

08

Деформационное уширение и тонкая структура спектральных линий в оптических спектрах диэлектрических кристаллов, содержащих редкоземельные ионы

© Н.М. Абишев¹, Э.И. Байбеков¹, Б.З. Малкин¹, М.Н. Попова²,
Д.С. Пыталев², С.А. Климин²

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

² Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, Россия

E-mail: abishevn@gmail.com

Разработана методика расчета формы спектральных линий в оптических спектрах редкоземельных ионов в кристаллах с учетом случайных деформаций упруго анизотропной кристаллической решетки, обусловленных точечными дефектами. Функция распределения компонент тензора случайных деформаций в случае малой концентрации дефектов получена в виде обобщенного шестимерного распределения Лоренца. Параметры функции распределения представлены интегральными функционалами компонент тензора деформации на сфере единичного радиуса, содержащей в центре изотропный точечный дефект. Выполнены численные расчеты тензоров деформаций, индуцированных точечными дефектами, и параметров функций распределения случайных деформаций в кристаллах LiLuF₄ и LaAlO₃. Вычисленная огибающая с дублетной структурой, отвечающая синглет–дублетному переходу $\Gamma_2(^3H_4) \rightarrow \Gamma_{34}(^3H_5)$ в спектре поглощения ионов Pr³⁺ в кристалле LiLuF₄, хорошо согласуется с данными измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-02-00403, Н.М.А., Э.И.Б., Б.З.М.) и программы президиума РАН 1.7 „Актуальные проблемы фотоники, зондирование неоднородных сред и материалов“ (М.Н.П., Д.С.П., С.А.К.).

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47589.22F

1. Введение

Ширина спектральных линий оптических материалов определяет возможности их использования в качестве активных сред в лазерах и сканнерах, в оптических информационных технологиях [1,2]. В оптических спектрах редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах, соответствующих $f-f$ -переходам, ширины наблюдаемых линий всегда существенно больше естественной ширины участвующих в переходе уровней энергии вследствие неоднородного уширения. Неоднородное уширение является результатом взаимодействия оптических центров (РЗ-ионов) с полями различной природы. В частности, взаимодействие $4f$ -электронов с полем случайных деформаций, индуцированных дефектами кристаллической решетки, обуславливает квази-непрерывное распределение энергии квантовых переходов и соответствующее неоднородное уширение. Наряду с уширением, случайные деформации формируют тонкую структуру бесфоновых линий в случае переходов, в которых участвуют орбитально вырожденные состояния РЗ-ионов в кристаллических полях тригональной, тетрагональной и кубической симметрии [3–6]. Деформационная тонкая структура (дублетная, триплетная) наблюдалась в оптических спектрах высокого разрешения активированных РЗ-ионами кристаллов со структурами шеелита [4], эльпасолита [5], циркона [6] и ромбоэдрического перовскита [7].

Статистическая теория деформационного уширения спектральных линий в случае переходов между невырожденными состояниями оптических центров была развита Стоунхэмом [3]. Аналитическое выражение для функции распределения компонент тензора деформаций, обусловленных точечными дефектами в упруго изотропном континууме, было получено в работе [5]. Отметим, что в рамках приближения упругого континуума точечные дефекты не приводят к неоднородному всестороннему сжатию или растяжению кристаллической решетки. В работе [6] была введена функция распределения случайных деформаций, индуцированных точечными дефектами в упруго анизотропном континууме, в полном шестимерном пространстве компонент тензора деформаций на основе обобщения аналитического выражения для двумерных функций распределения.

В настоящей работе представлена методика моделирования формы спектральных линий, соответствующих $f-f$ -переходам в РЗ-ионах, включающая последовательное выполнение расчетов индуцированного точечным дефектом поля смещений в упруго анизотропном континууме, параметров функции распределения случайных деформаций и параметров гамильтониана взаимодействия РЗ-иона с деформированной решеткой. Сравнение с наблюдаемым спектром усредненной по распределению случайных деформаций функции формы линии при фиксированных деформациях дает возможность найти

силу дефектов при заданной их концентрации. Приведены результаты расчетов полей деформаций и параметров функций распределения случайных деформаций в кристаллах LiLuF_4 и LaAlO_3 . Построенный алгоритм вычислений использован в моделировании измеренной в настоящей работе линии синглет — дублетного перехода с индуцированной случайными деформациями дублетной структурой в спектре примесных ионов празеодима в кристалле LiLuF_4 .

