

УДК 535.37 : 548.0

ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛА $YVO_4 : Tm^{3+}$

*А. В. Винокуров, А. М. Коровкин, Б. З. Малкин,
В. Р. Пекуровский, А. И. Поминов, А. Л. Столов*

Измерены индуцированные одноосным сжатием при температурах 2—77 К расщепления дублетных состояний ионов тулия в кристалле YVO_4 в зависимости от ориентации оси сжатия в базисной плоскости решетки. Определены параметры кристаллического поля D_{2d} симметрии и постоянные взаимодействия ионов Tm^{3+} с деформациями решетки, активными в кооперативном эффекте Яна—Теллера в изоструктурных самоактивированных ванадатах редких земель.

Редкоземельные (РЗ) ванадаты $LnVO_4$, а также арсенаты и фосфаты со структурой циркона (пространственная группа D_{4h}^{19}) — основные объекты, на которых апробируются теоретические модели структурных фазовых переходов, индуцируемых взаимодействием незаполненных электронными $4f^n$ -оболочек РЗ ионов со статическими и динамическими деформациями кристаллической решетки, — кооперативного эффекта Яна—Теллера (КЭЯТ) [1–3]. При описании КЭЯТ обычно используется псевдоспиновый формализм, основывающийся на рассмотрении выделенной группы нижних штарковских подуровней основного мультиплета РЗ иона, расщепленного в кристаллическом поле [3]. Оператор электрон-фононного взаимодействия проектируется на пространство соответствующих состояний, и для описания взаимодействия РЗ ионов с мягкой модой решетки (в кристаллах $TmVO_4$ и $TbVO_4$ — B_{2g} симметрии, в $DyVO_4$ — B_{1g}) достаточно введения только одного параметра, определяемого из данных измерений, в частности спонтанной деформации либо температурной зависимости упругих постоянных [1–3]. Для прогнозирования физических свойств ванадатов различных РЗ ионов требуется информация о всей совокупности постоянных в гамилтониане электрон-деформационного взаимодействия. В определении этих постоянных заключается основная цель настоящей работы. Решение этой задачи возможно методами оптической пьезоспектроскопии [4]. До настоящего времени в литературе были представлены лишь разрозненные данные об индуцируемых одноосным сжатием расщеплениях отдельных дважды вырожденных состояний ионов Ho^{3+} в кристалле $HoVO_4$ [5], основного квазиквадруплета (состоящего из двух близких крамерсовых дублетов) ионов Dy^{3+} в $DyVO_4$ [6], а также о расщеплениях ряда оптических линий в спектрах примесных [5] и матричных РЗ ионов в кристаллах $DyVO_4$ и $TbVO_4$ [2] в полях спонтанной деформации. Объем полученной в настоящей работе информации впервые оказался достаточным для нахождения полных наборов постоянных линейной связи примесных ионов Tm^{3+} в кристалле YVO_4 с деформациями решетки B_{1g} и B_{2g} симметрии, активными в КЭЯТ в изоструктурных ванадатах редких земель.

Ориентированные образцы $YVO_4 : Tm^{3+}$ были вырезаны из монокристаллической бульки в виде параллелепипедов с размерами $2.5 \times 6 \times 10$ мм. Концентрация активатора составляла 1 ат. %. Ионы тулия замещают в решетке YVO_4 ионы Y^{3+} и находятся в узлах с точечной группой симметрии

D_{2d} ; полученная нами из анализа спектров поглощения структура энергетического спектра электронной оболочки $4f^{12}$ в статическом кристаллическом поле соответствует данным работы [7] (рис. 1). Приведем лишь энергии подуровней термина 3H_5 , существенно отличающиеся от данных [7]: 8231 (A_1), 8267 (A_2), 8295 (E), 8330 (E), 8335 (B_2), 8431 (A_1), 8459 (E), 8483 (B_1) см^{-1} (за начало отсчета принята энергия основного состояния E (3H_6)). Пренебрегая смешиванием состояний с различными значениями полного момента J , гамильтониан РЗ иона в кристаллическом поле, определенный в пространстве состояний $|\gamma J J_z\rangle$ термина γJ свободного иона, запишем в виде

$$H_0 = \sum_{pk} B_p^k \langle \gamma J \| V_p^k \| \gamma J \rangle V_p^k, \quad (1)$$

