

©1993

ЭЛЕКТРОН-ДЕФОРМАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛЕ KY_3F_{10} , АКТИВИРОВАННОМ Er^{3+}

А.В.Винокуров, Р.Ш.Жданов, А.Л.Столлов, Ш.И.Язудин

Из пьезоспектроскопического эксперимента получены наборы параметров электрон-деформационного взаимодействия, определяющие сдвиг линий кристалла $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ при его сжатии в направлении тетрагональной оси.

По данным рентгеноструктурных исследований, кристалл KY_3F_{10} относится к кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. При активации его трехразрядными редкоземельными ионами последние занимают позиции Y^{3+} и находятся в кристаллическом поле (КП) симметрии C_{4v} , причем каждый центр ориентирован по одной из тетрагональных осей кристалла. Вследствие этого создается шестикратное ориентационное вырождение, аналогичное вырождению тетрагональных центров в кристалле типа флюорита, активированном трехразрядными редкоземельными ионами [1].

Ориентационное вырождение может быть снято аксиальным внешним воздействием: электрическим полем, магнитным полем либо полем одноосной деформации. Влияние таких возмущений на спектры анизотропных центров в кубическом кристалле детально исследовано в ряде экспериментальных и теоретических работ [2-5].

При сжатии или растяжении кристалла в направлении одной из тетрагональных осей образуются две группы неэквивалентных относительно давления центров, имеющих вследствие этого различные сдвиги уровней. Сдвиг i -го уровня при деформации определяется диагональным матричным элементом

$$\Delta E_i = \langle \psi_i | H_g | \psi_i \rangle, \quad (1)$$

где для центра, ориентированного ортогонально давлению, гамильтониан

$$H_g = e (E'_g) \sum_{m,n} B_m^n (E'_g) O_m^n, \quad (2)$$

а для центра, параллельного давлению,

$$H_g = \sum_{m,n} [e (E'_g) B_m^n (E'_g) + e (A_g) B_m^n (A_g)] O_m^n. \quad (3)$$

Здесь $B_m^n (A_g)$ и $B_m^n (E'_g)$ — параметры электрон-деформационного взаимодействия (ЭДВ) при A_g и E'_g деформациях; (m, n) принимают соответ-

ственно значения (2,0), (4,0), (6,0), (4,4) и (6,4); O_m^n — электронные операторы Стивенса; $e(E'_g) = 2P/3(C_{11} - C_{12})$ и $e(A_g) = P/3(C_{11} + 2C_{12})$ — величины соответствующих деформаций, где P — давление, C_{11} и C_{12} — упругие постоянные.

В настоящей работе, решая обратную спектроскопическую задачу, по экспериментально определенным сдвигам уровней иона Er^{3+} в кристалле KY_3F_{10} найдено 10 параметров ЭДВ. Ранее [6] аналогичным методом были получены параметры ЭДВ при полносимметричной (A_g) деформации кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$, где в отличие от $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ отсутствует ориентационное вырождение активаторных центров.

Выбор в качестве объекта исследования иона с нечетным числом электронов обусловлен тем, что для такого иона одноосное давление приводит только к снятию ориентационного вырождения и не расщепляет, как в случае иона с четным числом электронов, дублетных уровней из-за понижения симметрии центра. Наличия такого расщепления существенно усложняет анализ результатов пьезоспектроскопического эксперимента.

Кристаллы $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}$ выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера в опускающемся графитовом тигле и контролировались по монокристалличность с помощью ЭПР и визуально по сколам. Концентрация Er в шихте равнялась 2%. Аксиальное давление вплоть до неразрушающих нагрузок 26 кГ/мм^2 создавалось с помощью рычажного пресса. Спектры регистрировались на дифракционном спектрометре ДФС-12 с решеткой 1200 штрих/мм. Температура кристалла составляла 4.2 К.