2. Поле деформаций, индуцированных точечным дефектом в упруго анизотропном кристалле

Мы рассматриваем поле смещений атомов из положения равновесия в кристаллической решетке, индуцированных точечным дефектом, в рамках теории упругости в приближении анизотропного упругого континуума. Статические смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, обусловленные силами с плотностью $\mathbf{f}(\mathbf{r})$, удовлетворяют системе неоднородных дифференциальных уравнений второго порядка [8]

$$\sum_{\beta\gamma\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial^2 u_\delta}{\partial x_\beta \partial x_\gamma} + f_\alpha = 0, \quad (1)$$

где \mathbf{C} — тензор упругих постоянных среды. Плотность сил, индуцированных сферически симметричным точечным дефектом, расположенным в точке с радиус-вектором \mathbf{R}_d , пропорциональна модулю всестороннего сжатия K и „силе“ дефекта Ω , равной изменению объема элементарной ячейки, приходящемуся на один дефект [9],

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -K\Omega\nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_d). \quad (2)$$

Методика расчета функций Грина уравнений (1) для сред различной симметрии была развита Лифшицем и Розенцвейгом [10]. Вычисление функций Грина сводится к нахождению корней алгебраического уравнения шестого порядка. Аналитические решения уравнений (1) были получены для упруго изотропного континуума и кристаллических решеток гексагональной симметрии [10,11]. В частности, компоненты тензора деформации $e_{\alpha\beta} = (\partial u_\alpha / \partial x_\beta + \partial u_\beta / \partial x_\alpha) / 2$, индуцированной точечным дефектом в упруго изотропном континууме, равны

$$e_{\alpha\beta} = \frac{\Omega}{12\pi r^3} \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{3x_\alpha x_\beta}{r^2} \right), \quad (3)$$

где σ — отношение Пуассона. В общем случае компоненты тензора неоднородной деформации в сферической системе координат с центром на дефекте можно представить в виде $e_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \pi\Omega(2\pi r)^{-3} q_{\alpha\beta}(\theta, \varphi)$, где r, θ, φ — сферические координаты вектора \mathbf{r} , а безразмерные функции $q_{\alpha\beta}(\theta, \varphi)$ могут быть найдены с использованием численных методов, основанных на преобразовании Фурье функций Грина уравнений (1) [12–14].

С целью построения функции распределения случайных деформаций в тетрагональном кристалле LiLuF_4 и в ромбоэдрическом кристалле LaAlO_3 с пространственными группами симметрии $I4_1/a$ и $R\bar{3}c$, соответственно, в настоящей работе выполнены численные расчеты функций $q_{\Gamma\lambda}(\theta, \varphi)$, определяющих линейные комбинации компонент тензора деформации $e_{\Gamma\lambda}(\mathbf{r})$, преобразующиеся по строке λ неприводимого представления (НП) Γ соответствующих фактор-групп. Расчеты были выполнены с использованием величин упругих постоянных, приведенных в статьях [15] (LiLuF_4) и [16] (LaAlO_3).

Симметризованные комбинации компонент тензора деформации в кристалле LiLuF_4 были выбраны в виде $e_1 = e(A_g^1) = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{6}$, $e_2 = e(A_g^2) = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{12}$, $e_3 = e(B_g^1) = (e_{xx} - e_{yy})/2$, $e_4 = e(B_g^2) = e_{xy}$, $e_5 = e(E_g, 1) = e_{xz}$, $e_6 = e(E_g, 2) = e_{yz}$, где компоненты тензора деформации $e_{\alpha\beta}$ определены в кристаллографической системе координат с осью z вдоль оси c решетки (ось симметрии S_4 в позициях ионов Lu^{3+}), A_g, B_g и E_g — НП группы C_{4h} . Здесь и далее $e(\Gamma, \lambda) = e_{\Gamma\lambda}(\mathbf{r})$ и $q(\Gamma, \lambda) = q_{\Gamma\lambda}(\theta, \varphi)$. Компоненты тензора деформации кристалла LaAlO_3 мы рассматриваем также в декартовой системе координат с осью z вдоль оси симметрии третьего порядка; линейные комбинации компонент тензора деформации e_m ($m = 1-6$), введенные выше, преобразуются по НП A_g и E_g точечной группы симметрии D_{3d} : $e(A_g^1) = e_1$, $e(A_g^2) = e_2$, $e(E_g^1, 1) = e_3$, $e(E_g^1, 2) = e_4$, $e(E_g^2, 1) = e_5$, $e(E_g^2, 2) = e_6$.

В качестве примера результатов расчетов определенных выше функций сферических координат $q_{\Gamma\lambda}(\theta, \varphi)$ на рис. 1 представлены графические изображения функций $q(A_g^1)$ и $q(B_g^2)$ для кристалла LiLuF_4 . Неоднородные деформации всестороннего сжатия (растяжения) $e(A_g^1)$ в упруго анизотропном кристалле отличны от нуля (рис. 1, *a*), но на порядок величины меньше в сравнении с ромбическими деформациями $e(B_g^2)$ (рис. 1, *b*). Тем не менее, полносимметричные деформации $e(A_g^1)$ дополнительно уширяют спектральные линии.