где V_p^k — электронные операторы-эквиваленты с табулированными матричными элементами ($V_p^{|k|} = O_p^k$, $V_p^{-|k|} = \Omega_p^k$ [8]); приведенные матричные

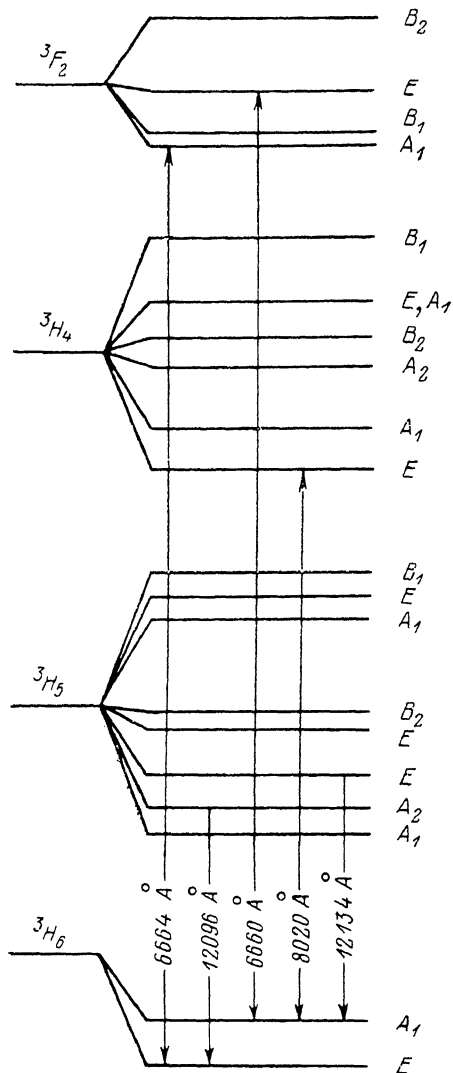


Рис. 1. Энергетический спектр иона Tm^{3+} в кристалле YVO_4 .

Стрелками указаны линии спектра поглощения при $T=77$ К, на которых выполнены измерения пьезоспектроскопического эффекта. Штарковские подуровни классифицированы по неприводимым представлениям точечной группы симметрии D_{2d} .

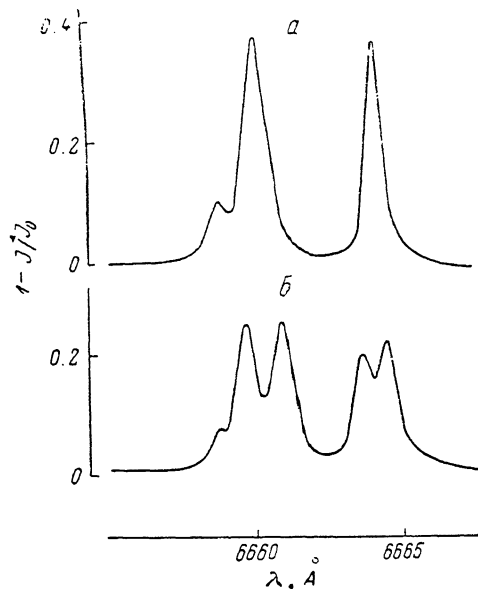


Рис. 2. Фрагмент спектра поглощения кристалла $\text{YVO}_4 : \text{Tm}^{3+}$ в области переходов ${}^3H_6 - {}^3F_2$ при $T=77$ К. $P=0$ (а) и 86 МПа (б), $\varphi=22.5^\circ$.

элементы $\langle \gamma J \| V_p^k \| \gamma J \rangle$ для рассматриваемых в настоящей работе термов иона Tm^{3+} даны в [4]. В кристаллографической системе координат с осью Oz вдоль оптической оси решетки YVO_4 оператор (1) содержит пять независимых параметров кристаллического поля B_p^k . Найденные нами из сопоставления измеренной штарковской структуры термов 3H_6 , 3H_5 , 3H_4 , 3F_3 , 3F_2 , 1G_4 и g -факторов E -состояний [7] с соответствующими собственными значениями и собственными функциями оператора (1) величины этих параметров для иона Tm^{3+} (стб. с в табл. 1) близки к параметрам кристаллического поля в кристалле $\text{YVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ [9]; отличие от данных работы [10] (стб. а в табл. 1) обусловлено отмеченным выше уточнением

Таблица 1
 Параметры кристаллического поля B_p^k (см⁻¹)
 в кристаллах $YVO_4 : Ln^{3+}$

p	k	Ln = Er [°]	Ln = Tm		
			a [10]	b [11]	c
2	0	-103	-87	-93	-107
4	0	45	42	34	37.5
6	0	-43	-38	-36	-34.5
4	4	968	870	903	750
6	4	-22	-35	-81	-17

схемы расщепления термина 3H_5 . Синглетные состояния классифицированы на рис. 1 по неприводимым представлениям группы D_{2d} в соответствии с результатами расчета.

