

УДК 535.37 548.0

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОН-ДЕФОРМАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛЕ LiYF_4 Er^{3+}

*А. В. Винокуров, С. Л. Кораблева, Б. З. Малкин,
 А. И. Поминов, А. Л. Столов*

Измерены величины сдвигов штарковских уровней иона Er^{3+} в кристалле LiYF_4 при одноосном сжатии вдоль и поперек оптической осп. Полученный экспериментальный набор из 14 параметров электрон-деформационного взаимодействия сравнивается с величинами, вычисленными в модели обменных зарядов.

В [1] сообщалось о пьезоспектроскопическом исследовании взаимодействия ионов Tm^{3+} , замещающих в кристалле LiYF_4 ионы Y^{3+} (позиционная симметрия S_4), с полносимметричными деформациями решетки. Были измерены сдвиги отдельных линий при сжатии кристалла в направлении оси S_4 . Количественно спектроскопические эффекты описывались гамильтонианом электрон-деформационного взаимодействия (ЭДВ) вида

$$H(A_g) = \sum_{m, n} [B_m^n(A_g^1) e(A_g^1) + B_m^n(A_g^2) e(A_g^2)] O_m^n, \quad (1)$$

где $B_2^0(A_g^i)$, $B_4^0(A_g^i)$, $B_6^0(A_g^i)$, $B_4^{\pm 4}(A_g^i)$, $B_6^{\pm 4}(A_g^i)$ — константы ЭДВ, $e(A_g^1) = e_{xx}$, $e(A_g^2) = 1/2(e_{xx} + e_{yy})$ — полносимметричные комбинации из компонент тензора деформации (используется кристаллографическая система координат с осью z , параллельной оси симметрии тетрагональной решетки LiYF_4), O_m^n — электронные операторы Стивенса.

Поскольку константы ЭДВ $B_m^n(A_g^1)$ и $B_m^n(A_g^2)$ входят в матричные элементы гамильтониана в виде одних и тех же линейных комбинаций (при фиксированной ориентации кристалла), для определения полного набора, состоящего из 14 констант, необходимо измерить сдвиг уровней иона по крайней мере при двух различных ориентациях сжатия относительно оси S_4 . Выполнить такие эксперименты для иона с четным числом $4f$ -электронов не удается. При направлении сжатия, не совпадающем с осью S_4 , симметрия кристалла и оптического центра понижаются, что приводит к расщеплению дублетных уровней и соответственно, к расщеплению линий, существенно превышающему величину сдвига. Поскольку это затрудняет извлечение из экспериментов необходимой информации о сдвиге, в [1] проведено лишь сравнение измеренных величин сдвигов уровней при $p \parallel S_4$ и рассчитанных теоретически с использованием констант ЭДВ, вычисленных в модели обменных зарядов [2].

В настоящей работе получен полный экспериментальный набор параметров ЭДВ, определяющих влияние полносимметричной деформации на спектр кристалла LiYF_4 , активированного ионами Er^{3+} .

Так же как и в [1], измерение сдвигов линий определялось по степени линейного дихроизма, наведенного в спектрах поглощения системы, состоящей из двух последовательно расположенных идентичных кристаллов с взаимно ортогональными оптическими осями. Один из кристаллов подвергался деформации, а второй служил репером. Спектр наблюдался в направлении, перпендикулярном тетрагональной оси.

Таблица 1

Смещение спектральных линий иона Er^{3+} в кристалле LiYF_4 при деформации решетки (в см^{-1} , 100 МПа)

Переход *	ν , см^{-1}	$\delta\nu$		Переход *	ν , см^{-1}		
		$p \parallel S_4$	$p \perp S_4$			$p \parallel S_4$	$p \perp S_4$
1	15477	-0.01	0.02	9	10221	0.11	0.00
2	15349	-0.31	0.15	10	10207	0.13	-0.05
3	15333	-0.20	0.05	11	10274	-0.13	0.19
4	10312	-0.08	0.16	12	10196	-0.09	0.08
5	10302	-0.09	0.20	13	10246	-0.12	0.13
6	10285	-0.05	0.15	14	10229	-0.09	0.10
7	10238	-0.07	0.09	15	10182	-0.10	0.06
8	10268	0.13	0.04				

Примечание. * Нумерация переходов соответствует обозначениям на рис. 1.