Упругая анизотропия кристаллической решетки существенно изменяет соотношения и величины компонент тензора деформации на единичной сфере. Заметим, что угловая зависимость (3) компонент тензора деформации $e_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ в упруго изотропном континууме описывается сферическими гармониками 2-го порядка. Аналогично, деформации $e_{\Gamma\lambda}(\mathbf{r})$, обусловленные дефектами в реальных кристаллах, могут быть разложены в ряд по сферическим гармоникам высших порядков. Как следует из выполненного нами анализа результатов вычислений, для аналитического представления численных массивов можно ограничиться в соответствующих разложениях гармониками 2-го–10-го порядков [5]. Полученные массивы данных используются ниже для нахождения параметров функций распределения случайных деформаций, индуцированных точечными дефектами.

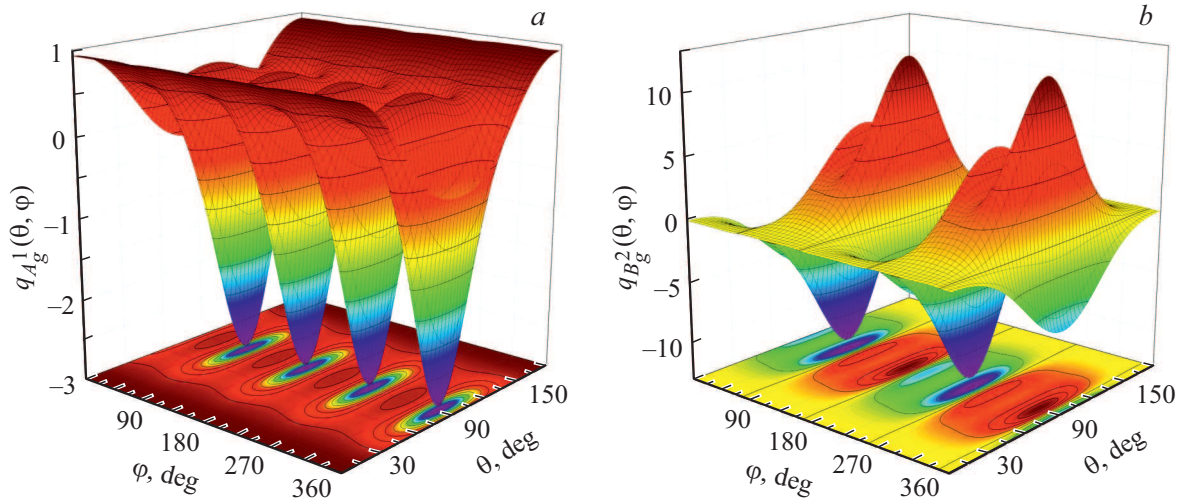


Рис. 1. Функции $q_{\Gamma\lambda}(\theta, \varphi)$, соответствующие полностью симметричной (а, $\Gamma = A_g^1$) и ромбической (б, $\Gamma = B_g^2$) деформациям, индуцированным точечным дефектом в кристалле $LiLuF_4$.

3. Функция распределения случайных деформаций

В рамках статистической теории функция распределения компонент тензора деформации представляется в виде

$$g(\mathbf{e}) = \left\langle \prod_{m=1}^6 \delta \left(e_m - \sum_{j=1}^{N_d} e_m^j \right) \right\rangle, \quad (4)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают конфигурационное усреднение по всем возможным положениям N_d точечных дефектов в трехмерном пространстве, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, e_m^j — вклад в m -ую компоненту тензора деформации от j -го дефекта. В приближении континуума и при малой концентрации точечных дефектов C_d выражение (4) принимает вид

$$g(\mathbf{e}) = \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{-\infty}^{\infty} d\rho_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\rho_6 \times \exp \left(-i \sum_{m=1}^6 \rho_m e_m - C_d J(\boldsymbol{\rho}) \right), \quad (5)$$

$$J(\boldsymbol{\rho}) = \int_V d^3\mathbf{r} \left(1 - \exp \left(i \sum_{m=1}^6 \rho_m e_m(\mathbf{r}) \right) \right). \quad (6)$$

Поскольку компоненты тензора деформации $e_m(\mathbf{r})$ в упруго анизотропном кристалле представляются численными массивами, построение функции распределения случайных деформаций выполняется численно. Выражение (5) для любых пар симметризованных компонент тензора деформации после интегрирования по

