

АНИЗОТРОПНОЕ СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРЫ ИОНОВ Dy^{3+} , АССОЦИИРОВАННОЙ С ЦЕНТРОМ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛЕ CaF_2

С.А.Казанский

При изучении методом оптического детектирования ЭПР сложных центров окраски в кристалле $CaF_2 : Dy$ обнаружен сигнал ЭПР с аномально высоким значением $g_{||} = 36,4 \pm 1$ ($g_{\perp} < 10$), приписанный парам ионов Dy^{3+} , связанных между собой анизотропным, ферромагнитным, обменным взаимодействием.

В кристаллах $CaF_2 : Dy$ с центрами окраски (ЦО) было обнаружено [1] явление антирезонанса (АР), выражающееся в появлении резких линий просветления на фоне широкой (400 ÷ 550 нм) полосы поглощения ЦО. На основании изучения влияния внешнего поля на полосы поглощения ЦО с АР было показано [2], что явление АР возникает при взаимодействии сложного ЦО и ассоциированной с ним РЗ примесью. Согласно существующим представлениям, в беспримесных кристаллах CaF_2 ЦО моделируется как $F_2 < 100 >$ — центр — две соседние взаимодействующие анионные вакансии, заполненные двумя электронами — и имеет в качестве основного состояния синглет 1S_0 , так что собственный парамагнетизм у ЦО отсутствует. Однако обменное взаимодействие с редкоземельной (РЗ) примесью — ионами Dy^{3+} — приводит во внешнем магнитном поле H_0 к появлению небольшого наведенного магнитного момента в основном состоянии ЦО, что в свою очередь определяет возникновение магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) $\Delta\kappa$ в полосе поглощения ЦО. Величина $\Delta\kappa(H)$ позволяет судить о величине проекции спина основного состояния РЗ примеси на направление H_0 . $\Delta\kappa = 0$ при $H_0 = 0$ и насыщается при $H_0 > 10$ кгс. Оценки усредненного значения \bar{g} -фактора РЗ примеси по полевой зависимости $\Delta\kappa(H) = -\Delta\kappa_{\text{макс}} \cdot \text{th}(\bar{g}\beta H / 2kT)$ при $T \approx 8,6$ К в неориентированных кристаллах дают значение $16 < \bar{g} < 30$.

При $T = 1,8$ и $4,2$ К зависимость $\Delta\kappa(H)$ обнаруживает гистерезис, свидетельствующий о большом времени спин-решеточной релаксации РЗ примеси в полях $0,1 \div 5$ кгс (~ 10 мин при $H_0 = 5$ кгс). При уменьшении магнитного поля от 10 кгс, $\Delta\kappa$ сохраняет свою величину до $\sim 0,1$ кгс и лишь при меньшем значении H_0 быстро спадает до нуля, что соответствует установлению термического равновесия в системе спиновых подуровней РЗ примеси, по-видимому, вследствие кросс-релаксации.

В настоящей статье сообщается об исследовании ЭПР основного состояния РЗ примеси, ассоциированной с ЦО, при оптическом детектировании по МЦД в полосе поглощения ЦО при $T = 1,8$ К. Ориентированные образцы $\text{CaF}_2 : \text{Dy}$ с ЦО ($n_{\text{Dy}} \sim 10^{19}$, $n_{\text{ЦО}} \sim 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$) размерами $2 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$ помещались в цилиндрический СВЧ резонатор TE_{011} , $\lambda = 8 \text{ мм}$, $Q = 5000$ с отверстиями для прохождения пучка зондирующего света. Одна из схем эксперимента была следующей: образец выдерживался в поле $H_0 = 10$ кгс, затем, при включенной СВЧ мощности ($P_e = 1 \div 400$ мВт), сканировалось магнитное поле $10 \text{ кгс} \rightarrow 0$ со скоростью $v = 0,1 \div 0,2$ кгс/мин. При этом в детектируемой зависимости $\Delta\kappa(H)$ при резонансном значении H_0 обнаруживались особенности (сигналы ЭПР) в виде ступеней (рис. 1), соответствующих дезориентации части спинов РЗ примеси, ассоциированной с ЦО. Высота ступени линейно зависела от времени сканирования и от величины СВЧ мощности (при малых мощностях) и насыщалась до $\sim 80\%$ при $P_e = 400$ мВт. Анализ четко выраженной ориентационной зависимости спектра ЭПР показывает, что главная ось g -тензора основного состояния РЗ примеси направлена по оси C_2 кристалла, причем $g_{11} = 36,4 \pm 1$. Остальные компоненты g -тензора имеют значения $|g_L| < 10$.

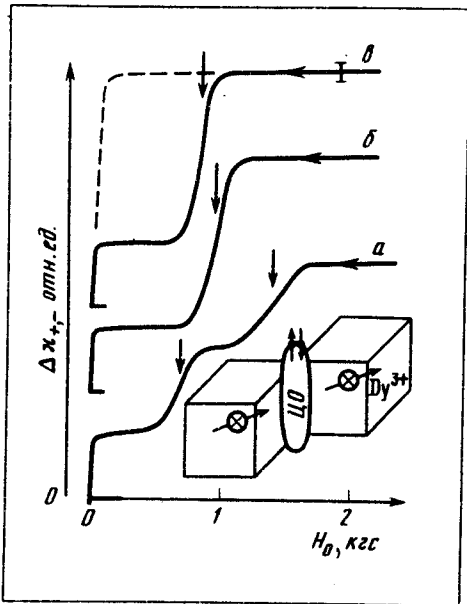


Рис. 1. Спектр ЭПР: $P_e = 300$ мВт; $\nu_e = 35,6$ ГГц. Ориентации: $a - H_0 \parallel C_2$; $b - H_0 \parallel C_4$; $v - H_0 \parallel C_3$. Указано резонансное поле H_0 и направление сканирования, $v = 0,1$ кгс/мин. Пунктиром показана зависимость $\Delta\kappa(H)$ при $P_e = 0$

