

08,09,04

Спектральные и магнитные свойства ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в кристаллах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора

© Р.Г. Батулин, М.А. Черосов, И.Ф. Гильмутдинов, Б.М. Халиулин, А.Г. Киямов, В.В. Клековкина, Б.З. Малкин, И.Р. Мухамедшин, И.Э. Мумджи, С.И. Никитин, А.А. Родионов, Р.В. Юсупов[¶]

Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

[¶] E-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

В работе представлены результаты исследований кубических монокристаллов $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, легированных ионами Er^{3+} или Yb^{3+} , методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и селективной лазерной спектроскопии. В спектрах ЭПР проявляются сигналы от редкоземельных ионов, замещающих ионы иттрия в позициях с локальной тригональной симметрией. Определены величины компонент g -тензора. Результаты оптических исследований свидетельствуют об образовании нескольких типов примесных центров, определены энергии подуровней основного и возбужденных мультиплетов этих центров. Среди многообразия детектируемых оптических центров выделены центры, доминирующие в формировании спектров ЭПР. Анализ экспериментальных данных с использованием модели обменных зарядов позволил определить совокупности параметров кристаллических полей для ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} в регулярных кристаллографических позициях в пирохлоре $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Работа В.В. Клековкиной и Б.З. Малкина поддержана грантом РФФИ № 17-02-00403, И.Э. Мумджи и Р.В. Юсупова — субсидией, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения госзадания в сфере научной деятельности (задания № 3.6722.2017/8.9 и 3.7704.2017/4.6).

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47593.30F

1. Введение

Соединения редкоземельных (РЗ) металлов со структурой пирохлора $R_2M_2O_7$ (где R — РЗ-металл, M — Ge^{4+} , Ti^{4+} , Pt^{4+} , Sn^{4+}), содержащие сетки образованных РЗ-ионами тетраэдров с общими вершинами, в последние два десятилетия привлекают внимание исследователей наблюдаемыми в них эффектами геометрической магнитной фрустрации [1]. Особое место в этом ряду занимают пирохлоры, содержащие ионы с легкоплоскостной магнитной анизотропией (ионы XY-типа), к которым относятся Yb^{3+} и Er^{3+} . При низких температурах в пирохлорах $\text{Yb}_2\text{M}_2\text{O}_7$ и $\text{Er}_2\text{M}_2\text{O}_7$ наблюдался широкий спектр магнитоупорядоченных состояний, среди которых фазы с некопланарным и копланарным антиферромагнитным порядком, антиферромагнитная фаза Палмера–Чалкера, фаза с расслоенным ферромагнитным упорядочением [2–4]. Специфика магнитных свойств различных РЗ-пирохлоров определяется магнитными характеристиками одиночных РЗ-ионов и их энергетическим спектром в локальном кристаллическом поле.

Структура энергетических спектров и g -факторы основного состояния ионов Er^{3+} и Yb^{3+} как в магнитоконцентрированных, так и в разбавленных соединениях со структурой пирохлора исследовались ранее методами оптической [5], нейтронной [6–8] и мессбауэровской [9] спектроскопии. Однако представленные в литературе наборы параметров кристаллического поля как для ионов Er^{3+} , так и для ионов Yb^{3+} суще-

ственно отличаются друг от друга, а вычисляемые с использованием этих параметров либо магнитные, либо спектральные характеристики не согласуются с данными измерений. Настоящая работа направлена на разрешение имеющихся противоречий на основе экспериментальных и теоретических исследований физических свойств изолированных примесных РЗ-ионов в диамагнитном пирохлоре $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Измерены спектры ЭПР и селективно возбуждаемые спектры излучения синтезированных нами монокристаллических образцов $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, легированных ионами Er^{3+} либо Yb^{3+} (0.5 at.%). Полученные данные интерпретированы на основе моделирования кристаллических полей. Приведенные базовые наборы параметров кристаллических полей в кристаллах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ могут быть использованы для определения физически обоснованных параметров обменных взаимодействий в магнитоконцентрированных системах.

2. Образцы и техника эксперимента

Для синтеза соединения $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ были использованы оксиды Y_2O_3 и TiO_2 чистоты 99.95% (Alfa Aesar). Порошки брались в соотношении, близком к стехиометрическому, с небольшим (~ 0.5 mol.%) избытком оксида титана. Для легирования кристаллов РЗ-ионами использовались соли Er_2O_3 либо Yb_2O_3 с содержанием примесей менее 0.05 at.%. Смесь перемешивалась и гомогенизировалась путем перетирания в агатовой ступке

