

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ТИПА АНТИРЕЗОНАНСА
 В КРИСТАЛЛАХ $\text{CaF}_2\text{-Dy}$ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ
 ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ.
 ОПТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЭПР
 ПАР ИОНОВ $\text{Dy}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$, АССОЦИИРОВАННЫХ
 С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

С. А. Казанский

При изучении методом оптического детектирования спектров ЭПР редкоземельной примеси, ассоциированной с центрами окраски в кристалле $\text{CaF}_2\text{-Dy}$, обнаружен сигнал ЭПР, характеризующийся аномально высоким значением $g_{\parallel} = 36.4 \pm 1$. Наблюдаемый спектр ЭПР приписан парам ионов $\text{Dy}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$, входящим в состав анизотропного комплекса, ответственного за явление антирезонанса. Обсуждаются структурные модели этих комплексов.

В кислородосодержащих кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Dy}$ с центрами окраски (ЦО) было обнаружено [1, 2] 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 [3, 4], что явление АР возникает при взаимодействии ЦО и ассоциированной с ним примесью редкоземельных ионов (РЗ). Согласно существующим представлениям, основное состояние ЦО заполнено двумя электронами со спаренными спинами и представляет собой синглет 1S_0 , так что в беспримесных кристаллах CaF_2 парамагнетизм у этих ЦО должен отсутствовать. Однако обменное взаимодействие с РЗ примесью (см. также [5]) — 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) ($\Delta\epsilon$) в полосе поглощения ЦО. Спектральная зависимость МЦД имеет структуру, похожую на структуру полосы поглощения ЦО с АР. Зависимость МЦД от магнитного поля $\Delta\epsilon(H)$ позволяет судить о величине проекции спина основного состояния РЗ примеси на направление H_0 . $\Delta\epsilon = 0$ при $H_0 = 0$ и насыщается при $H_0 > 10$ кГс. Оценки усредненного значения g -фактора РЗ примеси по полевой зависимости $\Delta\epsilon(H) = \text{th}(\bar{g}\beta H/2kT)$ при $T \approx 8.6$ К (рис. 1, а) в неориентированных кристаллах дают значение $16 < \bar{g} < 30$ [3]. При $T = 1.8$ и 4.2 К зависимость $\Delta\epsilon(H)$ обнаруживает гистерезис [3] (рис. 1, б), свидетельствующий о большом времени спин-решеточной релаксации РЗ примеси в полях 0.1 ÷ 5 кГс. При уменьшении магнитного поля от 10 кГс $\Delta\epsilon$ сохраняет свою величину до ~ 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 работе сообщается об исследовании ЭПР основного состояния РЗ примеси, ассоциированной с ЦО, при оптическом детектировании по МЦД в полосе поглощения ЦО.

Экспериментальные результаты

Изучались ориентированные образцы $\text{CaF}_2\text{-Dy}$ (~ 0.2 мол%), идентичные использованным в [2-4]. Концентрация ЦО: $n \sim 10^{16}$ см^{-3} [4]. Образцы размерами $\sim 2 \times 2 \times 2$ мм помещались в цилиндрический резонатор TE_{011} , $\lambda = 8$ мм, $Q \approx 5000$ с отверстиями для прохождения пучка зондирующего света. Резонатор находился в магнитном поле сверхпроводящего соленоида при $T = 1.8$ К. СВЧ мощность, рассеиваемая в резонаторе, могла плавно регулироваться аттенюатором в пределах $P_e = 1 \div 400$ мВт. СВЧ мощность, отраженная от резонатора, контролировалась кристаллическим детектором и осциллографом С1-19. В интересующей нас области магнитных полей (см. ниже) отсутствовали заметные изменения

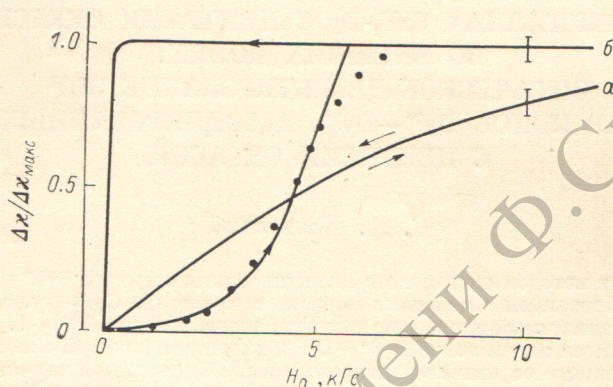


Рис. 1. Зависимость МЦД $\Delta\chi(H)$ при $T = 8.6$ (а) и 1.8 К (б) в ориентации $H_0 \parallel C_3$. Точками представлена расчетная зависимость $\Delta\chi = \Delta\chi_{\text{макс}} [1 - \exp(-BH_0^4/v_2)]$.

