

Селективная лазерная спектроскопия примесных центров ионов Ho^{3+} в кристалле SrY_2O_4

© С.И. Никитин, Е.М. Куташова, Р.В. Юсупов, Р.Г. Батулин, А.Г. Киямов, И.Э. Мумджи, Б.З. Малкин

Казанский федеральный университет,
420008 Казань, Россия

e-mail: sergey.nikitin@kpfu.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

В окончательной редакции 26.11.2022 г.

Принята к публикации 28.11.2022 г.

Методом селективной лазерной спектроскопии проведены детальные исследования спектров люминесценции и возбуждения люминесценции примесных центров ионов Ho^{3+} в кристалле SrY_2O_4 . На основе полученных данных построена структура энергетических уровней мультиплетов 5I_8 , 5I_7 , 5I_6 , 5S_2 и 5F_4 двух структурно неэквивалентных примесных центров ионов Ho^{3+} в позициях Y1 и Y2 кристаллической решетки. Наблюдаемые спектры хорошо описываются в рамках теории кристаллического поля (КП), определены параметры кристаллических полей симметрии C_s в позициях Y1 и Y2. На основе полученных параметров кристаллического поля рассчитаны параметры спектров ЭПР, которые полностью согласуются с экспериментальными значениями.

Ключевые слова: кристаллическое поле, редкоземельные ионы, селективная лазерная спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55546.77-22

Введение

Спектроскопическим исследованиям соединений SrY_2O_4 , активированных редкоземельными (РЗ) ионами (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}), посвящено большое число работ. Интерес к исследованиям данных соединений обусловлен в первую очередь перспективностью их применения в качестве люминофоров для плоских дисплеев и светоизлучающих устройств. Достаточно полный обзор результатов исследований в этом направлении представлен в [1]. Необходимо отметить, что данные исследования, как и исследования других перспективных люминофоров, посвящены изучению свойств микро- и нанокристаллических порошков, синтезированных химическими методами, с акцентом на их светоизлучающие свойства при комнатной и более высоких температурах. Спектры, приведенные в большинстве работ, были измерены с низким спектральным разрешением, анализ центрального состава, штарковской структуры мультиплетов примесных РЗ ионов и идентификация оптических переходов практически не представляются возможными.

Вторым чрезвычайно интересным и актуальным направлением исследований двойных оксидов стронция-редких земель является изучение с использованием методов магнитометрии и нейтронной спектроскопии необычных низкотемпературных магнитных свойств концентрированных соединений SrRE_2O_4 , где RE — РЗ ион. В частности, было обнаружено сосуществование магнитоупорядоченной и неупорядоченной подсистем ионов эрбия ($T_N = 0.75$ К) [2], гольмия ($T_N = 0.62$ К) [3,4] и неодима [5]. Показано, что в кристаллах SrDy_2O_4 отсутствует дальний магнитный порядок при охлажде-

нии вплоть до температуры 0.02 К [6,7]. Антиферромагнитная неколлинеарная магнитная структура в плоскости отражения кристаллической решетки ($T_N = 0.95$ К) обнаружена в SrYb_2O_4 [8], фазовые переходы, индуцированные внешним магнитным полем, наблюдались в SrHo_2O_4 [9], SrDy_2O_4 [10] и SrEr_2O_4 [11]. Многообразие зарегистрированных магнитных структур обусловлено квазиодномерной структурой кристаллической решетки орторомбической симметрии с пространственной группой $Pnam$ ($N62$, D_{2h}^{16}) [12], четырьмя магнитно-неэквивалентными позициями РЗ ионов, конкуренцией одноионной магнитной анизотропии с анизотропными обменными и дипольными взаимодействиями между РЗ ионами.

Соединения SrRE_2O_4 принадлежат к магнетикам с трехмерными геометрическими фрустрациями смешанного типа, решетка содержит скошенные лестницы (зигзагообразные цепочки), распространяющиеся вдоль оси c , и сотовую структуру в плоскостях ab (рис. 1).

Элементарная ячейка изоструктурного кристалла SrY_2O_4 содержит 4 иона Sr^{2+} , 16 ионов O^{2-} и 8 ионов Y^{3+} в позициях Вайкоффа 4с. Ионы Y^{3+} образуют две подсистемы Y1 и Y2, каждая из которых содержит 4 кристаллографически эквивалентные подрешетки с радиусами-векторами, $\mathbf{r}_{1,\lambda} = [ax_\lambda, by_\lambda, 0.25c]$, $\mathbf{r}_{2,\lambda} = [a(0.5-x_\lambda), b(y_\lambda-0.5), 0.75c]$, $\mathbf{r}_{3,\lambda} = -\mathbf{r}_{1,\lambda}$, $\mathbf{r}_{4,\lambda} = -\mathbf{r}_{2,\lambda}$, где a , b и c — параметры кристаллической решетки, $\lambda = \text{Y1, Y2}$, x_λ и y_λ — безразмерные структурные параметры. Постоянная решетки $c \sim 0.34$ нм примерно в три раза меньше, чем постоянные решетки $a \sim 1$ нм и $b \sim 1.2$ нм, каждая подрешетка представляет собой цепочку вдоль оси c . Цепочки ионов Y^{3+} в

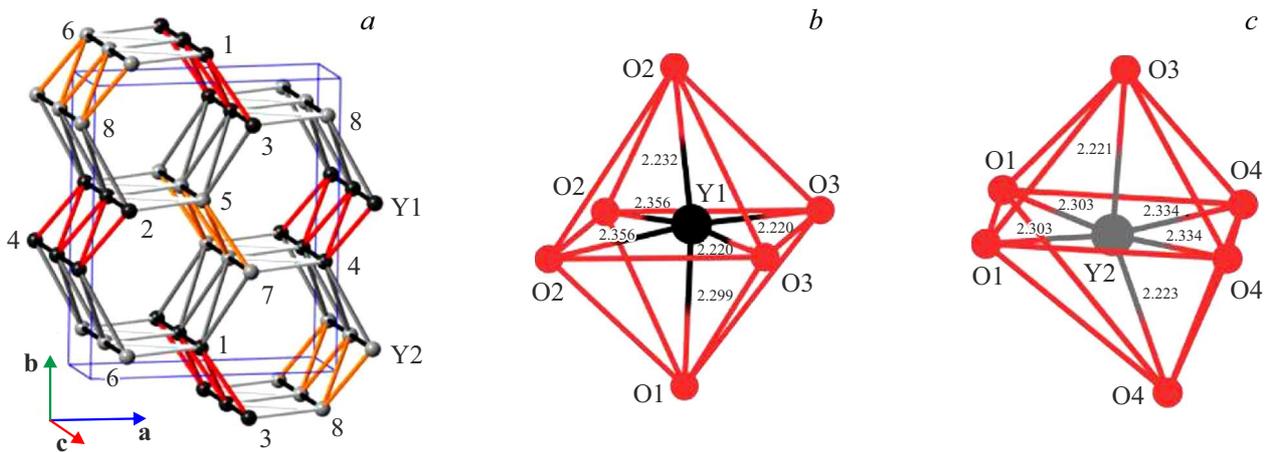


Рис. 1. Фрагменты структуры кристалла SrY_2O_4 : (a) подрешетки Y1 и Y2, (b, c) ближайшее кислородное окружение ионов иттрия.

