

08,05

Температурные зависимости параметров начального расщепления Gd^{3+} в $CaMoO_4$ (решеточный и спин-фононный вклады)

© А.Д. Горлов

Институт естественных наук Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Anatoliy.Gorlov@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2016 г.)

В окончательной редакции 9 сентября 2016 г.)

При температурах $T = 1.8, 4.2, 99-300$ К изучены спектры ЭПР Gd^{3+} в монокристаллах $CaMoO_4$. Определены зависимости параметров спинового гамильтониана $b_n^m(T)$ ($n = 2, 4, m = 0, 4$) и проведен их анализ. Выделены температурные вклады статической решетки $b_2(L), b_{4m}(L)$ в величины $b_n^m(T)$. Для этого рассчитано изменение $b_2(L), b_{4m}(L)$ с учетом температурных сдвигов ближайших к Gd^{3+} ионов кислорода в $CaMoO_4$. Разности $b_{nm}(F) = b_n^m - b_{nm}(L)$ отнесены к спин-фононному вкладу. Анализ результатов показал, что $b_{20}(F)$ и $b_{4m}(F)$ положительны, а зависимость $b_{20}(F)$ от T хорошо описывается при помощи модели локальных колебаний (G. Pfister). Однако температурное поведение $b_{4m}(F)$ невозможно было описать в рамках известных моделей спин-фононного взаимодействия.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код проекта 2457) на оборудовании Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ УрФУ.

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44170.157

1. Введение

Кристаллы типа $AMoO_4$ (A — Ca, Sr, Ba; M — W, Mo), имеющие структуру шеллита, с примесью редкоземельных элементов (РЗМ) интенсивно изучаются в течение нескольких последних десятилетий. Хорошие оптические свойства и химическая инертность обусловили их применение в качестве люминофоров, лазерных сред, криогенных сцинтилляторов [1–4].

Обеспечение работы приборов на основе $AMoO_4$ в условиях разных температур ставит задачу выяснения физических механизмов, определяющих эффективность передачи энергии возбуждения от матрицы к центрам люминесценции, ее преобразования в излучение, а следовательно, эффективность сцинтилляционного отклика при данной температуре [3]. Релаксация энергии в решетке кристалла существенным образом зависит от фононного спектра, определяемого колебаниями узлов решетки [5–11]. Теоретические модели, объясняющие температурные изменения различных физических параметров кристаллов (например, упругих свойств, теплопроводности, сдвигов линий оптических спектров РЗМ и т.д.) при изменении температуры, еще несовершенны; следовательно, новые экспериментальные результаты такого рода могут помочь в их развитии.

Заметим, что исследование температурных зависимостей положений энергетических уровней в оптических и ЭПР-спектрах примесных РЗМ в кристаллах часто возможно лишь в узком диапазоне низких температур из-за большого уширения сигналов при увеличении температуры. Однако имеются два РЗМ-иона в S -состоянии (Gd^{3+} и Eu^{2+}), ЭПР которых наблюдается в широком

температурном диапазоне [10,11]. В литературе имеется много экспериментальных данных по ЭПР, особенно для примесных центров (ПЦ) ионов группы железа [5,10–12], в которых изменение параметров начального расщепления ΔE основного состояния ПЦ за счет температурного изменения координат лигандов (implicit effect) не учитывается. Однако лишь при учете такого вклада в ΔE можно выделить влияние решеточных колебаний, или фононный вклад (explicit effect), на что указывали еще авторы [5], и строить модели спин-фононного взаимодействия.

В настоящей работе дается анализ зависимостей параметров спинового гамильтониана (СГ) $b_n^m(T)$, полученных из результатов исследований спектров ЭПР монокристалла $CaMoO_4$ с примесью Gd_2O_3 при температурах $T = 1.8, 4.2, 99-300$ К, аналогичный приведенному в [13].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кристаллы $CaMoO_4 : Gd^{3+}$ выращены методом Чохральского с примесью 0.015 wt.% Gd_2O_3 (с природным содержанием изотопов) в шихте. Исследования спектров ЭПР этих образцов при различных ориентациях внешнего магнитного поля H и разных температурах проведены на спектрометре Bruker EMX plus в трехсантиметровом диапазоне. Спектры ЭПР подобны наблюдавшимся для Gd^{3+} в $CaWO_4$ [13]. Практически все сигналы имели разрешенную сверхтонкую структуру, обусловленную двумя нечетными изотопами $Gd^{155,157}$ (электронный спин $S = 7/2$, ядерный спин $I = 3/2$).