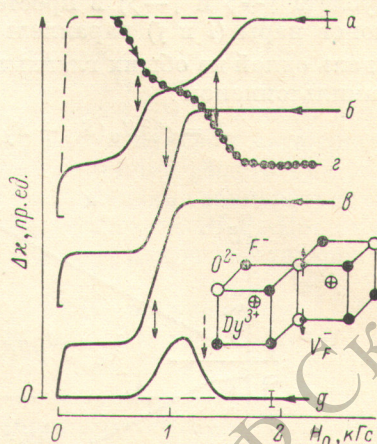
добротности и частоты резонатора при сканировании магнитного поля. Частота СВЧ колебаний $\nu_e \sim 35.6$ ГГц измерялась волномером ВСТО809. Градуировка соленоида в точке $g = 2.0038$ осуществлялась по линии ЭПР 1,1-дифенил-2-пикрилгидразида [6], помещаемого вместе с образцом. С помощью датчика Холла, установленного на место образца, в области $H_0 = 0 \div 15$ кГс была проверена линейность зависимости магнитного поля от тока через соленоид (не хуже $\pm 0.2\%$). Поэтому величина магнитного поля определялась по току через соленоид. Ток измерялся по падению напряжения на манганиновом шунте Р81/8, включенном последовательно с соленоидом, с помощью цифрового вольтметра В7-23. МЦД, $\Delta\chi$, измерялся в узком спектральном интервале $\Delta\lambda \sim 1$ Å, выделяемом спектрометром ДФС-12 в области полосы поглощения ЦО с АР (400 ÷ 550 нм) с помощью модулятора циркулярной поляризации света на основе пьезокварца, работающего в режиме автогенерации на частоте ~ 50 кГц [7]. Источником света служила ксеноновая лампа ДКСШ-200.

Эксперимент ставился следующим образом. При включенной СВЧ мощности сканировалось магнитное поле в области $0 \rightarrow 10$ кГс со скоростью $v = 0.1 \div 0.2$ кГс/мин. Регистрировалась полевая зависимость $\Delta\chi(H)$. Оказалось, что при увеличении магнитного поля от 0 до 10 кГс [движение по нижней половине петли гистерезиса $\Delta\chi(H)$, рис. 1, б] отсутствовали какие-либо изменения в зависимости $\Delta\chi(H)$ от СВЧ мощности. При уменьшении магнитного поля от 10 кГс (движение по верхней половине петли гистерезиса) в детектируемой зависимости $\Delta\chi(H)$ при резонансном значении H_0 обнаруживались особенности (сигналы ЭПР) в виде ступеней (рис. 2). Высота ступени приблизительно линейно зависела от скорости сканирования v и от величины СВЧ мощности (P_e) (при малых мощностях) и насыщалась до $\sim 80\%$ при $P_e = 400$ мВт. Ширина ступени довольно велика: ~ 250 Гс при $H_0 \parallel C_3$. Для более точного определения резонансного значения дополнительно проводились следующие измерения,

После выдерживания образца в поле $H_0 = 10$ кГс, что соответствовало заселению нижнего спинового подуровня РЗ примеси, величина H_0 уменьшалась (при $P_e = 0$) до ~ 0.3 кГс. При этом величина $\Delta x(H)$ практически не изменялась. Затем включалось сканирование магнитного поля ($0.3 \rightarrow 10$ кГс) со скоростью $v = 0.1 \div 0.2$ кГс/мин и подавалась СВЧ мощность. В этом случае в зависимости $\Delta x(H)$ также наблюдались ступени (рис. 2, з). За величину резонансного поля H_0 бралось среднее значение магнитного поля на половине высоты ступени при увеличении и уменьшении магнитного поля (для малых мощностей $P_e < 200$ мВт оба способа приводили

Рис. 2. Спектры ЭПР редкоземельной примеси при оптическом детектировании по МЦД $\Delta x(H)$ в полосе поглощения центров окраски в кристалле $\text{CaF}_2 = \text{Dy}$.

Ориентация магнитного поля: а, з — $H_0 \parallel C_2$; б — $H_0 \parallel C_4$, е, д — $H_0 \parallel C_3$. Длина волны зондирующего света: а — $\lambda = 4484$, б — 4477 Å. Штриховой линией представлена зависимость $\Delta x(H)$ при $P_e = 0$.



к одинаковым результатам). Полученные резонансные значения H_0 при $\nu_e = 35.6$ ГГц равны: 0.70 и 1.40, 0.85, 1.0 кГс $\pm 2.5\%$ для ориентаций $H_0 \parallel C_2, C_3$ и C_4 соответственно. Спектры ЭПР РЗ примеси измерялись при нескольких значениях длин волн в полосе поглощения ЦО 400 \div 550 нм, в том числе в области линий АР 4383 и 4475 Å. Во всех случаях спектры ЭПР [зависимость $\Delta x(H)$] оказались подобными, отличаясь лишь масштабом, что соответствует спектральной зависимости МЦД $\Delta x(\lambda)$ в полосе поглощения ЦО с АР. Некоторая особенность была обнаружена при исследовании спектра ЭПР при оптическом детектировании в минимуме $\Delta x(\lambda)$ в области наиболее резкой линии АР 4475 Å (рис. 2, д).

