

ЭПР и оптическая спектроскопия кубического центра  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\beta\text{-PbF}_2$ 

© К.И. Герасимов, А.М. Леушин\*, М.Л. Фалин

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия\* Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

E-mail: falin@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2000 г.)

Методами ЭПР и оптической спектроскопии проведено исследование кристалла  $\beta\text{-PbF}_2$ , легированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . Установлено наличие только одного парамагнитного центра кубической симметрии иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Идентифицированы его оптические линии, построена эмпирическая схема уровней энергии и определен феноменологический потенциал кристаллического поля. Из электронно-колебательной структуры оптических спектров поглощения и люминесценции получена информация о фононном спектре кристалла  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-17481) и фонда НИОКР РТ (проект № 14-14/99).

Фторид свинца ( $\text{PbF}_2$ ) в стабильной при обычных условиях кубической  $\beta$ -фазе в последние годы привлекает к себе пристальное внимание исследователей. Являясь по своей структуре одним из простейших ионных соединений, он обладает рядом замечательных в технологическом отношении свойств. В частности,  $\beta\text{-PbF}_2$  — суперионный проводник с самой низкой температурой перехода в суперионное состояние [1], он удовлетворяет наибольшему количеству критериев для того, чтобы быть идеальным сцинтилляционным материалом в экспериментах в области физики высоких энергий [2]. Кроме того, все галогениды свинца вызывают усиленный интерес своими проявлениями электрон-решеточного взаимодействия в различных физических явлениях [3]. В силу того, что и суперионная проводимость, и сцинтилляционные процессы существенным образом связаны с наличием в кристаллической решетке  $\text{PbF}_2$  природных дефектов, эти характеристики можно менять путем искусственного допирования кристаллов  $\text{MeF}_2$  редкоземельными ионами (РЗИ). Внедрение РЗИ привело, например, к существенному уменьшению температур суперионного перехода кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  [4], а введение в решетку  $\text{PbF}_2$  ионов  $\text{Cd}$  позволило получить работающий при комнатной температуре сцинтилляционный детектор с хорошим разрешением по энергии и с высокой скоростью счета [5].

Несмотря на то что исследованию  $\text{PbF}_2$  посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ, химия его дефектообразования в настоящее время недостаточно ясна. Обычно полагают, что структура дефектов в  $\text{PbF}_2$  должна быть такой же, как и у других фторидов типа флюорита. Однако практически дело обстоит далеко не так. При введении, например, ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллы  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , которые по постоянной решетки  $a_0$  наиболее близки к  $\text{PbF}_2$  ( $a_0 = 5.80, 5.93, 6.20 \text{ \AA}$  для  $\text{SrF}_2, \text{PbF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  [6] соответственно), образуются парамагнитные центры (ПЦ) кубической и тригональной симметрий, в то время как в кристалле  $\text{PbF}_2$  в основном наблюдается только ПЦ кубической симметрии [7]

(имеется лишь одна работа, где приводятся данные о наблюдении и тригонального ПЦ, — [8]).

