

Спектр ЭПР $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$

М. И. Кобец, В. А. Пащенко, Е. Н. Хацько

Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркина НАН України,
Україна, 61164, г. Харків, пр. Леніна, 47
E-mail: kobets@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 19 августа 1999 г., после переработки 12 ноября 1999 г.

Изучены угловые и частотные зависимости спектра ЭПР монокристалла $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при гелиевой температуре. Показано, что это соединение относится к сильно анизотропным парамагнетикам. Определены g -факторы ($g_x = 0,3 \pm 0,2$; $g_y = 0,3 \pm 0,2$; $g_z = 13,9 \pm 0,1$) основного состояния и угол разворота локальных осей в плоскости ac ($\theta = \pm(7,6 \pm 1)^\circ$) для двух парамагнитных центров иона Tm^{3+} .

Вивчено кутові і частотні залежності спектра ЕПР монокристалла $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при гелійовій температурі. Встановлено, що ця сполука відноситься до дуже анізотропних парамагнетиків. Визначено g -фактори ($g_x = 0,3 \pm 0,2$; $g_y = 0,3 \pm 0,2$; $g_z = 13,9 \pm 0,1$) основного стану і кут розвороту локальних вісей в площині ac ($\theta = \pm(7,6 \pm 1)^\circ$) для двох парамагнітних центрів іона Tm^{3+} .

PACS: 05.70.Fh, 75.60.Ej

Введение

Калий-тулиевый молибдат $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ является типичным представителем семейства $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ (где $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$) [1]. Многие члены этого ряда относятся к ян-теллеровским системам. Эти соединения принадлежат к орторомбической сингонии. Симметрия их решетки описывается пространственной группой D_{2h}^{14} ($Pbcn$), они имеют четыре формульные единицы вещества в элементарной ячейке. Постоянные решетки $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ следующие: $a = 5,05 \text{ \AA}$, $b = 18,28 \text{ \AA}$, $c = 7,89 \text{ \AA}$ [2,3]. Целью настоящей работы является исследование методом ЭПР резонансного поведения ионов Tm^{3+} в решетке $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, поскольку с помощью этого метода удастся получить существенную информацию об основном состоянии парамагнетика, величинах g -факторов и о взаимодействиях, формирующих энергетический спектр.

Экспериментальные результаты

Высокочастотные свойства монокристалла $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ исследовались при гелиевой температуре в диапазоне частот 36–190 ГГц. Измерения проведены на комплексе радиоспектрометров с резонаторной ячейкой. В цилиндрическом резонаторе образец крепился на диэлектрическом устройстве, допускающем поворот образца и распо-

ложенном вблизи пучности высокочастотного магнитного поля, где присутствуют параллельная и перпендикулярная поляризации СВЧ поля относительно внешнего постоянного магнитного поля. В качестве источника магнитного поля в эксперименте использован сверхпроводящий соленоид с максимальным полем 8 Тл. Изучены угловые зависимости спектра ЭПР ионов Tm^{3+} в кристаллографических плоскостях ac и bc кристалла и частотно-полевая зависимость линии поглощения ЭПР при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси c .

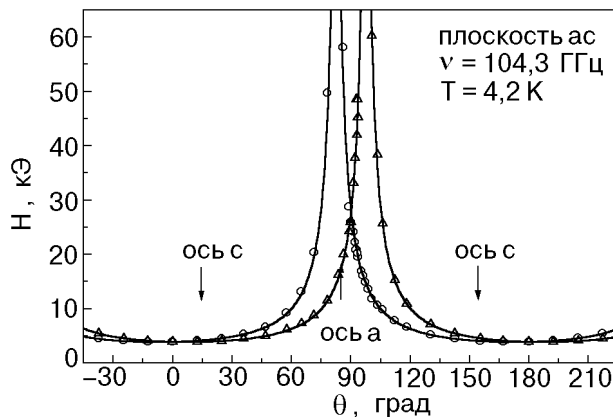


Рис. 1. Угловые зависимости положения линий ЭПР монокристалла $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при ориентации внешнего магнитного поля H в плоскости ac . Сплошные линии — теоретический расчет; точки — экспериментальные данные.