Обсуждение результатов

Сигналы ЭПР, проявляющиеся в изменении зависимости $\Delta x(H)$ под действием СВЧ мощности, соответствуют дезориентации части спинов РЗ примеси, ассоциированной с ЦО, под действием СВЧ мощности при резонансном значении магнитного поля H_0 . Отсутствие сигналов ЭПР при увеличении магнитного поля от нуля связано с отсутствием разности заселенностей спиновых подуровней РЗ примеси из-за большого времени спинрешеточной релаксации в полях 0.1 \div 5 кГс. При уменьшении магнитного поля 10 \rightarrow 0.1 кГс заселен лишь нижний зеемановский подуровень основного состояния РЗ примеси, поэтому высота ступени сигнала ЭПР непосредственно связана с частью спинов РЗ примеси, переориентированных под действием СВЧ поля при прохождении резонанса. Значения резонансного поля H_0 для ориентаций $H_0 \parallel C_2, C_3$ и C_4 в пределах погрешности удовлетворяют соотношению

$$\cos^{-1}(C_{2i}, C_{2j}) : \cos^{-1}(C_2, C_3) : \cos^{-1}(C_2, C_4) = (1 \text{ и } 2) : \frac{\sqrt{6}}{2} : \sqrt{2}.$$

Отсюда следует, что расщепление основного состояния РЗ примеси может быть описано g -тензором, главная ось которого ориентирована в направлении оси C_2 кристалла, при этом главное значение g -тензора имеет аномально высокое значение: $g_{\parallel} = 36.4 \pm 1$. Оценки остальных значений g -тензора могут быть сделаны на основании погрешности определения g_{\parallel} : $g_{\perp} < \sqrt{(36.4 + 1)^2 - (36.4 - 1)^2} < 10$.

Так как предельное значение g -фактора для двукратно вырожденного основного состояния иона Dy^{3+} в кристаллическом поле локального ок-

ружения $g \sim 20$ [8] (терм ${}^6H_{5/2}$ конфигурации $4f^9$), то можно предположить, 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. Известно [9], что спин-спиновое взаимодействие двух крамерсовых ионов с эффективным спином $S=1/2$ (состояния дублета $|+\rangle$ и $|-\rangle$) в простейшем случае, когда главные оси g -тензора ионов пары (i и j) параллельны и линия r_{ij} , соединяющая ионы, лежит вдоль одной из общих главных осей z , в магнитном поле $H_0 \parallel z$ описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}^0 \beta H_0 (S_{iz} + S_{jz}) + \tau_x S_{ix} S_{jx} + \tau_y S_{iy} S_{jy} + \tau_z S_{iz} S_{jz}.$$

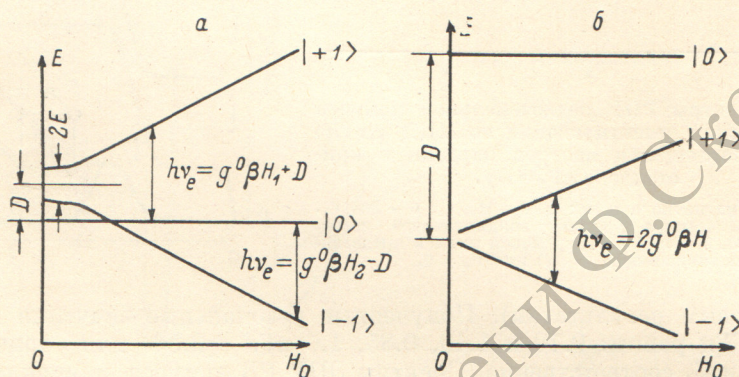


Рис. 3.

В приближении диполь-дипольного взаимодействия одинаковых ионов $\tau_{x,y} = \beta^2 \frac{(g_{x,y}^0)^2}{r_{ij}^3}$, $\tau_z = -2\beta^2 \frac{(g_z^0)^2}{r_{ij}^3}$, где g_x^0, g_y^0, g_z^0 — главные значения g -тензора каждого иона пары. В случае обменного взаимодействия (через истинные спины): $\tau_{x,y} = \tau_{ij} (g_{x,y}^0)^2 \left(\frac{g_J - 1}{g_J}\right)^2$ и $\tau_z = \tau_{ij} (g_{\parallel}^0)^2 \left(\frac{g_J - 1}{g_J}\right)^2$, где τ_{ij} — параметр взаимодействия и $g_J = 4/3$ — фактор Ланде для основного состояния иона Dy^{3+} . Спин-спиновое взаимодействие приводит к возникновению триплетного $S=1$ (с волновыми функциями $|+1\rangle = \cos \alpha |++\rangle + \sin \alpha \times \times |--\rangle$, $|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle)$, $|-1\rangle = \sin \alpha |++\rangle - \cos \alpha |--\rangle$, где $\operatorname{tg} 2\alpha = (\tau_x - \tau_y) / 4g_{\parallel}^0 \beta H_0$) и синглетного $S=0$ ($|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - -| - + \rangle)$) состояний пары. Наблюдение ЭПР переходов при низкой температуре $T=1.8$ К показывает, что в нашем случае состояние $S=1$ лежит ниже по энергии, чем $S=0$, т. е. взаимодействие ферромагнитно.¹ Анизотропия взаимодействия, характеризуемая параметрами $E = (\tau_x - \tau_y) / 4$ и $D = \tau_z / 2 - (\tau_x + \tau_y) / 4$, приводит к расщеплению триплетного состояния в нулевом магнитном поле и обычно невелика, поэтому в спектре ЭПР пар ионов наблюдаются разрешенные переходы $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ при несколько большем и меньшем, чем для изолированных ионов, значении резонансного поля H_0 (рис. 3, а). В спектре оптического ЭПР пары $Dy^{3+} - Dy^{3+}$ наблюдается только запрещенный переход $|-1\rangle \rightarrow |+1\rangle$ с удвоенным по сравнению

¹ Взаимодействие между РЗ ионами является в значительной степени диполь-дипольным [10]. Это подтверждает предположение о том, что магнитные моменты ионов Dy^{3+} в паре ориентированы в направлении линии, соединяющей эти РЗ ионы (\rightarrow, \rightarrow), а не перпендикулярно ей (\uparrow, \uparrow), так как во втором случае в приближении диполь-дипольного взаимодействия нижним состоянием будет синглетное (\uparrow, \downarrow).

