

©1995

СПЕКТРЫ ПАРНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiTmF}_4 : \text{RE}^{3+}$

Н.С.Альтшулер, А.В.Винокуров, А.Л.Ларионов, А.Л.Солов

Казанский государственный университет,
420008, Казань, Россия
(Поступила в Редакцию 5 декабря 1994 г.)

При 4.2К наблюдались спутники линии поглощения Tm^{3+} в кристалле $\text{LiTmF}_4 : \text{RE}^{3+}$, принадлежащие парным центрам $\text{Tm}^{3+}-\text{RE}^{3+}$. Результаты эксперимента сравниваются с модельными расчетами.

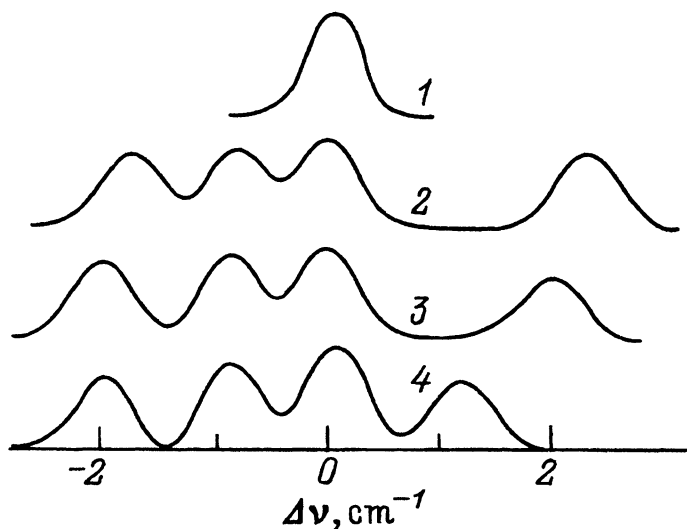
В кристаллах, содержащих примесь редкоземельных (RE^{3+}) ионов, по мере роста концентрации примеси увеличивается вероятность образования парных центров, в которых взаимное влияние ионов снимает собственное вырождение электронных состояний из-за понижения локальной симметрии центра и смещает положение энергетических уровней [1]. Об образовании парных центров можно судить по появлению в оптических спектрах новых линий, тесно примыкающих к линиям одиночных центров и квадратично растущих по интенсивности с ростом концентрации примеси [2,3].

В том случае, когда размеры RE^{3+} -иона и катиона близки и при активации решетка не деформируется, взаимное влияние ионов на их энергетические спектры и положения линий может быть обусловлено магнитным диполь-дипольным взаимодействием, убывающим с расстоянием как r^{-3} . Такая ситуация имеет место в кристалле $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$, где наблюдалось два парных центра, соответствующих расположению ионов Ho^{3+} в ближайших катионных позициях [2]. В иных случаях следует, кроме того, учитывать возможное возмущение энергетических состояний ионов в парном центре локальной деформацией решетки. Величина деформации убывает с расстоянием от иона RE^{3+} медленнее, чем диполь-дипольное взаимодействие [4]. Благодаря этому в спектрах одновременно могут быть обнаружены линии нескольких RE^{3+} -пар, различающихся межионными расстояниями в более широком диапазоне. При интерпретации таких спектров в кристалле $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}^{3+}$ [3] авторы основывались на предположении о том, что чем ближе расположена линия пары к линии одиночного центра, тем больше расстояние между ионами. Как будет показано далее, такое предположение не всегда оправдано.

В настоящей работе проведен анализ спектров парных центров $Tm^{3+}-RE^{3+}$ в кристалле $LiTmF_4:RE^{3+}$ ($RE=La, Ce, Nd$). Выбор объекта исследований обусловлен следующим.