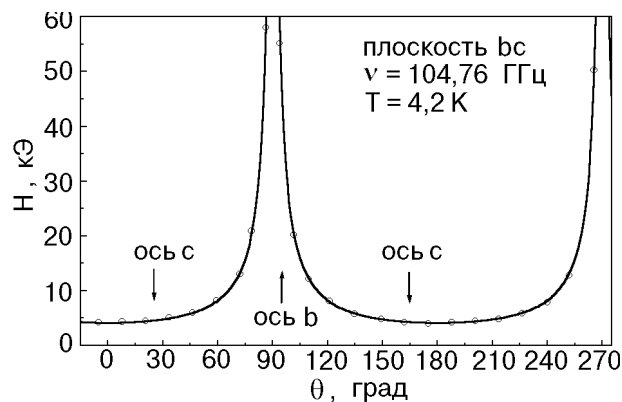


Рис. 2. Угловые зависимости положения линий ЭПР монокристалла $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при ориентации внешнего магнитного поля H в плоскости bc . Сплошные линии — теоретический расчет; точки — экспериментальные данные.

На рис. 1 и 2 приведены угловые зависимости спектра ЭПР $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при различных направлениях внешнего магнитного поля в плоскостях ac и bc соответственно. Измерения выполнены на частоте 104,3 ГГц при гелиевой температуре. При ориентации магнитного поля в плоскости ac (рис. 1) обнаружены линии поглощения двух геометрически неэквивалентных центров. Локальные оси этих центров z и x симметрично развернуты в плоскости ac относительно кристаллографических осей c и a в обе стороны. Угол разворота составляет $(7,6 \pm 1)^\circ$. Наличие двух центров типично для большинства представителей этого семейства [4,5]. В плоскости bc видна одиночная структура линии поглощения ЭПР при любых углах. Наблюдается сильная зависимость полуширины резонансной линии поглощения от направления внешнего магнитного поля относительно локальных магнитных осей. Минимальная полуширина на полувывсоте линии ЭПР ионов Tm^{3+} $\Delta H = 150$ Э соответствует направлению приложенного поля вдоль локальной оси z , и по мере отклонения от этой оси к кристаллографическим осям a или b линия поглощения постепенно уширяется до 4 000 Э. Представляет интерес узкая линия поглощения ($\Delta H = 450$ Э), необычная для магнитоконцентрированных парамагнетиков этого семейства. Значительное уширение резонансной линии поглощения, особенно в окрестности локальных осей x и y магнитных центров иона Tm^{3+} , а также малые значения величины расщепления g_x - и g_y -факторов не позволили точно определить экстремальные положения резонансной линии поглощения вдоль этих осей. Поскольку возможности нашей экспериментальной установки не позволяют достигать значений магнитных полей, при которых наблюдается линия поглощения, следовательно, мы могли оце-

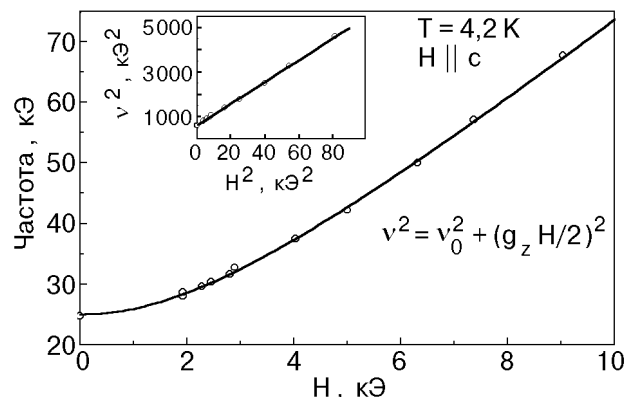


Рис. 3. Частотно-полевые зависимости спектра ЭПР $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при $H \parallel z$.

нить только верхнюю границу величины фактора спектроскопического расщепления. Для этих направлений величина g -фактора не может превышать 0,4.

Заметим, что ширина и интенсивность линии ЭПР иона Tm^{3+} в кристалле $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ сильно зависят от механических напряжений и давления.

На рис. 3 приведена частотно-полевая зависимость спектра ЭПР $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при ориентации внешнего магнитного поля H вдоль локальной оси z кристалла ($T = 4,2$ К). Полученная частотно-полевая зависимость линии поглощения ЭПР имеет нелинейный характер и хорошо подчиняется описанию квадратичным законом со щелью, равной $(69,9 \pm 0,5)$ ГГц в нулевом магнитном поле. Эта квадратичная зависимость изображена на вставке рис. 3. По наклону прямой мы определили значение эффективного g -фактора для этой оси кристалла: $g_z = 13,9 \pm 0,1$. На частотах, меньших величины щели, спектр ЭПР в монокристалле $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ не наблюдается.

