

# 08 Статический и динамический вклады в расщепление основного состояния $\text{Eu}^{2+}$ в $\text{SrMoO}_4$

© А.Д. Горлов

Уральский федеральный университет, научно-исследовательский институт физики и прикладной математики, Екатеринбург, Россия

E-mail: Anatoliy.Gorlov@urfu.ru

Исследован спектр ЭПР примесного центра  $\text{Eu}^{2+}$  в монокристалле  $\text{SrMoO}_4$  в области температур  $T = 1.8, 111\text{--}300\text{ K}$  и определены температурные изменения параметров спинового гамильтониана, описывающих спектр ЭПР нечетных изотопов европия. Показано, что малые температурные изменения диагональных параметров спинового гамильтониана (для нечетных изотопов  $\text{Eu}^{2+}$ )  $b_2^0(T) = b_2(F) + b_2(L)$  и  $P_2^0(T) = P_2(F) + P_2(L)$ , объясняются компенсацией спин-фононных вкладов  $b_2(F)$  и  $P_2(F)$  вкладами от термического расширения решетки  $b_2(L)$ ,  $P_2(L)$ . Величины  $b_2(L)$  и  $P_2(L)$ , зависящие от параметров статической решетки при данной температуре, оценены в рамках суперпозиционной модели Ньюмена. Затем выделены спин-фононные вклады  $b_2(F)$  и  $P_2(F)$ , определяемые колебаниями ионов решетки. Анализ показал, что  $b_2^0(F)$  и  $P_2^0(F) > 0$ ,  $b_2(L)$  и  $P_2(L) < 0$ , а температурное поведение спин-фононного вклада хорошо описывается моделью локальных колебаний Г. Пфистера.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета (3.6115.2017/8.9) на оборудовании Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ УрФУ.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47590.25F

## 1. Введение

Хорошие оптические свойства и химическая инертность обусловили применение кристаллов со структурой шеелита в качестве люминофоров, лазерных сред, криогенных сцинтилляторов [1–4], поэтому исследования таких кристаллов с примесью редкоземельных металлов (РЗМ) связаны с широким использованием их в технике. Эффективность устройств на основе этих материалов существенно зависит от фононного спектра, влияющего как на релаксационные характеристики, так и на положения энергетических уровней примеси [5].

Ранее мы исследовали температурные изменения параметров второго ранга  $b_2^0(T)$  и  $P_{20}(T)$  спинового гамильтониана (СГ) для примесных центров (ПЦ)  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах со структурой  $\text{CaWO}_4$  [6–8]. Здесь  $b_2^0(T)$  наибольший параметр начального расщепления, а  $P_{20}^0(T)$  — квадрупольное взаимодействие (КВ) для  $^{151,153}\text{Eu}$ , зависящее от градиента электрического поля лигандов. Изменения  $b_2^0(T)$  и  $P_{20}^0(T)$  определяют зависимость начального расщепления  $\Delta E(T)$  основного состояния за счет изменения координат лигандов (implicit effect) и действия решеточных колебаний, или спин-фононного взаимодействия (СФВ) (explicit effect) [5,9]. Интересно было сравнить такие вклады в  $\Delta E(T)$  для  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  (оба иона в  $S$ -состоянии) в изоструктурных кристаллах.

Выбор для анализа параметров  $b_2^0(T)$  и  $P_{20}^0(T)$  связан с тем, что implicit effect мы можем рассчитать с помощью суперпозиционной модели Ньюмена [10] в виде, представленном в работе [11], учитывая температурные изменения параметров решетки. Затем можно выделить спин-фононные вклады  $b_2(F)$  и  $P_2(F)$ , зависящие от

температуры  $T$ . Включение в анализ КВ обусловлено тем, что величина  $P_2^0$  пропорциональна градиенту электрического кристаллического поля (КП) лигандов на ПЦ и зависит от величины параметра этого поля  $A_2^0$  [12,13]. Оценка величины  $P_2^0$  для гадолиния, определяемая  $A_2^0$  за счет точечных зарядов лигандов, приведена в [11]. Между тем  $b_2^0$  связано с  $A_2^0$  [10–13]. Следует ожидать, что при правильном описании спин-фононного взаимодействия некоторые модельные параметры зависимостей  $b_2(F)$  и  $P_2(F)$  от температуры должны быть одинаковы.