В экспериментах с кристаллами $LiYF_4:RE^{3+}$ концентрация парных центров обычно существенно меньше одиночных. Вследствие этого линии пар, расположенные вблизи интенсивной линии одиночного центра, могут остаться незамеченными. В кристалле $LiTmF_4$ пара ионов $Tm^{3+}-RE^{3+}$ образуется при любом содержании примеси. Число пар растет линейно с концентрацией RE^{3+} , причем коэффициентом пропорциональности является координационное число (4, 8) той или иной катионной сферы, в центре которой находится RE^{3+} -ион. Благодаря этому интенсивности линии Tm^{3+} парного центра и регулярного кристалла выравниваются при сравнительно малой концентрации примеси. Кроме того, поскольку основным состоянием Tm^{3+} является синглет Γ_2 , в данной системе при гелиевой температуре исключается магнитное диполь-дипольное взаимодействие, что упрощает теоретическую интерпретацию спектра. С другой стороны, большинство уширенных линий Tm^{3+} регулярной решетки в значительной степени маскируют спектры парных центров, поэтому основные эксперименты проведены на сравнительно узкой малоинтенсивной линии Tm^{3+} , обусловленной запрещенным по симметрии переходом $\Gamma_2(^3H_6)-\Gamma_2(^3F_2)$. $\nu = 15104\text{ см}^{-1}$. При температуре 4.2 К ширина этой линии в поглощении составляет 0.7 см^{-1} .

На рисунке приведены спектры кристаллов, содержащих 0.5–1.0 at.% примеси (по шихте). Спектры получены на дифракционном спектрографе ДФС-8-2 (линейная дисперсия — 3 \AA/mm). В каждом случае кроме линии регулярного кристалла видны три спутника, обусловленные парными центрами. Положение их меняется при смене RE^{3+} -иона.



Спектры поглощения кристаллов $LiTmF_4:RE^{3+}$ при 4.2 К.

Переход $\Gamma_2(^3H_6)-\Gamma_2(^3F_2)$, π -поляризация. RE: 1 — Yb, 2 — La, 3 — Ce, 4 — Nd.

Примесь иона Yb^{3+} , размеры которого практически совпадают с размерами Tm^{3+} , не вызывает заметного сдвига линии.

При отнесении линий к определенным типам парных центров мы исходили из того, что деформация решетки, вызванная примесью, искажает локальную структуру вблизи ионов Tm^{3+} . Это приводит к изменению констант кристаллического поля, действующего на $4f$ -электроны Tm^{3+} , а также параметров электрон-электронного и спин-орбитального взаимодействий.

Для определения сдвигов комбинирующих уровней, обусловленных первой причиной, были диагонализированы матрицы гамильтониана кристаллического поля в регулярном кристалле LiTmF_4 [5]

$$H_{\text{cr}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} \Omega_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} \Omega_6^4$$

и гамильтониана $H_{\text{cr}} + \Delta H_{\text{cr}}$, где

$$\Delta H_{\text{cr}} = \sum_{p,k} [\Delta B_p^k O_p^k + \Delta B_p^{-k} \Omega_p^k], \quad p = 2, 4, 6; \quad k = 0, \dots, p.$$

Локальные структуры вблизи иона Tm^{3+} в парных центрах и поправки к параметрам гамильтониана ΔB_p^k и ΔB_p^{-k} для четырех координационных сфер Nd^{3+} и Yb^{3+} были рассчитаны и опробованы при сравнении вычисленных и измеренных расщеплений дублетного состояния $\Gamma_{34}^1(^3H_6)$ иона Tm^{3+} в кристаллах $\text{LiTmF}_4 : \text{RE}^{3+}$ [4].

Параметры B_p^k для регулярного кристалла в кристаллографической системе координат взяты из работы [5]. Диагонализация проводилась без учета J - J -перемешивания в пределах термов 3H_6 и 3F_2 . Результаты расчета приведены в столбцах 1 таблицы. Для парных центров $\text{Tm}^{3+} - \text{Ce}^{3+}$ и $\text{Tm}^{3+} - \text{La}^{3+}$ сдвиги линий определялись линейной экстраполяцией с учетом монотонного изменения ионных радиусов с изменением числа $4f$ -электронов в редкоземельном ряду.