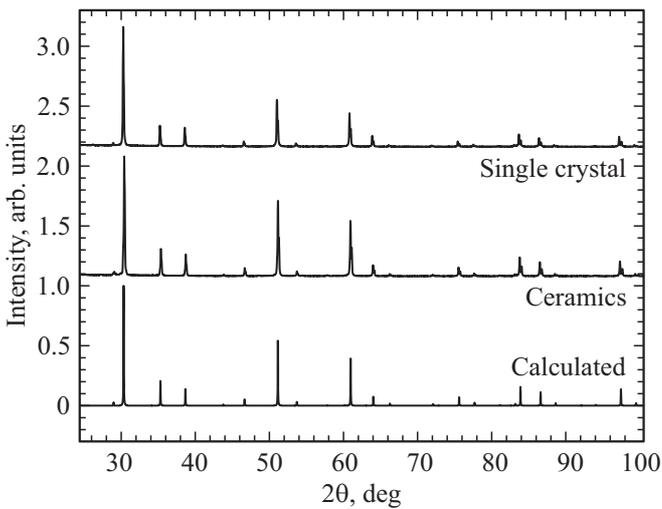


Рис. 1. Рассчитанная (черная линия) и измеренные порошковые дифрактограммы соединения $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ (0.5 at.%) после твердофазного синтеза (керамика, кружочки) и после роста кристалла (серая жирная линия).

в течение 6 h. Затем осуществлялась процедура твердофазного синтеза на воздухе при температуре 1000°C в течение 12 h. Получившийся продукт проверялся на предмет формирования искомой фазы со структурой пирохлора и отсутствия других фаз методом порошкового рентгеноструктурного анализа; при необходимости, процедура твердофазного синтеза повторялась. Далее с использованием гидравлического прессы в условиях гидростатического давления 200 atm формировалась заготовка в виде цилиндра диаметром 8 mm и длиной 80–100 mm. Рост кристалла осуществлялся методом зонной плавки с оптическим нагревом на установке FZ-T-4000-N-VII-VPO-PC (Crystal Systems Corp., Япония) со скоростью 2 mm в час. В результате были получены кристаллические образцы соединения $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, содержавшие примеси ионов Er^{3+} и Yb^{3+} с концентрацией ~ 0.5 at.%.

В обоих случаях образцы имели коричнево-желтую окраску, которая не связана с их легированием РЗ-ионами. Наиболее вероятной причиной окраски образцов является отклонение состава соединения от стехиометрического и, как следствие, образование центров окраски. Для проверки этого предположения были изучены порошковые дифрактограммы образца после твердофазного синтеза, а также тонко перемолотого кусочка кристалла. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с источником, имеющим медный антикатод. Излучение имеет дублетный спектр, характерный для CuK_α -излучения, что обуславливает соответствующую структуру максимумов в измеряемых сигналах. На рис. 1 представлены рассчитанная с использованием программы Powder Cell [10] дифрактограмма и результаты измерений порошков. Дифрактограмма заготовки после твердофазного синтеза в

деталях воспроизводит результат расчета. Однако в сигнале от порошка, полученного из выращенного кристалла, заметно изменилось соотношение интенсивностей дифракционных максимумов. При этом все ожидаемые пики в дифрактограмме присутствуют и наблюдаются на ожидаемых углах.

Интенсивности дифракционных максимумов изменяются при изменении заселенностей кристаллографических позиций, в частности, при образовании вакансий в кислородных подрешетках. Оксид иттрия имеет заметно более высокую температуру плавления, чем оксид титана, и поддержание расплавленного состояния зоны кристаллизации в течение долгого времени может привести к изменению состава соединения и отклонению от стехиометрии. Согласно результатам электрон-дисперсионного анализа, в выращенных кристаллах имеется недостаток ионов титана. Соотношение атомных концентраций катионов составило $\text{Y}:\text{Ti} = 1:0.90$.

Спектры ЭПР измерялись на спектрометре непрерывного действия X-диапазона (~ 9.5 ГГц) Bruker ESP300 со стандартным прямоугольным резонатором ER4102ST с рабочей модой TE_{102} . Измерения проводились при температуре 20 K с использованием продувочного гелиевого криостата ESR9 компании Oxford Instruments. Монокристаллические образцы были ориентированы по направлениям кристаллографических осей на рентгеновском дифрактометре, оснащенный столиком Эйлера. Точность ориентации составляла $\pm 2^\circ$. Ориентация кристаллографических направлений образца по отношению к постоянному магнитному полю выполнялась при помощи держателя образца с возможностью его вращения вокруг двух перпендикулярных направлений, что дает возможность точного выставления любого направления в образце.

В измерениях методом селективной лазерной спектроскопии использовались узкополосные перестраиваемые лазеры LQ109 на сапфире с титаном с шириной линии излучения 0.03 nm либо LQ125 на красителях с шириной спектра 0.05 nm производства компании Solar LTD (Минск, Беларусь). В обоих случаях для накачки использовалось излучение второй гармоники лазера на гранате с неодимом с длиной волны 532 nm. Длительность импульса возбуждения составляла 10 ns. Для детектирования использовались охлаждаемые фотоэлектронные умножители ФЭУ-109 (видимый и УФ-диапазон) и ФЭУ-83 (ближняя ИК-область), работающие в режиме счета фотонов. Для селекции детектируемой длины волны люминесценции использовался монохроматор МДР-23 с дифракционной решеткой 600 g/mm и спектральной шириной щели 2.6 nm/mm в комбинации с абсорбционными светофильтрами. Система детектирования имеет возможность выбора и ограничения временного диапазона счета импульсов после возбуждения. Кинетика люминесценции измерялась многоканальным накопителем MCS-Turbo. Образцы при выполнении этих экспериментов помещались в заливной гелиевый криостат и находились при температуре 4.2 K.