Обсуждение результатов

Угловая зависимость ЭПР

Известно, что в зависимости от типа редкоземельного иона и симметрии кристаллического окружения мультиплеты иона должны расщепляться кристаллическим полем на энергетические уровни с различной степенью вырождения — синглеты, дублеты, триплеты. В реальных кристаллах эти уровни могут быть близки по энергии. В результате в спектре иона появляются квазивырожденные уровни — случайные дублеты, триплеты и т.д. При низкотемпературных исследованиях обычно рассматривают лишь самые нижние энергетические уровни, потому что только они заселены при этих температурах. Если основной квазидублет редкоземельного иона отделен от

возбужденных уровней большим интервалом ΔE , то при температурах $T < \Delta E$ взаимодействие редкоземельного иона с внешним магнитным полем можно описать гамильтонианом вида $H = E_0 + \Delta S_x + m_B(\mathbf{g} \cdot \mathbf{H})S_z$, где $E_0 = (1/2)(E_{01} + E_{02})$ — энергия, соответствующая «центру тяжести» квазидублета; $\Delta = E_{02} - E_{01}$ — исходное «расщепление» квазидублета в кристаллическом поле; g — вектор, определяющий величину и направление ненулевого (единственного) g -фактора; S_x , S_z — стандартные матрицы операторов спина величиной $1/2$ [6].

Магнитное поле, приложенное в любом направлении, перпендикулярном оси z , не расщепляет квазидублет дополнительно; g -тензор квазидублета аксиально-симметричен и имеет только одну отличную от нуля компоненту g (вдоль оси z) независимо от симметрии кристаллического окружения иона без учета квадратичных по магнитному полю слагаемых [7].

Эксперименты по изучению угловых зависимостей спектра ЭПР иона Tm^{3+} в решетке $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ свидетельствуют о том, что этот редкоземельный ион можно рассматривать как типичный некрамерсовский ион (основное состояние $4f^{12}$, 3H_6) с начальным расщеплением основного состояния. Сильная анизотропия g -тензора ($g_z \gg g_x, g_y$) позволяет использовать приведенный выше гамильтониан без учета взаимодействий. Квазидублет некрамерсовского иона Tm^{3+} в кристалле $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ представляет собой два близко расположенных синглетных уровня, которые отделены достаточно большим энергетическим интервалом (200 см^{-1}) от вышележащих уровней E_i [8]. В этом случае, как показано выше, при низких температурах ($T \ll E_i$) в формировании спектра ЭПР участвует в основном нижайший квазидублет. При строгой ориентации магнитного поля главные значения g -тензора составляют: $g_z = 13,9 \pm 0,1$; $g_x \leq 0,4$; $g_y \leq 0,4$.

Ионы с крайне анизотропным g -фактором называют изинговскими, подчеркивая тем самым аналогичное поведение в магнитном поле этих ионов и спинов в модели Изинга.

Эллипсоид g -тензора имеет ярко выраженную иглоподобную форму, поэтому существенную роль при описании угловых зависимостей спектра будет играть ориентация оси максимального значения g -тензора относительно направления внешнего магнитного поля или, другими словами, величина проекции, создаваемая компонентой g_z эллипсоида g -тензора, на плоскость вращения внешнего магнитного поля. Используя только простые геометрические соотношения, можно по-

лучить следующие выражения для максимальных значений этих проекций g -факторов на координатные плоскости:

$$\text{плоскость } ac: g^2 = g_z^2(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \varphi);$$

$$\text{плоскость } bc: g^2 = g_z^2(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi);$$

$$\text{плоскость } ab: g^2 = g_z^2 \sin^2 \theta.$$

Наилучшая подгонка экспериментальных данных, представленных на рис. 1, 2, получена при следующих значениях параметров парамагнитного центра иона Tm^{3+} : $g_x = 0,3 \pm 0,2$; $g_y = 0,3 \pm 0,2$; $g_z = 13,9 \pm 0,1$; $\varphi = 0$; $\theta = (7,6 \pm 1)^\circ$, где θ — угол между кристаллографической осью c и локальной магнитной осью z парамагнитного центра, развернутого в плоскости ac . Кривые, рассчитанные по приведенным формулам, изображены сплошными линиями на рисунках и демонстрируют хорошее согласие с экспериментом.

Можно сравнить полученное значение g_z с максимально допустимым для иона Tm^{3+} . Для этой оценки используем полный момент $J = 6$ для основного мультиплета иона Tm^{3+} , который характеризуется множителем Ланде $g_J = 7/6$. Максимально возможный магнитный момент p редкоземельного иона равен $g_J \mu_B [J(J+1)]^{1/2} = 7,56 \mu_B$, что соответствует при эффективном спине квазидублета $S = 1/2$ величине $g_{\text{max}} \approx 14$ и не противоречит полученному значению g_z .