Таблица 1. Экспериментальные параметры b_n^m спинного гамильтониана Gd^{3+} в $CaMoO_4$ и расчетный решеточный вклад (в МГц)

T, К	Параметры спинного гамильтониана				
	b_2^0	b_4^0	b_2^4	P_2^0	$b_2(L)$
1.8	-2632(2)	-52.6(10)	-289(3)	-64.1(1)	-2632.3
4.2	-2631(2)	-53(1)	-289(3)	-64.0(1)	-2632.3
99	-2623.2(3)	-53.04(20)	-287.0(6)	-63.8(4)	-2641.3
111	-2620.6(3)	-52.94(30)	-286.8(11)	-63.7(4)	-2644.9
130	-2614.8(3)	-52.89(28)	-285.6(9)	-63.7(3)	-2651.6
146	-2610.8(3)	-52.56(30)	-285.4(11)	-63.7(4)	-2657.8
155	-2609.2(3)	-52.51(30)	-284.6(10)	-63.7(4)	-2661.5
175	-2603.5(3)	-52.30(29)	-283.4(11)	-63.7(3)	-2670.1
196	-2596.9(2)	-52.02(32)	-281.6(11)	-63.5(5)	-2679.6
225	-2588.2(3)	-51.63(31)	-280.2(10)	-63.3(4)	-2693.2
253	-2578.7(3)	-51.24(35)	-279.0(11)	-63.5(3)	-2706.7
272	-2572.0(3)	-50.99(35)	-277.8(11)	-63.3(4)	-2715.9
275	-2572.2(4)	-50.94(43)	-278.2(12)	-63.3(5)	-2717.5
300	-2562.1(2)	-50.54(22)	-276.1(8)	-63.1(3)	-2729.8

Примечание. $g_x = g_y = 1.9917(3)$, $g_z = 1.9918(2)$, $b_6^0 = 0.02(60)$, $b_6^4 = 7.7(30)$, $A_x = A_y = 16.0(3)$, $A_z = 16.2(3)$.

Положения всех переходов хорошо описываются СГ, соответствующим локальной симметрии D_{2d} [10], т. е. Gd^{3+} замещает Ca^{2+} , как было установлено ранее в [14]. Параметры $b_n^m(T)$ ($n = 2, 4, 6, m = 0, 4, 6$) определялись как для четных, так и для нечетных изотопов гадолиния. Проводилась численная минимизация среднеквадратичного отклонения экспериментальных положений сигналов от расчетных. Хотя в пределах экспериментальных ошибок эти параметры близки для всех изотопов, среднеквадратичная ошибка при определении b_n^m (где $m \neq 0$) для Gd^{157} уменьшается в 2 раза. Это связано с тем, что экспериментальный массив магнитных полей для ЭПР-переходов нечетных изотопов, используемый в расчетах параметров СГ, в 2 раза больше, чем для четных изотопов. В табл. 1 приведены значения констант для Gd^{157} . Использование СГ, соответствующего реальной локальной симметрии S_4 для ПЦ в решетке кристалла, для определения b_n^m не приводило к уменьшению расчетных ошибок. Малые параметры b_6^0 и b_6^4 , имеющие большую экспериментальную ошибку, не анализировались.

2.1. Спин-фононный и решеточный вклады в b_2^0 . Определим температурные изменения параметров СГ как

$$\Delta b_n^m(T) = b_n^m(T) - b_{nm}(RL). \quad (1)$$

Эти величины показаны звездочками на кривой 1 (см. рисунок). Здесь параметр $b_{nm}(RL) = \text{const}$, называемый вкладом от „жесткой решетки“, в области низких $T \sim 0-5$ К определяется только параметрами статической решетки, поскольку фононный вклад мал [5-9], так что $b_{nm}(RL) = b_n^m$ при $T = 1.8$ К.