позициях с базисными векторами $\mathbf{r}_{1,\lambda}$ и $\mathbf{r}_{3,\lambda}$ ($\mathbf{r}_{2,\lambda}$ и $\mathbf{r}_{4,\lambda}$) образуют лестницы вдоль оси c и сдвинуты друг относительно друга на $c/2$. Эти лестницы можно рассматривать как зигзагообразные цепочки с немного отличающимися расстояниями между первыми (~ 0.35 nm и ~ 0.355 nm в цепочках ионов Y1 и Y2 соответственно) и вторыми (постоянная решетки c во всех цепочках) соседями. Кристаллическая структура содержит два типа лестниц (позиции $\mathbf{r}_{1,\lambda}$, $\mathbf{r}_{3,\lambda}$ и $\mathbf{r}_{2,\lambda}$, $\mathbf{r}_{4,\lambda}$), их плоскости развернуты вокруг оси c относительно друг друга на угол $\sim \pi/3$. Ионы Y^{3+} находятся в искаженных кислородных октаэдрах, точечная группа симметрии C_s для обеих позиций Y1 и Y2 (рис. 1, b, c). PЗ ионы в позициях с базисными векторами $\mathbf{r}_{1,\lambda}$ и $\mathbf{r}_{3,\lambda}$ ($\mathbf{r}_{2,\lambda}$ и $\mathbf{r}_{4,\lambda}$) магнитно-эквивалентны.

Первым шагом в построении микроскопической модели магнитных свойств PЗ соединения является определение спектра возбуждений электронной подсистемы и симметрии волновых функций подуровней основного мультиплета PЗ иона в кристаллическом поле (КП). Для решения этой задачи в случае многоцентровой системы ионов гольмия в кристалле SrHo_2O_4 в настоящей работе выполнено исследование спектральных характеристик изоструктурных диамагнитных кристаллов SrY_2O_4 с низкими концентрациями примесных ионов Ho^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} , методом оптической селективной лазерной спектроскопии.

Следует отметить, что ранее оценки энергий ряда электронных возбуждений в кристалле SrHo_2O_4 были получены в измерениях спектров неупругого рассеяния нейтронов [13,14]. Спектры субмиллиметрового ЭПР примесных ионов Ho^{3+} в монокристаллах SrY_2O_4 были измерены в работе [15].

Образцы и методика измерений

Монокристаллы SrY_2O_4 , допированные ионами Ho^{3+} , были выращены методом оптической зонной плавки аналогично [16]. Применение данного метода обусловлено

высокой температурой плавления (2170°C) кристаллов SrY_2O_4 . В качестве исходных материалов использовались SrCO_3 (Alfa Aesar, 99.99%), Y_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%) и Ho_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%), концентрация ионов Ho^{3+} в исходной шихте составляла 0.2 at.%. На первом этапе осуществлялся твердофазный синтез. Тщательно перемолотый стехиометрический состав отжигался при температуре 1050°C в течение 8 h. Результат синтеза контролировался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Результаты измерений показали, что синтезированный порошок является однофазным, параметры решетки и пространственная группа симметрии соответствуют соединению SrY_2O_4 . Из полученного порошка в гидростатическом прессе формировалась цилиндрическая заготовка диаметром 5 mm и длиной 70 mm. Рост кристаллов осуществлялся в потоке воздуха (расход воздуха 0.5 l/min) на установке оптической зонной плавки FZT-4000-N-VII-VPO-PC (Crystal Systems Corp., Japan). Скорость протягивания через зону расплава составляла 3 mm/h. Для обеспечения однородности зоны расплава нижняя и верхняя части выращиваемого кристалла (относительно зоны расплава) вращались в противоположных направлениях со скоростью 15 rot/min.

Выращенные кристаллы были прозрачными и не имели окраски. Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы также являются однофазными, и их структура соответствует соединению SrY_2O_4 . Постоянные решетки $a = 1.007437$ nm, $b = 1.19116$ nm, $c = 0.3407$ nm и координаты атомов в элементарной ячейке определены при комнатной температуре, в частности, $x_{Y1} = 0.42312$, $y_{Y1} = 0.11043$, $x_{Y2} = 0.42346$, $y_{Y2} = 0.61229$, $x_{O1} = 0.21379$, $y_{O1} = 0.17172$, $x_{O2} = 0.12494$, $y_{O2} = 0.47966$, $x_{O3} = 0.51025$, $y_{O3} = 0.78370$, $x_{O4} = 0.42429$, $y_{O4} = 0.42568$. Образцы для исследований вырезались из выращенных кристаллов в форме параллелепипеда и имели размеры $3 \times 3 \times 4$ mm. Для проведения оптических измерений образцы не ориентировались относительно

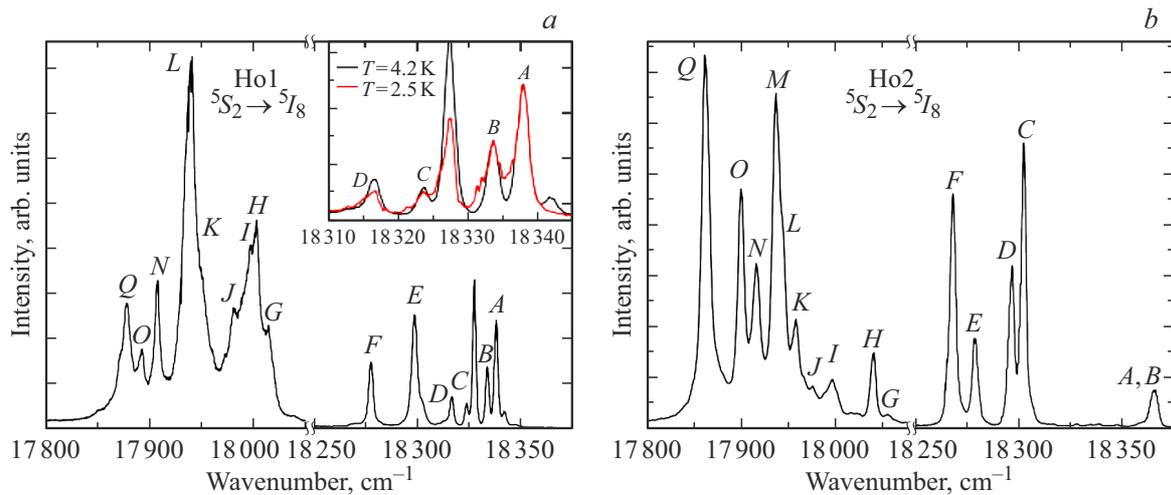


Рис. 2. Селективно возбуждаемые спектры люминесценции примесных ионов Ho^{3+} ($^5S_2 \rightarrow ^5I_8$) в кристалле $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}$ (0.2 at.%), $T = 4.2 \text{ K}$. (a) Энергия возбуждения $\nu_{\text{exc}} = 18572.7 \text{ cm}^{-1}$, люминесценция соответствует переходам с уровней нижнего квазидублета (Γ_1, Γ_2 , — 18337.9 и 18341.7 cm^{-1}) мультиплета 5S_2 ионов Ho1. На вставке показана трансформация коротковолновой части спектра люминесценции при понижении температуры до 2.5 K . (b) Энергия возбуждения 18644.7 cm^{-1} , излучение соответствует переходам с нижнего квазидублета (Γ_1, Γ_2 , 18365.5 cm^{-1}) мультиплета 5S_2 ионов Ho2.