3. Результаты измерений

Ионы Y^{3+} в кубической кристаллической решетке пирохлора (пространственная симметрия $Fd\bar{3}m$) находятся в позициях $16d$ с локальной тригональной симметрией $D_{3d}(3m)$. Четыре подрешетки ионов Y^{3+} формируют сетку правильных тетраэдров с общими вершинами (рис. 2). Отметим существенное различие длин связей R_k между ионами Y^{3+} и ионами кислорода в первой (два иона O^{2-} на оси симметрии третьего порядка, $R_1 = 2.185 \text{ \AA}$) и второй (шесть ионов O^{2-} , образующих гофрированный шестиугольник, $R_2 = 2.51 \text{ \AA}$) координационных оболочках.

Вследствие одинаковой степени окисления и близости ионных радиусов примесные ионы Er^{3+} и Yb^{3+} замещают в основном ионы Y^{3+} . В кубическом кристалле появляются четыре типа магнитно-неэквивалентных центров РЗ-иона. В выращенных нами монокристаллических образцах с заметными отклонениями химического состава от стехиометрического возможно образование низкосимметричных центров РЗ-ионов, замещающих ионы Y^{3+} в дефектных позициях.

В кристаллическом поле тригональной симметрии основные мультиплеты $^6I_{15/2}$ иона Er^{3+} (электронная конфигурация $4f^{11}$) и $^2F_{7/2}$ -иона Yb^{3+} (электронная конфигурация $4f^{13}$) расщепляются на 8 и 4 дублетов соответственно, волновые функции которых преобразуются по неприводимым представлениям Γ_4 либо Γ_{56} точечной группы симметрии D_{3d} . Магнитные свойства этих состояний существенно различаются. В то время как g -тензор так называемых диполь-октупольных дублетов Γ_{56} имеет лишь одну отличную от нуля компоненту g_{\parallel} (дублеты Γ_{56} расщепляются только магнитным полем, направленным вдоль тригональной оси симметрии), обе — продольная и поперечная — компоненты g -тензора дублетов Γ_4 являются ненулевыми.

Первые возбужденные подуровни основных мультиплетов имеют энергии $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ для иона Er^{3+} [8] и $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ для Yb^{3+} [5]. При температуре 20 К преимущественно населены лишь основные дублеты Γ_4 , и в спектрах ЭПР проявляются лишь переходы между их зеемановскими подуровнями. На рис. 3 представлены спектры ЭПР кристаллов $Y_2Ti_2O_7:Er^{3+}$ (а) и $Y_2Ti_2O_7:Yb^{3+}$ (б) с концентрацией РЗ-ионов 0.5 at.%, измеренные в магнитных полях B_0 , ориентированных вдоль кристаллографических направлений $[111]$, $[110]$ и $[001]$. Видно, что в первых двух случаях в спектрах обоих ионов наблюдаются по две интенсивных линии, в третьем — одна. Данное наблюдение позволяет сделать заключение, что в спектрах ЭПР доминируют сигналы от центров тригональной симметрии.

Значение эффективного g -фактора аксиального центра в магнитном поле, направленном под углом θ к оси симметрии, равно

$$g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}. \quad (1)$$

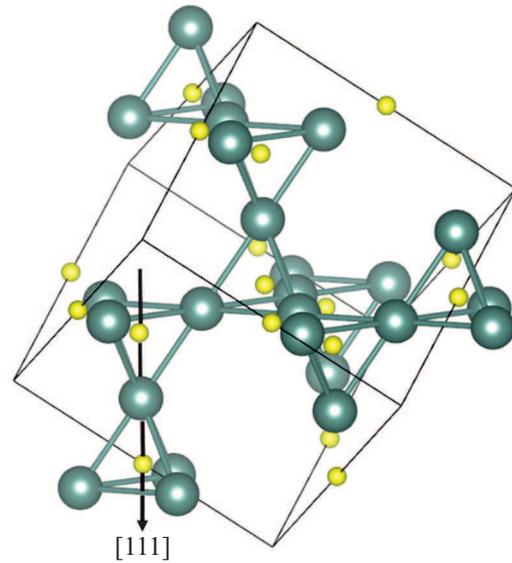


Рис. 2. Сеть тетраэдров из ионов Y^{3+} с общими вершинами в соединении $Y_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора представлена крупными шариками. В левой нижней части выделена пара тетраэдров, определяющая локальную структуру в позиции иона Y^{3+} ; маленькие шарики служат для обозначения пары ближайших ионов кислорода.