с изолированным ионом g -фактором (рис. 3, б). Отсутствие разрешенных $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ переходов (переходы $|+1\rangle \rightarrow |0\rangle$ могли проявиться при увеличении магнитного поля от $0 \rightarrow 5$ кГс — движение по нижней половине петли гистерезиса $\Delta x(H)$ (рис. 1, б) — когда уровень $|+1\rangle$ заселен) приводит к выводу: $D > 4$ см⁻¹. Заметим, что расчет величины D в приближении диполь-дипольного взаимодействия между ионами Dy^{3+} ($r_{ij} = 3.86 \text{ \AA}$, $g_{\parallel}^0 = 18.2$) дает $D \approx 2.5$ см⁻¹. Экспериментальная оценка указывает, таким образом, на обменный характер взаимодействия между ионами Dy^{3+} . Сохранение величины спинового момента пары $Dy^{3+} - Dy^{3+}$ при уменьшении магнитного поля $10 \rightarrow 0.1$ кГс в экспериментах без СВЧ мощности позволяет оценить расщепление уровней $|-1\rangle$, $|+1\rangle$ в нулевом магнитном поле: $2E < 0.15$ см⁻¹. Параметр E определяет время спин-решеточной релаксации между подуровнями $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ пары при низких температурах, а также интенсивность переходов $|-1\rangle \rightarrow |+1\rangle$ в спектре ЭПР. Поэтому можно оценить параметр E , а следовательно, и g_x^0 и g_y^0 из соответствующих измерений.

а. Магнитодипольные переходы $\Delta M = 0$ между подуровнями $|-1\rangle$ и $|+1\rangle$ разрешены в параллельной ориентации высокочастотного H_1 и постоянного H_0 магнитного поля² при $E \neq 0$ [9]. Доля W парных центров, спины которых переориентируются под действием высокочастотного поля H_{1z} при скорости сканирования v_z постоянного магнитного поля H_{0z} (при $W \ll 1$), описывается выражением (см. Приложение I)

$$W = \frac{\pi}{4\hbar} \frac{E^2}{g_{\parallel}^0 \beta v_z} \frac{H_{1z}^2}{H_{0z}^2}.$$

Для ориентации $H_0 \parallel C_3$, $H_1 \perp C_2$, C_3 $W = 0.175$ при $H_{0z} = 700$ Гс, $v_z = v \cos(C_2, C_3) = 6$ Гс/с и $P_e = 380$ мВт. Откуда (среднее поле в резонаторе $H_{1c} = 1.22$ Гс², в центре резонатора для $a/d = 6/7$ $H_{1s_0}^2 = 10$ Гс² и в образце конечных размеров при $\epsilon \sim 6\epsilon_0$ [6]) $H_1^2 = 34$ Гс². $H_{1z}^2 = H_1^2/6 = 5.6$ Гс² ($H_{1z}^2 = H_1^2 \cos^2 \varphi$ усреднение проводится по всем парным центрам, эквивалентным относительно направления H_0). Отсюда $E = 2.3 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹. Для оценки компонент g_x^0 и g_y^0 g -тензора отдельного РЗ иона в паре можно предположить, что $g_x^0 \gg g_y^0$ (или наоборот). Это соотношение, по-видимому, выполняется в модели комплекса, представленной на рис. 1 и 4, а, б, где кристаллическое поле окружения каждого РЗ иона — искаженное тригональное, так как известно, что для иона Dy^{3+} в тригональном поле эффективного отрицательного заряда $g_{\perp} \sim 0$ [8, 11]. В приближении диполь-дипольного взаимодействия $(g_x^0)^2 = 4Er_{ij}^3/\beta^2$, откуда $g_x^0 = 0.11$. Для обменного взаимодействия $(g_x^0)^2 = \frac{2E}{D}(g_{\parallel}^0)^2$. Если $D = 4 \div 10$ см⁻¹, то $g_x^0 = 0.06 \div 0.04$.

б. При низких температурах ($T = 1.8$ и 4.2 К) существенны лишь прямые процессы спин-решеточной релаксации между состояниями $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ РЗ пары. Эта релаксация может осуществляться за счет модуляции параметра E — акустическими колебаниями решетки. Так как для « E » обычно предполагается зависимость $E \sim r_{ij}^{-K}$ ($K \geq 3$, причем для дипольного взаимодействия $K = 3$), то относительная деформация решетки акустическими колебаниями $\zeta = \delta r/r$ вызывает модуляцию $\delta E \approx -KE\zeta$. Матричный элемент перехода между состояниями $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$: $\langle +1 | H_{\text{спин-реш.}} | -1 \rangle = \delta E$. Для оценки времени τ_1 спин-решеточной релаксации

² В используемом резонаторе TE_{011} -типа осциллирующее магнитное поле H_1 ортогонально постоянному магнитному полю H_0 . ЭПР переходы, однако, наблюдаются, так как поля H_1 и H_0 могут одновременно иметь ненулевые проекции H_{1z} и H_{0z} на главную ось C_2 сильно анизотропного g -тензора РЗ пары. В особом случае, когда $H_0 \parallel C_2$, переходы наблюдаются по двум причинам: 1) образец $\epsilon \sim 6\epsilon_0$ сильно возмущает СВЧ поле в резонаторе, так что в образце появляется компонента высокочастотного поля, параллельная H_0 ; 2) главные оси g -тензоров каждого из РЗ ионов, составляющих пару, могут составлять некоторый угол с линией $z \parallel C_2$, соединяющей эти ионы (см. модель комплексов на рис. 1 и 4, а, б).