Как и в [13], определим спин-фононный вклад при выбранной температуре в виде разности между экспе-

риментальными значениями параметров $b_n^m(T)$ и расчетными вкладами статической решетки $b_{nm}(L)$ в эти параметры, т. е.

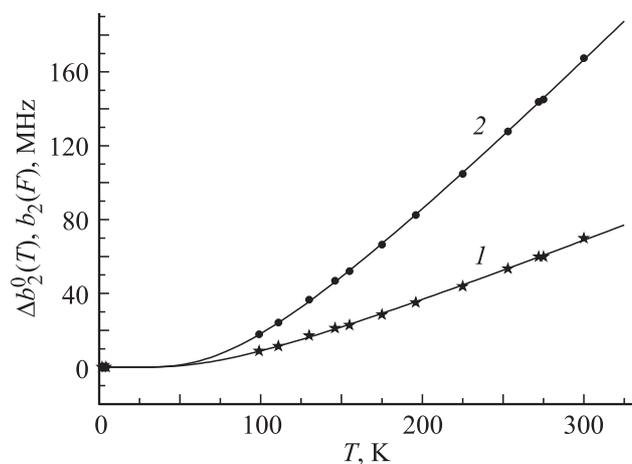
$$b_{nm}(F) = b_n^m - b_{nm}(L). \quad (2)$$

На рисунке точками на кривой 2 показаны полученные значения $b_{20}(F)$. Для определения величин $b_{20}(L)$ (далее используются обозначения: для $b_{20}(L) - b_2(L)$, для $b_{20}(RL) - b_2(RL)$, а для $b_{20}(F) - b_2(F)$) при разных T использовалась суперпозиционная модель Ньюмена [15-17] с учетом температурных изменений координат восьми ближайших к Gd^{3+} ионов O^{2-} , определенных из данных работы [18]. Выражение для $b_2(L)$ и значение „intrinsic“ параметра $b_{2p} = -1.289 \cdot 10^4$ МГц (b_{2p} — вклад точечного заряда O^{2-} при $R_0 = 2.34$ Å) для Gd^{3+} взяты из [19]

$$b_2(L) = \sum_i k_i(\theta_i) [b_{2p}(R_0/R_i)^3 + b_{2s}(R_0/R_i)^{10}]. \quad (3)$$

Значение $b_{2s} = 8.295 \cdot 10^3$ МГц (b_{2s} — вклад от перекрывания и ковалентности в паре $Gd^{3+}-O^{2-}$) определялось из экспериментального значения b_2^0 при $T = 1.8$ К. Угловые факторы $k_i(\theta_i, \varphi_i)$ взяты для чистой решетки $CaMoO_4$, а $R_i = R + (r_i - r_h)/2$ [20]. Здесь R — расстояния от Ca^{2+} до ближайших ионов O^{2-} в неискаженной решетке, а r_i, r_h — ионные радиусы примесного и замещаемого иона, взятые из таблиц Шеннона [21]. Полученные значения $b_2(L)$ приведены в табл. 1. Видно, что $b_2(F) > 0$, как и для Gd^{3+} в $CaWO_4$.

Для описания температурных зависимостей $\Delta b_2^0(T)$ и $b_2(F)$ использовалась процедура genfit (пакет Mathcad). Функциональные температурные зависимости были взяты из модели [6] с доминирующим влиянием



Температурные зависимости $\Delta b_2^0(T)$ (1), $b_2(F)$ (2). Символы (их размер близок к величине экспериментальной ошибки) — значения, определенные исходя из экспериментальных результатов по формулам (1), (2). Кривые 1 и 2 описываются выражением (4) с параметрами, приведенными в табл. 2.