модулю вектора \mathbf{r} в функции $J(\boldsymbol{\rho})$ принимает вид

$$g(e_1, e_2) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\rho_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\rho_2 \times \exp \left(-i \sum_{m=1}^2 \left\{ \rho_m e_m + \xi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\rho_m q_m(\theta, \varphi)| \right\} \right), \quad (7)$$

где $\xi = |\Omega|C_d/48\pi$ — единственный параметр, определяемый концентрацией и типом дефектов в конкретном кристалле, и интеграл в показателе экспоненты берется по сфере единичного радиуса. Анализ результатов численных расчетов функций распределения (7) для кристаллов различной структуры показал, что двумерная функция распределения может быть записана в виде обобщенной функции Лоренца

$$g(e_1, e_2) = \frac{\xi \gamma \nu}{2\pi} (\tilde{e}_1^2 + \nu^2 \tilde{e}_2^2 + \xi^2 \gamma^2)^{-3/2}. \quad (8)$$

Линейные преобразования $\tilde{e}_1 = \cos \psi e_1 + \sin \psi e_2$, $\tilde{e}_2 = -\sin \psi e_1 + \cos \psi e_2$ определяют направления главных осей эквипотенциальной поверхности распределения. Для рассмотренных в настоящей работе тетрагональных и тригональных кристаллов мы построили функции распределения (8) пар компонент $e(\Gamma, \lambda)$ тензора деформации, преобразующихся по одному и тому же неприводимому представлению. Соответствующие параметры γ_Γ , ν_Γ и ψ_Γ функций распределения (8) различаются по индексу Γ . В качестве примера на рис. 2 представлены функции распределения полностью симметричных и ромбических деформаций в кристалле $LiLuF_4$.

Обобщение функций распределения (8) на случай шестимерного пространства компонент тензора деформа-

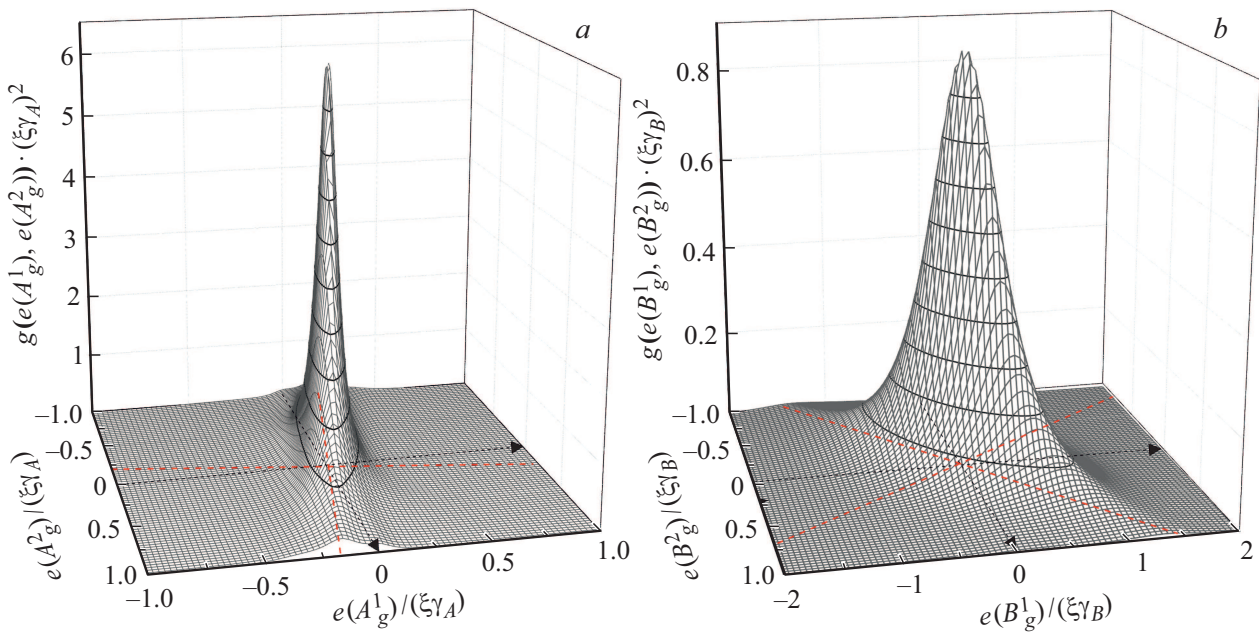


Рис. 2. Функции распределения случайных деформаций $g(e(\Gamma^1), e(\Gamma^2)) \cdot (\xi\gamma_\Gamma)^2$, (слева $\Gamma = A_g$, справа — B_g), индуцированных точечными дефектами в кристалле LiLuF_4 . Штриховыми линиями обозначены главные оси распределения.