кристаллографических осей, грани параллелепипеда были отполированы.

Для проведения измерений методами селективной лазерной спектроскопии в качестве источника возбуждения люминесценции использовался импульсный лазер на растворе красителя Coumarin-153, ширина линии излучения составляла 0.4 \AA . Накачка осуществлялась третьей гармоникой лазера на $\text{YAG}:\text{Nd}$ (LQ129, Solar LS). Длина волны и ширина линии лазерного излучения определялись широкодиапазонным измерителем длины волны (SHR, Solar LS). В системе регистрации люминесценции использовались монохроматор МДР-23, охлаждаемые фотоэлектронные умножители ФЭУ-106 (термоэлектрическое охлаждение) и ФЭУ-83 (охлаждение парами жидкого азота), работающие в режиме счета фотонов. Измерение кинетики люминесценции осуществлялось с помощью многоканального накопителя Turbo MCS. Исследуемый образец помещался в гелиевый заливной криостат и находился в парах гелия при температуре 4.2 K , в ряде экспериментов температура образца понижалась примерно до 2.5 K путем откачки паров гелия.

Экспериментальные результаты

Согласно рентгеноструктурным данным, при активации кристаллов SrY_2O_4 P3 ионами могут образовываться, как минимум, два типа структурно неэквивалентных примесных центров, соответствующих замещению ионов Y^{3+} P3 ионами. Возбуждение люминесценции осуществлялось в мультиплеты $^5S_2, ^5F_4$. Люминесценция исследуемого образца наблюдалась в широком спектральном диапазоне и соответствовала следующим пе-

реходам ионов Ho^{3+} : $^5S_2 \rightarrow ^5I_8, ^5S_2 \rightarrow ^5I_7, ^5S_2 \rightarrow ^5I_6, ^5F_5 \rightarrow ^5I_8, ^5I_5 \rightarrow ^5I_8, ^5I_6 \rightarrow ^5I_8$. Наиболее интенсивная люминесценция соответствовала переходам из мультиплета 5S_2 . При подборе длины волны возбуждения в наблюдаемых спектрах люминесценции удалось выделить спектры преимущественно двух различных по структуре уровней центров ионов Ho^{3+} . Необходимо отметить, что наблюдались и другие спектры люминесценции ионов Ho^{3+} , но их интенсивность люминесценции была более чем на два порядка меньше. На рис. 2 показаны спектры люминесценции двух примесных центров ионов Ho^{3+} . На основании всей совокупности экспериментальных данных, представленных в работе, теоретических расчетов и данных, полученных методом ЭПР, достигнута однозначная интерпретация наблюдаемых спектров люминесценции и возбуждения люминесценции. По этой причине на данном рисунке и далее в работе введены обозначения центров Ho1 и Ho2, соответствующие примесным центрам ионов Ho^{3+} в позициях Y1 и Y2 соответственно. На рис. 2 буквами обозначены штарковские подуровни мультиплета 5I_8 , соответствующие обозначениям, приведенным в табл. 1. Аналогичные обозначения представлены и на других рисунках.

В спектре люминесценции центра Ho1, представленном на рис. 2, наблюдается структура линий, обусловленная расщеплением мультиплета 5S_2 , расщепление нижнего квазидублета составляет 3.8 cm^{-1} . Данный вывод подтверждается трансформацией спектра люминесценции при понижении температуры до 2.5 K — интенсивности линий, соответствующих переходам с верхнего подуровня квазидублета, уменьшаются (см. вставку на рис. 2, a). Энергетический зазор между линиями A и B (4.3 cm^{-1}) соответствует расстоянию между нижними

Таблица 1. Измеренные и вычисленные энергии (cm^{-1}) штарковских подуровней мультиплетов примесных ионов Ho^{3+} в SrY_2O_4

$2s+1L_J$	Ho1			Ho2				
	Γ	Эксперимент	Теория	Γ	Эксперимент	Теория		
5I_8	A	2	0	0	1	0	0	
	B	2	4.3	4.35	2	< 2.5	1.64	
	C	1	14.7	14.3	2	62.1	62.9	
	D	1	25.6	24.7	2	67.7	67.7	
	E	2	39.5	38.4	1	85.3	86.5	
	F	1	61.3	59.4	1	95.8	97.7	
	G	2	324	325.8	2	311	315.8	
	H	1	335.6	331.5	1	327	317.7	
	I	2	341	347.0	2	369.5	369.4	
	J	1	357	378.7	2	389.8	384.2	
	K	2	389	381.7	1	407.4	408.4	
	L	1	398.8	390	2	—	418.2	
	M	1	423.8	420.6	1	429.5	418.5	
	N	2	431	431.8	1	449.9	442.4	
	O	2	445.7	443.2	1	466.3	463.1	
	P	1	—	446.2	2	—	487.5	
Q	1	460.3	457.8	1	504	490.2		
5I_7	A	2	5167.4	5165.3	2	5143.4	5142.9	
	B	2	—	5166.0	1	—	5143	
	C	1	5172.4	5169.9	2	5219.1	5220.3	
	D	2	5176.9	5176.1	1	5224.4	5223	
	E	1	5179.8	5177.5	2	—	5225.5	
	F	1	5185.4	5183.7	1	5231.3	5230	
	G	2	5319.9	5314.9	2	5312.4	5308.8	
	H	2	5333.5	5330.5	1	—	5315.8	
	I	1	—	5337.1	2	5369.2	5368.4	
	J	1	5355.5	5352.5	1	—	5371.4	
	K	2	5357.3	5355.8	1	5387.5	5389.1	
	L	1	5380.3	5368.1	2	5400.2	5392.9	
	M	2	5415.1	5408.6	2	5421.6	5421.4	
	N	2	5444.6	5429.7	1	—	5461.3	
	O	1	5446.7	5430.7	2	5483.5	5465.5	
	5I_6	A	1	8678.2	8679.9	2	8662	8661.6
B		2	8681.2	8682.8	1	8664.3	8663.1	
C		1	8685.7	8683.2	1	8721.2	8722.6	
D		1	8699	8694.9	2	8727.7	8729	
E		2	8705.4	8703.6	1	8744.5	8743.4	
F		2	8751.7	8759.5	2	8782.4	8790.1	
G		1	8787.9	8799.7	1	8797.6	8802.7	
H		1	8791.2	8804.8	2	8832.7	8823.4	
I		2	8796.7	8808.8	1	8849.7	8845.6	
J		1	8822.5	8825.4	2	8854.6	8852.2	
K		2	8844.1	8849.2	1	—	8866.3	
L		2	8904.6	8895.3	2	8950.3	8932.8	
M		1	8914.2	8912.8	1	8956.1	8941.6	
5S_2		A	1	18337.9	18339	1	18365.5	18364
		B	2	18341.7	18341	2	—	18366
		C	2	—	18371	2	18414.8	18413
	D	1	18373.3	18375	1	—	18413	
	E	1	18384.9	18381	1	18418.8	18417	