Так как предельное значение g -фактора для двукратно вырожденного основного состояния одиночного иона Dy^{3+} в кристаллическом поле локального окружения $g \sim 20$ [3] (терм ${}^6H_{15/2}$ конфигурации $4f^9$),

то можно заключить, что в спектре оптически детектируемого ЭПР наблюдается ассоциированная с ЦО пара ионов Dy^{3+} , замещающая два соседних иона Ca^{2+} (по оси C_2) в катионной подрешетке (см. модель центра на рис.1). Известно [4], что спин-спиновое взаимодействие двух кramerсовых ионов с эффективным спином $S = 1/2$ приводит к возникновению триплетного и синглетного состояния пары. Если, как в нашем случае, взаимодействие ферромагнитно, то триплетное состояние $S = 1$ лежит ниже по энергии. Анизотропия взаимодействия, характеризуемая параметрами D и E приводит к расщеплению триплетного состояния в нулевом магнитном поле (рис.2, а) и обычно невелика, поэтому в спектре ЭПР пар ионов наблюдаются разрешенные переходы $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ и $|0\rangle \rightarrow |+1\rangle$ при несколько большем и меньшем, чем для изолированных ионов, значении резонансного поля H_0 . В спектре оптического ЭПР пары $Dy^{3+} - Dy^{3+}$ наблюдается только запрещенный переход $|-1\rangle \rightarrow |+1\rangle$ с удвоенным, по сравнению с изолированным ионом g -фактором (рис.2, б). Разрешенные переходы не наблюдаются, откуда ¹⁾ $D > 4 \text{ см}^{-1}$. Сохранение величины спинового момента пары $Dy^{3+} - Dy^{3+}$ при уменьшении магнитного поля $10 \rightarrow 0,1 \text{ кгс}$ в экспериментах без СВЧ мощности позволяет [4] оценить величину расщепления уровней $|-1\rangle, |+1\rangle$ в нулевом магнитном поле: $2E < 0,15 \text{ см}^{-1}$. Необычайно высокое значение "D" (и малое "E") для пары $Dy^{3+} - Dy^{3+}$ уместно связать [4] с большой величиной и сильной анизотропией g -фактора одиночных ионов Dy^{3+} , которая в некоторых случаях [3] очень велика: $g_{||}^0 \sim (16 \div 20) \gg g_{\perp}^0$.

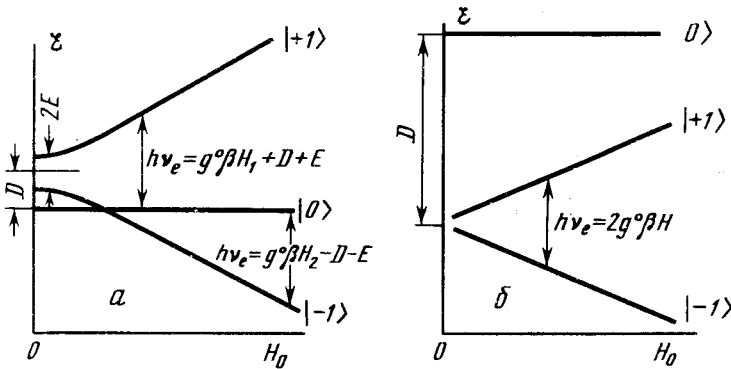


Рис. 2

Проведенный нами анализ большого времени спин-решеточной релаксации и малой интенсивности линий ЭПР с оптическим детектированием показывает, что для каждого иона Dy^{3+} в паре, по-видимому, выполняется соотношение: $g_{\perp}^0 \sim 0$. Это означает, что удвоенный, по сравнению с одиночным ионом, магнитный момент основного состояния пары

¹⁾ Для оценки "D" были проведены эксперименты со сканированием магнитного поля от 0 до ~ 5 кгс (движение по нижней половине петли гистерезиса $\Delta k(H)$ [2], когда уровень $|+1\rangle$ заселен). Заметим, что в приближении диполь-дипольного взаимодействия между ионами Dy^{3+} величина $D \approx 2,5 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальная оценка указывает на обменный характер взаимодействия.

$Dy^{3+}-Dy^{3+}$, ассоциированной с ЦО, может быть ориентирован лишь вдоль оси, соединяющей эти РЗ ионы (ось C_2 , см. модель центра на рис.1) независимо от ориентации магнитного поля.

Автор благодарит чл.-корр. АН СССР П.П.Феофилова за внимание к работе.

Государственный
оптический институт

Поступила в редакцию
17 февраля 1979 г.

Литература

- [1] В.А.Архангельская, П.П.Феофилов. Оптика и спектроскопия, **28**, 1219, 1970.
 - [2] С.А.Казанский. Оптика и спектроскопия, **43**, 466, 1977.
 - [3] М.В.Еремин, Р.К.Лукс, А.Л.Столлов. ФТТ. **12**, 3473, 1970.
 - [4] A.Abragam, B.Bleaney. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford, 1970, (перев.: А.Абрагам и Б.Блини "Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., изд. Мир, 1972, т.1, стр. 175, 554, 561.).
-