В магнитном поле $B_0 \parallel [111]$ наблюдаются два сигнала: один — от одного центра с осью, направленной вдоль приложенного поля ($g = g_{\parallel}$), другой — от трех остальных эквивалентных центров ($\theta = 70.53^\circ$). Аналогично, в поле $B_0 \parallel [110]$ наблюдаются сигналы ЭПР двух пар центров с углами $\theta = 90^\circ$ и $\theta = 35.26^\circ$. В поле $B_0 \parallel [001]$ все четыре центра эквивалентны, $\theta = 54.74^\circ$. Анализ спектров, приведенных на рис. 3, позволил определить компоненты g -тензоров, для иона Er^{3+} $g_{\parallel} = 2.29$ (2.315), $g_{\perp} = 6.76$ (6.763); для иона Yb^{3+} $g_{\parallel} = 1.787$ (1.82), $g_{\perp} = 4.216$ (4.21) [в скобках приведены g -факторы, вычисленные в рамках представленных ниже моделей кристаллического поля]. Отметим, что интенсивные сигналы в спектрах ЭПР обусловлены переходами между магнитными подуровнями четных изотопов ионов Er^{3+} и Yb^{3+} (ядерный спин $I = 0$). Линии в спектрах, расположенные в окрестности интенсивных компонент, обусловлены сверхтонким взаимодействием в изотопах ^{167}Er ($I = 7/2$, естественная распространенность 22.09%) либо ^{171}Yb ($I = 1/2$, 14.3%) и ^{173}Yb ($I = 5/2$, 16.2%).

Штарковская структура мультиплетов примесных ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в кристаллах $Y_2Ti_2O_7$ изучалась методом селективной лазерной спектроскопии. Как метод, так и объекты исследований обладают спецификой, заметно усложняющей интерпретацию экспериментальных данных. Во-первых, любой синтетический кристалл несовершенен: его структура независимо от метода синтеза всегда содержит дефекты, как точечные (катионные и анионные вакансии, примеси), так и протяженные

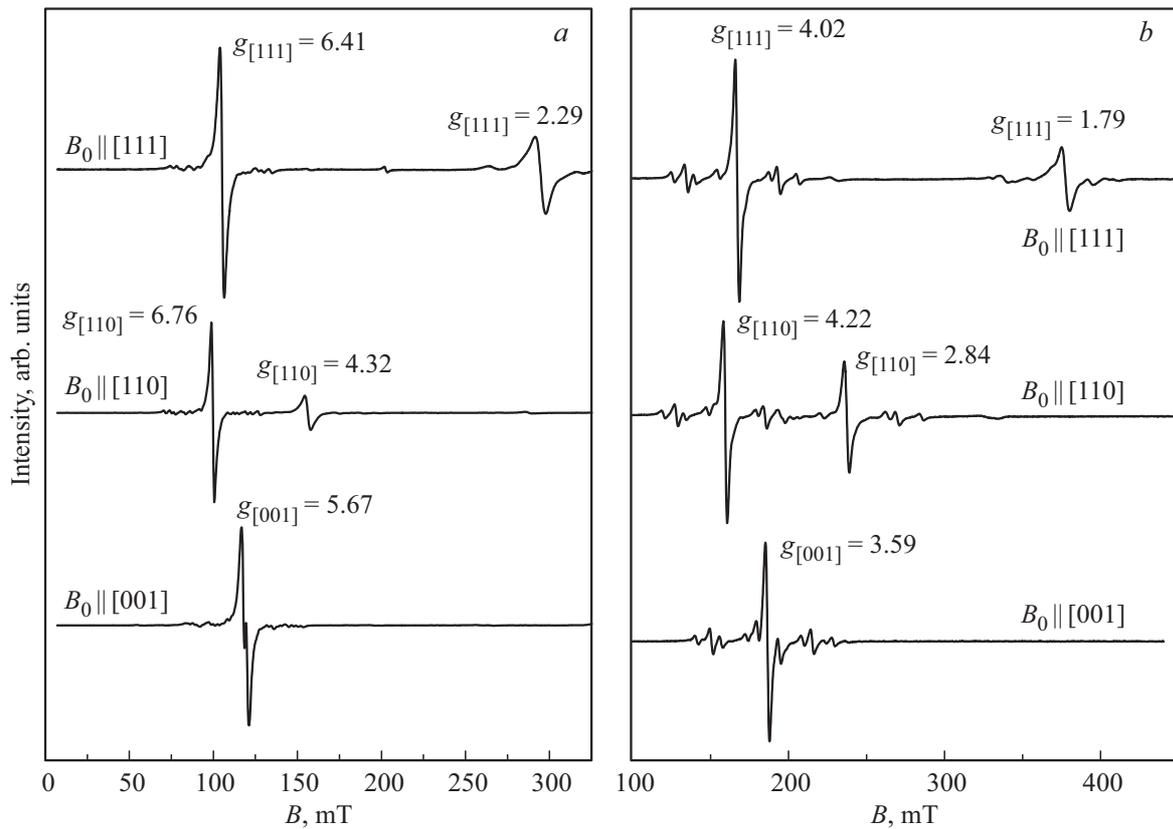


Рис. 3. Спектры ЭПР кристаллов $Y_2Ti_2O_7:Er^{3+}$ (a) и $Y_2Ti_2O_7:Yb^{3+}$ (b), измеренные при указанных направлениях магнитного поля B_0 при $T = 20$ К на частоте $\nu = 9.356$ GHz.