Таблица 1. Продолжение

$2s+1L_J$	Γ	Ho1		Ho2			
		Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория		
5F_4	a	2	18453.1	18454	1	18479.7	18493
	b	1	18481.7	18479	2	—	18496
	c	1	—	18512	2	18536.4	18539
	d	2	18524.9	18529	1	18547.9	18551
	e	2	18534.7	18535	1	18560.1	18569
	f	1	18538.7	18557	2	18595.3	18599
	g	2	18572.7	18564	1	18613.1	18600
	h	1	18580.1	18573	2	18634.3	18627
	i	1	18598.5	18581	1	18647.7	18647

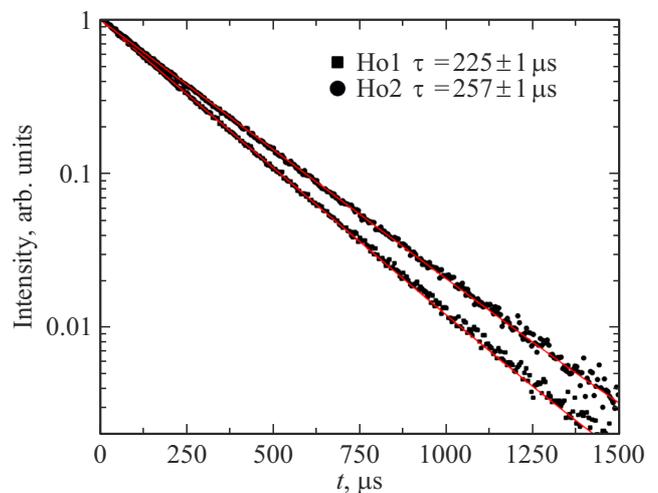


Рис. 3. Кинетика люминесценции $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ центров Ho1 (■ — возбуждение люминесценции $\nu_{\text{exc}} = 18572.7 \text{ cm}^{-1}$, регистрация люминесценции $\nu_{\text{рег}} = 18014 \text{ cm}^{-1}$) и Ho2 (● — $\nu_{\text{exc}} = 18634.3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{рег}} = 17862.4 \text{ cm}^{-1}$), $T = 4.2 \text{ K}$.

штарковскими подуровнями мультиплета 5I_8 . В спектре люминесценции центра Ho2 резонансная линия (A, B 18365 cm^{-1}), соответствующая переходам между нижними штарковскими подуровнями мультиплетов 5I_8 и 5S_2 , примерно в 2 раза шире по сравнению с рядом расположенными линиями с меньшей энергией (C, D, E и F, рис. 2, a), дополнительная структура не наблюдается. Это свидетельствует о малой величине расщепления основного квазидублета мультиплета 5I_8 , расщепление нижнего штарковского подуровня мультиплета 5S_2 в спектре люминесценции не наблюдается.

Кинетика люминесценции примесных центров Ho1 и Ho2, соответствующая переходам между мультиплетами 5S_2 и 5I_8 , показана на рис. 3. Для обоих центров кинетика люминесценции является одноэкспоненциальной, перенос энергии электронного возбуждения между ионами Ho^{3+} не наблюдается. Данный факт позволяет успешно применять методику селективного лазерного возбуждения для разделения спектров лю-

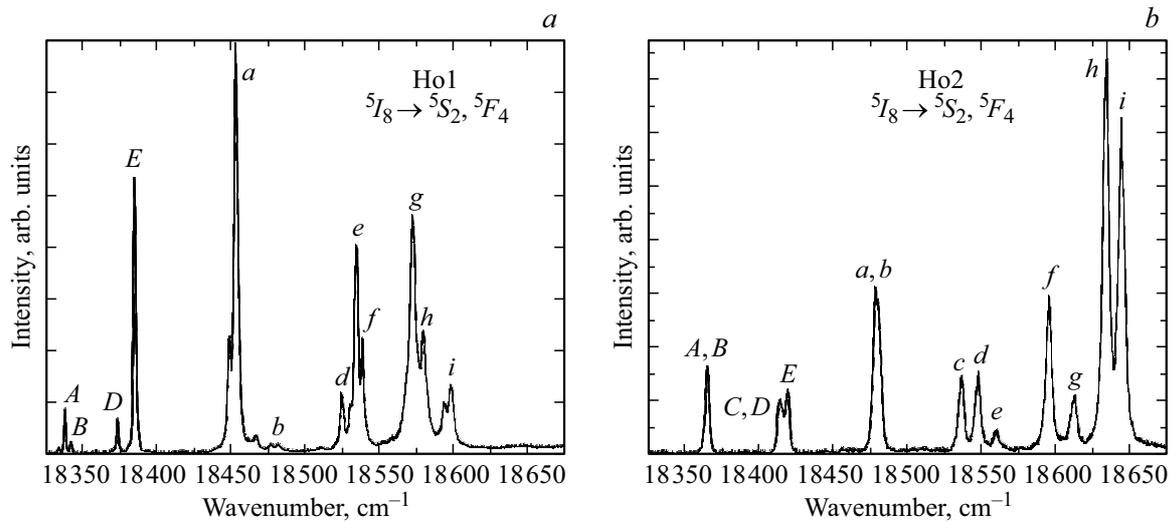


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции, соответствующие люминесценции с мультиплета 5S_2 кристалла $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.2 at.%), $T = 4.2\text{ K}$: (a) спектр возбуждения ионов Ho1 при регистрации люминесценции на $\nu_{\text{reg}} = 9632.5\text{ cm}^{-1}$, (b) спектр возбуждения ионов Ho2 при регистрации на $\nu_{\text{reg}} = 9510.4\text{ cm}^{-1}$.

люминесценции структурно неэквивалентных примесных центров ионов Ho^{3+} . Времена жизни люминесценции ионов Ho1 и Ho2 с мультиплета 5S_2 равны $225 \pm 1\text{ }\mu\text{s}$ и $257 \pm 1\text{ }\mu\text{s}$ соответственно. Данные значения времени жизни использовались при проверке соотношения линий в спектрах люминесценции с мультиплета 5S_2 центрам ионов Ho1 и Ho2.