Таблица 2. Модельные параметры температурных зависимостей Δb_2^0 , $b_2(F)$, b_4^m и ω для Gd^{3+} в $CaMoO_4$

Зависимость	Параметры модели				
	Δb_2^0 , MHz	$b_2(0)$, MHz	$b_{4m}(RL)$, MHz	$b_{4m}(0)$, MHz	$\omega \cdot 10^{-13}$, rad/s
$\Delta b_2^0(T)$	39.6(47)				3.01(8)
$b_2(F)$		115.3(18)			3.41(4)
$b_4^0(T)$			-53.0(9)	4.0(3)	5.64(13)
$b_4^4(T)$			-280.0(6)	6.2(5)	2.67(16)

Примечание. Погрешность параметров определялась при утроенном среднеквадратичном отклонении 3σ .

оптических фононов на расщепление основного состояния ПЦ, а следовательно, на $b_2(F)$, модели [7], где наибольший вклад определяется акустическими фононами, и модели [8], в которой указано, что основную роль в фононно-индуцированном вкладе играют локальные оптические колебания примесного кластера.

Как и для Gd^{3+} в $CaWO_4$ [13], мы не смогли описать зависимость $b_2(F)$ от T с помощью двух модельных функций [6,7]. Аналогичный результат был получен и для $\Delta b_2^0(T)$. Критичная зависимость параметров подгоночных функций от начальных условий не позволяет получить однозначную температурную зависимость. С другой стороны, модель локальных колебаний, предложенная в работе [8], хорошо описывает эту зависимость выражением

$$b_2(F) = b_2(0)[\coth(\hbar\omega/2kT) - 1]. \quad (4)$$

Здесь $b_2(0)$ — вклад за счет „нулевых колебаний“ решетки, ω — частота локальных колебаний примесного кластера, k — постоянная Больцмана [8]. В табл. 2 приведены полученные параметры. Указанная в табл. 2 погрешность параметров определялась при утроенном среднеквадратичном отклонении 3σ .

Отметим, что величина ω для $\Delta b_2^0(T)$ меньше, чем для $b_2(F)$, а отношение разности значений $|\Delta b_2(L)|$ при $T = 1.8$ и 300 К к $b_2(F)$ при 300 К составляет ~ 0.58 , что близко к аналогичным оценкам для Gd^{3+} в $CaWO_4$ [13]. Вклад статической решетки в $b_2^0(T = 300$ К) всего лишь в ~ 1.7 раза меньше фононного, а следовательно, его также необходимо учитывать.

2.2. Температурная зависимость b_4^0 , b_4^4 . Экспериментальные параметры четвертого ранга СГ растут при увеличении T на $\sim 4.6\%$ (табл. 1) в отличие от b_2^0 , для которого изменение составляет $\sim 2.6\%$. Их температурное поведение подобно наблюдаемому для $b_2^0(T)$. В модели „жесткой решетки“ [9] зависимости хорошо описываются выражением

$$b_4^m(T) = b_{4m}(RL) + b_{4m}(0)(\coth(\hbar\omega/2kT) - 1). \quad (5)$$

Полученные с помощью процедуры genfit частоты ω оказались существенно различными для $b_4^0(T)$ и $b_4^4(T)$

(табл. 2). Все это указывает на неадекватность модели „жесткой решетки“ при определении фононного вклада в параметры четвертого ранга СГ для Gd^{3+} в $CaMoO_4$ (аналогичный вывод был сделан для Gd^{3+} в $CaWO_4$ [13]). Заметим, что величины $b_{4m}(RL)$, которые были использованы для аппроксимации, совпадают с экспериментальными значениями b_4^m при $T = 1.8$ К (табл. 1, 2).