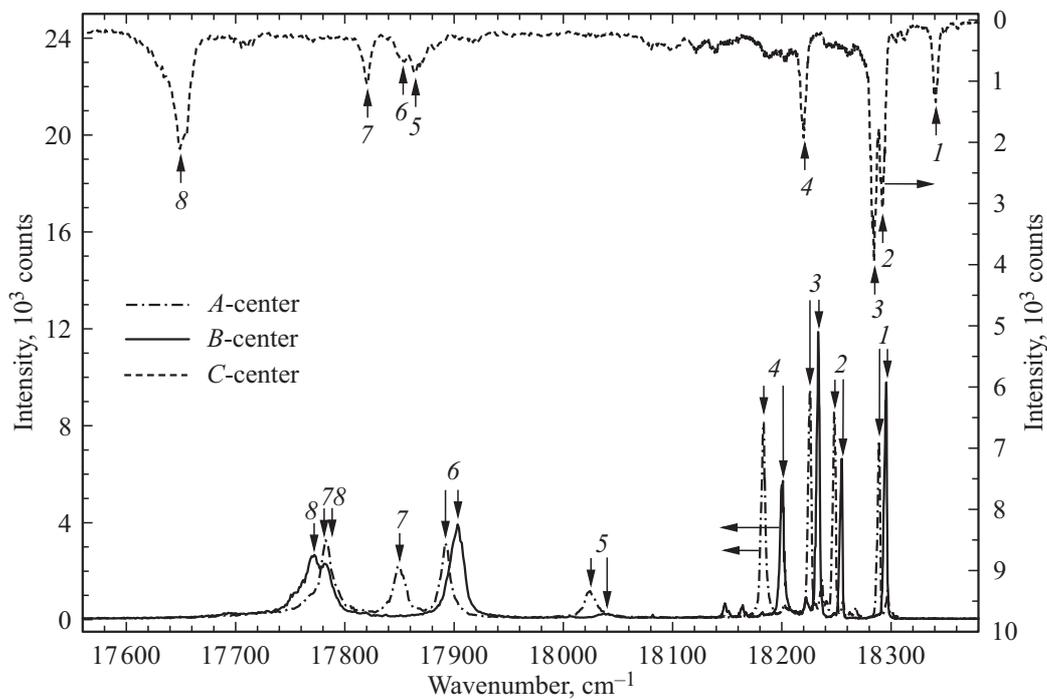


Рис. 4. Спектры люминесценции трех типов примесных центров ионов Er^{3+} в кристалле $Y_2Ti_2O_7$, имеющих наибольшую интенсивность; волновые числа возбуждающего света $\nu_A = 20430.7$ cm^{-1} , $\nu_B = 19004.2$ cm^{-1} , $\nu_C = 20677.4$ cm^{-1} ; $T = 4.2$ К.

Таблица 1. Измеренные и вычисленные энергии различных состояний (в cm^{-1}) РЗ-ионов в кристаллах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ и $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

$\text{Er}^{3+} ({}^4I_{15/2})$				Yb^{3+}				
Γ	ErTiO	YTiO:Er	YTiO:Er	${}^{2S+1}L_J$	Γ	YbTiO	YTiO:Yb	YTiO:Yb
	Экспер. [8]	Экспер. [Наст. работа]	Расчет [Наст. работа]			Экспер. [6]	Экспер. [Наст. работа]	Расчет [Наст. работа]
Γ_4	0	0	0	${}^2F_{7/2}$	Γ_4	0	0	0
Γ_{56}	50.8	49.3	47.9		Γ_4	617.9	—	613 541*
Γ_4	58.8	56.8	57.9		Γ_{56}	658.6	655	657 590*
Γ_4	126.5	121.8	132.4		Γ_4	936.3	976	966 833*
Γ_4	484.9	478.8	461.9	${}^2F_{5/2}$	Γ_4	—	10291	10291 10335*
Γ_{56}	501.9	490.3	473.3		Γ_4	—	10856	10852 10778*
Γ_4	534.1	522.4	504.0		Γ_{56}	—	11025	11042 10968*
Γ_{56}	702.4	694.7	700.3					

Примечание. * — без учета гибридизации с состояниями с переносом заряда (см. текст).

(дислокации), часть примесных ионов оказывается в возмущенных, ассоциированных с дефектами, позициях. Во-вторых, метод селективной лазерной спектроскопии обладает высокой чувствительностью и позволяет выделять и исследовать люминесцирующие центры, концентрации которых в образцах различаются на несколько порядков. Как следствие, многоцентровость в активированных кристаллах усложняет идентификацию наблюдаемых спектров.