ции в кристалле LiLuF_4 (см. [6]) имеет вид

$$g(\mathbf{e}) = \frac{15\xi v_A v_B}{8\pi^3 \gamma_A^2 \gamma_B^2 \gamma_E^2} \left((v_A^2 \tilde{e}_1^2 + \tilde{e}_2^2)/\gamma_A^2 + (v_B^2 \tilde{e}_3^2 + \tilde{e}_4^2)/\gamma_B^2 + (\tilde{e}_5^2 + \tilde{e}_6^2)/\gamma_E^2 + \xi^2 \right)^{-7/2}. \quad (9)$$

Для кристалла LaAlO_3

$$g(\mathbf{e}) = \frac{15\xi v_A}{8\pi^3 \gamma_A^2 \gamma_{E^1}^2 \gamma_{E^2}^2} \left((v_A^2 \tilde{e}_1^2 + \tilde{e}_2^2)/\gamma_A^2 + (\tilde{e}_3^2 + \tilde{e}_4^2)/\gamma_{E^1}^2 + (\tilde{e}_5^2 + \tilde{e}_6^2)/\gamma_{E^2}^2 + \xi^2 \right)^{-7/2}. \quad (10)$$

Значения параметров функций распределения (9) и (10) приведены в таблице. В предельном случае упруго изотропного континуума $v_\Gamma = 1$, $\psi_\Gamma = 0$, параметр $\gamma_\Gamma = 16\pi^2(1 + \sigma)/9(1 - \sigma)$ не зависит от НП Γ и определяется только коэффициентом Пуассона σ .

В следующем разделе функция распределения случайных деформаций (9) используется в моделировании тонкой структуры линии синглет-дублетного перехода в кристалле $\text{LiLuF}_4 : \text{Pr}^{3+}$.

Параметры функций распределения случайных деформаций (9), (10) для кристаллов LiLuF_4 и LaAlO_3

Параметр	LiLuF_4			LaAlO_3		
	A	B	E	A	E^1	E^2
γ_Γ	30.3	54.0	30.4	26.2	30.7	31.2
v_Γ	5.26	2.32	1	5.88	1	1
ψ_Γ	9.2°	-35°	0	7.4°	0	0

4. Форма линии синглет-дублетного перехода в кристалле $\text{LiLuF}_4 : \text{Pr}^{3+}$

Поляризованные спектры поглощения монокристалла LiLuF_4 , активированного ионами Pr^{3+} (0.1 at.%), были измерены при температурах 5–300 К фурье-спектрометром высокого разрешения (до 0.008 cm^{-1}) BRUKER IFS 125, оснащенный криостатом замкнутого цикла Cryomech ST 403 и охлаждаемым жидким азотом InSb детектором. Кристаллическое поле, действующее на ионы Pr^{3+} , замещающие ионы Lu^{3+} в позициях с локальной симметрией S_4 , расщепляет электронные мультиплеты $4f^2$ -оболочки на синглеты Γ_1 и Γ_2 и дублеты Γ_{34} (Γ_p — НП группы S_4). На одной из наиболее узких линий в ИК области спектра, отвечающей переходу из основного состояния $\Gamma_2(^3H_4)$ на дублет $\Gamma_{34}(^3H_5)$ (см. рис. 3), наблюдалась дублетная структура, показанная на рис. 4.

Спектр энергий электронно-ядерных состояний иона $^{141}\text{Pr}^{3+}$ (существует единственный стабильный изотоп празеодима с ядерным спином $I = 5/2$) в кристалле описывается гамильтонианом

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_{HFМ} + H_{el-def}, \quad (11)$$

где H_{FI} — энергия свободного иона [17], H_{CF} — энергия взаимодействия иона с кристаллическим полем,

$$H_{CF} = \sum (B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} O_4^{-4} + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4}), \quad (12)$$

$H_{\text{НФМ}}$ — энергия магнитного сверхтонкого взаимодействия,

$$H_{\text{НФМ}} = \mu_B \gamma_N \hbar \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{4f} \sum \left\{ 2Il + O_2^0(3s_z I_z - sI) + 3O_2^2(s_x I_x - s_y I_y) + 3O_2^{-2}(s_x I_y + s_y I_x) + 6O_2^1(s_x I_z + s_z I_x) + 6O_2^{-1}(s_z I_y + s_y I_z) \right\}, \quad (13)$$