Согласно работе [9], наличие у иона Tm^{3+} в электрическом поле кристалла нижних синглетных уровней значительно уменьшает ширину резонансных линий, обусловленную магнитными дипольными взаимодействиями с электронными спинами, особенно при очень низких температурах и сильно анизотропных g -факторах, когда заселенность нижнего уровня значительно больше верхних. Благодаря этому уширение, обусловленное диполь-дипольными взаимодействиями электронных магнитных моментов, практически исчезает. Необходимо отметить, что в одной из ранних публикаций [10], относящейся к изучению ЭПР на редкоземельном ионе Tb^{3+} в RbMoO_4 , у которого нижайшее состояние является квазидублетным, обращалось внимание на очень узкую линию ЭПР, но не приводилось теоретическое объяснение эксперимента.

Частотно-полевая зависимость спектра ЭПР $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при $H \parallel z$

Частотно-полевая зависимость спектра ЭПР при $H \parallel z$, которая приведена на рис. 3, показывает, что нижайшим основным состоянием является квазидублет со значением проекции полного момента J близким к $m_J = \pm 6$. Наблюдаемый

спектр ЭПР может быть обусловлен только переходами между компонентами основного квазидублета ± 6 . Этому будет соответствовать величина g -фактора равная $g_z = 13,95$.

Кристаллическое поле кристалла $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ формирует дублетную и синглетную структуры уровней энергии. Основной вклад в формирование состояния дают высокосимметричные компоненты поля, причем их знаки таковы, что основным является квазидублет с проекциями спина ± 6 . Низкосимметричные компоненты будут приводить к смешиванию различных состояний, что, в частности, приведет к начальному расщеплению основного состояния. Магнитное поле изменяет это расщепление по закону $v^2 = v_0^2 + (g_z H/2)^2$, где $v_0 = 69,95$ Гц. На рис. 3 кривые, соответствующие этим параметрам, показаны сплошными линиями.

Выводы

Таким образом, при изучении спектров ЭПР ионов Tm^{3+} в монокристалле $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ получены следующие результаты.

1. Обнаружены два магнитно-неэквивалентных парамагнитных центра ионов Tm^{3+} в кристаллической решетке $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$. Определен угол разворота локальных магнитных осей этих центров ($2\theta = 15,2^\circ$).

2. Определены g -факторы основного квазидублета в кристалле. Сильная анизотропия g -факторов позволяет отнести ион Tm^{3+} в соединении $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ к изинговским ионам, где, по-видимому, спин-спиновое взаимодействие будет также чисто изинговским.

3. Определена величина начального расщепления основного квазидублета в кристалле ($\Delta E = 2,3 \text{ см}^{-1}$).

Авторы благодарят А. А. Логинова за полезные обсуждения результатов работы.

1. J. Hanuza and L. Macalik, *Acta Part A(GB)* **38A**, 61 (1982).
2. Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1967).
3. В. И. Спицын, В. К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
4. В. А. Багуля, А. И. Звягин, А. Н. Заика, М. И. Кобец, А. А. Степанов, *ФНТ* **14**, 493 (1988).
5. А. М. Пшисуха, А. С. Черный, А. И. Звягин, *ФНТ* **1**, 473 (1975).
6. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985), с. 56.
7. J. S. Griffiths, *Phys. Rev.* **132**, 316 (1963).
8. М. И. Кобец, В. В. Курносков, В. А. Пашченко, Е. Н. Хацько, *ФНТ* **25**, 512 (1999).
9. С. А. Альшутлер, Р. М. Минеева, *ФТТ* **7**, 310 (1965).
10. А. А. Антипин, И. Н. Куркин, В. Г. Степанов, Л. Я. Шекун, *ФТТ* **7**, 985 (1965).

EPR spectrum of $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$

M. I. Kobets, V. A. Pashchenko,
and E. N. Khats'ko

The angular and frequency dependencies of the EPR spectrum of the $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ crystal at helium temperature are studied. It is shown that this compound is classified as a highly anisotropic paramagnet. The ground state g -factors ($g_x = 0,3 \pm 0,1$; $g_y = 0,3 \pm 0,1$; $g_z = 13,9 \pm 0,1$) and canting angle of local axes in the ac plane ($\theta = \pm(7.6 \pm 1)^\circ$) with respect to the c axis are determined, for two paramagnetic centers of the Tm^{3+} ion.