При одноосном сжатии образца в базисной плоскости {001} оказалось возможным непосредственно наблюдать расщепления сравнительно узких (с шириной 1—2 см⁻¹) линий синглет-дублетных переходов в спектре поглощения при температурах 4.2—77 К (рис. 2). В этом случае отличные от нуля компоненты тензора напряжений в кристаллографической системе координат равны

$$\sigma_{xx} = -p \cos^2 \varphi, \quad \sigma_{yy} = -p \sin^2 \varphi, \quad \sigma_{xy} = -\frac{1}{2} p \sin 2\varphi, \quad (2)$$

где φ — угол между осью сжатия и направлением [100], p — давление. Деформации решетки e (Γ^α) классифицируем по неприводимым представлениям Γ фактор-группы D_{4h} :

а) полносимметричные деформации

$$\begin{aligned} e(A_{1g}^1) &= e_{xx} = -p S_{13}, \\ e(A_{1g}^2) &= \frac{1}{2} (e_{xx} + e_{yy}) = -\frac{1}{2} p (S_{11} + S_{12}), \end{aligned} \quad (3)$$

б) аксиальные деформации

$$\begin{aligned} e(B_{1g}) &= \frac{1}{2} (e_{xx} - e_{yy}) = -\frac{1}{2} p (S_{11} - S_{12}) \cos 2\varphi, \\ e(B_{2g}) &= e_{xy} = -\frac{1}{4} p S_{33} \sin 2\varphi, \end{aligned} \quad (4)$$

где $e_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора деформации, S_{jk} — компоненты тензора упругих податливостей.

Линейному по e (Γ^α) изменению энергии РЗ иона в кристаллическом поле деформированной решетки соответствует оператор

$$H_d = \sum_{\Gamma^\alpha} H(\Gamma^\alpha) = \sum_{\Gamma^\alpha} \sum_{pk} B_p^k(\Gamma^\alpha) e(\Gamma^\alpha) \langle \gamma J \| V_p^k \| \gamma J \rangle V_p^k, \quad (5)$$

где $B_p^k(\Gamma^\alpha)$ — постоянные электрон-деформационного взаимодействия. Линейное по давлению p расщепление некрамерсова E -дублета индуцируется только аксиальными деформациями B_{1g} и B_{2g} симметрии, оно равно

$$\Delta \epsilon(\gamma J E_m) = 2 \left| \sum_{i=1,2} \langle \gamma J E_m + | H(B_{ig}) | \gamma J E_m - \rangle \right| \quad (6)$$

(m — номер дублета) и совпадает с расщеплением соответствующей линии синглет-дублетного перехода, начинающегося или оканчивающегося на данном дублете; смещение центра линии индуцируется полносимметричными деформациями. Волновые функции дублетов $|\gamma J E_m \pm\rangle$ представляют собой линейные комбинации собственных функций операторов

J^2 , J_z с проекциями на ось квантования $[001]$ $J_z = \pm 1, \mp 3, \pm 5$. Операторы взаимодействия ионов Tm^{3+} с деформациями $B_{i\varrho}$ симметрии H ($B_{i\varrho}$) содержат по 4 независимых постоянных связи: $B_2^{\varepsilon_1 \varepsilon_2}(B_{i\varrho})$, $B_4^{\varepsilon_1 \varepsilon_2}(B_{i\varrho})$, $B_6^{\varepsilon_1 \varepsilon_2}(B_{i\varrho})$, $B_8^{\varepsilon_1 \varepsilon_2}(B_{i\varrho})$ ($\varepsilon_1=1, \varepsilon_2=-1$); соответственно матричные элементы оператора H ($B_{1\varrho}$) в (6) вещественные, а оператора H ($B_{2\varrho}$) мнимые. Расщепления дублетов в зависимости от угла ориентации оси сжатия получаем в виде

$$\Delta \varepsilon^2(\gamma J E_m, \varphi) = [\Delta_m^2(B_{1\varrho}) \cos^2 2\varphi + \Delta_m^2(B_{2\varrho}) \sin^2 2\varphi] p^2, \quad (7)$$