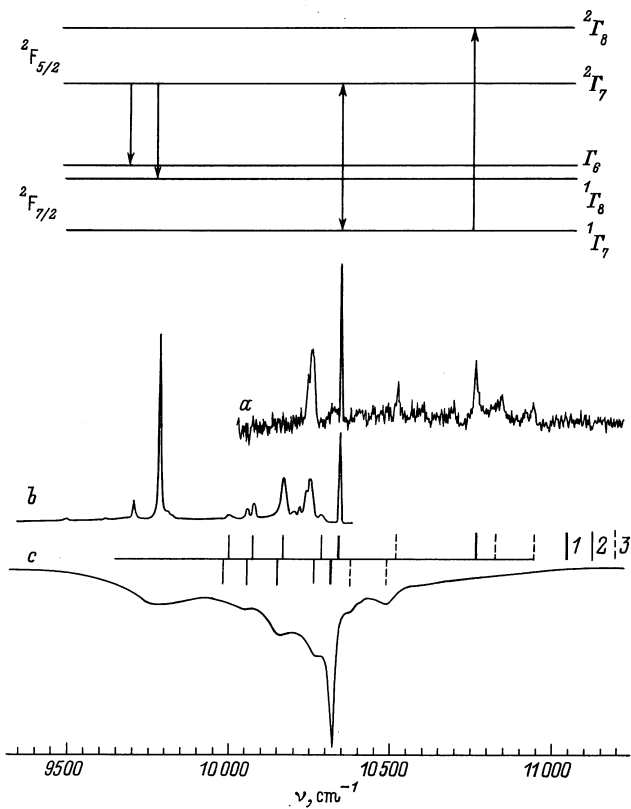
Такое уменьшение числа редкоземельных центров в кристалле  $\text{PbF}_2$  делает его весьма привлекательным с точки зрения изучения комплексов редкоземельных дефектов во всей серии кристаллов структурного типа флюорита. Оптическое исследование РЗИ в этих кристаллах усложнено наличием в них многих ПЦ, появление которых обусловлено различными механизмами компенсации избыточного заряда, условиями роста кристаллов и способами обработки образцов. Особенно затруднено идентификация оптических спектров низкосимметричных центров из-за наличия усредняющего эффекта различных ориентаций. Имеющиеся данные относятся в основном к самому флюориту ( $\text{CaF}_2$ ). Но даже кубические ПЦ иона  $\text{Yb}^{3+}$ , образующиеся при нелокальной компенсации избыточного заряда и обладающие наиболее простой структурой, изучены весьма слабо, несмотря на то, что первая информация о них была сообщена Феофиловым еще в 1958 г. [9]. Из большого числа противоречивых публикаций по  $\text{CaF}_2$  наиболее полные сведения приведены в работах [10,11], где из оптических спектров поглощения и люминесценции установлены уровни энергии кубического центра и найдены параметры кристаллического уровня. Однако верхний штарковский уровень основного мультиплетта  $^2F_{7/2}$  экспериментально остался неопределенным.

В данной работе представлены результаты исследования ПЦ кубической симметрии иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\beta\text{-PbF}_2$  методами ЭПР и оптической спектроскопии. Оно позволило установить полную эмпирическую штарковскую структуру основного и возбужденного мультиплетов, определить потенциал кристаллического поля. Полученные сведения могут быть использованы в дальнейшем для расшифровки спектров как других ПЦ иона  $\text{Yb}^{3+}$ , так и кубических ПЦ других РЗИ в кристаллах типа флюорита и таким образом способствовать решению проблемы дефектообразования в них.

## 1. Экспериментальные результаты

Кристаллы  $\text{PbF}_2:\text{Yb}$  были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовых тиглях в атмосфере фтора. Измерения ЭПР проводились на трехсантиметровом спектрометре при  $T = 4.2\text{ К}$ . Оптические спектры регистрировались при  $T = 2, 300\text{ К}$  на многофункциональном оптическом спектрометре [12].

В изучаемых кристаллах  $\text{PbF}_2$  с различными концентрациями  $\text{Yb}^{3+}$  из спектров ЭПР установлено наличие только одного кубического ПЦ  $\text{Yb}^{3+}$  с  $g = 3.434$ . Величина  $g$ -фактора свидетельствует о том, что нижним уровнем основного мультиплета является дублет  $\Gamma_7$ . Экспериментальные оптические спектры поглощения и люминесценции кристаллов  $\text{PbF}_2:\text{Yb}^{3+}$  при разных температурах представлены на рисунке. Как видно из данных спектров, количество наблюдаемых линий превышает число электронных переходов, ожидаемых для кубического ПЦ из симметричных соображений. Это связано с тем, что оптические спектры ПЦ иона  $\text{Yb}^{3+}$  всегда имеют ярко выраженный электронно-колебательный характер и некоторые из линий являются фоннными спутниками чисто электронных переходов. Узкая линия, наблюдаемая



Спектры поглощения (a), люминесценции (b, c) при температурах 2 (a, b) и 300 К (c) ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{PbF}_2$ . Верхняя диаграмма — схема энергетических уровней кубического центра иона  $\text{Yb}^{3+}$ , стрелками отмечены переходы, соответствующие экспериментальным спектральным линиям. На средней диаграмме: 1 — электронные линии, 2 — соответствующие им электрон-фононные стоксовские компоненты, 3 — электрон-фононные антистоксовские компоненты.