Как и для b_2^0 , мы оценили добавки в $b_4^m(T)$ из-за температурных изменений параметров решетки, используя суперпозиционную модель для констант СГ b_4^0 и b_4^4 $CaMoO_4 : Gd^{3+}$ [15,17]. Не вдаваясь в детали, укажем лишь на конечные результаты. Расчетные величины $b_{4m}(L)$ увеличиваются при возрастании T , но со скоростью, меньшей, чем экспериментальные значения b_4^0 и b_4^4 . Так, например, при $T = 300$ К $b_{40}(L) = 52.2$ MHz, а $b_{44}(L) = -285.1$ MHz. Следовательно, $b_{40}(F)$ и $b_{44}(F)$ положительны. Однако определенные согласно (2) значения $b_{40}(F)$ и $b_{44}(F)$ никоим образом нельзя было описать функциями моделей [6–8] с двумя параметрами. Использование процедуры genfit не позволяет определить положение устойчивого минимума. Варьирование показателя степени в радиальной зависимости $b_{4m}(L)$ не дает удовлетворительного результата. В модели [8] с тремя подгоночными параметрами для $b_{40}(F)$ и $b_{44}(F)$ наблюдается четко определяемый минимум на частотах ω , близких к полученным для „жесткой решетки“ (табл. 2). Как нам кажется, это связано и с недостатками модели Ньюмена для расчета решеточных вкладов $b_{40}(L)$ и $b_{44}(L)$, и с довольно большими относительными экспериментальными ошибками. Тем не менее такой анализ все же дает результат, указывающий на то, что спин-фононное взаимодействие вносит положительный вклад в рассматриваемые параметры СГ.

3. Заключение

Представлен анализ экспериментальных зависимостей $b_n^m(T)$ для примесного центра Gd^{3+} в кристалле $CaMoO_4$ в рамках моделей [6–8].

Совместный учет температурных изменений вкладов статической решетки $b_2(L)$ и спин-фононного взаимодействия позволил описать температурное поведение b_2^0 , но только в модели [8] с двумя параметрами. Спин-фононный вклад $b_2(F) > 0$, причем отношение $|\Delta b_2(L)/b_2(F)| \sim 0.6$ (при $T = 300$ К), что близко к значению, полученному ранее для Gd^{3+} в $CaWO_4$.

Анализ зависимостей $b_4^0(T)$ и $b_4^4(T)$ с учетом температурных изменений параметров статической решетки с помощью суперпозиционной модели Ньюмена указывает на положительный спин-фононный вклад, однако описать его в рамках модели с двумя параметрами оказалось невозможно. Предполагается, что это связано с недостатками суперпозиционной модели и, возможно, с довольно большими относительными экспериментальными ошибками.

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. Щербаков. 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); W.M. Walsh, Jr., J. Jeener, N. Bloembergen. Phys. Rev. **139**, A1338 (1965).
- [6] C.-Y. Huang. Phys. Rev. **159**, 683 (1967).
- [7] K.N. Shrivastava. Phys. Rev. **187**, 446 (1969).
- [8] G. Pfister, W. Draybrodt, W. Assmus. Phys. Status Solidi B **36**, 351 (1969).
- [9] T. Rewajt, J. Kuriata, J. Typek, J.Y. Buzare. Acta Phys. Pol. A **84**, 1143 (1993).
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [11] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 651 с.
- [12] N.O. Gopal, K.V. Narasimhuli, J. Lakshmana Rao. J. Phys. Chem. Solids **63**, 295 (2002).
- [13] А.Д. Горлов. ФТТ **57**, 1371 (2015).
- [14] М.А. Мейльман, Н.Н. Соловьев. ФТТ **7**, 3108 (1965).
- [15] D.J. Newman, W. Urban. Adv. Phys. **24**, 793 (1975).
- [16] G.G. Siu, D.J. Newman. J. Phys. C **15**, 6753 (1982).
- [17] D.J. Newman. J. Phys. C **8**, 1862 (1975).
- [18] A. Senyshyn, H. Kraus, V.B. Mikhailik, L. Vasylechko, M. Knapp. Phys. Rev. B **73**, 014104 (2006).
- [19] L.I. Levin, A.D. Gorlov. J. Phys.: Condens. Matter. **4**, 1981 (1992).
- [20] W.C. Zheng, S.Y. Wu. Physica B **304**, 137 (2001).
- [21] R.D. Shennon. Acta. Cryst. A **32**, 751 (1976).