Регистрируемая величина линейного дихроизма определяется разностью сдвигов уровней, между которыми осуществляется оптический переход. Эти сдвиги вызваны как изменением штарковского расщепления при деформации, так и смещением центров тяжести комбинирующих J -термов. Для исключения последней причины, непосредственно не связанной с изменением мультипольных компонент кристаллического поля, измерялась разница сдвигов штарковских линий, имеющих общий стартовый либо финишный уровень.

Исследуемые образцы монокристаллов были выращены методом Бриджмена—Стокбаргера на ориентированные затравки и содержали 2 % ионов Er^{3+} . Ориентация образцов осуществлялась с помощью поляризационного микроскопа с погрешностью, не превышающей $1-2^\circ$. Измерения выполнены на 15 переходах между штарковскими уровнями основного состояния $^4I_{15/2}$ и состояний $^4I_{11/2}$, $^4F_9/2$ (рис. 1) при температурах 4.2 и 77 К. Интерпретация спектра и симметрия штарковских уровней идентичны при-

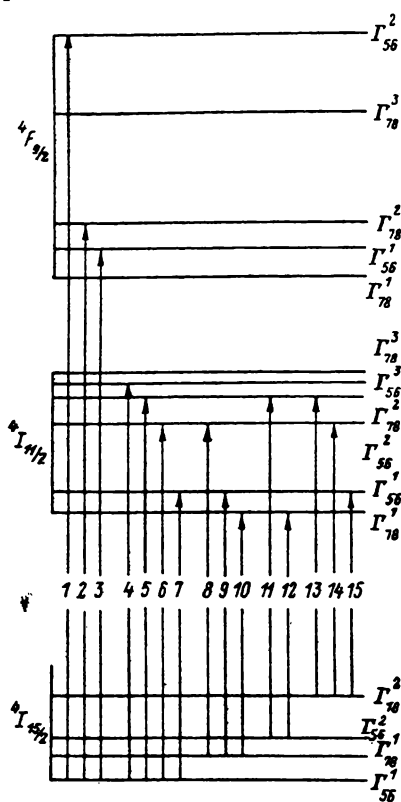


Рис. 1. Штарковская схема уровней иона Er^{3+} в LiYF_4 .

Стрелками указаны переходы, на которых проводились измерения.

веденным в работах [3, 4]. Максимальная величина сдвига линий не превышала 0.6 см^{-1} . На рис. 2 показан фрагмент спектра поглощения и линейного дихроизма. В табл. 1 приведены величины сдвигов линий при двух направлениях сжатия кристалла.

Для определения 14 констант ЭДВ методом наименьших квадратов была решена система 18 линейных уравнений вида

$$\delta E_{ij} = \delta\nu_{i\parallel} - \delta\nu_{j\perp} = \langle \Psi_i | H(A_g) | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_j | H(A_g) | \Psi_j \rangle, \quad (2)$$

где $\delta\nu_{ik}$ и $\delta\nu_{jk}$ — сдвиги линий при деформации.

Относительные сдвиги штарковских уровней i и j (δE_{ij}) находились как разности сдвигов соответствующих линий ν_{ik} и ν_{jk} . В ряде случаев величину δE_{ij} можно было определить из 2—3 независимых измерений, расхождение между которыми не превышало 20 %.

