

ЭЛЕКТРОН-ДЕФОРМАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛА LiTmF_4

А. В. Винокуров, Б. З. Малкин, А. И. Поминов, А. Л. Столов

Измерены пьезоиндуцированные расщепления дублетных уровней Tm^{3+} и определены параметры взаимодействия локализованных $4f$ -электронов с деформациями B_g -симметрии в тетрагональных кристаллах $\text{LiLuF}_4 : \text{Tm}^{3+}$ и LiTmF_4 . Различие параметров электрон-деформационного взаимодействия в примесном и регулярном кристаллах интерпретируется как результат влияния косвенного взаимодействия между редкоземельными ионами через поле фононов на упругие свойства решетки LiTmF_4 . Температурная зависимость расщепления дублета $\Gamma_{34}^1 ({}^3H_6)$ подтверждает теоретическую модель.

Косвенные взаимодействия редкоземельных (РЗ) ионов через поля статических и динамических деформаций могут быть причиной существенного различия эффективных постоянных электрон-деформационного взаимодействия (ЭДВ) в самоактивированных (регулярных) и изоструктурных примесных кристаллах. В данной работе представлены результаты сравнительного анализа ЭДВ в тетрагональных кристаллах $\text{LiLuF}_4 : \text{Tm}^{3+}$ и LiTmF_4 (пространственная группа C_{4h}^s) при аксиальных деформациях B_g -симметрии.

В поле такой деформации дублетные уровни некрамерсовых ионов расщепляются из-за понижения тетрагональной симметрии до ромбической, причем величина расщепления определяется матричным элементом гамильтониана ЭДВ на волновых функциях компонент дублета (j — номер дублета)

$$\Delta E_j = 2 |\langle \Psi_j + | H_g(B_g) | \Psi_j - \rangle|, \quad (1)$$

где

$$H_g(B_g) = \sum_m \sum_n B_n^m (B_g^i) e(B_g^i) V_n^m, \quad (2)$$

$e(B_g^i)$ — компоненты тензора упругих деформаций, V_n^m — электронные операторы, $B_n^m (B_g^i)$ — параметры ЭДВ ($i=1, 2; n=2, m=\pm 2; n=4, m=\pm 2; n=6, m=\pm 2, \pm 6$).

Из структуры гамильтониана (2) видно, что параметры ЭДВ входят во все уравнения системы (1) только в виде одинаковых линейных комбинаций (внутренняя сумма в (2)), и для определения всего набора из 16 параметров ЭДВ необходимо измерить расщепления 8 дублетов по крайней мере при двух ориентациях давления в базисной плоскости с различными соотношениями между компонентами тензора упругих деформаций $e(B_g^1)$ и $e(B_g^2)$.

Методика определения величины пьезоиндуцированного расщепления дублетных уровней описана раньше [1]. Непосредственно измерялись оптические плотности и степени линейного дихроизма в абсорбционных спектрах кристаллов, наблюдаемых вдоль кристаллографической оси S_4 (переходы между синглетными и дублетными уровнями).

Анализ низкотемпературных спектров исследуемых кристаллов показал, что штарковские расщепления термов иона в примесном и само-

активированном кристаллах мало отличаются друг от друга и могут быть описаны единым набором параметров кристаллического поля. Из 10 дублетных уровней возбужденных термов ${}^3H_{5,4}$, ${}^3F_{3,2}$ и 1G_4 только 7 пригодны для пьезоспектроскопических исследований в кристалле LiLuF_4 и 5 в кристалле LiTmF_4 (из-за множества вибронных спутников часть электронных линий перекрыта). При повышении температуры до 20 К в спектрах поглощения появляется ряд переходов с возбужденного дублетного уровня основного термина 3H_6 , который также может быть использован для пьезоспектроскопических экспериментов.