Специфика кристаллов $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ связана с наличием центра инверсии в замещаемой РЗ-ионами позиции ионов Y^{3+} в регулярной решетке. В этом случае $f-f$ -переходы запрещены по четности в электродипольном приближении. Переходы из основного мультиплета ${}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} на подуровни большинства мультиплетов в видимой и ближней инфракрасной областях спектра запрещены также в магнитодипольном приближении ($|\Delta J| > 1$). Поскольку запрет по четности может быть снят близко расположенным дефектом, вероятности оптических переходов ионов Er^{3+} в регулярных и ассоциированных с дефектами позициях могут отличаться на порядки величины. В этом случае интенсивность наблюдаемых спектров люминесценции и возбуждения не является объективной мерой концентрации центров, и для дифференциации регулярных и дефектных центров может потребоваться дополнительная информация. Специфика примесных центров, образуемых ионами Yb^{3+} , несколько иная: она связана с традиционно интенсивной электронно-колебательной структурой оптических спектров этих ионов. Сложной в этом случае является задача разделения линий, отвечающих бесфононным и электронно-колебательным переходам.

Отметим, что в низкотемпературных экспериментах информация о схемах энергетических подуровней основ-

ного и возбужденных мультиплетов извлекается из спектров люминесценции и возбуждения, соответственно.

Перейдем к изложению полученных экспериментальных результатов. На рис. 4 показаны наиболее интенсивные спектры люминесценции с нижнего подуровня мультиплета ${}^4S_{3/2}$ на основной мультиплет ${}^4I_{15/2}$ трех различных примесных центров ионов Er^{3+} . Интенсивности линий центров *A* и *B* примерно одинаковы, интенсивность линий центра *C* в несколько раз меньше. Времена жизни для трех типов центров примерно одинаковы, порядка сотен микросекунд. Задача определения центра, соответствующего ионам Er^{3+} в регулярных позициях ионов Y^{3+} , была решена путем сопоставления проявляющихся в спектрах люминесценции структур подуровней основного мультиплета со структурой, определенной из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [8] (см. табл. 1).

На рис. 5 показаны спектры люминесценции и возбуждения основного, доминирующего по интенсивности в интегральных спектрах, примесного центра ионов Yb^{3+} в кристаллах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Помимо основного, были выделены еще 4 типа центров, имевших на порядки более слабую интенсивность линий. Время жизни люминесценции основного центра составляет 3.59 ms, времена жизни других центров лежат в пределах 2.06–3.54 ms. Характерной чертой спектров люминесценции и возбуждения основного центра Yb^{3+} является богатая колебательная структура. Спектры, представленные на рис. 5, проявляют заметную симметрию. В данном случае, для идентификации бесфононных линий в спектре возбуждения, мы сопоставили его со спектром поглощения концентрированного соединения $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5]. Положения линий в спектре люминесценции также определялись исходя из сравнения с данными экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6].