## 2. Экспериментальные результаты и модельные расчеты

Кристалл  $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{2+}$  выращен методом Чохральского из шихты с примесью  $\sim 0.1\%$  по весу  $\text{EuO}$  (с природным содержанием изотопов). Спектры ЭПР были зарегистрированы на спектрометре Bruker EMX plus в трехсантиметровом диапазоне при разных температурах и ориентациях внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  относительно кристаллографических направлений. Разрешенная сверхтонкая структура (СТС), обязанная своим появлением нечетным изотопам  $^{151,153}\text{Eu}$  (электронный спин  $S = 7/2$ , ядерный спин  $I = 5/2$ ), наблюдалась на всех сигналах ЭПР в главных ориентациях ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{S}_4$  — главной оси кристалла и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{S}_4$ ).

Спектр ЭПР от изотопов прекрасно описывается спиновым гамильтонианом, соответствующим локальной симметрии ПЦ  $D_{2d}$  [14], то есть  $\text{Eu}^{2+}$ , как и ионы других РЗМ, замещает  $\text{Sr}^{2+}$  [13–15]. Использование СГ для реальной локальной симметрии ПЦ  $S_4$  не приводило

к уменьшению ошибок в определении параметров. В [14] приведены их значения для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$ .

### 2.1. Модельные расчеты параметров $b_2(L)$ и $P_2(L)$

Для оценки величин  $b_2(L)$  и  $P_2(L)$  нам необходимо знать параметры решетки  $\text{SrMoO}_4$  в широком диапазоне температур для определения координат  $R_i$ ,  $\theta_i$ ,  $\varphi_i$  ближайших к ПЦ лигандов. Такие данные в нужном температурном диапазоне приведены в работе [8], посвященной ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$ :  $\text{SrMoO}_4$ , и мы их используем.

Определим измеренные константы СГ как  $Z_2^0(T) = b_2^0(T)$  (либо  $P_2^0(T)$ ), а вклад СФВ, как  $Z_2(F) = b_2(F)$  (либо  $P_2(F)$ ). Вклад статической решетки обозначим как  $Z_2(L) = b_2(L)$  (либо  $P_2(L)$ ) при данной температуре, а  $\Delta Z_2(L) = Z_2(L) - Z_2^0(0)$  — добавка за счет изменения статического вклада. Тогда

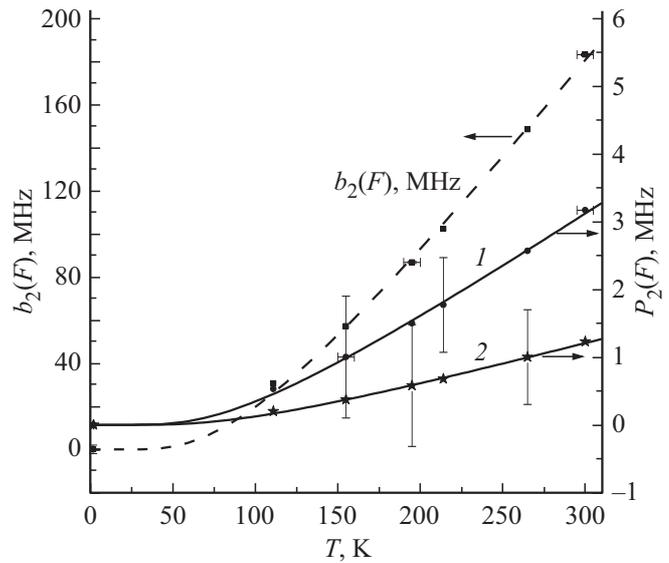
$$Z_2^0(T) = Z_2(F) + Z_2(L). \quad (1)$$