Таблица 1

Расщепления дублетных уровней иона Tm^{3+} при деформации B_g -симметрии (в ед. $10 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$)

Дублет	$\text{LiLuF}_4:\text{Tm}^{3+}$			LiTmF_4		
	φ, град					
	7	29	52	7	29	52
$\Gamma_{34}^1 ({}^3H_6)$	5.1	6.6	4.3	9.8	11.7	6.8
	5.1	6.5	4.2	8.4	10.9	7.0
$\Gamma_{34}^1 ({}^3H_5)$	4.4	5.3	3.1	7.7	8.8	4.7
	3.9	5.1	3.3	6.4	8.4	5.4
$\Gamma_{34}^1 ({}^3H_4)$	2.3	2.8	1.8	—	—	—
	2.1	2.7	1.7	—	—	—
$\Gamma_{34}^1 ({}^3F_3)$	1.8	2.4	1.6	1.6	2.1	2.2
	1.8	2.2	1.3	2.8	3.5	2.2
$\Gamma_{34}^2 ({}^3F_3)$	0.7	0.5	0.3	—	—	—
	0.8	0.8	0.4	—	—	—
$\Gamma_{34}^1 ({}^3F_2)$	1.8	2.0	1.6	3.3	4.0	3.3
	1.9	2.5	1.7	3.1	4.2	2.8
$\Gamma_{34}^1 ({}^1G_4)$	2.0	2.4	1.5	2.5	2.7	1.4
	2.0	2.6	1.7	3.0	4.0	2.6
$\Gamma_{34}^2 ({}^1G_4)$	1.6	2.0	1.3	2.1	1.7	1.6
	1.4	1.7	1.1	2.3	2.9	1.8

Примечание. В 1-й и 2-й строках для каждого дублета приведены соответственно результаты эксперимента и расчета с экспериментальными параметрами ЭДВ.

В табл. 1 приведены удельные расщепления дублетных уровней при трех значениях угла φ между ориентацией давления в базисной плоскости и кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$.

Экспериментальные данные, относящиеся к примесному кристаллу, позволяют получить необходимое число уравнений, определяющих параметры $B_n^m (B_n^i)$. Однако, поскольку матричные элементы (1) комплексны, аналитическая связь между расщеплениями дублетов и параметрами ЭДВ нелинейна. Искомые параметры находились путем последовательных итераций с использованием в качестве затравочных значений теоретического набора констант ЭДВ [2], вычисленных в модели обменных зарядов. Необходимые для расчета волновые функции штарковских уровней иона Tm^{3+} определялись с параметрами кристаллического поля [3], пересчитанными, согласно данным работы [2], в кристаллографическую систему координат.

Полученный набор параметров ЭДВ для кристалла $\text{LiLuF}_4:\text{Tm}^{3+}$ приведен в табл. 2.

Объем экспериментальных данных, относящихся к самоактивированному кристаллу, недостаточен для определения 16 параметров ЭДВ. В этом случае мы воспользовались дополнительным условием, связывающим параметры ЭДВ примесного и самоактивированного кристаллов.

Микроскопические расчеты, аналогичные проведенным в работах [4-6] при описании магнитно-стрикционных явлений в самоактивированных кристаллах, показали, что при температуре жидкого гелия, когда практически заселено лишь основное синглетное состояние Γ_1^1 и возмущения B_g -симметрии эффективно связывают это состояние только с ближай-

Таблица 2
 Параметры ЭДВ (в см⁻¹)

n	m	LiLuF ₄ : Tm ³⁺		LiTmF ₄	
		B _n ^m (B _g ¹)	B _n ^m (B _g ²)	ΔB _n ^m (B _g ¹)	
				a	б
2	2	1154	4034	-255	-255
2	-2	808	-1230	54	192
4	2	-385	-1515	82	144
4	-2	1692	837	4	-177
6	2	-192	108	-135	-2
6	-2	-1469	-1290	-93	256
6	6	-1113	-1675	213	191
6	-6	-1767	-2405	450	252