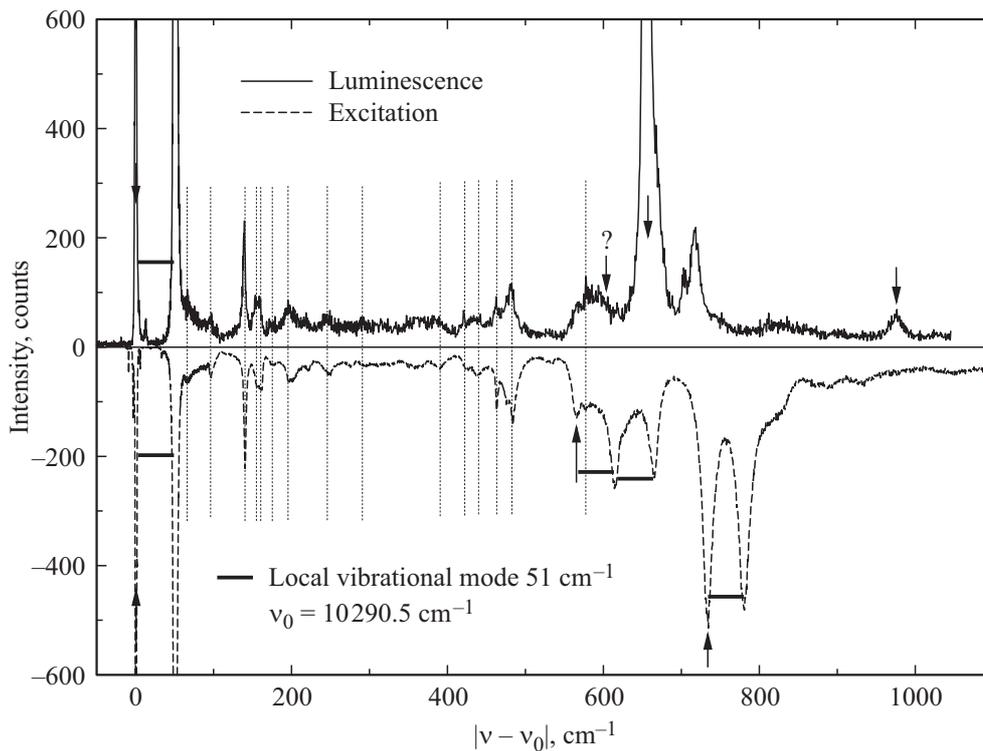


Рис. 5. Смещенные по энергии для сопоставления спектры люминесценции (верхняя панель) и возбуждения (нижняя панель) кристалла $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$. Стрелками отмечены линии, отнесенные нами к бесфонным переходам, пунктирными линиями — колебательные спутники, присутствующие в обоих спектрах.

4. Обсуждение результатов

Моделирование измеренных оптических и ЭПР-спектров ионов Er^{3+} было выполнено с использованием параметризованного одноионного гамильтониана

$$H = H_{\text{FI}} + H_{\text{CF}} + H_Z, \quad (2)$$

определенного в полном пространстве 364 состояний электронной оболочки $4f^{11}$. Здесь H_{FI} — стандартный гамильтониан свободного иона [11], H_{CF} — энергия $4f$ -электронов в кристаллическом поле тригональной симметрии, определяемая шестью независимыми параметрами B_p^n (используем локальную систему координат с осью z вдоль оси симметрии рассматриваемого центра):

$$H_{\text{CF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6, \quad (3)$$

O_p^n — линейные комбинации сферических тензорных операторов [12], $H_Z = -\mu\mathbf{B}$ — энергия электронов в магнитном поле \mathbf{B} ($\mu = -\mu_B(k\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ — магнитный момент, \mathbf{L} и \mathbf{S} — орбитальный и спиновый моменты РЗ-иона соответственно, k — фактор орбитальной редукции, μ_B — магнетон Бора).

Начальные величины параметров кристаллического поля были вычислены в рамках модели обменных зарядов [12,13], а затем скорректированы сопоставлением

вычисленных и измеренных спектральных характеристик кристалла $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$. Полученный в результате набор параметров приведен в табл. 2, вычисленные с использованием этих параметров энергии подуровней мультиплетов (см. табл. 1) и g -факторы ионов Er^{3+} в узлах регулярной решетки хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Однако при рассмотрении спектральных характеристик кристалла $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ мы обнаружили, что штарковскую структуру мультиплетов 2F_J ($J = 7/2, 5/2$) ионов Yb^{3+} невозможно воспроизвести в рамках стандартного приближения кристаллического поля с использованием физически обоснованных параметров, сопоставимых с параметрами кристаллических полей в других редкоземельных пирохлорах. Следуя развитой ранее модели электронной структуры ионов Yb^{3+} в комплексах с низкой энергией полосы переноса заряда [14], мы предполагаем, что существенный вклад в формирование наблюдаемого спектра вносит гибридизация основной электронной конфигурации $4f^{13}$ с возбужденными конфигурациями $4f^{14}-2p^5$, образующимися при виртуальном переносе заряда с $2p^6$ -оболочек двух ближайших лигандов на незаполненную оболочку иона Yb^{3+} .

Гамильтониан комплекса $\text{Yb}^{3+}\text{O}_2^{2-}$, оперирующий в пространстве 14 состояний иона Yb^{3+} ($4f^{13}$) и состояний с переносом заряда (по шесть спин-орбиталей двух ближайших ионов кислорода O^- с дыркой на

Таблица 2. Параметры кристаллических полей (см^{-1}), действующих на РЗ-ионы в кристаллах $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

p k	Er^{3+}			Yb^{3+}		
	$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5]	$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [8]	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}$ Настоящая работа	$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6]	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}$ [5]	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}$ Настоящая работа
2 0	267.0	210.9	239.8	278.9	273	264.8
4 0	315.5	328.6	311.8	274.8	317.5	270.8
4 3	-2212.6	-2766.8	-2305.2	-1514.6	-1780.7	-2155.2
6 0	43.6	45.3	45.7	59.3	52.3	44.9
6 3	667.3	621.9	666.6	2213.7	591.8	636.6
6 6	717.2	783.3	753.2	395.4	719.1	683.2

2*p*-оболочке) можно записать в виде

$$H = H(4f^{13}) + H(ch - t) + H(4f^{13}, ch - t). \quad (4)$$

Оператор $H(4f^{13})$ включает энергию спин-орбитального взаимодействия и энергию взаимодействия дырки на $4f$ -оболочке с кристаллическим полем (см. (3)). Энергии состояний с переносом заряда определяются гамилтонианом $H(ch - t)$, содержащим разность энергий Δ $2p$ -дырки на лиганде и дырки на $4f$ -оболочке, энергию спин-орбитального взаимодействия $2p$ -дырки и её взаимодействие с кристаллическим полем (поскольку в регулярной решетке рассматриваемые лиганды находятся в позициях с тетраэдрической симметрией, кристаллическое поле на $2p$ -дырке формируется лишь электроном, перешедшим с лиганда на РЗ-ион). Оператор $H(4f^{13}, ch - t)$ связывает состояния с переносом заряда с волновыми функциями иона Yb^{3+} . Матрица этого оператора была параметризована двумя интегралами перескока T_σ и T_π для σ - и π -связей соответственно в рамках предположения, что степень гибридизации $4f$ -орбиталей РЗ-иона и $2p$ -орбиталей лигандов пропорциональна интегралам их перекрывания.