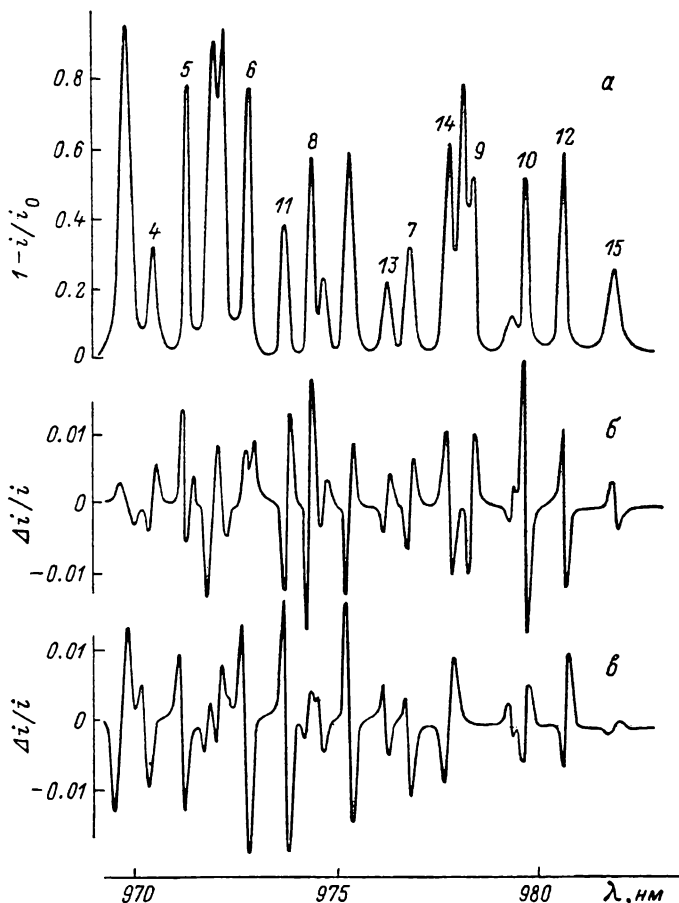


Рис. 2. Спектр поглощения (а) и пьезоиндуцированного линейного дихроизма (б, е) на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11,2}$ иона Er^{3+} в LiYF_4 .

$T=77$ К, $p=160$ МПа; $p \parallel S_4$ (б) и $p \perp S_4$ (е).

Необходимые для расчета волновые функции штарковских уровней исследованных термов получены с использованием параметров кристаллического поля, пересчитанных в соответствии с данными работы [8] к кристаллографическим осям (в см^{-1}): $B_2^0=190$, $B_4^0=-80$, $B_6^0=-2$, 3, $B_4^4=-771$, $B_6^4=-363$, $B_4^{-4}=-667$, $B_6^{-4}=-222$. Константы Стивенса взяты из работы [9].

Таблица 2

Параметры ЭДВ в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (в см^{-1})

m	2	4	6	4	4	6	6
n	0	0	0	4	-4	4	-4
$B_m^n(A_{ij}^1)$	э	603	125	113	2397	3700	1738
	т	680	179	87	2336	1772	210
$B_m^n(A_{ij}^2)$	э	-891	718	-416	1434	717	-889
	т	-1809	530	-41	2406	1144	1676

Примечание. э — экспериментальные значения, т — рассчитанные в модели обменных зарядов [2].

Тензор деформации $e_{\alpha\beta}$ связан с тензором напряжений $\sigma_{j\delta} = -pn_j n_\delta$ (n_j, n_δ — направляющие косинусы оси сжатия, p — величина одноосного давления) соотношением $e_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta j\delta} \sigma_{j\delta}$, где $S_{\alpha\beta j\delta}$ — компоненты тензора упругих податливостей. Когда внешнее давление приложено вдоль оси S_4 ($n_x = n_y = 0, n_z = 1$), компоненты тензора деформации равны

$$\left. \begin{aligned} e(A_1^1) &= -S_{33}p, \\ e(A_2^2) &= -S_{13}p; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

при сжатии в базисной плоскости ($p \perp S_4$)

$$\left. \begin{aligned} e(A_1^1) &= -S_{13}p, \\ e(A_2^2) &= -\frac{1}{2}(S_{11} + S_{12})p. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Значения упругих податливостей S_{ij} (в обозначениях Фойхта) кристалла LiYF_4 приведены в [6].

Решения систем уравнений (2), записанных при двух использованных геометриях опытов с учетом соотношений (3) и (4), представлены в табл. 2. В той же таблице для сравнения приводятся значения констант, вычисленных в модели обменных зарядов. Как видно из таблицы, некоторые экспериментальные параметры ЭДВ по порядку величины и даже по знаку отличаются от теоретических. В то же время оба набора в равной степени удовлетворительно описывают как эксперимент, относящийся к иону Er^{3+} (табл. 3), так и полученный в [1] для Tm^{3+} .

