

Кристаллическое поле октаэдрических центров ионов Yb^{3+} в кристалле CsCaF_3

© В.Ф. Беспалов, Б.Н. Казаков, А.М. Леушин, Г.М. Сафиуллин

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 26 ноября 1996 г.)

Из экспериментальных схем уровней энергии определены феноменологические потенциалы кристаллических полей кубических и тригональных центров иона Yb^{3+} в кристалле CsCaF_3 . Эти потенциалы сравниваются с потенциалами аналогичных центров изоморфных основ KMgF_3 и KZnF_3 . Из электронно-колебательной структуры спектров люминесценции получена информация о фононном спектре кристалла $\text{CsCaF}_3:\text{Yb}$.

1. Кристаллы типа перовскита ABF_3 ($A = \text{Me}^+$, $B = \text{Me}^{2+}$) продолжают привлекать внимание исследователей вследствие особенностей их структуры, позволяющей образовывать примесные центры двух различных координаций: с шести- и двенадцатикратным окружением лигандов. В силу того что валентность внедряемых редкоземельных ионов, как правило, отличается от валентности катионов A и B , активация таких кристаллов происходит гетеровалентно и наблюдаемые в них и ЭПР- и оптические спектры почти всегда чрезвычайно сложны. Именно по этой причине большая часть работ, выполненных до сих пор, относится к центрам ионов Yb^{3+} в кубических кристаллах KMgF_3 и KZnF_3 [1–6].

Как показали эти исследования, наиболее легко ионы Yb^{3+} внедряются в октаэдрические узлы, образуя при этом центры кубической (тип aI) и тригональной (тип aII) симметрии. Найденные для этих центров параметры кристаллических полей [3] оказались удивительно велики: их значения превышают значения параметров для всех изученных к настоящему времени основ [7]. Тот факт, что кристаллическое поле, действующее на редкоземельный ион, в позиции шести окружающих лигандов очень сильно, был недавно подтвержден и в нашей работе [8], где сообщены предварительные результаты исследования примесных центров ионов Yb^{3+} в слабо изученном кубическом кристалле CsCaF_3 .

В данной работе мы представляем более подробное обсуждение найденных в [8] потенциалов кристаллических полей. Кроме того, приводим дополнительную экспериментальную информацию о колебательной структуре спектров люминесценции центров типа aI и aII , анализ которой позволил получить сведения о фононном спектре кристалла $\text{CsCaF}_3:\text{Yb}$.

2. Экспериментальные значения уровней энергии (рис. 1) и g -факторов [8] дают нам достаточно сведений для того, чтобы найти параметры кристаллических полей, действующих на ионы Yb^{3+} в обоих типах центров. Основная электронная конфигурация $4f^{13}$ свободного иона Yb^{3+} помимо электронов заполненных оболочек состоит из одной $4f$ -дырки, которая с точностью до изменения знаков константы спин-орбитального взаимодействия λ и потенциалов кристаллических полей ведет себя так же, как и $4f$ -электрон. Электростатические

взаимодействия электронов превращают конфигурацию в единственный терм 2F . Спин-орбитальное взаимодействие дырки расщепляет его на два мультиплета $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$, первый из которых оказывается основным, а второй отстоит от него примерно на $10\,000\text{ см}^{-1}$. Кристаллическое поле кубического центра расщепляет верхний мультиплет $^2F_{5/2}$ на два уровня, волновые функции которых осуществляют представления Γ_7^- и Γ_8^- группы O_h [9], причем, как следует из наблюдаемых спектров [8], с квинтетом Γ_8^- внизу. Основной мультиплет $^2F_{7/2}$ расщепляется кубическим полем на три уровня: Γ_7^- , Γ_8^- и Γ_6^- . Измеренный g -фактор свидетельствует о том, что нижним является дублет Γ_6^- , в то время как из оптических спектров вытекает, что в центре находится квинтет Γ_8^- . При переходе к тригональному центру с понижением симметрии до группы C_{3v} дублеты Γ_6^- и Γ_7^- превращаются в дублет Γ_4 , а квинтет Γ_8^- расщепляется на два дублета Γ_4 и Γ_{56} [10].

