

Численные значения C_{ij} позволяют оценить характер химической связи в решетке $ZnAs_2$ исходя из отклонений от соотношений Коши [4]

$$q_{kk} = C_{ij} - C_{9-i, 9-i-j} \quad (i \neq j \neq k; i, j, k = 1, 2, 3),$$

представляющих собой тензор второго ранга. Из табл. 1 получим: $q_{11} = 7.72$; $q_{22} = 2.67$; $q_{33} = -8.98$; $q_{44} = 10.78$ в ГПа.

Как показано в [4], твердые тела, у которых модули поперечного противодействия превосходят модули сдвига, т. е. компоненты тензора q_{kk} , отрицательны, характеризуются либо направленными связями (ковалентными по своей природе), либо сильно зависящими от направления перекрытия электронных оболочек атомов в кристалле. С учетом абсолютных значений компонент тензора q_{kk} следует ожидать четко выраженной ковалентной связи в монокристалле диарсенида цинка вдоль направления [001] и ослабления ее в [010] и [100].

Учитывая характер анизотропии сил связи и параметров упругости, можно ожидать аналогичной зависимости от направления и других динамических свойств кристаллической решетки диарсенида цинка.

Список литературы

- [1] Heet M. E. // Acta Cryst. 1974. V. 30. P. 122—126.
- [2] Глазов В. М., Касьмова М. К. // ДАН СССР. 1968. Т. 183. С. 141—143.
- [3] Александров К. С. // Кристаллография. 1958. Т. 3. С. 623—626.
- [4] Haussühl S. // Phys. Rendens. Mater. 1967. V. 6. P. 181—192.

Черновицкий государственный университет
им. Ю. Федьковича

Поступило в Редакцию
15 апреля 1991 г.

УДК 548 : 537.611

© Физика твердого тела, том 33, № 9, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 9, 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LiCaAlF_6$ С ПРИМЕСЬЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ МЕТОДОМ ЭПР

И. Н. Куркин, Л. Л. Седов, Ш. И. Ягудин

Недавно опубликовано несколько работ по спектрально-люминесцентным и лазерным характеристикам монокристаллов $LiCaAlF_6$, активированных ионами Cr^{3+} [¹⁻⁴], показана целесообразность дальнейших исследований ввиду перспективности практического применения данной системы. Однако каких-либо сведений по изучению $LiCaAlF_6$ с примесью редкоземельных ионов (Re^{3+}) нам неизвестно.

В настоящем сообщении мы приводим результаты исследования $LiCaAlF_6 + Re^{3+}$ методом ЭПР.

Кристаллы $LiCaAlF_6$ выращивались методом Бриджмена—Стокбаргера в атмосфере аргона. Сначала проводился твердофазный синтез химического соединения $LiCaAlF_6$ в течение 12 ч при температуре 800 °С. Затем полученное соединение с добавкой редкоземельных ионов в количестве 1 % по отношению к кальцию засыпалось в графитовый тигель и загружалось в ростовую камеру. Скорость протяжки тигля составляла 2 мм/ч, а температура кристаллизации 850 °С.

Кристаллы $LiCaAlF_6$ имеют тригональную симметрию D_{3d}^2 [⁵]. Элементарная ячейка имеет параметры $a = 4.996 \text{ \AA}$, $c = 9.366 \text{ \AA}$ и содержит две молекулы $LiCaAlF_6$. Ближайшее окружение катионов имеет симметрию D_3 и представляет собой слабо искаженный октаэдр из ионов фтора. Плотность $\rho = 3 \text{ г/см}^3$. В 1 см^3 содержится $9.6 \cdot 10^{21}$ молекул $LiCaAlF_6$.

Спектры ЭПР и спин-решеточная релаксация (СРР) исследовались на спектрометре ИРЭС-1003 (рабочая частота ~ 9.2 ГГц) в диапазоне температур 4–20 К.

Результаты измерений и выводы

1. Наблюдается ЭПР ионов Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} . При этом образуется только один тип центров ЭПР, имеющих аксиальную симметрию. Значения g -факторов и параметров сверхтонкой структуры следующие: Dy^{3+} , $g_{\parallel}=9.08$, $g_{\perp}=5.12$, $A^{161}=B^{161}=60$ Э, $A^{163}=B^{163}=84$ Э; Er^{3+} , $g_{\parallel}=10.66$, $g_{\perp} \leq 2.0$, $A^{167}=76$ Э; Yb^{3+} , $g_{\parallel}=2.68$, $g_{\perp}=2.52$, $A^{171}=B^{171}=570$ Э, $A^{173}=B^{173}=160$ Э. Наблюдение только аксиальных центров ЭПР говорит о нелокальной компенсации избыточного заряда при внедрении Re^{3+} -ионов в позицию Ca^{2+} .

2. Факт наблюдения ЭПР ионов Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} свидетельствует о том, что для этих ионов нижним уровнем является дублет Γ_6 , так как дублет Γ_7 в тригональном ионе является «нерезонирующим» [6].

3. ЭПР ионов Ce^{3+} и Nd^{3+} в $LiCaAlF_6$ не наблюдается, к, видимо, для них нижним уровнем является именно Γ_7 . Подобная ситуация имела место и для тригональных центров в кристаллах со структурой флюорита.

4. Спин-решеточная релаксация измерялась только для ионов Dy^{3+} в $LiCaAlF_6$ в ориентации $H \parallel C$ как методом импульсного насыщения в диапазоне 3.7–5.3 К, так и по температурной зависимости ширины линии ЭПР в диапазоне 10–20 К. Температурная зависимость скорости СРР имеет вид

$$T_1^{-1} = 2 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{1.44 \cdot 16.7}{T}\right) + 5 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{1.44 \cdot 60}{T}\right).$$

Можно сделать вывод, что скорость СРР определяется процессами орбаховского типа и, таким образом, в штарковской структуре ионов Dy^{3+} в $LiCaAlF_6$ имеются возбужденные уровни с энергиями $\Delta_1 \approx 16.7$ и $\Delta_2 \approx 60$ см $^{-1}$.

5. Фактическая концентрация ионов Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} в $LiCaAlF_6$, измеренная по сравнению с эталонным образцом, была ~ 0.002 %, т. е. значительно меньше, чем вводилось в кристалл. Это сильно ограничивает возможности практического применения кристаллов $LiCaAlF_6$, активированных редкоземельными ионами.

Список литературы

- [1] Payne S. A., Chase L. L., Newkirk H. W., Smith L. K., Krupke W. F. // IEEE J. Quantum Electronics. 1988. V. 24. N 11. P. 2243–2252.
- [2] Lee H. W. H., Payne S. A., Chase L. L. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 13. P. 8907–8914.
- [3] Wannemacher R., Meltzer R. S. // J. Luminescence. 1989. V. 43. N 1. P. 251–260.
- [4] Митягин М. В., Никитин С. И., Силкин Н. И., Шкадаревич А. П., Ягудин Ш. И. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1990. Т. 54. № 8. С. 1512–1519.
- [5] Viebahn V. W. // Z. Anorg. All. Chem. 1971. V. 386. P. 335–339.
- [6] Шекун Л. Я. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 3. С. 948–950.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступило в Редакцию
14 апреля 1991 г.