**Таблица 1.** Частоты фононов, проявляющихся в спектрах поглощения и люминесценции кубического центра иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\beta\text{-PbF}_2$

Температура	Электронные переходы	Частоты фононов, $\text{cm}^{-1}$	Тип спутников
2 К	$^1\Gamma_7 \rightarrow ^2\Gamma_8$	77 177	Антистоксовские
	$^2\Gamma_7 \rightarrow ^1\Gamma_7$	55 175 267 342	Стоксовские
	$^1\Gamma_7 \rightarrow ^2\Gamma_7$	175	Антистоксовские
300 К	$^2\Gamma_7 \rightarrow ^1\Gamma_7$	46 161 268 336	Стоксовские
		47 166	Антистоксовские

при температуре 2 К на частоте  $10344\text{ cm}^{-1}$  в спектрах поглощения и люминесценции, очевидно, соответствует переходу  $^1\Gamma_7 \leftrightarrow ^2\Gamma_7$  между нижними штарковскими уровнями возбужденного и основного мультиплетов, причем люминесцирующий уровень, так же как и в кристалле  $\text{CaF}_2$  [10,11], является дублетом  $\Gamma_7$ . В спектре люминесценции при температуре 300 К (рисунок, c) вследствие теплового расширения кристалла эта линия несколько сдвинута в длинноволновую область и, кроме того, у нее наряду с присутствующими при  $T = 2\text{ К}$  стоксовскими колебательными спутниками появляются и антистоксовские компоненты. Частоты антистоксовских компонент почти в точности совпадают с частотами колебательных повторений электронной линии, наблюдавшейся в спектре поглощения при  $T = 2\text{ К}$  (рисунок, a) и соответствующей переходу  $^1\Gamma_7 \rightarrow ^2\Gamma_8$ . Частоты фононов, проявляющихся в наблюдаемых электронно-колебательных спектрах поглощения и люминесценции, представлены в табл. 1.

Самая интенсивная линия на частоте  $9786\text{ cm}^{-1}$  в низкотемпературном спектре люминесценции (рисунок, b) обнаруживает такую же концентрационную зависимость, что и обсужденная выше резонансная линия. Она имеет с последней одинаковое время затухания люминесценции, поэтому должна быть отнесена к переходу с того же уровня  $^2\Gamma_7$  на первой возбужденный уровень основного мультиплета, которым, по-видимому, является кваттет  $^2\Gamma_8$ . Предположение о том, что этот уровень — дублет  $\Gamma_6$ , было бы, скорее всего, неверно, поскольку линия перехода  $^2\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$  должна быть слабоинтенсивной, так как при магнитно-дипольной природе переходов правилами отбора она вообще запрещена. Но в данном случае и электродипольный переход между уровнями кубического центра с симметрией группы  $O_h$  невозможен из-за отсутствия нечетных слагаемых в потенциале кристаллического поля, которые примешивают к функциям нечетной  $4f^{13}$  основной конфигурации состояния возбужденных четных конфигураций. Ее появление может быть обусловлено электродипольным переходом, возникающим из-за небольших искажений центральносимметричности исследуемого центра нечетными по отношению к инверсии колебаниями решетки [13]. Кроме того, как показали наши теоретические расчеты, допущение о том, что штарковские уровни в основном мультиплете  $^2F_{7/2}$  располагаются в порядке возрастания энергии

как  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_8$ , приводит к неудовлетворительному описанию экспериментальных спектров в рамках теории кристаллического поля. В связи со сказанным переходу  ${}^2\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$  следует сопоставить слабую линию, наблюдаемую на частоте  $9704 \text{ cm}^{-1}$  в спектре люминесценции при гелиевой температуре (рисунок, *b*). Увеличение ее относительной интенсивности по сравнению с аналогичной линией, не обнаруженной в кристалле  $\text{CaF}_2$  [11], возможно, связано с усилением электрон-решеточного взаимодействия в кристалле  $\text{PbF}_2$ .