Спектры возбуждения люминесценции с мультиплета 5S_2 были измерены при регистрации люминесценции, соответствующей переходам между мультиплетами 5S_2 и 5I_6 (рис. 4). В этом случае длины волн возбуждения и регистрации сильно отличаются (для центров Ho1 регистрации люминесценции на $\nu_{\text{reg}} = 9632.5\text{ cm}^{-1}$, для центров Ho2 регистрации люминесценции на $\nu_{\text{reg}} = 9510.4\text{ cm}^{-1}$), что позволило измерить неперекрывающиеся спектры возбуждения обоих примесных центров ионов Ho^{3+} . На рис. 4 обозначения линий соответствуют данным, приведенным в табл. 1.

В спектре возбуждения центра Ho1 наблюдаются линии, соответствующие переходам как с основного, так и с первого возбужденного штарковских подуровней мультиплета 5I_8 . Для выделения линий, соответствующих переходам с первого возбужденного подуровня, энергия которого равна 4.3 cm^{-1} , были проведены измерения соответствующего спектра возбуждения люминесценции при 2.5 K . Линии на рис. 4, a, которые обозначены буквами согласно табл. 1, соответствуют переходам с основного штарковского подуровня мультиплета 5I_8 .

В отличие от спектра возбуждения люминесценции ионов Ho1 все линии в спектре возбуждения ионов Ho2 имеют существенно большую ширину. Так, резонансная линия в спектре ионов Ho2 имеет ширину около 4.5 cm^{-1} , что в три раза превышает ширину резонансной линии в спектре возбуждения ионов Ho1.

Отметим, что ширины резонансной линии в спектрах люминесценции (рис. 2, b) и возбуждения люминесценции практически совпадают. Данный факт можно объяснить только наличием расщепления, меньшей ширины линии ($< 2.5\text{ cm}^{-1}$) основного квазидублета мультиплета 5I_8 . Линия на частоте $\nu = 18479.7\text{ cm}^{-1}$ (линия a, b, рис. 4, b) имеет ширину около 5.8 cm^{-1} , что почти в 1.5 раза больше ширины линии с частотой $\nu = 18536.4\text{ cm}^{-1}$ (ширина линии $\approx 4\text{ cm}^{-1}$), которая соответствует переходу на штарковский подуровень мультиплета 5F_4 с большей энергией. Таким образом, можно предположить, что ширина линии a, b обусловлена переходами на штарковские подуровни мультиплета 5F_4 , энергетический зазор между которыми меньше наблюдаемой ширины линии. Сделанные в рамках анализа спектра возбуждения люминесценции ионов Ho2 предположения о структуре мультиплетов 5S_2 , 5F_4 и 5I_8 очень хорошо совпали с расчетами, детали которых обсуждаются в следующем разделе (табл. 1).

На рис. 5 представлены спектры люминесценции ионов Ho1 и Ho2, соответствующие переходам $^5S_2 \rightarrow ^5I_7$. В спектре люминесценции центра Ho1 (рис. 5, a), как и в спектре люминесценции, соответствующем переходам на подуровни мультиплета 5I_8 (рис. 2, a), наблюдаются линии, обусловленные переходами с верхнего подуровня квазидублета с энергией 18341.7 cm^{-1} . В спектре люминесценции, измеренном при температуре 2.5 K , интенсивность данных линий уменьшалась. Линии, соответствующие переходам с нижнего подуровня квазидублета с энергией 18337.9 cm^{-1} , обозначены на рис. 5, a буквами согласно табл. 1.

В спектре люминесценции ($^5S_2 \rightarrow ^5I_7$) примесных центров ионов Ho2 (рис. 5, b) резонансная линия на

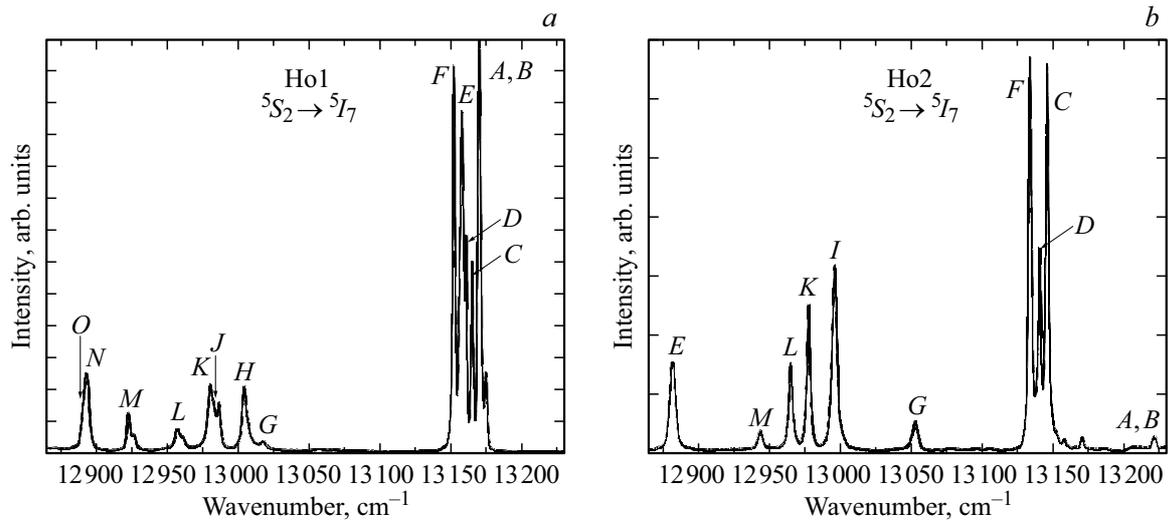


Рис. 5. Спектры люминесценции примесных ионов Ho^{3+} ($^5S_2 \rightarrow ^5I_7$) в кристалле $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}$ (0.2 at.%), $T = 4.2$ К. (а) Энергия возбуждения $\nu_{\text{exc}} = 18453.1 \text{ cm}^{-1}$, люминесценция соответствует переходам с уровней нижнего квазидублета (Γ_1, Γ_2 — 18337.9 и 18341.7 cm^{-1}) мультиплета 5S_2 ионов Ho1; (б) энергия возбуждения 18634.3 cm^{-1} , излучение соответствует переходам с нижнего квазидублета (Γ_1, Γ_2 , 18365.5 cm^{-1}) мультиплета 5S_2 ионов Ho2.