Величины  $Z_2(L)$  при разных  $T$  рассчитаем с помощью суперпозиционной модели Ньюмена [10] в виде, представленном в работе [11]. Процедура расчета параметров  $Z_2(L)$  аналогична описанной в [6–8].

$$Z_2(L) = \sum_i k_i(\theta) [Z_{2p} \cdot (R_0/R_i)^3 + Z_{2s} \cdot (R_0/R_i)^{10}] \quad (2)$$

Здесь „intrinsic“ параметр  $Z_{2p} = b_{2p} = -1.155 \cdot 10^4 \text{ MHz}$  [16] (либо  $P_{2p} = -110 \text{ MHz}$  для  $^{151}\text{Eu}$  и  $P_{2p} = -278 \text{ MHz}$  для  $^{153}\text{Eu}$ ) есть вклад от точечного заряда  $\text{O}^{2-}$  на расстоянии  $R_0 = 0.25 \text{ nm}$ . Параметры  $Z_{2s} = b_{2s} = 1.393 \cdot 10^4 \text{ MHz}$  ( $P_{2s} = 95 \text{ MHz}$  для  $^{151}\text{Eu}$ ,  $P_{2s} = 240 \text{ MHz}$  для  $^{153}\text{Eu}$ ) были определены феноменологически при  $T = 1.8 \text{ K}$ , как в [16]. Координационные факторы  $k_i(\theta) = n(3 \cos^2 \theta_i - 1)/2$ . Поскольку ближайшие к  $\text{Eu}^{2+}$  ионы кислорода разбиваются на две четверки, эквивалентные по вкладам в  $b_2^0$  и  $P_2^0$ , то  $i = 1, 2$ , а  $n = 4$ . Расстояния  $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^{2-}$  рассчитано по формуле  $R_i = R + (r - r_h)/2$  [17], где  $r, r_h$  — ионные радиусы примесного и замещаемого иона, взятые из таблиц Шеннона [18].

Параметры  $P_{2p}, P_{2s}$  то есть вклады от перекрывания и ковалентности в КВ на расстоянии  $R_0 = 0.25 \text{ nm}$  определены для нечетных изотопов  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$  следующим образом. Мы предположили, что фактор антиэкранирования Штернхеймера  $\gamma_\infty(\text{Eu}) = \gamma_\infty(\text{Gd})$ . Взяв отношения квадрупольных моментов для  $^{157}\text{Gd}$  и  $^{151,153}\text{Eu}$  [19], учитывая ядерные спины этих изотопов и величины  $A_2^0$  для точечного вклада в КП [11,16], мы получили коэффициенты пересчета  $P_{2p}(\text{Gd}^{3+})/P_{2p}(\text{Eu}^{2+})$ . Затем из известных экспериментальных величин  $P_2^0$  для  $^{151,153}\text{Eu}$ , измеренных при  $T = 1.8 \text{ K}$ , были определены  $P_{2s}$ , поскольку в этой области температур имеется лишь вклад от нулевых колебаний решетки в ее параметры, а фонный вклад очень мал [5–9,13,15,20–23], то есть  $b_2^0(0) = b_2(L)$  и  $P_2^0(0) = P_2(L)$ .



Температурные зависимости  $b_2(F)$  (штриховая линия, квадраты) и  $P_2(F)$  для  $^{151}\text{Eu}$  (кривая 1, кружки) и  $^{153}\text{Eu}$  (кривая 2, звездочки). Символы — значения, определенные из выражения (1), линии — зависимости (3) с параметрами из таблицы. Показаны экспериментальные ошибки в значениях  $b_2^0(T)$  и  $P_2^0(T)$ .