## 2. Теория и обсуждение результатов

Основная электронная конфигурация иона  $\text{Yb}^{3+}$  —  $3f^{13}$ , эквивалентная одной  $4f$ -дырке на незаполненной оболочке, имеет один терм  ${}^2F$ , расщепленный при учете спин-орбитального взаимодействия на два мультиплета  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$ , разделенных интервалом примерно  $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ , последний из которых является основным. Верхний мультиплет в кубическом кристаллическом поле расщепляется на два ( $\Gamma_7$  и  $\Gamma_8$ ), а нижний — на три ( $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$  и  $\Gamma_6$ ) уровня энергии. Для объяснения положений этих уровней, найденных из экспериментальных оптических спектров и данных ЭПР, проводилась диагонализация матрицы гамильтониана

$$H = -\xi(\mathbf{S}\mathbf{L}) + B_4(V_4^0 + 5V_4^4) + B_6(V_6^0 - 21V_6^4) \quad (1)$$

и вычислялись теоретические уровни энергии и волновые функции. В выражении (1)  $\xi$  — параметр спин-орбитального взаимодействия,  $\mathbf{S}$  и  $\mathbf{L}$  — операторы спинового и орбитального моментов иона  $\text{Yb}^{3+}$  соответственно,  $B_4$  и  $B_6$  — параметры кристаллического поля и  $V_k^q$  — стандартные гармонические полиномы [14]. Волновые функции основного крамерсова дублета  ${}^1\Gamma_7$  использовались затем для вычисления  $g$ -фактора спин-гамильтониана  $g\beta\mathbf{H}\mathbf{S}'$ , где  $\mathbf{H}$  — напряженность магнитного поля, а  $\mathbf{S}'$  — оператор эффективного спина  $\mathbf{S}' = 1/2$ . Далее пять теоретических величин (четыре энергетических разности и  $g$ -фактор) посредством процедуры, описанной в [15], сопоставлялись с соответствующими экспериментальными значениями, чтобы найти наилучшие параметры кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия.

Результаты анализа представлены в табл. 2 и 3. Как видно из табл. 2, уровни энергии описываются достаточно удовлетворительно (среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  не превышает  $6 \text{ cm}^{-1}$ ), а отличие теоретического  $g$ -фактора от его экспериментального значения  $\Delta g = g^t - g^e = 0.042$  оказалось значительно больше погрешности эксперимента. Представленное в табл. 3 значение константы спин-орбитального взаимодействия  $\xi$  имеет величину, типичную для иона  $\text{Yb}^{3+}$  в соединениях, где его лигандами являются ионы фтора [18], а параметры кристаллического поля в кристалле  $\beta\text{-PbF}_2$  хорошо согласуются с параметрами в кристалле  $\text{CaF}_2$  [10,11] и следуют общей тенденции уменьшаться по мере увеличения постоянной решетки  $a_0$ .

**Таблица 2.** Уровни энергии ( $\text{cm}^{-1}$ ) и  $g$ -фактор кубического центра иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\beta\text{-PbF}_2$  (для сравнения приведены данные для  $\text{CaF}_2$ )

$J$	Свойства симметрии и $g$ -фактор уровней энергии	Эксперимент	Теория	$\text{CaF}_2$
5/2	${}^2\Gamma_8$	10761	10765	10845* [11]
	${}^2\Gamma_7$	10344	10334	10390* [11]
7/2	$\Gamma_6$	640	633	684 [16]
	${}^1\Gamma_8$	558	554	647* [11]
	${}^1\Gamma_7$	0	0	0
	$g({}^1\Gamma_7)$	3.434	3.476	3.438 * [17]

\* — экспериментальные значения.