частоте 13221.6 cm^{-1} (линия A, B на рисунке) имеет ширину $\approx 3.6 \text{ cm}^{-1}$, которая в 1.5 раза больше ширины близко расположенных линий (C, D и F). Можно сделать вывод, что данная линия соответствует переходам на расщепленный нижний квазидублет мультиплета 5I_7 (расщепление которого меньше 1 cm^{-1}). Линии с энергиями 13170.6 и 13158.2 cm^{-1} , наблюдаемые с коротковолновой стороны линии C, обусловлены люминесценцией дополнительных центров ионов Ho^{3+} , концентрация которых мала (интенсивность наблюдаемых линий примерно в 30 раз меньше интенсивности линии C), с энергиями оптических переходов, существенно отличающимися от энергий переходов в центрах Ho1 и Ho2. Кинетики люминесценции при регистрации на линиях 13170.6 и 13158.2 cm^{-1} одноэкспоненциальные, времена жизни практически одинаковы и равны 243 ± 1 и $239 \pm 1 \mu\text{s}$ соответственно и заметно отличаются от времени жизни люминесценции с мультиплета 5S_2 центров Ho1 и Ho2 (225 ± 1 и $257 \pm 1 \mu\text{s}$ соответственно). Спектры возбуждения люминесценции при регистрации на данных линиях также заметно отличаются от спектров возбуждения ионов Ho1 и Ho2. Таким образом, линии с энергиями 13170.6 и 13158.2 cm^{-1} относятся к двум различным центрам ионов Ho^{3+} , концентрация которых существенно меньше концентрации центров Ho1 и Ho2. Вследствие перекрытия спектров возбуждения люминесценции данных центров со спектром возбуждения ионов Ho2 подобрать условия возбуждения люминесценции, при которых линии с той же частотой не наблюдались бы в спектре люминесценции $^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ ионов Ho2, не удалось. На рис. 5, b линии люминесценции ионов Ho2 обозначены согласно табл. 1.

При возбуждении люминесценции с мультиплетов 5S_2 и 5F_4 обоих центров Ho1 и Ho2 наблюдались

малоинтенсивные спектры люминесценции, соответствующие переходам $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$, $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ и $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$. Совокупность экспериментальных данных об энергиях штарковских подуровней мультиплета 5I_8 центров Ho1 и Ho2, полученная из анализа данных спектров люминесценции, полностью соответствует значениям энергий штарковских подуровней мультиплета 5I_8 , приведенным в табл. 1.

Моделирование измеренных спектров и обсуждение результатов

Анализ построенной на основе выполненных измерений штарковской структуры спектров ионов Ho^{3+} был выполнен с использованием гамильтониана, определенного в полном пространстве 1001 состояний основной электронной конфигурации $4f^{10}$,

$$H = H_{F1} + H_{CF}, \quad (1)$$

где оператор

$$H_{F1} = \xi \sum_k \hat{\mathbf{l}}_k \hat{\mathbf{s}}_k + \alpha \hat{\mathbf{L}}^2 + \beta \hat{G}(G_2) + \gamma \hat{G}(R_7) + \sum_q (F^q \hat{f}_q + P^q \hat{p}_q + T^q \hat{t}_q + M^q \hat{m}_q) \quad (2)$$

— записанный в стандартном виде гамильтониан свободного иона [17], который содержит энергии спин-орбитального взаимодействия ($\hat{\mathbf{l}}_k$ и $\hat{\mathbf{s}}_k$ — орбитальный и спиновый моменты $4f$ -электронов соответственно), электростатических взаимодействий между $4f$ -электронами (пронумерованных индексом k) и дополнительные слагаемые, соответствующие релятивистским

взаимодействиям и смешиванию основной и возбужденных электронных конфигураций, \mathbf{L} — полный орбитальный момент электронов. Операторы \hat{G} , \hat{f} , \hat{p} , \hat{t} , \hat{m} приведены в литературе [17]. В расчетах спектров были использованы начальные величины параметров оператора (2) из работы [18], они были скорректированы на основе измеренных энергий центров тяжести мультиплетов; полученные в результате варьирования параметры равны (в см^{-1})

$$\begin{aligned} F_2 &= 93128 \pm 50, \quad F_4 = 66972 \pm 25, \quad F_6 = 51860, \\ \xi &= 2132, \quad \alpha = 18.9, \quad \beta = -618, \quad \gamma = 1840 \pm 15, \\ P_2 &= 605, \quad P_4 = 302.5, \quad P_6 = 210.5, \\ M_0 &= 2.79, \quad M_2 = 0.56 M_0, \quad M_4 = 0.38 M_0, \\ T_2 &= 400, \quad T_3 = 37, \quad T_4 = 107, \quad T_6 = -264, \\ T_7 &= 316, \quad T_8 = 354 \pm 18. \end{aligned}$$

При моделировании спектров были получены различные величины параметров F_2, F_4, γ и T_8 , верхний и нижний знаки в символе \pm определяют параметры ионов гольмия в позициях Y1 и Y2 соответственно.

Оператор H_{CF} определяет энергию локализованных $4f$ -электронов в статическом КП симметрии C_s в декартовой системе координат с осями x, y, z вдоль кристаллографических осей $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ соответственно:

$$\begin{aligned} H_{\text{CF}} &= B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_2^{-2} O_2^{-2} + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 \\ &+ B_4^{-2} O_4^{-2} + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} O_4^{-4} + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 \\ &+ B_6^{-2} O_6^{-2} + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4} + B_6^6 O_6^6 + B_6^{-6} O_6^{-6}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь операторы O_p^q — линейные комбинации компонент сферических тензорных операторов $C_q^{(p)}$ и $C_{-q}^{(p)}$ [19], B_p^q — параметры КП. В расчетах спектров использованы два независимых набора параметров КП для ионов гольмия Ho1 и Ho2 в структурно неэквивалентных позициях Y1 (подрешетки с векторами базиса $\mathbf{r}_{m,Y1}$, $m = 1, 2, 3, 4$) и Y2 (подрешетки $\mathbf{r}_{m,Y2}$). Параметры КП B_p^q для ионов Ho1 (Ho2) в подрешетках $\mathbf{r}_{m,Y1}$ ($\mathbf{r}_{m,Y2}$) имеют одинаковые абсолютные величины, но параметры B_p^{-q} ($q > 0$) для ионов в подрешетках $\mathbf{r}_{1,\lambda}$, $\mathbf{r}_{3,\lambda}$ и $\mathbf{r}_{2,\lambda}$, $\mathbf{r}_{4,\lambda}$ имеют противоположные знаки.