### 2.2. Температурная зависимость спин-фотонного взаимодействия

Рассчитаем  $Z_2(L)$  для температур, при которых проведены экспериментальные измерения, используя выражение (2). Затем определим  $Z_2(F)$  из экспериментальных величин  $Z_2^0$  (выражение (1)) для этих значений  $T$ . Получаем, что СФВ больше нуля и растет с ростом  $T$ , то есть поведение  $Z_2(F)$  подобно наблюдаемому для нечетных изотопов  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах со структурой шеелита [6–8]. На рисунке точками показаны значения  $Z_2(F)$ , полученные из расчетов.

Для описания температурного поведения  $Z_2(F)$  имеются три наиболее известные теоретические модели [21–23]. В работе [21] предполагалось, что основную роль в фононно-индуцированном вкладе (или в СФВ) играют оптические фононы, в [22] — акустические, а в [23] показано, что локальные оптические колебания примесного кластера определяют  $Z_2(F)$ .

Модельные параметры температурных зависимостей  $Z_2(F)$  для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$

Зависимость	Параметры модели	
	$Z_2(0), \text{ MHz}$	$\omega \cdot 10^{-13}, \text{ rad/s}$
$b_2(F)$	126.1(79)	3.43(15)
$P_2(F)$ ( $^{151}\text{Eu}$ )	0.9(1)	3.6(2)
$P_2(F)$ ( $^{153}\text{Eu}$ )	2.2(2)	3.41(15)

Примечание. Ошибки в параметрах соответствуют  $3\sigma$

Каждой модели соответствует своя функциональная температурная зависимость для  $Z_2(F)$ , но в области  $T > 200$  К все они дают практически линейную зависимость от  $T$ . Наш анализ показал, что в моделях [21] и [22] зависимость фононно-индуцированного вклада  $Z_2(F)$  от  $T$  можно описать только тремя подгоночными параметрами, один из которых не имеет теоретического обоснования. С другой стороны, модель локальных колебаний [23] с двумя параметрами очень хорошо описывает зависимость  $b_2(F)$  от  $T$  выражением

$$Z_2(F) = Z_2(0)[\coth(\omega/2kT) - 1], \quad (3)$$

где  $Z_2(0) = b_2(0)$  — вклад за счет „нулевых колебаний“ решетки,  $\omega$  — частота локальных колебаний примесного кластера,  $k$  — постоянная Больцмана. На рисунке показана зависимость  $b_2(F)$  от  $T$ , полученная в процедуре genfit. Точки на кривой определены, согласно выражению (1), а в таблице приведены модельные параметры, причем в скобках приведены их отклонения при  $3\sigma$ .

### 2.3. Температурная зависимость $P_2(F)$ для нечетных изотопов примесных центров

Хотя эксперименты [14] не обнаруживают температурного изменения  $P_2^0$  для  $^{151,153}\text{Eu}$ , тем не менее, рассчитав  $P_2(L)$  согласно (1), получаем, что фононно-индуцированные вклады для двух изотопов при 300 К составляют 1.2 и 3.2 МГц (рисунок), что больше экспериментальной ошибки. Как и для  $b_2(F)$  в моделях [21] и [22], для температурной зависимости  $P_2(F)$  требуются три подгоночных параметра в процедуре genfit, а модель локальных колебаний [23] хорошо описывает  $P_2(F)$  выражением (3). Полученные в этой модели параметры даны в таблице, приведенные ошибки определены при  $3\sigma$ .

Отношение изменений решеточного вклада  $|\Delta Z_2(L)|$  к  $Z_2(F) \sim 1$  при любой температуре как для  $b_2^0$ , так и для  $P_2^0$ , а это означает, что два механизма (фононно-индуцированный и решеточный), дающие вклады разного знака в  $Z_2^0(T)$ , приводят к отсутствию заметной температурной зависимости этих параметров СГ.

Температурные зависимости  $b_2(F)$  и  $P_2(F)$ , описываются выражением (3) с частотами  $\omega$ , совпадающими в пределах ошибок, что указывает на правомерность использования модели Пфистера [23], предполагающей доминирующую роль локальных колебаний примесного кластера в фононно-индуцированном вкладе.