**Таблица 3.** Параметры кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия (в  $\text{cm}^{-1}$ ) кубического центра иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{MeF}_2$

Кристалл	$\xi$	$B_4$	$B_6$
$\beta\text{-PbF}_2$	2907	-196	24
$\text{CaF}_2$ [11]	2909	-213	34

Достаточно большую величину  $\Delta g$  можно попытаться понять, если учесть отклонение от чисто ионного характера связи иона  $\text{Yb}^{3+}$  с окружающими его ионами  $\text{F}^-$ , допустив наличие небольшой степени ковалентности, которая приводит к редукции орбитального момента. Однако в более плотном кристалле  $\text{CaF}_2$ , где эффекты ковалентности в связи  $\text{Yb}^{3+} - \text{F}^-$ , по-видимому, должны быть более сильны, разность  $\Delta g$  не так велика (0.033 [17]). Следует также иметь в виду, что к уменьшению роли орбитального момента в гамильтониане зеемановского взаимодействия  $H_z = \beta\mathbf{H}(\mathbf{L} + g\mathbf{S})$  может приводить не только ковалентный характер химической связи, но и обсужденные в работе [19] эффекты орбитально-решеточного взаимодействия. Если, следуя [20], ввести в рассмотрение два фактора редукции орбитального момента:  $k$  — фактор редукции орбитального момента за счет эффектов ковалентности и  $k^*$  — фактор редукции орбитального момента за счет орбитально-решеточного взаимодействия, то для теоретического значения  $g$ -фактора  $g^t$  можно получить [6]

$$g^t = 3g_{7/2} + \frac{16\alpha}{7\sqrt{3}} - \frac{34\alpha^2}{7} - (1-k) \left( \frac{16}{7} - \frac{8\alpha}{7\sqrt{3}} - \frac{32\alpha^2}{7} \right) - (1-k^*) \left( \frac{2}{7} - \frac{8\alpha}{7\sqrt{3}} + \frac{2\alpha^2}{21} \right). \quad (2)$$

Здесь  $g_{7/2}$  — фактор Ланде основного мультиплета, а  $\alpha$  есть коэффициент примеси состояний  $|{}^2F_{5/2}\Gamma_7\rangle$  верхнего мультиплета к состояниям  $|{}^2F_{7/2}\Gamma_7\rangle$  нижнего мультипле-

та в волновой функции основного крамерсова дублета  $|^1\Gamma_7\rangle$ . Записывая полученные нами функции  $|^1\Gamma_7\rangle$

$$\begin{aligned} |^1\Gamma_{7\pm 1/2}\rangle &= \pm 0.86528|^2F_{7/2\pm 5/2}\rangle \\ &\mp 0.49957|^2F_{7/2\mp 3/2}\rangle - 0.03779|^2F_{5/2\mp 3/2}\rangle \\ &+ 0.01689|^2F_{5/2\pm 5/2}\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

в требуемом виде [21]

$$\begin{aligned} |^1\Gamma_{7\pm 1/2}\rangle &= \pm \sqrt{\frac{3}{4}}|^2F_{7/2\pm 5/2}\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{4}}|^2F_{7/2\mp 3/2}\rangle \\ &+ \alpha \left\{ -\sqrt{\frac{5}{6}}|^2F_{5/2\mp 3/2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|^2F_{5/2\pm 5/2}\rangle \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

для коэффициента примеси  $\alpha$  находим значение, равное 0.04143. Фактор редукции  $k$  в кристалле  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> можно оценить, если допустить, что он пропорционален параметру изотропной части суперсверхтонкого взаимодействия ( $A_s$ ) РЗИ с ионами фтора ближайшего окружения, который характеризует степень ковалентности связи Yb<sup>3+</sup> – F<sup>–</sup>. Используя значения  $A_s$ , измеренные в экспериментах ДЭЯР [22,23], и  $(1 - k) = 0.016$  в CaF<sub>2</sub> [17], для  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> получаем  $(1 - k) = 0.013$ . Подставляя далее это значение, вычисленную величину  $\alpha$  и фактор Ланде  $g_{7/2} = 1.1412$  в выражение (2), убеждаемся в том, что примерно 0.013 отклонения  $\Delta g$  в  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> обусловлено орбитально-решеточным взаимодействием. Для соответствующего фактора редукции  $k^*$  находим значение 0.950 ( $1 - k^* = 0.050$ ). На основании изложенного выше можно предположить, что орбитальный момент в кристалле PbF<sub>2</sub> подавляется орбитально-решеточным взаимодействием сильнее, чем эффектами ковалентности.