Спектр Er^{3+} в KY_3F_{10} ранее исследован в работах [7,8]. Приведенный в [8] набор параметров КП с хорошей точностью описывает положение 76 энергетических уровней 11 термов (квадратичная погрешность $\pm 5\%$). Для пьезоспектроскопических экспериментов мы использовали 8 близких по интенсивности абсорбционных линий, обусловленных переходами из основного состояния на уровни термов $^4I_{9/2}$ и $^4I_{11/2}$ (табл. 1). При тем-

Таблица 1

Штарковская структура термов $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ и деформационные сдвиги линий

Терм	i	$\nu_{\text{вкс}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{рас}}, \text{см}^{-1}$	Γ	$\Delta\nu_i \cdot 10^2/P, \text{см}^{-1}/\text{кГ/мм}^2$	
					$P \parallel C_4$	$P \perp C_4$
$^4I_{11/2}$	1	10205	10187	Γ_7	—	—
	2	10252	10251	Γ_6	5.3	-1.1
	3	10263	10267	Γ_6	7.9	-1.7
	4	10277	10272	Γ_7	9.5	-2.0
	5	10291	10303	Γ_6	6.2	-1.2
	6	10302	10305	Γ_7	—	—
$^4I_{9/2}$	1	12425	12430	Γ_6	4.7	-1.1
	2	12458	12482	Γ_6	-4.0	-0.3
	3	12467	12526	Γ_7	—	—
	4	12480	12533	Γ_6	0.6	0.3
	5	12621	12610	Γ_7	7.8	-1.2

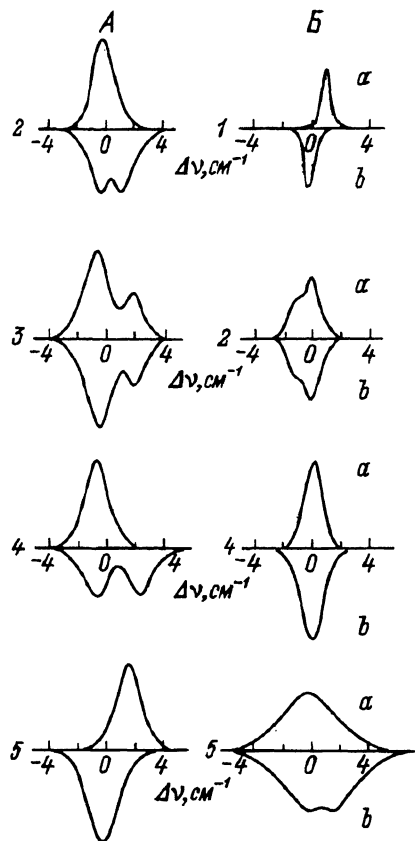


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла KY_3F_{10} при $T = 4.2$ К и $P = 26$ кГ/мм².

A — переход ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$,

B — переход ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{9/2}$.

Нумерация линий та же, что и в табл. 1.

Наблюдение: a — $E \parallel P$, b — $E \perp P$. Нуль на осях абсцисс соответствует положению линий при $P = 0$.

пературе 4.2 К эти линии имеют ширину 1–3 см⁻¹, что позволяет определить положение их максимумов с точностью до 0.05 см⁻¹.

Для каждой линии регистрировались три спектра: недеформированного кристалла и деформированного при двух поляризациях $E \parallel P$ и $E \perp P$. На рис. 1 показаны спектры исследованных линий при давлении 26 кГ/мм².

Относительная интенсивность и поляризация компонент расщепления в спектре деформированного кристалла позволяют на основе нижеследующих рассуждений определить симметрию комбинирующих уровней и сопоставить каждую компоненту с центром определенной ориентации относительно давления.

В работе [2] проведены расчеты числа и относительной интенсивности компонент расщепления линий аксиальных центров при сжатии кубического кристалла в зависимости от симметрии центра, направления давления и мультипольности перехода. На рис. 2 показаны результаты расчета для тетрагональных центров при давлении вдоль тетрагональной оси кристалла в случае электродипольных π - и σ -переходов. Последнее ограничение связано с тем, что, согласно ряду экспериментальных исследований спектров редкоземельных ионов в кристаллах [3–5], в том числе и в кристалле $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ [8], для центров, лишенных инвер-

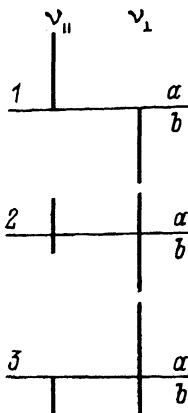


Рис. 2. Расщепление линии тетрагонального центра при сжатии кристалла вдоль оси C_4 для электродипольного перехода.