для K будем предполагать некоторое усредненное значение $\bar{K}=1\div 10$, которое учитывает избирательное взаимодействие парного центра с акустическими колебаниями [12]. Для релаксации с люминесценцией фонона $|+1\rangle \rightarrow |-1\rangle$ в магнитных полях $\hbar\omega \gg kT$ [9]

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{\omega^3 E^2 \bar{K}^2}{2\pi\hbar\rho} \left(\frac{2}{v_z^2} + \frac{1}{v_y^2} \right) \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx A\omega^3 = \left[A \left(\frac{2g_{\parallel}^0 \beta}{\hbar} \right)^3 \right] H_{0z}^3 = BH_{0z}^3.$$

Экспериментально коэффициент $B=0.492 \cdot 10^{-14} \text{ Гс}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ определен из аппроксимации нижней половины петли гистерезиса $\Delta x(H)$ (рис. 4) зависимостью $\Delta x = \Delta x_{\text{МАКС}} [1 - \exp(-BH_{0z}^4/4v_z)]$, которая получается из

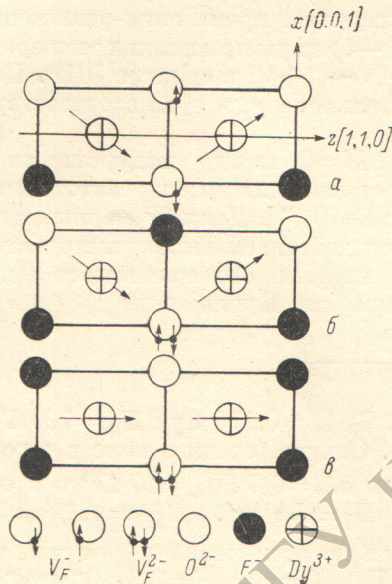


Рис. 4. Структурные модели анизотропного комплекса, ответственного за явление антирезонанса в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Dy}$. Плоскость $(1, 1, 0)$.

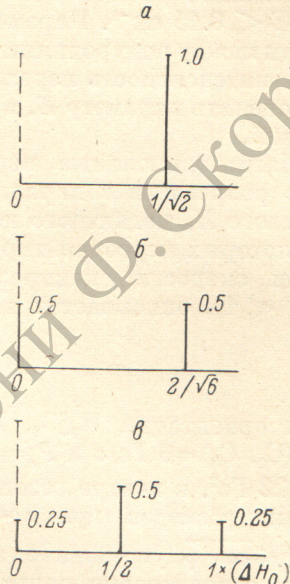


Рис. 5. Предполагаемое расщепление и интенсивность линий АР в магнитном поле.

$a - H_0 \parallel C_4$, $б - H_0 \parallel C_3$, $в - H_0 \parallel C_2$ при $H_0 \parallel L$ (L — направление наблюдения).

уравнения $v_z (dn_+ / dH_{0z}) = -n_+ BH_{0z}^3$ для заселенности уровня $|+1\rangle$ РЗ пары при увеличении магнитного поля от 0 кГс. Используя для CaF_2 значения $\rho = 3.21 \text{ Г/см}^3$, $v_z = 3.34$ и $v_y = 7.36 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, получаем $E\bar{K} = 1.29 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Таким образом, для E получаются несколько бóльшие значения, чем в предыдущей оценке.

В рассмотренных ниже структурных моделях анизотропного комплекса, ответственного за явление АР, главные оси g -тензоров отдельных РЗ ионов могут не совпадать с линией z , соединяющей эти РЗ ионы. В этом случае (см. Приложение II) в гамильтониане взаимодействия появятся дополнительные члены, «примешивающие» к нижнему дублету пары $| \pm 1 \rangle$ триплетное $|0\rangle$ и синглетное $|s\rangle$ состояния. Примесь этих состояний во внешнем магнитном поле может привести к увеличению интенсивностей линий ЭПР и сокращению времени спин-решеточной релаксации между уровнями $|+1\rangle$ и $|-1\rangle$ пары из-за вклада более интенсивных процессов $| \pm 1 \rangle \leftrightarrow |0\rangle, |s\rangle$. Таким образом, сделанные оценки позволяют лишь оценить сверху значения поперечных компонент g -тензора каждого из РЗ ионов, образующих пару. Окончательно $g_{\parallel}^0 \geq 18.2 \pm 0.5$, $g_x^0, g_y^0 < 0.1$, $g_{\parallel} = 36.4 \pm 1$, $g_x, g_y \sim 0$.^{3,4}