где деформационные потенциалы $\Delta_m(B_{i\varrho})$ с учетом (4) равны

$$\Delta_m(B_{i\varrho}) = C^{-1}(B_{i\varrho}) \left| \sum_{p,k} \hat{B}_p^k(B_{i\varrho}) \langle \gamma J E_m + |V_p^k| \gamma J E_m - \rangle \langle \gamma J \| V_p^k \| \gamma J \rangle \right|. \quad (8)$$

Здесь $C(B_{1\varrho}) = C_{11} - C_{12}$, $C(B_{2\varrho}) = 2C_{66}$, C_{jk} — упругие постоянные. Таким образом, для определения постоянных связи РЗ ионов с макроскопическими деформациями $B_{1\varrho}$ и $B_{2\varrho}$ симметрии необходимы измерения деформационных потенциалов как минимум четырех дублетов. Экстремумы расщеплений в соответствии с (7) должны наблюдаться при $\varphi = 0$ ($\Delta \varepsilon = \Delta(B_{1\varrho})p$) и при $\varphi = 45^\circ$ ($\Delta \varepsilon = \Delta(B_{2\varrho})p$).

Пьезоиндуцированные расщепления были измерены на показанных на рис. 1 линиях поглощения с нижнего дублета и с ближайшего к нему синглета A_1 с энергией 54 см^{-1} из основного терма 3H_6 при трех различных ориентациях оси сжатия (погрешность в ориентации образца составляла $\pm 1^\circ$). Результаты измерений представлены в табл. 2. Деформационные

Таблица 2

Расщепления линии синглет-дублетных переходов $\Delta \varepsilon(\varphi)$ при одноосном сжатии в базисной плоскости кристалла $YVO_4 : Tm^{3+}$ (в ед. $10^{-2} \text{ см}^{-1}/\text{МПа}$)

Переход	$\varphi = 45^\circ$		$\varphi = 0$		$\varphi = 23^\circ 20'$	
	2	3	2	3	2	4
$E({}^3H_6) - A_1({}^3F_2)$ $E({}^3H_6) - A_2({}^3H_5)$	} 2.40	1.84	0.49	0.57	1.90	1.88
$A_1({}^3H_6) - E({}^3H_5)$		5.94	2.96	0.39	0.41	4.59
$A_1({}^3H_6) - E({}^3H_4)$	3.96	3.22	0.93	1.42	3.20	3.12
$A_1({}^3H_6) - H({}^3F_2)$	3.36	1.16	1.45	1.00	2.82	2.76

Примечание. 1 — см. рис. 1; 2 — данные измерений; 3 — результаты расчета в модели обменных зарядов; 4 — результаты расчета по формуле (7) с использованием данных измерений при $\varphi = 0$ и 45° .

потенциалы $\Delta(B_{1\varrho})$ и $\Delta(B_{2\varrho})$ четырех дублетов определены непосредственно при сжатиях образца в направлениях $[100]$ и $[110]$ с использованием дифракционного монохроматора с линейной дисперсией $6 \text{ \AA}/\text{мм}$; линейная зависимость расщеплений от внешнего давления наблюдалась вплоть до величины $p = 220 \text{ МПа}$, погрешность измерений не превышает $10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{МПа}$. Максимальные расщепления всех исследованных линий наблюдались при сжатии вдоль направления $[110]$ вследствие прежде всего существенной акустической анизотропии решетки: $C(B_{1\varrho}) \approx 23.1 \cdot 10^{10}$, $C(B_{2\varrho}) = 3.38 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ [3]. Как видно из табл. 2, при $\varphi \approx 25^\circ$ ориентационная зависимость пьезоиндуцированных расщеплений согласуется с выражением (7).