## 3. Заключение

Анализ экспериментальных зависимостей параметров СГ  $b_2^0(T)$  и  $P_2^0(T)$  для ПЦ (нечетные изотопы)  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$  показал, что спин-фононный вклад ( $Z_2(F) > 0$ ) и добавка за счет решеточного вклада ( $\Delta Z_2(L) < 0$ ) близки по величине при любой  $T$ . Отношение спин-фононного вклада к температурным изменениям решеточного вклада  $\sim 1$  для  $b_2^0(T)$  и для  $P_2^0(T)$  при любом

значении  $T$ . Компенсируя друг друга в широкой области температур, они приводят к отсутствию температурной зависимости  $Z_2^0(T)$ . Из трех моделей СФВ наиболее подходящей оказалась модель локальных колебаний примесного кластера Пфистера [23] с минимальным числом модельных параметров. Определенные частоты  $\omega$  локальных колебаний для  $b_2(F)$  и  $P_2(F)$  (в пределах ошибок) совпадают, что указывает на правомерность использования этой модели. Отметим также, что  $\Delta Z_2(L)$  и  $\Delta Z_2(F)$  близки к тем же величинам, полученным для  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$ .

## Список литературы

- [1] Th.P.J. Botden. Philips Res. Rep. **6**, 425 (1951).
- [2] A. Kaminskii, H.J. Eichler, K. Ueda, N.V. Klassen, B.S. Redkin, L.E. Li, J. Findeisen, D. Jaque, J. Garcia-Sole, J. Fernandez, R. Balda. Appl. Opt. **38**, 4533 (1999).
- [3] В. Осико, И. Щербак. Фотоника **39**, 14 (2013).
- [4] P. Meunier, M. Bravin, M. Bruckmayer, S. Giordano, M. Loidl, O. Meier, F. Pröbst, W. Seidel, M. Sisti, L. Stodolsky, S. Uchaikin, L. Zerle. Appl. Phys. Lett. **75**, 1335 (1999).
- [5] W.M. Walsh, Jr. Phys. Rev. **114**, 1473 (1959).
- [6] А.Д. Горлов. ФТТ **57**, 1371 (2015).
- [7] А.Д. Горлов. ФТТ **59**, 559 (2017).
- [8] А.Д. Горлов. ФТТ **60**, 329 (2018).
- [9] W.M. Walsh, Jr. J. Jeener, N. Bloembergen. Phys. Rev. **139**, A1338 (1965).
- [10] D.J. Newman. J. Phys. C **8**, 1862 (1975).
- [11] L.I. Levin, A.D. Gorlov. J. Phys.: Condens. Matter **4**, 1981 (1992).
- [12] Б. Блини. В сб.: Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Под ред. Е.А. Турова. Мир, М. (1970). С. 15
- [13] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [14] А.Д. Горлов. ФТТ **56**, 2115 (2014).
- [15] С.А. Альтшулер. Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [16] В.А. Важнин, А.Д. Горлов, Л.И. Левин, К.М. Стариченко, С.А. Чикин, К.М. Эриксона. ФТТ **29**, 3035 (1987).
- [17] W.C. Zheng, S.Y. Wu. Physica B **304**, 137 (2001).
- [18] R.D. Shannon. Acta. Crystallogr. A. **32**, 751 (1976).
- [19] G. Guthohrlein. Physik **214**, 332 (1968).
- [20] T. Rewajt, J. Kuriata, J. Typek, J.Y. Buzare. Acta Phys. Pol. A **84**, 1143 (1993).
- [21] C.Y. Huang. Phys. Rev. **159**, 683 (1967).
- [22] K.N. Shrivastava. Phys. Rev. **187**, 446 (1969).
- [23] G. Pfister, W. Draybrodt, W. Assmus. Phys. Status Solidi B **36**, 351 (1969).

Редактор Е.Ю. Флегонтова