³ Для моделей комплексов ромбического типа симметрии, обсуждаемых ниже (рис. 4), подробное рассмотрение показывает (см. Приложение II), что результатом

При изучении спектра ЭПР РЗ примеси в минимуме МЦД ($\Delta\lambda \approx 0$, [3]) в области $\lambda = 4475 \text{ \AA}$ обнаружен сигнал ЭПР (рис. 2, δ), который можно представить в виде суммы двух последовательных ступеней в зависимости $\Delta\lambda(H)$. Одному резонансному значению H_0 , как и прежде, соответствует спектр ЭПР, регистрируемый в полосе поглощения ЦО, второму значению $H_0 \sim 1.3 \text{ кГц}$ соответствует g -фактор, близкий к значению $g_{\parallel} = 19.4$ для тригональных центров $\text{Dy}^{3+}-\text{O}^{2-}$, изученных в [11] по МЦД в области линии поглощения $\lambda = 4431 \text{ \AA}$ этих центров. Отсюда следует, что спектральная зависимость $\Delta\lambda(\lambda)$ в области $\lambda = 4475 \text{ \AA}$ искажена (например, глубина провала увеличена на $\sim 0.4 \Delta\lambda_{\text{макс.}}$) МЦД очень слабой и ранее не наблюдавшейся линией поглощения $\lambda = 4477 \text{ \AA}$ центров Dy^{3+} . Заметим, однако, что линия поглощения $\lambda = 4477 \text{ \AA}$, по-видимому, не принадлежит тригональным центрам $\text{Dy}^{3+}-\text{O}^{2-}$, так как интенсивность спектра ЭПР, соответствующего «новым» центрам, примерно в 10 раз выше. Как можно предположить из сравнения величины МЦД в области линий 4477 и 4431 \AA , оптическая плотность линии 4477 \AA в спектре поглощения имеет величину $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Результаты настоящей работы, а также [3, 4] позволяют предложить структурную модель анизотропного комплекса, ответственного за явление АР в кристалле CaF_2Dy с ЦО. Значение g -фактора $g_{\parallel}^0 \geq 18.2$ для каждого РЗ иона, входящего в состав комплекса, близкое к предельному $g \sim 20$, свидетельствует о наличии эффективного отрицательного заряда, по-видимому, ионов кислорода O^{2-} в ближайшем окружении РЗ иона [8]. Участие O^{2-} в формировании комплексов подтверждается также тем, АР наблюдается только в кислородосодержащих кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Dy}$ [1, 2]. Для ЦО, у которого дипольный момент перехода (соответствующего полосе 400–550 нм) ориентирован в направлении оси C_4 кристалла [3, 4], наиболее вероятными представляются две модели.

1) $F_2 [001]$ -центр — две взаимодействующие анионные вакансии $V_{\bar{F}}$ — $V_{\bar{F}}$, заполненные двумя электронами, 2) $V_{\bar{F}}^2$ -центр [5] — анионная вакансия, заполненная двумя электронами. Весь комплекс, по-видимому, ромбического типа симметрии и лежит в плоскости типа (1, 1, 0) (рис. 4).

Полученные результаты позволяют объяснить обнаруженную в [4] ориентационную зависимость смещения линии $\lambda = 4475 \text{ \AA}$ во внешнем магнитном поле H_0 . Так как смещение линии АР пропорционально расщеплению основного состояния РЗ примеси (при условии полного заселения уровня $|-1\rangle$ [4]), а g -тензор РЗ пары предельно анизотропен, естественно ожидать снятие ориентационного вырождения комплексов в магнитном поле. На рис. 5 представлены результаты расчета относительных интенсивностей и величины смещения линий АР для эквивалентных (относительно ориентации магнитного поля) анизотропных комплексов. При расчете учитывалась ориентация дипольного момента широкополосного поглощения $d \parallel C_4$. Кроме того, $d \perp z$ ($z \parallel C_2$), где z — линия, соединяющая РЗ ионы в комплексе, $H_0 \parallel L$ — направление наблюдения. Заметим, что при $H_0 \parallel C_4$ не наблюдаются ЦО с $d \parallel H_0 \parallel L$. Экспериментальные [4] и рассчитанные величины смещения центра тяжести линий АР в магнитном поле

непараллельности главных осей g -тензоров РЗ ионов, составляющих пару, является примешивание к нижнему дублету $|\pm 1\rangle$ пары синглетного состояния. То же рассмотрение приводит к выводу, что поперечные компоненты g -тензора РЗ пары $g_x, g_y = 0$ (при $g_{\parallel}^0 \beta H_0 \ll D$), хотя для каждого РЗ иона в паре может быть $g_x^0, g_y^0 \neq 0$. Заметим, что суммарный момент комплекса во внешнем магнитном поле ориентируется в направлении оси C_2 ([1, 1, 0] на рис. 4), несмотря на то что в моделях a и b комплекса на рис. 4 магнитный момент каждого РЗ иона ориентирован в направлении оси C_3 ([1, 1, 1] и [1, 1, 1]).

⁴ Традиционными методами ЭПР анизотропные комплексы (в концентрации $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [4]), изученные в настоящей работе, по-видимому, не могут быть обнаружены. Это следует из оценки интенсивности спектра ЭПР, которую можно охарактеризовать некоторым фиктивным g -фактором: $g_1^* = \sqrt{2} E / \beta H_{0z} \sim 10^{-3}$ для спектрометров восьмимиллиметрового диапазона.