Мультипольности: 1 — π , 2 — $\pi\sigma$, 3 — σ .
Наблюдение: а — $E \parallel P$, б — $E \perp P$.

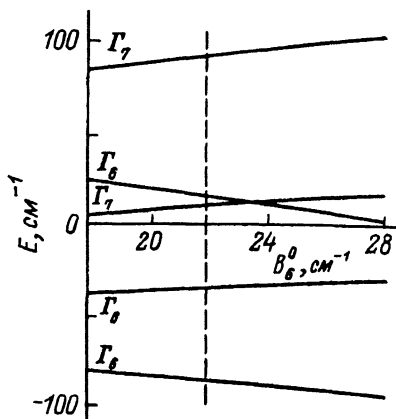


Рис. 3. Зависимость штарковского расщепления терма ${}^4I_{9/2}$ от параметра КП B_6^0 .

Штриховая линия соответствует принятому набору параметров.

сионной симметрии, внутриконтинуальные $f-f$ оптические переходы носят преимущественно электродипольный характер.

Дублетные уровни $E_{\Gamma^{3+}}$ в тетрагональном поле преобразуются по представлениям Γ_6 и Γ_7 , причем электродипольные переходы между уровнями с разными Γ имеют σ -поляризацию, а между одинаковыми — $\pi\sigma$. Учитывая последнее, на рис. 2 мы привели также диаграмму расщепления линии при равном вкладе в интенсивность π - и σ -компонент. Таким образом, сравнивая экспериментальные спектры для каждой линии со схемами рис. 2, можно установить, одинаковы либо различны Γ комбинирующих уровней, а зная симметрию основного состояния, определить Γ возбужденных уровней. Такой способ построения экспериментальной Γ -схемы, реализованный в данной работе, оказывается неприменимым лишь в предельном случае, когда вклад σ -компоненты в смешанную $\pi\sigma$ -поляризацию превалирует и различия в спектрах σ - и $\pi\sigma$ -поляризации нет.

В табл. 1 приведена экспериментальная Γ -схема штарковских уровней термов ${}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{11/2}$, полученная в предположении, что основным уровнем терма ${}^4I_{15/2}$ является Γ_6 . Такое предположение непосредственно следует из расчета энергетической схемы с параметрами кристаллического поля работы [8]. Расчеты показали, что основной уровень не меняет симметрии при вариации параметров КП в широких пределах.

Экспериментальная Γ -схема возбужденных состояний находится в согласии с рассчитанной для всех уровней, кроме двух, относящихся к терму ${}^4I_{9/2}$ и обозначенных в табл. 1 цифрами 3 и 4: по симметричному признаку эти уровни должны поменяться местами. Анализ зависимости штарковской структуры терма ${}^4I_{9/2}$ от параметров КП показал, что при небольшом изменении двух параметров B_4^0 и B_6^0 можно поменять местами симметрию уровней 3 и 4. При этом симметрия остальных уровней сохраняется неизменной.

Таблица 2

Параметры ЭДВ в кристалле $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ (в $см^{-1}$)

m	n	$B_m^n(A_g)$	$B_m^n(E'_g)$
2	0	18140	-34500
4	0	-2120	1715
6	0	36	-244
4	4	-25970	48180
6	4	9630	-20610

В качестве иллюстрации к сказанному на рис. 3 приведена диаграмма штарковского расщепления терма $^4I_{9/2}$ как функция параметра КП B_6^0 при $B_4^0 = 180 см^{-1}$.