Начальные величины параметров КП были вычислены в рамках модели обменных зарядов [16,20] и затем варьировались с целью описания измеренной штарковской структуры мультиплетов и спектров ЭПР, представленных ранее в [15]. При моделировании спектров ЭПР оператор Гамильтона (1) был дополнен операторами взаимодействия иона гольмия с внешним магнитным полем B (H_z), операторами магнитного дипольного (H_{HFM}) и электрического квадрупольного (H_{HFQ}) сверхтонкого взаимодействия:

$$H_z = \mu_B \sum_j (\mathbf{l}_j + 2\mathbf{s}_j) \mathbf{B} - \gamma_{\text{Ho}} \hbar \mathbf{I} \mathbf{B}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} H_{\text{HFM}} &= 2\mu_B \gamma_{\text{Ho}} \hbar \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{4f} \sum_k \left\{ \mathbf{I} \cdot \mathbf{k} + \frac{\sqrt{6}}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{6}} C_{0,k}^{(2)} \right. \right. \\ &\times (3s_{kz} I_z - \mathbf{s}_k \mathbf{I}) + (C_{2,k}^{(2)} + C_{-2,k}^{(2)}) (s_{kx} I_x - s_{ky} I_y) \\ &- i(C_{2,k}^{(2)} - C_{-2,k}^{(2)}) (s_{kx} I_y + s_{ky} I_x) \\ &- (C_{1,k}^{(2)} - C_{-1,k}^{(2)}) (s_{kx} I_z + s_{kz} I_x) \\ &\left. \left. + i(C_{1,k}^{(2)} + C_{-1,k}^{(2)}) (s_{kz} I_y + s_{ky} I_z) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} H_{\text{HFQ}} &= \frac{e^2 Q (1 - \gamma_\infty)}{4I(2I - 1)} \sum_L \frac{q_L}{r_L^5} \left[(3z_L^2 - r_L^2) I_0 + 3(x_L^2 - y_L^2) I_2 \right. \\ &+ 6x_L y_L I_{-2} \left. \right] - \frac{\sqrt{6} e^2 Q (1 - R_Q)}{4I(2I - 1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{4f} \\ &\times \sum_k \left[\frac{\sqrt{6}}{3} C_{0,k}^{(2)} I_0 + (C_{2,k}^{(2)} + C_{-2,k}^{(2)}) I_2 \right. \\ &- i(C_{2,k}^{(2)} - C_{-2,k}^{(2)}) I_{-2} - (C_{1,k}^{(2)} - C_{-1,k}^{(2)}) I_1 \\ &\left. + i(C_{1,k}^{(2)} + C_{-1,k}^{(2)}) I_{-1} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

В формулах (4)–(6) μ_B — магнетон Бора, e — заряд протона, \mathbf{r} — радиус-вектор $4f$ -электрона, $\langle r^{-3} \rangle_{4f} = 9.7 \text{ at. units}$ [21], $I = 7/2$ — спин ядра гольмия, $\gamma_{\text{Ho}}/2\pi = 8.98 \text{ MHz/T}$ — ядерное гироманнитное отношение и $Q = 2.394 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ — квадрупольный момент ядра ^{165}Ho , $\gamma_\infty = -80$ и $R_Q = 0.1$ — факторы антиэкранирования и экранирования Стернхаймера соответственно [22], $I_0 = 3I_z^2 - I(I + 1)$, $I_1 = I_x I_z + I_z I_x$, $I_{-1} = I_z I_y + I_y I_z$, $I_2 = I_x^2 - I_y^2$, $I_{-2} = I_x I_y + I_y I_x$. Верхняя строчка в (6) определяет энергию взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля ионной решетки, суммирование проводится методом Эвальда по ионам решетки с номинальными зарядами eq_L ($q_{\text{Sr}} = 2$, $q_{\text{Y}} = 3$, $q_{\text{O}} = -2$) и радиусами-векторами \mathbf{r}_L относительно позиции рассматриваемого иона гольмия. Вычисленные решеточные суммы равны (в nm^{-3}):

$$\sum_L q_L (3z_L^2 - r_L^2) / r_L^5 = -14.4 \text{ и } 36.4,$$

$$\sum_L q_L (x_L^2 - y_L^2) / r_L^5 = -7.32 \text{ и } 74.0,$$

$$\sum_L q_L x_L y_L / r_L^5 = 1.24 \text{ и } -1.55$$

для ионов Ho1 и Ho2 соответственно.

В кубическом КП правильного кислородного октаэдра основной мультиплет 5I_8 иона Ho^{3+} расщепляется на две группы подуровней, разделенных щелью порядка 200 см^{-1} при полном расщеплении 500 см^{-1} (нижняя

Таблица 2. Параметры КП (cm^{-1}) в двух неэквивалентных позициях Y1 и Y2 примесных P3 ионов в SrY_2O_4

p	k	Ho1	Er1 [16]	Ho2	Er2 [16]
2	0	200.3	188	-8	17
2	2	143.1	137.5	-748	-744
2	-2	-142.6	-171.2	-133	-125
4	0	-59.45	-57.3	-63	-60.2
4	2	-1068.3	-1066.2	1100	1033.2
4	-2	1186.6	1165.2	-981	-977.8
4	4	-62.4	-86.9	408	430.2
4	-4	-942	-972.3	-715	-685.6
6	0	-40.95	-38	-36.9	-35.2
6	2	-22.1	-22.3	-70	-68.4
6	-2	23.1	22.8	-37.4	-42.8
6	4	3.8	30.1	-73	-80.2
6	-4	-151.1	-115.2	-208	-191.4
6	6	-155.7	-162.2	-115	-119.6
6	-6	-99.3	-84	95	80.5

группа подуровней содержит 6 электронных состояний: дублет Γ_3 , триплет Γ_5 и синглет Γ_1). В КП деформированных октаэдров симметрии C_s в позициях Ho1 и Ho2 в кристалле SrY_2O_4 вырождение дублетов и триплетов снимается, однако, как следует из измеренных спектров люминесценции (рис. 2 и табл. 1), качественно штарковская структура основного мультиплета сохраняется, наблюдаются 6 нижних синглетов в интервале энергий меньше 100 cm^{-1} , а энергии возбужденных подуровней превышают 300 cm^{-1} , что свидетельствует о доминирующей роли кубической компоненты КП по сравнению с ромбической в обеих позициях Ho1 и Ho2 примесных ионов гольмия.

Магнитные моменты квазидублетов, образованных синглетами одинаковой симметрии (Γ_1 или Γ_2), направлены вдоль оси c , но в случае двух близко расположенных синглетов разной симметрии (Γ_1 и Γ_2) магнитный момент соответствующего квазидублета лежит в плоскости ab . Как следует из расчетов спектров с использованием полученных в настоящей работе параметров КП (табл. 2), в позициях Ho1 основной квазидублет содержит синглеты симметрии Γ_2 , вычисленный g -фактор $g_{cc} = 15.65$ хорошо согласуется с измеренным ($g_{cc} = 15.71$) в [15]. Основной квазидублет в позиции Ho2 содержит синглеты симметрии Γ_1 и Γ_2 , вычисленные величины g -факторов вдоль осей a и b равны $g_{aa} = 2.764$ и $g_{bb} = 19.205$. Таким образом, главное значение g -фактора равно $g_{\perp} = 19.4$, а соответствующее направление в плоскости ab составляет угол $\varphi = 8.2^\circ$ с осью b , что согласуется с данными измерений ЭПР [15] ($g_{\perp} = 19.31$, $\varphi = 8.5^\circ$).