Волновые функции исследованных дублетов (рис. 1), вычисленные с использованием параметров кристаллического поля (стб. с табл. 1), равны

$$\begin{aligned}
|{}^3H_6E\pm\rangle &= -0.920|\pm 5\rangle + 0.360|\pm 1\rangle - 0.1535|\mp 3\rangle, \\
|{}^3H_5E\pm\rangle &= -0.528|\pm 5\rangle + 0.5676|\pm 1\rangle - 0.631|\mp 3\rangle, \\
|{}^3H_4E\pm\rangle &= 0.347|\pm 1\rangle - 0.938|\mp 3\rangle, \\
|{}^3F_2E\pm\rangle &= |\pm 1\rangle.
\end{aligned}$$

Подставив в (8) измеренные деформационные потенциалы и вычисленные на приведенных выше волновых функциях матричные элементы операторов V_p^k , получаем две системы линейных алгебраических уравнений относительно постоянных электрон-деформационного взаимодействия $\hat{B}_p^k(B_{1g})$ и $\hat{B}_p^k(B_{2g})$. Решения этих уравнений представлены в табл. 3, где

Таблица 3
Постоянные электрон-деформационного взаимодействия
в кристалле $YVO_4 : Tm^{3+}$ (в ед. 10^3 см^{-1})

p	k	$\hat{B}_p^k(B_{1g})^*$	$\hat{B}_p^k(B_{1g})^*$	p	k	$B_p^k(B_{2g})$	$B_p^k(B_{2g})'$	$\hat{B}_p^k(B_{2g})$	$B_p^k(B_{2g})^*$
2	2	-13.99	-18.8	2	-2	3.42	-4.00	3.16	8.9
4	2	7.07	12.3	4	-2	-0.04	2.40	0.12	-0.3
6	2	-3.45	-0.7	6	-2	0.78	0.82	0.88	5.6
6	6	-13.28	-9.2	6	-6	4.83	-5.04	4.31	0.2

* Результаты анализа данных пьезоспектроскопических измерений.

они сравниваются с результатами вычислений, выполненных в рамках модели обменных зарядов [11]. Отметим, что в экспериментах измерены лишь абсолютные величины пьезоиндуцированных расщеплений, знаки выражений под знаком модуля в (8) выбраны в соответствии с результатами теоретических оценок; решения уравнений (8) дают существенный разброс возможных значений постоянных $\hat{B}_2^k(B_{1g})$, $\hat{B}_4^k(B_{1g})$ при варьировании величин деформационных потенциалов $\Delta(B_{1g})$ в пределах возможных погрешностей измерений.

Полученные из пьезоспектроскопического исследования кристалла $YVO_4 : Tm^{3+}$ постоянные электрон-деформационного взаимодействия существенно отличаются от вычисленных ранее в рамках моделей суперпозиции [12] и обменных зарядов [13] соответствующих постоянных редкоземельных ванадатов. Внешние напряжения индуцируют в решетке с базисом как макро-, так и микроскопические деформации, связанные условием отсутствия внутренних напряжений. Гамильтониан линейного электрон-деформационного взаимодействия в общем случае имеет вид

$$H_d = \sum_{\Gamma} \sum_{pk} \left[\sum_{\alpha} B_p^k(\Gamma^{\alpha}) e(\Gamma^{\alpha}) + \sum_{\beta} B_p^k(\Gamma^{\beta})' w(\Gamma^{\beta}) \right] V_p^k \langle \gamma J \| V_p^k \| \gamma J \rangle, \quad (9)$$

где $w(\Gamma^{\beta})$ — нормированные линейные комбинации из смещений подрешеток, которые можно построить в виде нормальных координат оптических колебаний решетки с частотами $\omega(\Gamma^{\beta})$ в центре зоны Бриллюэна [14]. Параметры эффективного оператора (5) представляют собой линейные комбинации постоянных связи с макро- ($B_p^k(\Gamma^{\alpha})$) и микроскопическими ($B_p^k(\Gamma^{\beta})'$) деформациями

$$\hat{B}_p^k(\Gamma^{\alpha}) = B_p^k(\Gamma^{\alpha}) - \sum_{\beta} b(\Gamma^{\alpha}, \Gamma^{\beta}) \omega^{-2}(\Gamma^{\beta}) B_p^k(\Gamma^{\beta})', \quad (10)$$

где $b(\Gamma^{\alpha}, \Gamma^{\beta})$ — коэффициенты в билинейных по $e(\Gamma^{\alpha})$ и $w(\Gamma^{\beta})$ слагаемых энергии деформированной решетки. Среди оптических колебаний с нулевым волновым вектором кристаллов со структурой циркона имеются 4 колебания B_{1g} симметрии и одно колебание B_{2g} симметрии, обуславливающие перенормировку соответствующих постоянных $B_p^k(B_{ig})$. Результаты уточненных по сравнению с [13] вычислений перенормированных постоянных взаимодействия ионов Tm^{3+} с макроскопическими деформациями