Таблица 3

Изменение штарковских расщеплений уровней иона Er^{3+} при деформации (в $\text{см}^{-1}/100 \text{ МПа}$)

Терм	Штарковский интервал	δE					
		$p \parallel S_4$			$p \perp S_4$		
		a^*	b^*	c^*	a	b	c
${}^4I_{15/2}$	$\Gamma_{78}^1 - \Gamma_{56}^1$	-0.18	-0.20	-0.19	0.08	0.09	0.09
	$\Gamma_{56}^2 - \Gamma_{78}^1$	0.23	0.22	0.31	-0.12	-0.12	-0.16
	$\Gamma_{78}^2 - \Gamma_{56}^2$	-0.01	-0.03	-0.11	0.06	0.06	0.08
${}^4I_{11/2}$	$\Gamma_{56}^1 - \Gamma_{78}^1$	-0.03	-0.08	-0.06	0.05	0.07	0.04
	$\Gamma_{56}^2 - \Gamma_{56}^1$	0.02	0.03	0.03	0.05	0.05	0.04
	$\Gamma_{78}^2 - \Gamma_{56}^2$	-0.04	0.02	-0.02	0.04	-0.005	0.05
	$\Gamma_{56}^2 - \Gamma_{78}^2$	0.01	0.03	-0.06	-0.04	-0.05	0.04
${}^4F_{9/2}$	$\Gamma_{78}^2 - \Gamma_{56}^1$	-0.12	-0.06	-0.003	0.10	0.07	0.001
	$\Gamma_{56}^2 - \Gamma_{78}^2$	0.30	0.28	0.16	-0.12	-0.11	0.05

Примечание. * a — эксперимент, b — расчет с экспериментальными параметрами ЭДВ, c — расчет с теоретическими параметрами ЭДВ.

Одна из причин, приводящая к значительным погрешностям в определении экспериментальных значений параметров ЭДВ B_4^{+4} и B_6^{+4} , заключается в том, что вклад, вносимый в δE_{ij} слагаемыми, содержащими эти параметры, мал и в ряде случаев сравним с ошибками в определении $\delta\nu$ ($\sim 0.03 \text{ см}^{-1}/100 \text{ МПа}$). Следующая из решения погрешность определения параметров B_4^{+4} и B_6^{+4} составляет $\pm 10^3 \text{ см}^{-1}$. Остальные экспериментальные параметры определяются с меньшим статистическим разбросом ($\pm 10^2 \text{ см}^{-1}$), обусловленным главным образом неточностью определения волновых функций штарковских состояний.

В заключение отметим, что использование оригинальной методики пьезоспектроскопических измерений [1] впервые дало возможность получить столь полную информацию о характеристиках взаимодействия локализованных на РЗ ионах $4f$ -электронов с полносимметричными деформациями и соответствующими длинноволновыми акустическими колебаниями ионной решетки. Представленная выше интерпретация полученных данных основывается на последовательном использовании приближения кристаллического поля. Хотя мы встретились при этом с некоторыми противоречиями, для заключения о необходимости выхода за рамки указанного приближения (в частности, учета межэлектронных корреляций и их модуляции искажениями решетки) требуется проведение дополнительных исследований в изоморфных соединениях.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Винокуров А. В., Кораблева С. Л., Поминов А. И., Столов А. Л.* ФТТ, 1986, т. 28, № 8, с. 2500—2502.
- [2] *Бумагина Л. А., Кротов В. И., Малкин Б. З., Хасанов А. Х.* ЖЭТФ, 1981, т. 80, № 4, с. 1543—1553.
- [3] *Christensen H. P.* Phys. Rev. B, 1979, vol. 19, N 12, p. 6564—6572.
- [4] *Петров М. В., Ткачук А. М.* Оптика и спектроск., 1978, т. 45, № 1, с. 147—155.
- [5] *Pappalardo R.* Zs. Physik, 1963, Bd 173, N 4, S. 374—391.
- [6] *Blanchfield P., Saunders G. A. J.* Phys. C, 1979, vol. 12, N 22, p. 4673—4689.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина
Казань

Поступило в Редакцию
8 октября 1987 г.