Таким образом, если приведенные соображения верны, приходим к заключению, что в интерпретации оптических спектров и  $g$ -фактора иона Yb<sup>3+</sup> в  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> орбитально-решеточное взаимодействие играет достаточно важную роль.

Отметим также, что приведенные в табл. 1 частоты фононов, проявляющихся в наблюдаемых нами электронно-колебательных спектрах, неплохо согласуются с функцией распределения плотности фононов кристалла PbF<sub>2</sub>, вычисленной в работе [24].

## Список литературы

- [1] W. Schroter, J. Notting. *J. Phys. Colloq.* **41**, 20 (1980).
- [2] S.E. Derenzo, W.W. Moses, J.L. Cahoon, R.C.C. Perena, J.E. Litton. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **37**, 203 (1970).
- [3] V. Fujita, M. Itoh, H. Nakagawa, M. Kitaura, D.L. Alov. *J. Phys. Soc. Jap.* **67**, 9, 3320 (1998).
- [4] C.R.A. Catlov, J.D. Comins, F.A. Germano, R.T. Harley, W. Hayes. *Phys. Lett.* **71A**, 1, 97 (1979); C.R.A. Catlov, J.D. Comins, F.A. Germano, R.T. Harley, W. Hayes, I.B. Owen. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* **14**, 4, 329 (1981).
- [5] D.Z. Shen, G.H. Ren, Q. Deng, Z.W. Yin. *Sci. Sin.* **28**, 46 (1998).
- [6] J.M. Baker. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* **1**, 6, 1670 (1968).
- [7] J.M. Baker. In: *Crystal with Fluorine Structure* / Ed. by W. Hayes. Clarendon, Oxford (1974). P. 341.
- [8] А.А. Антипин, И.Н. Куркин. *ФТТ* **10**, 4, 1248 (1968).
- [9] П.П. Феофилов. *Оптика и спектроскопия* **5**, 2, 216 (1958).
- [10] W. Low. *Phys. Lett.* **26A**, 6, 234 (1968); Ю.К. Воронько, В.В. Осико, И.А. Щербаков. *ЖЭТФ* **56**, 1, 151 (1969).
- [11] D. Kiro, W. Low. In: *Magnetic Resonance* / Ed. by C.K. Coogan, N.S. Ham, S.N. Stuart, J.R. Pilbrow, G.V.H. Wilson. Plenum, N.Y. (1970). P. 247.
- [12] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, B.N. Kazakov, M.A. Yakshin. *Appl. Magn. Res.* **17**, 1, 103 (1999).
- [13] B.R. Judd. *Phys. Rev.* **127**, 3, 750 (1962).
- [14] K.W.H. Stevens. *Proc. Phys. Soc.* **A65**, 209 (1952).
- [15] В.Ф. Беспалов, Б.Н. Казаков, А.М. Леушин, Г.М. Сафиуллин. *ФТТ* **39**, 6, 1030 (1997).
- [16] J.M. Baker, E.R. Davies. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* **8**, 12, 1869 (1975).
- [17] J.M. Baker, W.B. Blake, G.M. Copland. *Proc. Roy. Soc.* **A309**, 1469, 119 (1969).
- [18] В.Ф. Беспалов, Б.Н. Казаков, А.М. Леушин, Г.М. Сафиуллин. *ФТТ* **40**, 1, 2029 (1998).
- [19] M. Inoue. *Phys. Rev. Lett.* **11**, 5, 196 (1963).
- [20] J.D. Axe, G. Burns. *Phys. Rev.* **152**, 1, 331 (1966).
- [21] А.М. Леушин. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. Наука, М. (1968). 142 с.
- [22] U. Ranon, J.S. Hyde. *Phys. Rev.* **141**, 1, 259 (1966).
- [23] Р.Ю. Абдулсабиров, А.Д. Горлов, В.Г. Степанов, В.П. Мейкляр, М.Л. Фалин. *ФТТ* **20**, 10, 3189 (1978).
- [24] M.H. Dickens, M.T. Hutchings. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* **11**, 3, 461 (1978).