циями $\hat{B}_p^k(B_{ig})$, в которых использованы та же модель кристаллического поля, что и в [11, 13], и параметры модели динамики решетки, апробированной в [15], приведены в табл. 3. Вычисленные постоянные связи в отличие от параметров статического кристаллического поля (стб. b в табл. 1) лишь качественно согласуются с данными измерений. Как видно из табл. 3, наибольшее расхождение имеет место между измеренными и вычисленными постоянными взаимодействия с B_{2g} деформацией $\hat{B}_p^k(B_{2g}) = B_p^k(B_{2g}) - b(B_{2g}) B_p^k(B_{2g})' / m \omega^2(B_{2g})$, причем в рамках модели обменных зарядов невозможно добиться их согласования ни при каких значениях параметра линейной связи макро- и микроскопической деформации $b(B_{2g})$ (при вычислении постоянных $B_p^k(B_{2g})'$ смещения подрешеток выражены в единицах постоянной решетки $a = 7.1 \text{ \AA}$; m — масса иона кислорода).

Относительные изменения постоянных электрон-деформационного взаимодействия, как и параметров кристаллического поля, в ряду РЗ ионов в изоструктурных соединениях обычно невелики; измеренные в настоящей работе величины постоянных $\hat{B}_p^k(B_{ig})$ можно использовать в расчетах дисперсии электрон-фононных возбуждений, магнитострикции, магнитоакустических и других, обусловленных взаимодействием РЗ ионов с акустическими колебаниями, эффектов в различных ванадатах редких земель. В частности, выполненные нами с использованием данных измерений из табл. 3 оценки (методика расчета описана в [13]) температур, обусловленных КЭЯТ структурных фазовых переходов $T_p = 2.2$ (2.16), 39 (35), 15 (14) К в кристаллах TmVO_4 , TbVO_4 , DyVO_4 соответственно, хорошо согласуются с экспериментальными величинами (приведены в скобках).

Л и т е р а т у р а

- [1] *Gehring G. A., Gehring K. A. Reports Progr. Phys.*, 1975, vol. 38, N 1, p. 1—89.
- [2] *Elliott R. J., Harley R. T., Hayes W., Smith S. R. P. Proc. Roy. Soc. (London)*, 1972, vol. A 328, N 1573, p. 217—266.
- [3] *Melcher R. L. Physical Acoustics*. N. Y.: Acad. Press., 1976, vol. 12, p. 1—77.
- [4] *Винокуров А. В., Малкин Б. З., Поминов А. И., Столов А. Л. ФТТ*, 1986, т. 28, № 2, с. 381—388.
- [5] *Battison J. E., Kasten A., Leask M., Lowry J. J. Phys. C*, 1977, vol. 10, N 2, p. 323—332.
- [6] *Gehring G. A., Malozemoff A. P., Stande W., Tyte R. N. J. Phys. Chem. Sol.*, 1972, vol. 33, N 7, p. 1499—1510.
- [7] *Knoll K. D. Phys. St. Sol.*, 1971, vol. 45, N 2, p. 553—559.
- [8] *Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс*. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [9] *Kuse D. Z. Phys.*, 1967, vol. 203, N 1, p. 49—58.
- [10] *Wortman D. E., Leavitt R. P., Morrison C. A. J. Phys. Chem. Sol.*, 1974, vol. 35, N 4, p. 591—593.
- [11] *Пекуровский В. Р., Андроненко С. И. ФТТ*, 1984, т. 26, № 11, с. 3440—3442.
- [12] *Chap K. S., Chen S. C., Newton D. J. J. Phys. C.*, 1984, vol. 17, N 17, p. 3049—3059.
- [13] *Пекуровский В. Р. Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1986, т. 50, № 2, с. 324—329.
- [14] *Бумагина Л. А., Кротов В. И., Малкин Б. З., Хасанов А. Х. ЖЭТФ*, 1981, т. 80, № 4, с. 1543—1553.
- [15] *Пекуровский В. Р. ФТТ*, 1987, т. 29, № 5, с. 1377—1384.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина
Казань

Поступило в Редакцию
10 марта 1988 г.