Значения трех варьируемых параметров модели $T_\sigma = 1175 \text{ см}^{-1}$, $T_\pi = -600 \text{ см}^{-1}$, $\Delta = 24200 \text{ см}^{-1}$ были получены из сопоставления вычисляемых энергий комплекса $\text{Yb}^{3+}\text{O}_2^{2-}$ и компонент g -тензора его основного состояния с результатами измерений. Используемые в расчетах параметры кристаллического поля в операторе (3) приведены в табл. 2, они не противоречат наборам параметров, полученным из анализа спектров других редкоземельных пироксенов, в частности, согласуются и с найденными в настоящей работе параметрами кристаллического поля в кристалле $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$.

5. Заключение

В результате выполненных измерений спектров ЭПР и селективно возбуждаемых спектров люминесценции определены значения g -факторов и уточнены схемы

уровней энергии одиночных ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в кристалле $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироксена. Анализ экспериментальных данных, выполненный в рамках модели обменных зарядов, позволил представить самосогласованное описание магнитных и спектральных свойств ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} в регулярных кристаллографических позициях, и определить соответствующие наборы параметров кристаллических полей.

Для описания энергетического спектра ионов Yb^{3+} предложена новая интерпретация кристаллического поля на основе количественной модели гибридизации дырки в $4f$ -оболочке итербия и $2p$ -дырок на двух аномально близких ионах кислорода. Рассмотренная модель создает основу для понимания высокой чувствительности ионов Yb^{3+} к деформациям кристаллической решетки, индуцированным нестехиометрией пироксенов. Открыта возможность уточнения параметров анизотропных обменных взаимодействий между РЗ-ионами в концентрированных системах $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Список литературы

- [1] J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan. Rev. Mod. Phys. **82**, 53 (2010).
- [2] A. Poole, A.S. Wills, E. Lelievre-Berna, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 452201 (2007).
- [3] Z.L. Dun, X. Li, R.S. Freitas, E. Arrighi, C.R. Dela Cruz, M. Lee, E.S. Choi, H.B. Cao, H.J. Silverstein, C.R. Wiebe, J.G. Cheng, H.D. Zhou. Phys. Rev. B **92**, 140407 (2015).
- [4] A. Yaouanc, P. Dalmas de Reotier, P. Bonville, J.A. Hodges, V. Glazkov, L. Keller, V. Sikolenko, M. Bartkowiak, A. Amato, C. Baines, P.J.C. King, P.C.M. Gibbens, A. Forget. Phys. Rev. Lett. **110**, 127207 (2013).
- [5] B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, M.N. Popova, S.A. Klimin, E.P. Chukalina, E. Antic-Fidancev, Ph. Goldner, P. Aschehoug, G. Dhalenne. Phys. Rev. B **70**, 075112 (2004).
- [6] J. Gaudet, D.D. Maharaj, G. Sala, E. Kermarrec, K.A. Ross, H.A. Dabkowska, A.I. Kolesnikov, G.E. Granroth, B.D. Gaulin. Phys. Rev. B **92**, 134420 (2015).
- [7] G. Sala, D.D. Maharaj, M.B. Stone, H.A. Dabkowska, B.D. Gaulin. Phys. Rev. B **97**, 224409 (2018).

- [8] J. Gaudet, A.M. Hallas, A.I. Kolesnikov, B.D. Gaulin. Phys. Rev. B **97**, 024415 (2018).
- [9] J.A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, M. Rams, K. Królas, G. Dhalenne. J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 41 9301 (2001).
- [10] W. Kraus, G. Nolze. J. Appl. Cryst. **29**, 301 (1996).
- [11] H.M. Crosswhite, H. Crosswhite. J. Opt. Soc. Am. B **1**, 246 (1984).
- [12] V.V. Klekovkina, A.R. Zakirov, B.Z. Malkin, L.A. Kasatkina. J. Phys.: Conf. Ser. **324**, 012036 (2011).
- [13] В.В. Клековкина, Б.З. Малкин. Оптика и спектроскопия **116**, 925 (2014).
- [14] B.Z. Malkin, A.M. Leushin, A.I. Iskhakova, J. Heber, M. Altwein, K. Moller, I.I. Fazlizhanov, V.A. Ulanov. Phys. Rev. B **62**, 7063 (2000).

Редактор К.В. Емцев