$H_0 \parallel C_4, C_3$ и C_2 (при $H_0 = 36$ кГц [4]) в пределах погрешности находятся в соотношении

$$2.1 \text{ (см}^{-1}\text{)} : \left(\frac{\Delta H_0}{\sqrt{2}}\right) \approx 1.3 : \left(\frac{\Delta H_0}{\sqrt{6}}\right) \approx 1.55 : \left(\frac{\Delta H_0}{2}\right).$$

Откуда смещение линии АР комплекса, для которого $H_0 \parallel z \parallel C_2$, $\Delta = (0.857 \pm 0.034) \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ см $^{-1}$ /Гц.⁵ Получает объяснение также тот факт, что уширение линии АР минимально при ориентации поля $H_0 \parallel C_4$ [4].

Автор благодарит П. П. Феофилова за внимание к работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Матричный элемент перехода между подуровнями $|-1\rangle \rightarrow |+1\rangle$ РЗ пары под действием компоненты H_{1z} высокочастотного поля H_1 , параллельной оси g -тензора g_{\parallel} (ось z) (см. [9], т. 1, стр. 561, 175):

$$M = \langle -1 | g_{\parallel}^0 \beta H_{1z} (S_{iz} + S_{jz}) | +1 \rangle = \sin 2\alpha g_{\parallel}^0 \beta H_{1z} \approx E \frac{H_{1z}}{H_{0z}}.$$

Здесь $\text{tg } 2\alpha = E/g_{\parallel}^0 \beta H_{0z}$.

Вероятность перехода в единицу времени (возмущение имеет вид $H_{1z} = H_{1z}^{(0)} \cos \omega t$) $w = \frac{\pi}{2\hbar^2} |M|^2 f(\omega)$.

Заметим, что время спин-решеточной релаксации по подуровням основного состояния РЗ примеси в магнитном поле (в области резонанса) много больше, чем время эксперимента. Поэтому относительная высота ступени в спектре ЭПР с оптической регистрацией (рис. 2) соответствует доле W парных центров $Dy^{3+} - Dy^{3+}$, спины которых переориентируются под действием СВЧ мощности при сканировании магнитного поля через неоднородно уширенную линию ЭПР $|-1\rangle \rightarrow |+1\rangle$ пары $f(\omega)$. Очевидно,

$$W = \int w dt = \int_0^{\infty} w(\omega) d\omega \left(\frac{dH_{0z}}{d\omega}\right) \left(\frac{dt}{dH_{0z}}\right) = \frac{\pi}{4\hbar} \frac{E^2}{g_{\parallel}^0 \beta v_z} \frac{H_{1z}^2}{H_{0z}^2}$$

здесь использованы соотношения

$$\frac{dH_{0z}}{d\omega} = \frac{\hbar}{2g_{\parallel}^0 \beta}, \quad \frac{dt}{dH_{0z}} = \frac{1}{v_z},$$

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 1.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Рассмотрим спин-спиновое взаимодействие двух РЗ ионов, для которых расположение главных осей g -тензора (l, m, n и l', m', n') показано на рис. 6. Такое расположение соответствует модели комплексов на рис. 4. Будем предполагать диполь-дипольное взаимодействие между одинаковыми РЗ ионами. (Заметим, что в предположении изотропного обменного взаимодействия между истинными спинами РЗ ионов [9] гамильтониан описывается тем же выражением, в котором надо заменить $(\beta^2/r_{ij}^3) \rightarrow \tau_{ij} \times \left(\frac{g_J - 1}{g_J}\right)^2$ и вычеркнуть слагаемые с угловой зависимостью $3 \cos \alpha \cos \gamma$; $3 \cos \alpha \sin \gamma$, $3 \sin \alpha \cos \gamma$, $3 \sin \alpha \sin \gamma$.

⁵ Если приписать дискретный спектр, взаимодействующий со сплошным спектром ЦО с образованием АР [3, 4], переходам внутри $4f^9 - 4f^9$ оболочки РЗ пары, то из величины Δ можно оценить g -фактор возбужденного состояния пары, соответствующего АР 4475 Å: $g_{\parallel}^0 \sim 32.7$.

В магнитном поле $\mathbf{H}_0 = H_z \mathbf{z} + H_x \mathbf{x} + H_y \mathbf{y}$.

$$\mathcal{H} = \frac{\beta^2}{r_{ij}^3} \{g_l^2 S_l S_{l'} (3 \cos \alpha \cos \gamma - \cos(\alpha + \gamma)) + g_l g_m [S_l S_{m'} (3 \cos \alpha \sin \gamma - \sin(\alpha + \gamma)) + S_m S_{l'} (3 \sin \alpha \cos \gamma - \sin(\alpha + \gamma))] + g_m^2 S_m S_{m'} (3 \sin \alpha \sin \gamma + \cos(\alpha + \gamma)) - g_n^2 S_n S_{n'}\} + g_l \beta H_z (S_l \cos \alpha - S_{l'} \cos \gamma) + g_l \beta H_x (-S_l \sin \alpha - S_{l'} \sin \gamma) + g_m \beta H_z (S_m \sin \alpha - S_{m'} \sin \gamma) + g_m \beta H_x (S_m \cos \alpha + S_{m'} \cos \gamma) + g_n \beta H_y (S_n - S_{n'}).$$