шим синглетом Γ₁¹ (Δ=65 см⁻¹), параметры ЭДВ можно представить в виде

$$B_n^m(B_g^i) = \bar{B}_n^m(B_g^i) + \Delta B_n^m(B_g^i), \quad (3)$$

где $\bar{B}_n^m(B_g^i)$ — соответствующие параметры в изоструктурном примесном кристалле,

$$\Delta B_n^m(B_g^i) = (1/\Delta) \bar{B}(B_g^i) A_n^m \quad (4)$$

— поправки, обусловленные влиянием электронной подсистемы ионов Tm³⁺ на упругие свойства решетки. Здесь

$$\bar{B}(B_g^i) = \sum_{m, n} \langle \Gamma_{\frac{1}{2}} | V_n^m | \Gamma_1 \rangle \bar{B}_n^m(B_g^i) \quad (5)$$

— эффективные постоянные связи двух нижних подуровней основного терма ³H₆ с B_g-деформацией, а величины A_n^m представляют собой функции параметров косвенного взаимодействия между ионами Tm³⁺ через поле фононов и постоянных связи с внутренними деформациями [5, 6].

Как видно из (4), отношение поправок к параметрам ЭДВ одинакового ранга для двух типов B_g-деформации

$$\Delta B_n^m(B_g^1) / \Delta B_n^m(B_g^2) = \bar{B}(B_g^1) / \bar{B}(B_g^2) = x$$

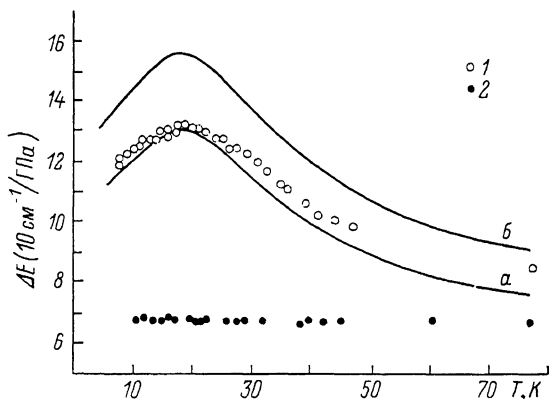
есть величина постоянная.

Мы приняли в качестве $\bar{B}_n^m(B_g^i)$ параметры ЭДВ ионов Tm³⁺ в кристалле LiLuF₄ и определили по данным эксперимента 8 поправок ΔB_n^m(B_gⁱ) и величину x. Результаты вычислений приведены в табл. 2 (столбец а). При этом оптимальное значение x=0.4. В столбце б представлены результаты расчета эффективных постоянных ЭДВ в кристалле LiTmF₄ в рамках развитой ранее полуфеноменологической модели кристаллического поля и динамики решетки кристаллов двойных фторидов лития — редких земель [5, 7]. При сравнении результатов теоретического расчета (x=0.41) с результатами эксперимента следует иметь в виду, что при расчетах мы не учли различий в геометрии ближайшего окружения РЗ ионов в примесном и регулярном кристаллах и локальных изменений упругих характеристик примесной решетки. Хотя эти различия в рассматриваемом случае невелики, они могут быть причиной изменения параметров ЭДВ на величину порядка ΔB_n^m(B_gⁱ).

Как видно из табл. 2, имеет место удовлетворительное качественное согласие между экспериментальными величинами ΔB_n^m(B_gⁱ) и результатами рассмотрения эффектов косвенного взаимодействия между ионами Tm³⁺. Полученные наборы параметров ЭДВ хорошо описывают как абсолютные величины расщеплений дублетов (табл. 1), так и зависимости расщеплений от ориентации давления в базисной плоскости, имеющие вид четырехлепестковых розеток [1].