$H_{\text{el-def}}$ — электрон-деформационное взаимодействие,

$$H_{\text{el-def}} = \sum_{\Gamma\lambda} V(\Gamma, \lambda) e(\Gamma, \lambda),$$

$$V(\Gamma, \lambda) = \sum_{pk} \sum b_p^k(\Gamma, \lambda) O_p^k. \quad (14)$$

В формулах (12)–(14) символ \sum означает суммирование по $4f$ -электронам с орбитальными и спиновыми моментами l и s , $\gamma_N/2\pi = 13.05 \text{ Hz/T}$ — ядерное гиромагнитное отношение [18], μ_B — магнетон Бора, $\langle 1/r^3 \rangle_{4f} = 5 \text{ a.u.}$ [19]. Операторы O_p^k — линейные комбинации одноэлектронных сферических тензорных операторов, определенные в [20] (в пространстве состояний мультиплета с полным моментом J операторы O_p^k совпадают с операторами Стивенса). В численных расчетах собственных значений оператора $H' = H_{FI} + H_{CF} + H_{\text{НФМ}}$, действующего в пространстве 546 электронно-ядерных состояний $4f^2$ -оболочки, были использованы параметры гамильтониана свободного иона H_{FI} из работы [21]. Параметры кристаллического поля $B_2^0 = 216.5$, $B_4^0 = -130$, $B_6^0 = -2.94$, $B_4^4 = -1127$, $B_4^{-4} = -849$, $B_6^4 = -635$, $B_6^{-4} = -428 \text{ cm}^{-1}$ были определены моделированием результатов измерений штарковской структуры мультиплетов ${}^3H_{4,5,6}$, ${}^3F_{2,3,4}$, ${}^3P_{0,1,2}$. Параметры оператора электрон-деформационного взаимодействия $b_p^k(\Gamma, \lambda)$ были вычислены в рамках модели обменных зарядов [22] и затем скорректированы по результатам пьезоспектроскопического исследования кристалла $\text{LiLuF}_4:\text{Tm}^{3+}$ [23].

В первом приближении по $H_{\text{НФМ}}$ сверхтонкое взаимодействие дает нулевой вклад в энергию синглетов Γ_1 и Γ_2 , а дублеты Γ_{34} расщепляются на шесть эквидистантных электронно-ядерных дублетов с энергиями $A_m m$ (где $M = \pm 1$, $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ — проекции спина ядра на ось симметрии c , A — интервал сверхтонкой структуры). В частности, вычисленные интервалы сверхтонкой структуры дублета $\Gamma_{34}({}^3H_5)$ равны $0.0154 \pm 0.0015 \text{ cm}^{-1}$ (эквидистантность нарушается вследствие смешивания волновых функций штарковских подуровней мультиплетов сверхтонким взаимодействием). Однако вместо квази-эквидистантной шестикомпонентной сверхтонкой структуры линия синглет–дублетного перехода $\Gamma_2({}^3H_4) \rightarrow \Gamma_{34}({}^3H_5)$

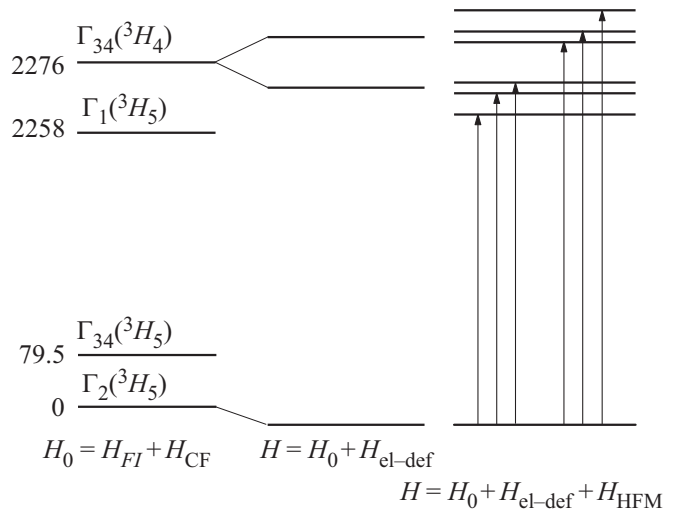


Рис. 3. Схема уровней энергии (cm^{-1}) иона Pr^{3+} в кристалле LiLuF_4 .