Взаимодействие иона Yb^{3+} с полем кубического центра описывалось гамильтонианом вида

$$H_{cr}(O_h) = B_4(V_4^0 + 5V_4^4) + B_6(V_6^0 - 21V_6^4), \quad (1)$$

где декартовы координаты $4f$ -дырки в гармонических полиномах V_k^q [11] были отнесены к кубическим осям. Для тригональных центров выражение гамильтониана было следующим:

$$H_{cr}(C_{3v}) = B_2^0V_2^0 + B_4^0V_4^0 + B_4^3V_4^3 + B_6^2V_6^0 + B_6^3V_6^3 + B_6^6V_6^6. \quad (2)$$

Для того чтобы далее иметь возможность фиксировать знаки параметров B_4^3 и B_6^3 , ось z совмещалась с осью симметрии центра, а две другие оси направлялись так, чтобы один из лигандов ближайшего окружения располагался в положительном квадранте плоскости $уОz$.

Параметры кристаллических полей, вместе с параметром спин-орбитального взаимодействия ξ , наилучшим образом удовлетворяющие схемам уровней энергии и измеренным g -факторам, находились затем путем минимизации функционала отклонения теоретически вычисленных величин от экспериментальных, определяемого

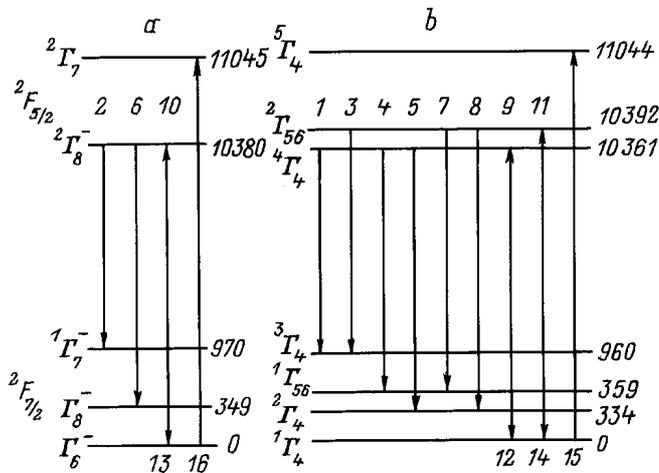


Рис. 1. Схемы энергетических уровней (cm^{-1}) и наблюдаемые переходы кубических (a) и тригональных (b) центров ионов Yb^{3+} в кристалле $CsCaF_3$ при $T = 77 K$.

посредством выражения

$$S(B_2^0, B_4^0, \dots, \xi) = \sum_i W_i [E_i^t(B_2^0, B_4^0, \dots, \xi) - E_i^e]^2. \quad (3)$$

Здесь B_2^0, \dots — варьируемые параметры, E_i^t — вычисленные значения уровней энергии и g -факторов, E_i^e — экспериментальные значения, а W_i — их весовые множители, которые выбирались таким образом, чтобы варьирование каждой из E^t ее экспериментальной погрешностью меняло бы функционал S на одно и то же значение [12].

Теоретические уровни энергии определялись путем диагонализации матрицы энергии, в которой наряду с взаимодействием с кристаллическими полями (1) или (2) учитывалось и спин-орбитальное взаимодействие

$$H_{so} = -\frac{\xi}{2} \mathbf{S} \mathbf{L}, \quad (4)$$

где \mathbf{S} и \mathbf{L} — операторы спинового и орбитального моментов иона. Операторы V_k^q представлялись при этом через единичные неприводимые тензорные операторы, матричные элементы которых вычислялись с использованием теоремы Вигнера-Экарта, а необходимые для этого $3j$ - и $6j$ -символы брались из [13]. Теоретические значения g -факторов вычислялись на полученных после диагонализации матрицы энергии волновых функциях нижнего квантового дублета. Диагональные по J матричные элементы энергии зеемановского взаимодействия

$$H_z = \beta \mathbf{H}(\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}), \quad g_s = 2.0023$$

рассчитывались с использованием g -факторов Ланде соответствующих мультиплетов ($g_{7/2} = 6/7 + g_s/7$, $g_{5/2} = 8/7 - g_s/7$), а недиагональные элементы находились по теореме Вигнера-Экарта с приведенным элементом

$$\langle {}^2F_{7/2} \| L + g_s S \| {}^2F_{5/2} \rangle = 4(g_s - 1) \sqrt{\frac{3}{14}}.$$

Экспериментальные значения уровней энергии и g -факторов представлены в табл. 1. Следует, однако, обратить внимание на то, что в ней g -факторам приспаны определенные знаки, которые из экспериментов по ЭПР в принципе не могли быть определены, но они важны для корректности извлечения параметров из измеряемых величин. Отрицательный знак g -фактора кубических центров устанавливается однозначно в силу того, что магнитное поле можно направить по кубической оси, а совмещение поля с осью симметрии C_4 позволяет идентифицировать состояния фиктивного спина по их свойствам трансформации по отношению к преобразованиям двойной группы C_4^* [12]. К отрицательному же знаку g -факторов тригонального центра можно прийти, основываясь на следующих рассуждениях. Из-за слабости тригонального поля среднее значение g -фактора $\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$ нижнего дублета должно быть приблизительно равным g -фактору кубического дублета Γ_6^- , который в поле октаэдрического окружения является основным; $g(\Gamma_6^-) = -g_{7/2} \cdot \frac{7}{3} \approx -2.66$, $|\bar{g}^e| = \frac{1}{3}(|g_{\parallel}^e| + 2|g_{\perp}^e|) \approx 2.57$, поэтому среднее значение g -фактора по модулю будет совпадать с $|g(\Gamma_6^-)|$ только в том случае, если экспериментальные значения g_{\parallel}^e и g_{\perp}^e будут либо оба положительными, либо оба отрицательными. Поэтому, чтобы не вступать в противоречие с малостью тригонального поля, следует принять $g_{\parallel}^e < 0$ и $g_{\perp}^e < 0$.

Полученные теоретические значения уровней энергии и g -факторов представлены в табл. 1, а найденные параметры кристаллического поля и спин-орбитального

Таблица 1. Уровни энергии (cm^{-1}) и g -факторы примесных центров иона Yb^{3+} в кристалле $CsCaF_3$

J	Неприводимое представление и g -фактор уровней энергии	Теория	Эксперимент
Кубический центр $a\Gamma$			
5/2	$2\Gamma_7^-$	11055 ± 4	11045 ± 2
	$2\Gamma_8^-$	10379 ± 4	10380 ± 2
7/2	$1\Gamma_7^-$	960 ± 1	970 ± 3
	$1\Gamma_8^-$	349 ± 4	349 ± 4
	Γ_6^-	0	0
	$g_{\Gamma_6^-}$	-2.667	-2.592 ± 0.002
Тригональный центр $a\Gamma$			
5/2	$5\Gamma_4$	11048 ± 2	11044 ± 2
	$2\Gamma_{56}$	10391 ± 1	10392 ± 2
	$4\Gamma_4$	10358 ± 1	10361 ± 2
7/2	$3\Gamma_4$	955 ± 2	960 ± 3
	$1\Gamma_{56}$	358 ± 1	359 ± 3
	$2\Gamma_4$	334 ± 2	334 ± 3
	$1\Gamma_4$	0	0
	$g_{\parallel 1\Gamma_4}$	-2.14 ± 0.03	-2.101 ± 0.005
	$g_{\perp 1\Gamma_4}$	-2.90 ± 0.01	-2.804 ± 0.005

Таблица 2. Параметры кристаллических полей и спин-орбитального взаимодействия (см^{-1}) примесных центров иона Yb^{3+} в кристаллах KMgF_3 , KZnF_3 и CsCaF_3

Кубический центр $a\text{I}$				Тригональный центр $a\text{II}$							
Основа	ξ	B_4	B_6	ξ	B_2^0	B_4^0	B_4^3	B_6^0	B_6^3	B_6^6	$a, \text{Å}$ [14]
KMgF_3 [6]					-63	-176	5568	42	246	389	3.987
KMgF_3 [3]		311	9		40	-185	-6050	-10	-90	30	3.987
KZnF_3 [3]		318	8		35	-188	-6200	-9	-70	20	4.055
CsCaF_3	2907	293.2	-1.4	2906.2	-61	-186.2	-5564	-7.9	76	54	4.523
	± 1	± 0.1	± 0.6	± 0.2	± 3	± 0.5	± 13	± 0.2	± 13	± 5	

Примечание. Теоретические значения параметров в [6] вычислены в модели, учитывающей смещение ионов ближайшего окружения.

взаимодействия приведены в табл. 2. Там же для сравнения указаны параметры для изоморфных основ KMgF_3 и KZnF_3 [3].

Волновые функции нижних крамеровских дублетов кубического и тригонального центров имеют соответственно вид

$$|\Gamma_6^- \rangle = \mp 0.76376|7/2; \pm 1/2 \rangle \mp 0.64549|7/2; \mp 7/2 \rangle, \tag{5}$$

$$|^1\Gamma_4 \rangle = a|7/2; \mp 5/2 \rangle \pm b|7/2; \pm 1/2 \rangle + c|7/2; \pm 7/2 \rangle \pm d|5/2; \mp 5/2 \rangle + e|5/2; \pm 1/2 \rangle,$$

$$a = 0.77986, \quad b = 0.51234, \quad c = -0.35961,$$

$$d = 0.00348, \quad e = 0.00154. \tag{6}$$

Здесь в состояниях $|J; M_J \rangle$ первое число равно полному моменту мультиплета, а второе — его проекции на ось z центра.

3. Найденные потенциалы иона Yb^{3+} в кристалле CsCaF_3 следуют общей тенденции параметров поля уменьшаться по мере увеличения постоянной решетки a . Так ведут себя, в частности, параметры кубического и параметры B_4^0, B_4^3, B_6^0 и B_6^3 тригонального центров. Наиболее существенно от этой закономерности отклоняется параметр B_2^0 , который не следует ей и по знаку и по величине. Параметр B_6^3 в ряду $\text{KMgF}_3 \rightarrow \text{KZnF}_3 \rightarrow \text{CsCaF}_3$ уменьшается по абсолютному значению, но в кристалле CsCaF_3 знак его оказывается иным. Изменение знака можно понять, если иметь в виду, что знаки параметров B_4^3 и B_6^3 тригонального центра, извлекаемые из эксперимента, вообще не определены [15] и фиксируются лишь заданием направлений осей x и y по отношению к кристаллографическим осям. Из-за того что наш выбор осей совпадает с выбором осей в работе [6], а направление их в работе [3] не оговорено, параметру B_6^3 , по видимому, следует приписать знак $+$, что подтвердил и микроскопический расчет [6]. Согласно результатам этого же расчета, параметр B_2^0 также имеет совпадающий с нашим отрицательный знак (табл. 2).

Если потенциал кубического центра (1) записать в тех же тригональных осях, что и потенциал (2), то для него

будем иметь

$$H_{\text{cr}}(O_h) = -\frac{2}{3}B_4(V_4^0 + 20\sqrt{2}V_4^3) + \frac{16}{9}B_6 \times \left(V_6^0 - \frac{35}{4}\sqrt{2}V_6^3 + \frac{77}{8}V_6^6 \right) \tag{7}$$

и с параметрами кубического центра B_4 и B_6 найдем $B_4^0 = -196, B_4^3 = -5544, B_6^0 = -4, B_6^3 = 44, B_6^6 = -34$. Отсюда непосредственно видно, что тригональный центр действительно является слабо искаженным кубическим центром, что лишний раз подтверждает предполагаемую его модель. Представив волновую функцию (6) нижнего дублета в виде линейной комбинации кубических состояний, проквантованных в тригональных осях,

$$|^1\Gamma_4 \rangle = 0.99814|\Gamma_6^- \rangle - 0.05499|^1\Gamma_8^- \rangle - 0.02614|^1\Gamma_7^- \rangle - 0.00218|^2\Gamma_8^- \rangle - 0.00212|^2\Gamma_7^- \rangle,$$

находим, что примешивание тригональным полем кубических функций возбужденных уровней к основному дублету Γ_6^- тоже достаточно мало.

Обратим теперь внимание на то, что волновые функции нижнего дублета кубического центра (5) являются кубическими симметричными состояниями и никак не зависят от кристаллического поля. Тем не менее вычисленный на них теоретический g^f -фактор отличается от экспериментального, и это отличие $\Delta g = g^f - g^e = 0.075$ превышает точность эксперимента. Конечно, можно было бы попытаться изменить теоретические значения g^f , учтя, например, примешивание в кристалле к основной конфигурации возбужденных нечетных конфигураций, но надежда на это в силу их значительной удаленности чрезвычайно мала. К тому же учет более существенных в свободном ионе релятивистских и диамагнитных поправок дает лишь $\Delta g \sim 0.002$ [16].

Более целесообразной представляется попытка принять во внимание отклонение от чисто ионного характера связи атомов в кристалле, допустив наличие небольшой степени ковалентности. Приблизненно это можно сделать, записав гамильтониан зеэмановского взаимодействия в виде $H_z = \beta \mathbf{H}(k\mathbf{L} + g_s\mathbf{S})$, введя фактор редукции k орбитального момента иона Yb^{3+} в

кристалле. Для основного мультиплета g -фактор Ланде тогда приобретает вид $g_{7/2} = \frac{6}{7}k + \frac{1}{7}g_s$ и для объяснения g^e нам придется принять $k = 0.962$. Согласование g^t и g^e для тригональных центров получится при несколько меньших значениях k , чем для кубических центров. Однако уменьшение орбитального момента и в этом случае будет мало, что подтверждает общее мнение о том, что связь в галоидных соединениях носит в высшей степени ионный характер.

Анализируя тригональные центры, следует также иметь в виду, что и теоретические g -факторы, и параметры кристаллического поля могут быть изменены, если гамильтониан (2) из-за отсутствия в группе C_{3v} операции инверсии дополнить нечетными слагаемыми вида [10]

$$B_1^0V_1^0 + B_3^0V_3^0 + B_3^3V_3^3 + B_5^0V_5^0 + B_5^3V_5^3.$$

Этот нечетный потенциал через примешивание к основной конфигурации возбужденных четных конфигураций может повлиять и на принятую во внимание четную часть [17].

Параметры кристаллического поля могут еще претерпеть изменения, если в гамильтонианах взаимодействия иона Yb^{3+} с кристаллом принять во внимание и динамические эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием, которые часто приводят к заметным сдвигам положений штарковских компонент [18]. Теоретический расчет этих сдвигов требует знания реальной эффективной плотности колебаний решетки [19]. Ввиду слабости электрон-фононного взаимодействия для трехвалентных редкоземельных ионов частичную информацию о ней можно получить из наблюдаемой в

Таблица 3. Частоты фононов, проявляющихся в спектрах люминесценции, и возбуждения примесных центров ионов Yb^{3+} в кристалле CsCaF_3

Номер спектральной линии	Частоты фононов, cm^{-1}						
	Кубический центр aI						
6	69	104	139	192	229	350	489
10	68	105	140	194	228	361	485
13			166			368	
16		133	163			389	
	Тригональный центр aII						
4	66	103	150	188			
5,7		97	146	184	221	230	
8		101	152	181			
9		103	150	184			348
11		97	150	185			
12		100	147	184	221	238	365
14		99	146			239	
15		100	151			238	365

Примечание. Нумерация спектральных линий соответствует рис. 1.

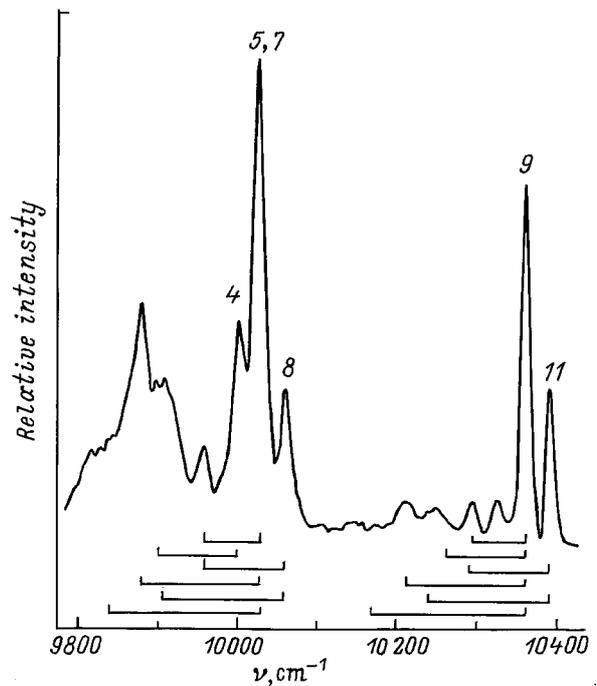


Рис. 2. Фрагмент электронно-колебательного спектра тригональных центров типа aII ионов Yb^{3+} в кристалле CsCaF_3 при 77 К. Скобками соединены бесфононные линии и их колебательные спутники. Длина скобок соответствует частоте фононов (табл. 3).

спектрах электронно-колебательной структуры, обусловленной в этом случае в основном однофононными переходами [20]. Наличие достаточно четко выраженных колебательных пиков (см. рис. 2 и табл. 3) свидетельствует о том, что в функции плотности колебаний наиболее интенсивны фононы с частотами порядка 68, 103, 146, 185, 228, 360 и 485 cm^{-1} . Сравнение их с частотами фононов 75–80, 150–160, 200–205, 365–380, 500 cm^{-1} в кристаллах KMgF_3 и KZnF_3 [21,22] показывает, что их значения в кристалле CsCaF_3 несколько меньше. Скорее всего, это связано с увеличением массы катионов в этом кристалле.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-17062).

Список литературы

- [1] Р.Ю. Абдулсабиров, А.А. Антипин, С.Л. Кораблева, Л.Д. Ливанова. ФТТ **12**, 8, 2497 (1970).
- [2] M.M. Abraham, C.B. Finch, J.L. Kolopus, J.T. Lewis. Phys. Rev. **83**, 9, 2855 (1971).
- [3] A.A. Antipin, A.V. Vinokurov, M.P. Davydova, S.L. Korableva, A.L. Stolov, A.A. Fedii. Phys. Stat. Sol. (b) **81**, 1, 287 (1977).
- [4] M.L. Falin, V.P. Meiklyar, V.A. Ulanov. Phys. Stat. Sol. (b) **84**, 1, K29 (1977).
- [5] M.L. Falin, V.P. Meiklyar, A.L. Konkin. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **13**, 1299 (1980).
- [6] M.L. Falin, M.V. Eremin, M.M. Zaripov, I.R. Ibragimov, M.P. Rodionova. J. Phys.: Cond. Matter. **2**, 20, 4613 (1990).

- [7] C.A. Morrison, R.P. Leavitt. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. K.A. Gshneidner, Jr. and L. Eyring. North-Holland Publ. Company, Amsterdam (1982). V. 5. Ch. 46. P. 461–701.
- [8] V.F. Bespalov, M.L. Falin, B.N. Kazakov, A.M. Leushin, I.R. Ibragimov, G.M. Safiullin Appl. Magn. Res. **11**, 1, 125 (1996).
- [9] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz. Properties of the Thirty-Two Point Groups. Mass. M.I.T. Press, Cambridge (1963). 104 p.
- [10] А.М. Леушин. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. Наука, М. (1968). 142 с.
- [11] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 672 с.
- [12] J.J. Pearson, G.F. Herrmann, K.A. Wickersheim, R.A. Buchanan. Phys. Rev. **159**, 2, 251 (1967).
- [13] M. Potenberg, N. Metropolis, R. Biwins, J.K. Wooten. The 3- and 6-j Symbols. Mass. Tech. Press, Cambridge, (1959). 498 p.
- [14] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃. Наука, Новосибирск, (1983). 263 с.
- [15] М.В. Еремин, А.М. Леушин. ФТТ **12**, 4, 1279 (1970).
- [16] V.R. Judd, I. Lindren. Phys. Rev. **122**, 6, 1802 (1961).
- [17] K. Rajnak, V.G. Wybourne. J. Chem. Phys. **41**, 2, 565 (1964).
- [18] Б.З. Малкин. ФТТ **5**, 11, 3088 (1963).
- [19] Ю.Е. Перлин, Б.С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Штиинца, Кишинев (1974). 368 с.
- [20] К.К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов. Наука, М. (1968). 232 с.
- [21] C.H. Perry, E.F. Young. J. Appl. Phys. **38**, 12, 4616 (1967).
- [22] E.F. Young, C.H. Perry. J. Appl. Phys. **38**, 12, 4623 (1967).