^{3+} и не наблюдается на ионах Nd^{3+} .

При $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ нами наблюдалась ССТС на всех линиях СТС ионов $^{143}\text{Nd}^{3+}$. Были проведены измерения интервалов между компонентами ССТС, результаты которых приведены на рис. 3 вместе с результатами, полученными для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$.

Ранее нами были выполнены измерения ССТС ионов Nd^{3+} и U^{3+} в монокристаллах LiYF_4 при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Было установлено, что для Nd^{3+} компоненты ССТС разделены интервалами 5.5 G (15.4 MHz), а для U^{3+} интервалы составляют 14.9 G (24.0 MHz). Таким образом, для изоэлектронных ионов Nd^{3+} ($4f^3$) и U^{3+} ($5f^3$) суперсверхтонкое взаимодействие иона группы актиноидов заметно больше, чем для иона группы лантаноидов.

4. Обсуждение результатов

Исследуемые в работе парамагнитные центры обладают эффективным электронным спином $S = 1/2$, нечетные изотопы неодима и урана обладают собственным ядерным моментом $I^{(0)}$, и эффективный гамильтониан систем можно представить в виде

$$H = H_Z + H_{\text{hf}} + H_{\text{shf}} = \tilde{g}\mu_B \mathbf{B} \mathbf{S} + \mathbf{A} \mathbf{I}^{(0)} \mathbf{S} + H_{Zn} + H_Q + \sum_i (-\hbar\gamma^{(i)} \mathbf{B} \mathbf{I}^{(i)} + \mathbf{T}^{(i)} \mathbf{I}^{(i)} \mathbf{S}), \quad (1)$$

где первое слагаемое (H_Z) — электронная зеемановская энергия центра, второе (H_{hf}) включает сверхтонкое взаимодействие парамагнитных электронов с собственным ядром ($\mathbf{A} \mathbf{I}^{(0)} \mathbf{S}$), а также зеемановскую (H_{Zn}) и квадрупольную (H_Q) энергию собственного ядра. Третье слагаемое (H_{shf}) в (1) представляет собой сумму по лигандам — ионам фтора с $\mathbf{I}^{(i)} = 1/2$ — и включает

ядерную зеемановскую энергию и суперсверхтонкое взаимодействие с параметрами, определяемыми тензором $\mathbf{T}^{(i)}$. Обычное соотношение между различными вкладами в гамильтониан редкоземельных парамагнитных центров таково

$$|H_Z| \gg |A| \gg |H_{Zn}| \sim |T|. \quad (2)$$

Линия ЭПР для спина $S = 1/2$ при наличии момента $I^{(0)}$ расщепляется на $2I^{(0)} + 1$ сверхтонких компонент, разделенных интервалами $\sim |A|$. Каждая из сверхтонких компонент приобретает суперсверхтонкую структуру, являющуюся суперпозицией вкладов всех лигандов, связанных с центральным ионом магнитными взаимодействиями. Эта структура в общем случае оказывается очень сложной и разрешается лишь при некоторых ориентациях внешнего магнитного поля относительно кристаллических осей, когда лиганды объединяются в группы магнитно-эквивалентных ионов.

В LiYF_4 ближайшее окружение парамагнитного центра состоит из восьми ионов фтора, расположенных в вершинах двух тетраэдров с общей осью S_4 , параллельной оси c кристалла, один из которых сжат (F1), а другой (F2) вытянут вдоль этой оси. На рис. 5 приведена проекция на плоскость ab половины ячейки Браве кристалла с центром на редкоземельном ионе, замещающем ион Y^{3+} . За исключением оси S_4 , как видно из рисунка, остальные оси и плоскости симметрии двух тетраэдров не совпадают, не совпадают они и с соответствующими элементами симметрии самого кристалла. Однако углы между плоскостями симметрии двух тетраэдров очень малы ($< 4^\circ$), что позволяет с достаточной точностью описывать симметрию ближайшего окружения редкоземельных ионов группой D_{2d} [4]. При таком описании благоприятными для наблюдения суперсверхтонкой структуры являются ориентации внешнего поля как вдоль оси c кристалла, так и вдоль „усредненной“ оси второго порядка F-тетраэдров, расположенной примерно под углом 10° к оси a или b ($\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$). Во всех этих случаях каждый из двух F-тетраэдров ближайшего окружения парамагнитного центра представляет собой четверку магнитно-эквивалентных лигандов.

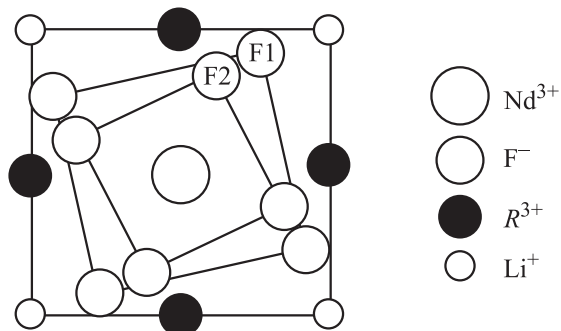


Рис. 5. Проекция половины ячейки Браве кристалла LiRF_4 с центром на примесном ионе Nd^{3+} , замещающем позицию R^{3+} , на плоскость ab .

ССТС на каждой сверхтонкой линии спектра ЭПР внешне почти одинакова, за исключением того, что интервалы между компонентами ССТС несколько возрастают по мере перехода от слабополевых к сильнополевым линиям СТС. Это обстоятельство было отмечено еще Рэноном и Хайдом [5] в их фундаментальном анализе спектра ЭПР системы $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$. Измеренная в настоящей работе зависимость интервалов между компонентами ССТС от поля в спектре ЭПР иона $^{143}\text{Nd}^{3+}$, изображенная на рис. 3, заметно сильнее, чем наблюдавшаяся ранее для других ионов с собственными магнитными моментами: $^{171}\text{Yb}^{3+}$, $^{173}\text{Yb}^{3+}$, $^{235}\text{U}^{3+}$.

5. Заключение

Отметим, что оптимальные условия наблюдения ССТС в спектрах ЭПР в монокристаллах помимо возможности точной ориентации образца во внешнем магнитном поле включают ряд требований, связанных с температурой, уровнем СВЧ-мощности, скоростью протяжки поля (см. [1]). При варьировании этих условий часто удается расширить круг систем с четко разрешенной ССТС. Нам удалось наблюдать такое разрешение в системе $\text{LiYF}_4 : \text{Gd}^{3+}$ для ряда компонент тонкой структуры спектра ЭПР в широком диапазоне температур. Результаты этих измерений готовятся к публикации.

Авторы благодарны Б.З. Малкину за ценные советы.

Список литературы

- [1] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин. ФТТ **55**, 1249 (2013).
- [2] R.M. Macfarlane, R.S. Meltzer, B.Z. Malkin. Phys. Rev. B **58**, 5692 (1998).
- [3] Л.К. Аминов, А.А. Ершова, С.Л. Кораблева, И.Н. Куркин, Б.З. Малкин, А.А. Родионов. ФТТ **53**, 2129 (2011).
- [4] Y. Vaills, J.Y. Buzare, J.Y. Gesland. Solid State Commun. **45**, 1093 (1983).
- [5] U. Ranon, J.S. Hyde. Phys. Rev. **141**, 259 (1966).