Структурные и упругие постоянные диамагнитной решетки LiLuF_4 в интервале температур 4.2—77 К меняются весьма незначительно; практически остаются постоянными и величины пьезоиндуцированных расщеплений при заданной величине давления в спектре примесного иона Tm^{3+} (см. рисунок). Этот факт свидетельствует о том, что параметры ЭДВ в кристалле LiLuF_4 остаются без изменений.

Как показали исследования, температурная зависимость пьезоиндуцированных расщеплений в самоактивированной решетке в основном согласуется с изменением соответствующих упругих постоянных; результаты вычислений с использованием измеренных в [8] при различных температурах упругих постоянных $c(B_g ij)$ и найденные нами при 4.2 К величины параметров ЭДВ хорошо описывают в низкотемпературной об-



Температурная зависимость пьезоиндуцированного расщепления дублета Γ_{34}^1 (3H_6) иона Tm^{3+} в LiTmF_4 (1) и LiLuF_4 (2).

а, б — расчет.

ласти экспериментальные данные. Максимум расщепления при $T \sim 20$ К соответствует минимумам постоянных $c(B_g ij)$, которые обуславливаются заселением ближайшего к основному синглету дублета Γ_{34}^1 иона Tm^{3+} . При дальнейшем повышении температуры заселенности штарковских подуровней основного терма 3H_6 выравниваются, уменьшается эффективность косвенного взаимодействия между РЗ ионами и эффективные постоянные ЭДВ должны сближаться с соответствующими постоянными ЭДВ в кристалле $\text{LiLuF}_4 : \text{Tm}^{3+}$. На рисунке приведены две теоретические кривые: с параметрами ЭДВ LiTmF_4 (а), с параметрами кристалла $\text{LiLuF}_4 : \text{Tm}^{3+}$ (б). Упругие постоянные в обоих случаях относятся к самоактивированному кристаллу. Как видно из этого рисунка, с увеличением температуры экспериментальная кривая температурной зависимости пьезоиндуцированного расщепления дублета Γ_{34}^1 (3H_6) приближается к теоретической кривой, рассчитанной с использованием параметров ЭДВ кристалла $\text{LiLuF}_4 : \text{Tm}^{3+}$.

Таким образом, в настоящей работе получено экспериментальное доказательство наличия температурной зависимости эффективных постоянных ЭДВ в РЗ кристаллах, обусловленной изменением заселенности штарковских уровней $4f$ -оболочки.

Авторы выражают благодарность С. Л. Кораблевой за предоставленные монокристаллы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Винокуров А. В., Малкин Б. З., Поминов А. В., Столов А. Л. ФТТ, 1986, т. 28, № 2, с. 381—388.
- [2] Бумагина Л. А., Кротов В. И., Малкин Б. З., Хасанов А. Х. ЖЭТФ, 1981, т. 80, № 4, с. 1543—1553.
- [3] Christensen H. P. Phys. Rev., 1979, vol. B 19, N 12, p. 6564—6572.
- [4] Альтшулер С. А. и др. В сб.: Парамагнитный резонанс, 20. Казань, 1978, с. 29—84.

- [5] *Al'tshuler S. A., Malkin B. Z., Teplon M. A., Terpilovskii D. N.* In: Physics Reviews / Ed. I. M. Khalatnikov, 1985, vol. 6, p. 61—159.
- [6] *Malkin B. Z.* In: Spectroscopy of solids containing rare-earth ions / Ed. A. A. Karlyanskii and R. M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam, 1987, ch. 2, p. 13—50.
- [7] *Купчихов А. К., Малкин Б. З., Рзаев Д. А., Рыскин А. И.* ФТТ, 1982, т. 24, № 8, с. 2373—2380.
- [8] *Аухадеев Ф. Л., Жданов Р. Ш., Теплов М. А., Терпиловский Д. Н.* В сб.: Парамагнитный резонанс, 19. Казань, 1987, с. 3—64.

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

Поступило в Редакцию
17 июня 1988 г.