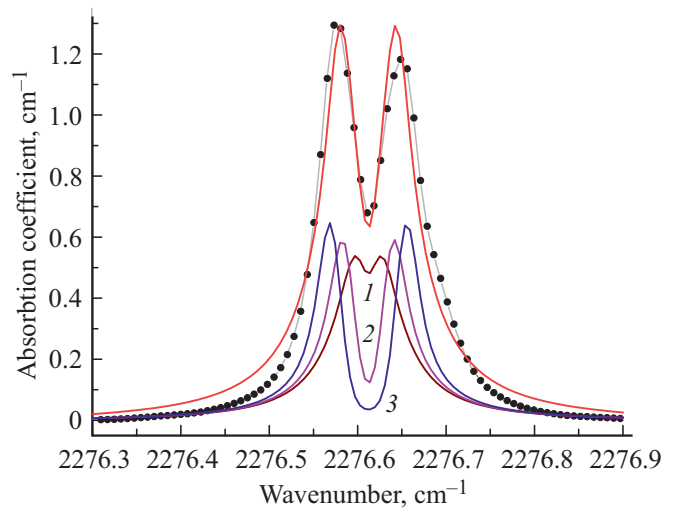


Рис. 4. Форма линии (символы — эксперимент, сплошные линии — расчет), соответствующей переходам $\Gamma_2({}^3H_4) \rightarrow \Gamma_{34}({}^3H_5)$ в σ -поляризации ($\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$) ионов Pr^{3+} в кристалле LiLuF_4 . Линии 1, 2 и 3 — спектральные огибающие переходов между электронно-ядерными состояниями с проекциями спина ядра $|m| = 1/2, 3/2$ и $5/2$ соответственно.

содержит лишь один провал с шириной, сравнимой с полной шириной вычисленной сверхтонкой структуры (5A) дублета (см. рис. 4).

Электрон-деформационное взаимодействие мы рассматриваем в первом приближении теории возмущений. Полносимметричные деформации $e(A_g^1)$ и $e(A_g^2)$ смещают дублет $\Gamma_{34}({}^3H_5)$ относительно синглета $\Gamma_2({}^3H_4)$, ромбические деформации $e(B_g^1)$ и $e(B_g^2)$ индуцируют дополнительное расталкивание сверхтонких подуровней дублета с одинаковыми величинами проекций m ядерного спина на ось c (см. рис. 3). Сдвиги компонент сверхтонкой структуры относительно центра линии при

фиксированных деформациях принимают вид

$$\varepsilon_{|m|}^{(\pm)} = v(A_g^1)e(A_g^1) + v(A_g^2)e(A_g^2) \pm \sqrt{\Delta_{|m|}^2 + |v(B_g^1)e(B_g^1) + v(B_g^2)e(B_g^2)|^2}, \quad (15)$$

где $\Delta_{|m|} = A|m|$, $v(A_g^1) = -559 \text{ см}^{-1}$ и $v(A_g^2) = -443 \text{ см}^{-1}$ — разности диагональных матричных элементов введенных в (14) операторов $V(A_g^n)$ на электронных волновых функциях дублета $\Gamma_{34}(^3H_5)$ и синглета $\Gamma_2(^3H_4)$, $v(B_g^1) = -553 + 446i$ и $v(B_g^2) = -375 + 478i \text{ см}^{-1}$ — недиагональные матричные элементы операторов $V(B_g^n)$ ($n = 1, 2$) на электронных волновых функциях дублета.

Спектральную огибающую $I(\omega)$ линии синглет–дублетного перехода получаем усреднением по распределению случайных деформаций (9) суммы форм-функций компонент сверхтонкой структуры:

$$I(\omega) \propto \int g(\mathbf{e}) \sum_{m=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}} \left[I_0(\hbar(\omega - \omega_0) - \varepsilon_m^{(+)}(\mathbf{e})) + I_0(\hbar(\omega - \omega_0) - \varepsilon_m^{(-)}(\mathbf{e})) \right] d\mathbf{e}, \quad (16)$$

где частота ω_0 соответствует центру линии, форм-функцию аппроксимируем распределением Гаусса $I_0(x) = (2\pi\Delta^2)^{-1/2} \exp(-x^2/2\Delta^2)$ с дисперсией Δ^2 .

Ширина функции распределения случайных деформаций $\xi = 0.75 \cdot 10^{-6}$ в исследованном кристалле LiLuF_4 и параметр форм-функции $\Delta = 0.008 \text{ см}^{-1}$ найдены из сопоставления вычисленной спектральной огибающей перехода $\Gamma_2(^3H_4) \rightarrow \Gamma_{34}(^3H_5)$ с измеренным спектром. Вычисленные распределения интенсивностей переходов между электронно-ядерными состояниями синглета и дублета с различными проекциями m спина ядра представлены на рис. 4. Оценка силы дефекта примесного иона празеодима с использованием полученной ширины распределения случайных деформаций ξ $|\Omega| = 48\pi\xi V/2x = 0.0565 \cdot V = 7.8 \text{ \AA}^3$ (V — объем элементарной ячейки, содержащей два иона лутетия, $x = 0.001$ — номинальная концентрация примесных ионов) сопоставима с возможным изменением объема ячейки $4\pi(R_{\text{Pr}}^3 - R_{\text{Lu}}^3)/3 = 2.1 \text{ \AA}^3$, обусловленным различием ионных радиусов празеодима ($R_{\text{Pr}} = 1.126 \text{ \AA}$) и лутетия ($R_{\text{Lu}} = 0.977 \text{ \AA}$) [24]. Таким образом, можно сделать вывод о формировании поля случайных деформаций как собственными дефектами кристаллической решетки, так и примесными ионами.