Отметим, что неразрешенная в оптических спектрах сверхтонкая структура основного квазидублета ионов Ho2, содержащая 8 электронно-ядерных дублетов в интервале энергий $0-2.1 \text{ cm}^{-1}$, существенно уширяет

линии оптических переходов, в которых участвует основное состояние ионов Ho2.

Заключение

На основе исследований, выполненных методом селективной лазерной спектроскопии, определена штарковская структура мультиплетов 5I_8 , 5I_7 , 5I_6 , 5S_2 и 5F_4 двух структурно неэквивалентных примесных центров ионов Ho^{3+} в кристалле SrY_2O_4 . Сравнение величин начальных расщеплений основных квазидублетов мультиплета 5I_8 , полученных методами ЭПР в субмиллиметровом диапазоне [15] ($\Delta(\text{Ho1}) = 4.303 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{Ho2}) = 1.667 \text{ cm}^{-1}$) и оптической спектроскопии (табл. 1), позволило однозначно идентифицировать измеренные спектры как спектры ионов Ho^{3+} в позициях кристаллической решетки Y1 и Y2. Расчеты, выполненные в рамках теории КП, подтверждают данное заключение и хорошо описывают как штарковскую структуру уровней энергии, так и g -факторы основных квазидублетов ионов Ho1 и Ho2.

Полученные в работе [13] из измерений спектра неупругого рассеяния нейтронов в кристалле SrHo_2O_4 энергии трех нижних подуровней основного мультиплета ионов гольмия отличаются от наших результатов не более чем на 2.3 cm^{-1} , что свидетельствует о незначительных изменениях КП в позициях ионов Ho^{3+} при замещении значительной части магнитных ионов диамагнитными ионами иттрия.

Результаты настоящей работы открывают возможность развития микроскопической теории магнитных свойств магнитно-концентрированного фрустрированного квазиодномерного магнетика SrHo_2O_4 и определения механизма формирования сосуществующих упорядоченной и неупорядоченной магнитных фаз, которые наблюдались при низких температурах в работах [3,4,9].

Благодарности

Авторы благодарны О.А. Петренко и О. Юнг за обсуждения результатов работы.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 19-12-00244.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ruby Priya, Sandeep Kaur, Utkarsh Sharma, O.P. Pandey, Sanjay J. Dhoble. J. Mater. Science: Materials in Electronics, **31** (16), 13011 (2020). DOI: 10.1007/s10854-020-03930-6

- [2] T.J. Hayes, G. Balakrishnan, P.P. Deen, P. Manuel, L.C. Chapon, O.A. Petrenko. *Phys. Rev. B*, **84**, 174435 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.174435
- [3] O. Young, A.R. Wildes, P. Manuel, B. Ouladdiaf, D.D. Khalyavin, G. Balakrishnan, O.A. Petrenko. *Phys. Rev. B*, **88**, 024411 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.024411
- [4] J.-J. Wen, W. Tian, V.O. Garlea, S.M. Koochpayeh, T.M. McQueen, H.-F. Li, J.-Q. Yan, J.A. Rodriguez-Rivera, D. Vaknin, C.L. Broholm. *Phys. Rev. B*, **91**, 054424 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.054424
- [5] N. Qureshi, A.R. Wildes, C. Ritter, B. Fåk, S.X.M. Riberolles, M. Ciomaga Hatnean, O.A. Petrenko. *Phys. Rev. B*, **103**, 134433 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.134433
- [6] Thomas J. Hayes, Olga Young, Geetha Balakrishnan, Oleg A. Petrenko. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 024708 (2012). DOI: 10.1143/JPSJ.81.024708
- [7] T.H. Cheffings, M.R. Lees, G. Balakrishnan, O. A. Petrenko. *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 256001 (2013). DOI: 10.1088/0953-8984/25/25/256001
- [8] D.L. Quintero-Castro, B. Lake, M. Reehuis, A. Niazi, H. Ryll, A.T.M.N. Islam, T. Fennell, S.A.J. Kimber, B. Klemke, J. Ollivier, V. Garcia Sakai, P.P. Deen, H. Mutka. *Phys. Rev. B*, **86**, 064203 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.064203
- [9] Olga Young, Geetha Balakrishnan, Pascal Manuel, Dmitry D. Khalyavin, Andrew R. Wildes 3, Oleg A. Petrenko. *Crystals*, **9**, 488 (2019). DOI: 10.3390/cryst9100488
- [10] O.A. Petrenko, O. Young, D. Brunt, G. Balakrishnan, P. Manuel, D.D. Khalyavin, C. Ritter. *Phys. Rev. B*, **95**, 104442 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.104442
- [11] N. Qureshi, O. Fabelo, P. Manuel, D.D. Khalyavin, E. Lhotel, S.X.M. Riberolles, G. Balakrishnan, O.A. Petrenko. *SciPost Physics*, **11**, 007 (2021). DOI: 10.21468/SciPostPhys.11.1.007
- [12] H. Karunadasa, Q. Huang, B.G. Ueland, J.W. Lynn, P. Schiffer, K.A. Regan, R.J. Cava. *Phys. Rev. B*, **71**, 144414 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.144414
- [13] S. Ghosh, H.D. Zhou, L. Balicas, S. Hill, J.S. Gardner, Y. Qiu, C.R. Wiebe. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **23**, 164203 (2011). DOI: 10.1088/0953-8984/23/16/164203
- [14] A. Fennell, V.Y. Pomjakushin, A. Uldry, B. Delley, B. Prevost, A. Desilets-Benoit, A.D. Bianchi, R.I. Bewley, B.R. Hansen, T. Klimczuk, R.J. Cava, M. Kenzelmann. *Phys. Rev. B*, **89**, 224511 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.224511
- [15] Г.С. Шакуров, Б.З. Малкин, Р.Г. Батулин, А.Г. Княмов. *Опт. и спектр.*, **130** (1), 28 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.01.51886.24-21
- [16] B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, I.E. Mumdzhi, D.G. Zverev, R.V. Yusupov, I.F. Gilmutdinov, R. Batulin, B.F. Gabbasov, A.G. Kiiamov, D.T. Adroja, O. Young, O. A. Petrenko. *Phys. Rev. B*, **92**, 094415 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.094415
- [17] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana. *J. Chem. Phys.*, **90**, 3443 (1989). DOI: 10.1063/1.455853
- [18] M. Mazzera, R. Capelletti, A. Baraldi, N. Magnani, M. Bettinelli. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **24**, 205501 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/20/205501
- [19] V.V. Klekovkina, A.R. Zakirov, B.Z. Malkin, L.A. Kasatkina. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **324**, 012036 (2011). DOI: 10.1088/1742-6596/324/1/012036
- [20] B.Z. Malkin. In: *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, ed. by A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane (North-Holland, Amsterdam, 1987), ch. 2, 13–50.
- [21] A. Abragam, B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1970).
- [22] M.A.H. McCausland, I.S. Mackenzie. *Adv. Phys.*, **28**, 305 (1979). DOI: 10.1080/00018737900101385