Таким образом, имеется возможность описать всю экспериментальную Γ -схему термов $^4I_{9/2}$ и $^4I_{11/2}$. Положение рассчитанных штарковских уровней при новом наборе параметров изменяется незначительно. В табл. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные энергии уровней с параметрами ($см^{-1}$): $B_2^0 = -280 (-296)$, $B_4^0 = -180 (-167)$, $B_6^0 = 22 (27)$ (в скобках — параметры работы [8]) и двумя параметрами, слабо влияющими на штарковское расщепление и оставленными поэтому без изменения: $B_4^4 = 425$ и $B_6^4 = -7$. В табл. 1 приведены также величины деформационных сдвигов $\Delta\nu_i/P = (\nu_i - \nu_{i0})/P$, отнесенные к единичному давлению $1 кГ/мм^2$, для центров, ориентированных параллельно и перпендикулярно давлению (ν_{i0} — положение линии в спектре недеформированного кристалла).

Из рис. 2 видно, что относительная интенсивность поляризованных компонент однозначно определяет, какая из них принадлежит центрам, ориентированным параллельно (ν_{\parallel}) и перпендикулярно (ν_{\perp}) давлению.

Деформационные сдвиги линий обусловлены изменением как штарковского расщепления основного и возбужденного термов, так и расстояния между центрами тяжести этих термов. В то же время сдвиги, определяемые (1)–(3), связаны только с изменением штарковского расщепления. Для выделения последнего были составлены разностные уравнения

$$\Delta E_{ij} = (\Delta\nu_i - \Delta\nu_j) = \langle \psi_i | H_g | \psi_i \rangle - \langle \psi_j | H_g | \psi_j \rangle,$$

где $\Delta\nu_i$ и $\Delta\nu_j$ — сдвиги двух линий, оканчивающихся на штарковских уровнях одного терма. Таким образом, для определения 10 параметров ЭДВ мы имели 12 линейных уравнений. При составлении уравнений использовались волновые функции возбужденных термов, найденные с приведенными выше параметрами КП и константами Стивенса из работы [9]. Упругие постоянные кристалла определены по измерению скорости звука. Они равны $C_{11} = 2.1 \cdot 10^4$ и $C_{12} = 0.55 \cdot 10^4 кГ/мм^2$. В табл. 2 приведены полученные параметры ЭДВ.

Отметим, что эти параметры могут быть использованы при расчетах явлений, связанных с изменением упругой энергии кристалла: магнитострикции, структурных фазовых переходов и др., однако для таких расчетов необходимо определение еще одной группы параметров ЭДВ,

относящихся к ромбической деформации, вызывающей расщепление дублетных уровней четного иона.

Авторы выражают благодарность Б.З.Малкину за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии Наук Татарстана.

Список литературы

- [1] Феофилов П.П. // УФН. 1956. Т. 58. С. 69.
- [2] Каплянский А.А. // Опт. и спектр. 1959. Т. 7. С. 677.
- [3] Захарченя Б.П., Каплянский А.А. // Сб. «Спектроскопия кристаллов». М.: Наука, 1966. С. 99.
- [4] Каплянский А.А., Москвин Н.А., Пржеvusкий А.К. // Опт. и спектр. 1961. Т. 10. С. 368.
- [5] Каплянский А.А., Медведев В.Н. // Опт. и спектр. 1965. Т. 18. С. 803.
- [6] Винокуров А.В., Кораблева С.Л., Малкин Б.З., Поминов А.И., Столов А.Л. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 801.
- [7] Абдулсабиров Р.Ю., Винокуров А.В., Иваншин В.А., Куркин И.Н., Пудовик Е.А., Столов А.Л., Ягудин Ш.И. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 97.
- [8] Antik-Fidancev E., Lemaitre-Blaise M., Porcher P. // Rare Earths Spektrosk. Proc. Int. Symp., Wroclav, Sept. 10-15, 1984. Singapore, 1985. P. 134.
- [9] Pappalardo R. // Zs. Physik. 1963. V. 173. P. 374.

Казанский государственный университет

Поступило в Редакцию
16 июня 1993 г.