5. Заключение

Построена функция распределения для шести компонент тензора деформаций, индуцированных точечными дефектами в упруго анизотропных кристаллах, получены параметры функций распределения деформаций в кристаллах LiLuF_4 и LaAlO_3 . В оптическом спектре

поглощения высокого разрешения кристалла LiLuF_4 , активированного ионами Pr^{3+} (0.1 ат.%), зарегистрирована линия синглет–дублетного перехода ионов празеодима в тетрагональном кристаллическом поле со специфической дублетной структурой вместо ожидаемой шестикомпонентной сверхтонкой структуры (спин ядра ^{141}Pr $I = 5/2$). Моделирование спектральных огибающих компонент сверхтонкой структуры с учетом взаимодействия ионов Pr^{3+} со случайными деформациями решетки дало возможность успешно воспроизвести измеренную форму линии.

Представленный анализ формы тонкой структуры линии синглет–дублетного перехода демонстрирует возможность восстановления сверхтонкой структуры некрамерсовского дублета, скрытой неоднородным деформационным уширением, при помощи теории, развитой в настоящей работе. Моделирование оптических спектров высокого разрешения можно использовать для анализа качества оптических материалов.

Список литературы

- [1] R. Kolesov, K. Xia, R. Reuter, R. Stöhr, A. Zappe, J. Meijer, P.R. Hemmer, J. Wrachtrup. *Nature Commun.* **3**, 1029 (2012).
- [2] T. Zhong, J.M. Kindem, E. Miyazono, A. Faraon. *Nature Commun.* **6**, 8206 (2015).
- [3] A.M. Stoneham. *Rev. Mod. Phys.* **41**, 82 (1969).
- [4] S.A. Klimin, D.S. Pytalev, M.N. Popova, B.Z. Malkin, M.N. Vanyunin, S.L. Korableva. *Phys. Rev. B* **81**, 045113 (2010).
- [5] B.Z. Malkin, D.S. Pytalev, M.N. Popova, E.I. Baibekov, M.L. Falin, K.I. Gerasimov, N.M. Khaidukov. *Phys. Rev. B* **86**, 134110 (2012).
- [6] B.Z. Malkin, N.M. Abishev, E.I. Baibekov, D.S. Pytalev, K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Battinelli. *Phys. Rev. B* **96**, 014116 (2017).
- [7] K.N. Boldyrev, P. Dereñ, M.N. Popova. *EPJ Web Conf.* **132**, 03004 (2017).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1965). 204 с.
- [9] J.D. Eshelby. *Solid State Phys.* **3**, 79 (1956).
- [10] И.М. Лифшиц, Л.Н. Розенцвейг. *ЖЭТФ* **17**, 9, 783 (1947).
- [11] А.М. Косевич. *Основы механики кристаллической решетки*. Наука, М. (1972). 280 с.
- [12] D.M. Barnett. *Phys. Status Solidi B* **49**, 741 (1972).
- [13] L.J. Gray, D. Ghosh, T. Kaplan. *Comput. Mech.* **17**, 255 (1996).
- [14] F.C. Buroni, A. Sáez. *Proc. R. Soc. A* **466**, 515 (2010).
- [15] С.А. Альтшулер и др. *Магнитоупругие явления в двойных фторидах редких земель*. В сб.: *Парамагнитный резонанс*. Изд-во Казанского университета (1984). 29 с.
- [16] M.A. Carpenter, S.V. Sinogeikin, J.D. Bass, D.L. Lakshtanov. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 035403 (2010).
- [17] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana. *J. Chem. Phys.* **90**, 3443 (1989).

- [18] K.K. Sharma, L.E. Erickson. J. Phys. C **14**, 1329 (1981).
- [19] A. Abragam, B. Bleaney. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Clarendon Press, Oxford (1970).
- [20] V.V. Klekovkina, A.R. Zakirov, B.Z. Malkin, L.A. Kasatkina. J. Phys.: Conf. Ser. **324**, 012036 (2011).
- [21] M.J. Lee, M.F. Reid, M.D. Faucher, G.W. Burdick. J. Alloys Comp. **323&324**, 636 (2001).
- [22] B.Z. Malkin. Crystal field and electron-phonon interaction in rare-earth ionic paramagnets. In: Spectroscopy of solids containing rare-earth ions/ Ed. A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane. Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1987). Ch. 2. P. 13–49.
- [23] А.В. Винокуров, Б.З. Малкин, А.И. Поминов, А.Л. Столов. ФТТ **30**, 3426 (1988).
- [24] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).

Редактор Е.Ю. Флегонтова