1. Для $\alpha = \gamma \sim 0$ (модель рис. 4, в)

$$\mathcal{H} = \frac{\beta^2}{r_{ij}^3} \{2g_l^2 S_l S_{l'} + g_m^2 S_m S_{m'} - g_n^2 S_n S_{n'}\} + g_l \beta H_z (S_l - S_{l'}) + g_m \beta H_x (S_m + S_{m'}) + g_n \beta H_y (S_n - S_{n'}).$$

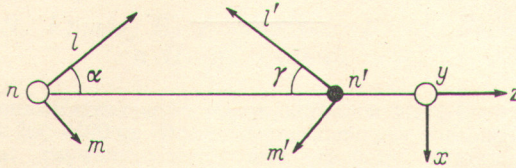


Рис. 6.

2. Для $\alpha = \gamma \sim \arccos \frac{2}{\sqrt{6}}$ (модель рис. 4а, б).

$$\mathcal{H} = \frac{\beta^2}{r_{ij}^3} \left\{ \frac{5}{3} g_l^2 S_l S_{l'} + \frac{4}{3} g_m^2 S_m S_{m'} - g_n^2 S_n S_{n'} + \frac{\sqrt{2}}{3} g_l g_m (S_l S_{m'} + S_m S_{l'}) \right\} + \frac{2}{\sqrt{6}} g_l \beta H_z (S_l - S_{l'}) + \frac{1}{\sqrt{3}} g_l \beta H_x (-S_l - S_{l'}) + \frac{1}{\sqrt{3}} g_m \beta H_z (S_m - S_{m'}) + \frac{2}{\sqrt{6}} g_m \beta H_x (S_m + S_{m'}) + g_n \beta H_y (S_n - S_{n'}).$$

При $g_l \gg g_m, g_n$ нижним состоянием РЗ пары будет дублет $|+1\rangle \approx |+-\rangle$; $|-1\rangle \approx |-+\rangle$. (Заметим, что в данном рассмотрении осями квантования являются главные оси g -тензоров \mathbf{l} и \mathbf{l}' . Если повернуть главные оси \mathbf{l}' и \mathbf{m}' второго иона на угол π вокруг оси \mathbf{n}' (эта процедура описана в [9]), можно вернуться к прежним обозначениям: $|+1\rangle \approx |++\rangle$ и т. д. Волновые функции триплетного $|O\rangle$ и синглетного состояний имеют вид: $|O\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|++\rangle + |--\rangle)$, $|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|++\rangle - |--\rangle)$.

Составив матричные элементы слагаемых гамильтониана 1 и 2 между волновыми функциями триплетного и синглетного состояний, можно оценить величину примешивания $|s\rangle$ -состояния к нижнему дублету $|\pm 1\rangle$ (член $S_l S_{m'} + S_m S_{l'}$) и главные значения g -тензоров пары g_z, g_x, g_y : $g_z = \frac{4}{\sqrt{6}} g_l, g_{x,y} = 0$ (при $H_z \gg \frac{\beta g_l}{r_{ij}^3}$) в случае (2) и $g_z = 2g_l$ в случае 1. Кроме того, легко показать, что при произвольной ориентации постоянного \mathbf{H}_0 и высокочастотного \mathbf{H}_1 магнитных полей относительно оси z РЗ пары примешивание $|s\rangle$ состояния к нижнему дублету $|\pm 1\rangle$ в случае 2 способно увеличить интенсивность магнитодипольных переходов $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ (переходы $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |s\rangle$ запрещены только при $\alpha, \gamma = 0$ или π) и скорость прямых процессов спин-решеточной релаксации между состояниями нижнего дублета РЗ пары.

Литература

- [1] М. J. Тейлор. Phys. Rev. Lett., 23, 405, 1969.
 [2] В. А. Архангельская, П. П. Теофилов. Опт. и спектр., 28, 1219, 1970.
 [3] С. А. Казанский. Опт. и спектр., 43, 466, 1977.

- [4] С. А. Казанский. *Опт. и спектр.*, 47, 333, 1979.
- [5] D. L. Staebler, S. E. Schnatterly. *Phys. Rev. B*, 3, 516, 1971.
- [6] Ch. P. Poole. «Electron Spin Resonance». Intersci. Publ., N. Y., L., Sydney, 1967; перевод: Ч. Пул. *Техника ЭПР спектроскопии*. «Мир», М., 1970.
- [7] S. N. Jasperson, S. E. Schnatterly. *Rev. Sci. Instr.*, 40, 761, 1969.
- [8] М. В. Еремин, Р. К. Лукс, А. Л. Столов. *ФТТ*, 12, 3473, 1970.
- [9] A. Abragam, B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford, 1970, перевод: А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 1 и 2. «Мир», М., 1972.
- [10] R. J. Birgeneau, M. T. Hutchings, J. M. Baker, J. D. Riley. *Appl. Phys.*, 40, 1070, 1969.
- [11] С. А. Казанский. *Опт. и спектр.*, 48, вып. 6, 1980.
- [12] E. A. Harris, K. S. Yngvesson. *J. Phys. C.*, 1, 1011, 1968.

Поступило в Редакцию 9 апреля 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны