

## Тетрагональные центры ионов $\text{Yb}^{3+}$ в кристалле $\text{KMgF}_3$

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

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 14 февраля 1997 г.)

Примесные редкоземельные ионы в кристаллах типа перовскита могут образовывать парамагнитные центры с шести- и двенадцатикратным окружением лигандов. Как показали исследования последних лет, чаще всего они внедряются в октаэдрические узлы (например, в позиции  $\text{Mg}^{2+}$ ). В этом случае разнообразные способы компенсации избыточного заряда приводят к появлению центров различной структуры и симметрии. Так, для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{KMgF}_3$  методом ЭПР [1] были обнаружены центры кубической и тригональной симметрии, модели которых были предложены в работе [2]. В кубическом центре (центр типа  $aI$ ) компенсация избыточного заряда происходит нелокально, а в тригональном центре (центр типа  $aII$  — образованием вакансии по иону  $\text{K}^+$  в вершине куба на оси третьего порядка. В дальнейшем эти центры были также изучены методами оптической спектроскопии и спин-решеточной релаксации [3], а их модели подтверждены исследованиями ДЭЯР [4,5] и теоретическим расчетом [6].

В данной работе мы сообщаем о наблюдении в оптических спектрах люминесценции и возбуждения кристалла  $\text{KMgF}_3:\text{Yb}^{3+}$  еще одного октаэдрического центра тетрагональной симметрии. По-видимому, этот центр ранее наблюдался в спектрах ЭПР [2], но ошибочно был принят за другой, в котором ионы  $\text{Yb}^{3+}$  находятся в окружении двенадцати лигандов  $\text{F}^-$ .

Образцы  $\text{KMgF}_3:\text{Yb}$  выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере. Активация кристаллов осуществлялась введением 0.5 mol.%  $\text{YbF}_3$  в шихту.

Оптические спектры снимались на спектрометре, собранном на базе монохроматора МДР-2. Люминесценция возбуждалась ксеноновой лампой ДКСЭЛ-1000-5, а регистрировалась охлаждаемым фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62.

Спектры люминесценции и возбуждения, наблюдаемые в кристалле  $\text{KMgF}_3:\text{Yb}$ , представлены на рис. 1, где линии тетрагонального центра обозначены стрелками. Поскольку времена жизни люминесцирующих состояний этого центра и уже известных октаэдрических центров одного порядка, мы отнесли указанные линии к линиям октаэдрического центра. Их принадлежность к новому тетрагональному центру устанавливалась сопоставлением наблюдаемых спектров со спектрами люминесценции и возбуждения других образцов, в которых преобладали хорошо изученные либо кубические, либо тригональные центры.

Значения энергии уровней нового центра (центр типа  $aIII$ ), согласующиеся с его спектром (рис. 1), пред-

ставлены в таблице, в которой также приведены значения энергии уровней и кубического центра. Близость значений энергии пар уровней тетрагонального центра и значений энергии квантовых уровней кубического центра свидетельствует о том, что кристаллическое поле осевой симметрии, создаваемое компенсатором тетрагонального центра, возможно, слабее сильного поля кубического центра, так же как и у центра тригональной симметрии [7]. По этой причине теоретический анализ предлагаемой схемы уровней энергии вначале был проведен с использованием этого допущения.

Гамильтониан тетрагональных центров был записан стандартным образом

$$H_{cr}(C_{4v}) = B_2^0 V_2^0 + B_4^0 V_4^0 + B_4^4 V_4^4 + B_6^0 V_6^0 + B_6^4 V_6^4.$$

Параметры кристаллического поля вместе с параметром спин-орбитального взаимодействия иона  $\text{Yb}^{3+}$  находились так же, как и в работе [7], однако из-за отсутствия сведений о  $g$ -факторах никакие требования к их теоретическим значениям в вариационной процедуре не бы-

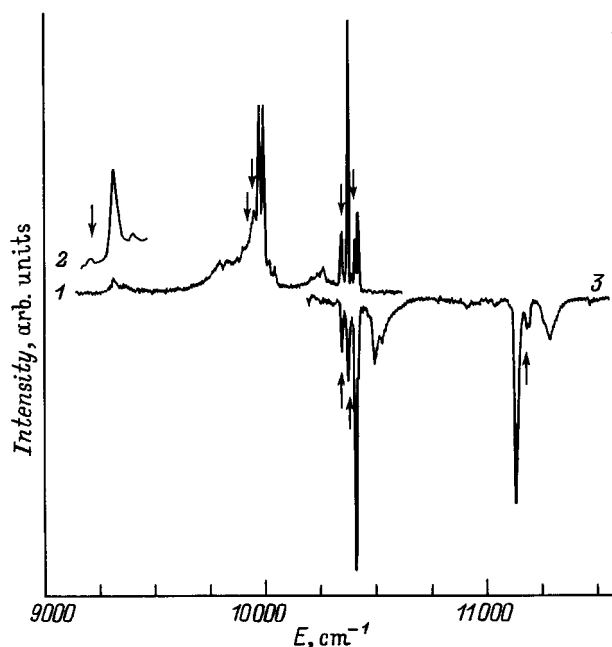


Рис. 1. Спектры люминесценции и функции возбуждения иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{KMgF}_3$ . 1 — спектр люминесценции при  $T = 77\text{ K}$ ; 2 — фрагмент спектра люминесценции при  $T = 4.2\text{ K}$ ; 3 — спектр функции возбуждения при  $T = 77\text{ K}$ . Стрелками указаны линии, принадлежащие новому тетрагональному центру.

Экспериментальные значения энергии уровней (в  $\text{см}^{-1}$ ) кубического и тетрагонального центров ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{KMgF}_3$

| Кубический центр |                    |         | Тетрагональный центр |                    |         |
|------------------|--------------------|---------|----------------------|--------------------|---------|
| Мультиплет       | Свойства симметрии | Энергия | Мультиплет           | Свойства симметрии | Энергия |
| $J = 5/2$        | ${}^2\Gamma_7$     | 11 190  | $J = 5/2$            | ${}^4\Gamma_{17}$  | 11 179  |
|                  | ${}^2\Gamma_8$     | 10 409  |                      |                    | 10 392  |
|                  |                    |         |                      |                    | 10 347  |
| $J = 7/2$        | ${}^1\Gamma_7$     | 1100    | $J = 7/2$            |                    | 1135    |
|                  | ${}^1\Gamma_8$     | 433     |                      |                    | 424     |
|                  | $\Gamma_6$         | 0       |                      |                    | 408     |
|                  |                    |         |                      | ${}^1\Gamma_{16}$  | 0       |

ли введены. Найденные параметры поля, рассчитанные  $g$ -факторы и уровни энергии приведены на рис. 2, *a*.

Поскольку точность теоретического описания экспериментальной схемы уровней энергии была недостаточной, мы отказались от требования малости аксиального поля и обратили внимание на то, что сближения двух пар уровней энергии можно достичь и при сильном смешивании кубических состояний тетрагональным кристаллическим полем. Предварительные вычисления с большим значением параметра  $B_2^0$  и остальными параметрами кубического центра показали, что теоретические  $g$ -факторы оказываются довольно близкими к  $g$ -факторам тетрагонального центра, измеренным в работе [2], если полагать,

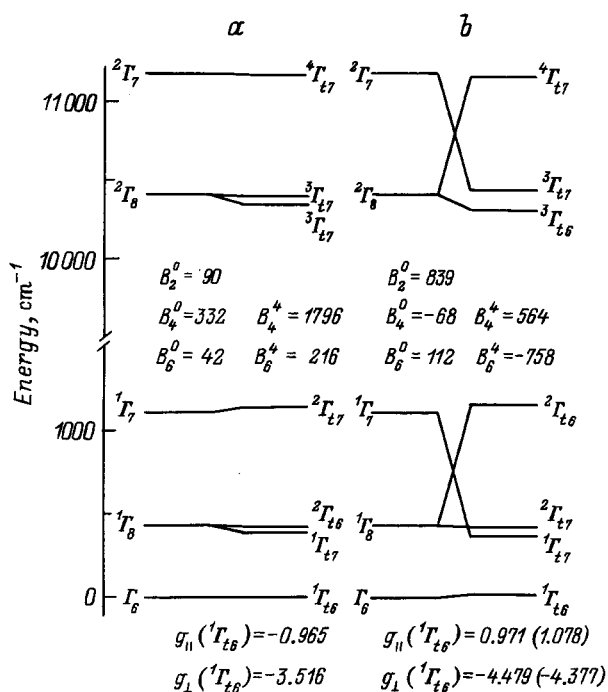
что  $g_{\perp}$  имеет отрицательный знак. Поэтому в вариационный расчет были включены экспериментальные значения  $g_{\parallel}=1.078$  и  $g_{\perp}=-4.377$  [2]. Полученные теоретические результаты представлены на рис. 2, *b*. Точность подгонки теории к эксперименту оказалась несколько хуже, чем в предыдущем варианте.

Сам факт реализации этих двух вариантов вычислений дает нам основание высказать предположение, что в кристалле  $\text{KMgF}_3$  для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  могут возникать два типа центров тетрагональной симметрии: один со слабым и другой с сильным аксиальным кристаллическим полем. Можно предложить следующие модели этих центров: центр со слабым аксиальным полем образуется вакансией по иону  $\text{Mg}^{2+}$  на оси четвертого порядка и внедрением в нее иона  $\text{K}^+$ . Сильное поле по оси  $C_4$  другого центра может быть обусловлено замещением одного из ионов  $\text{F}^-$  ближайшего октаэдра ионом  $\text{O}^{2-}$  либо появлением на оси  $C_4$  вакансий по ближайшему иону  $\text{F}^-$  и соседнему иону  $\text{Mg}^{2+}$ .

Недостаточная точность соответствия экспериментальной и теоретических схем уровней энергии, возможно, свидетельствует о том, что оба эти центра оптическими методами нам не удалось разделить. Между тем эти центры должны существенно отличаться своей структурой, порядком расположения возбужденных уровней основного мультиплетта и  $g$ -факторами нижнего крамерсова дублета  ${}^1\Gamma_{16}$ . Следовательно, для их идентификации необходимо получить дополнительную экспериментальную информацию, например, из исследования эффекта Зеемана, наблюдения ЭПР и сверхтонкой структуры в его спектрах или анализа суперсверхтонкой структуры спектров ДЭЯР. В ближайшее время мы намереваемся осуществить изучение спектров ЭПР и ДЭЯР. Эксперименты по эффекту Зеемана вряд ли удастся реализовать из-за недостаточной разрешенности или слабости соответствующих спектральных линий.

В заключение нам хотелось бы выразить признательность М.Л. Фалину за привлечение нашего внимания к проблеме тетрагональных центров иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{KMgF}_3$ .

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



**Рис. 2.** Вычисленные положения уровней энергии тетрагонального центра иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{KMgF}_3$ , параметры кристаллических полей и значения  $g$ -факторов нижнего дублета. *a* — слабое осевое поле, *b* — сильное осевое поле. Параметры  $B_k^q$  даны в  $\text{см}^{-1}$ . В скобках приведены экспериментальные значения  $g$ -факторов.

## 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. J. Phys. C: Sol Stat. Phys. **13**, 7, 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] В.Ф. Беспалов, Б.Н. Казаков, А.М. Леушин, Г.М. Сафиуллин. ФТТ **39**, 6, 1030 (1997).