Полный размах рассчитанных сдвигов линий парных центров меняется в диапазоне $4-5 \text{ см}^{-1}$, близком к измеренному (столбцы 3 таблицы), однако согласие с экспериментом может быть улучшено, если сместить рассчитанные величины на несколько см^{-1} в красную сторону. Такое смещение оправдано неучтенным изменением относительного расстояния между центрами тяжести термов 3H_6 и 3F_2 вслед-

Сдвиги спектральной линии парного центра Tm^{3+} в $\text{LiTmF}_4 : \text{RE}^{3+}$ (в см^{-1})

$\text{Tm}^{3+} (x, y, z)$	$\text{RE}^{3+} (0, 0, 0)$									
	La^{3+}			Ce^{3+}			Nd^{3+}			Yb^{3+}
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1
(0, 1/2, 1/4)	4.65	2.5	2.4	4.28	2.2	2.1	3.51	1.4	1.1	-0.08
(1, 0, 0)	-0.93	-0.4		-0.85	-0.3		-0.69	-0.2		0.11
(1, 1/2, 1/4)	-0.34	-1.3	-0.8	-0.31	-1.3	-0.7	-0.26	-1.2	-0.7	0.00
(1/2, 1/2, 1/2)	0.67	-1.7	-1.7	0.62	-1.8	-2.1	0.50	-1.9	-2.1	-0.06

ствие изменения электрон-электронного взаимодействия. Микроскопический расчет такого смещения для каждого центра с требуемой высокой точностью невозможно, однако знак и величина смещения могут быть оценены из следующей модели. Согласно пьезоспектроскопическим экспериментам с активированными кристаллами LiYF_4 [6], при давлении вдоль оптической оси (S_4) возбужденные термы смещаются вниз на $2-4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, а при давлении в базисной плоскости — вверх на $0.3-0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Эти результаты получены на ряде термов ионов Er^{3+} и Tm^{3+} . Мы полагали, что действие примесного иона на Tm^{3+} эквивалентно действию макроскопического давления вдоль оси парного центра, и пренебрегли слабой зависимостью локальной деформации вблизи Tm^{3+} от межионного расстояния в пределах четырех катионных координационных сфер. С учетом проекции осей центров на направление S_4 и базисную плоскость были получены относительные сдвиги термов 3H_6 и 3F_2 , вызванные изменением электрон-электронной и спин-орбитальной связей для каждого из парных центров. Наилучшее согласие с экспериментом достигается при эквивалентном давлении вдоль осей центров, практически одинаковом для всех трех примесных ионов, равном 0.85 GPa . Эти сдвиги равны (с cm^{-1}): $-2.1, 0.5, -1.0$ и -2.4 соответственно для центров, в которых ионы Tm^{3+} и RE^{3+} расположены на четырех возрастающих по величине расстояниях. Полные смещения линий парных центров приведены в столбцах 2 таблицы. Полученная величина эффективного давления в 2.5–4 раза превышает определенную ранее [1] из экспериментов по расщеплению дублетного состояния $\Gamma_{34}({}^3H_6)$ Tm^{3+} в парном центре, что может быть следствием различия упругих постоянных кристаллов LiTmF_4 и LiYF_4 , в котором определены деформационные изменения расстояний между центрами тяжести термов примесных ионов.

Из таблицы видно, что величина сдвига линии парного центра не находится в прямой зависимости от межионного расстояния как без учета сдвигов центров тяжести комбинирующих уровней, так и при их учете. В частности, линия, соответствующая расположению редкоземельного иона во второй координации, по расчету наиболее близка к линии регулярного кристалла и, по-видимому, скрыта в ее ширине.

В заключение авторы выражают благодарность Б.З. Малкину за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Aminov L.K., Vinokurov A.V. Phys. Stat. Sol. (b) **152**, 191 (1989).
- [2] Агладзе Н.И., Попова М.Н. Препринт ИС АН СССР № 22. М. (1987).
- [3] Barthem R.B., Buisson R., Vial J.C. J. Lumin. **34**, 295 (1986).
- [4] Аминов Л.К., Малкин Б.З., Корейба М.А., Сахаева С.И., Пекуровский В.Р. Опт. и спектр. **68**. 835 (1990).
- [5] Винокуров А.В., Малкин Б.З., Поминов А.И., Столов А.Л. ФТТ **28**, 2, 381 (1986).
- [6] Винокуров А.В., Малкин Б.З. Деп. в ВИНТИ, рег. № 4555-B88 (1988).