

Линии парных центров $\text{Ho}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ в оптических спектрах кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4

© Д.С. Пыталев, С.А. Климин, М.Н. Попова

Институт спектроскопии Российской академии наук,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: pytalev@isan.troitsk.ru

Исследованы спектры высокого разрешения кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 с примесью гольмия. Показано, что наблюдаемые в оптических спектрах слабые спутники некоторых основных линий принадлежат парным центрам ионов $\text{Ho}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$. Экспериментально доказана роль локальных искажений кристаллического поля в формировании спектра парных центров.

Работа выполнена при поддержке гранта по программе Президиума РАН „Квантовая макрофизика“ (проект 8.1).

PACS: 71.55.Ht, 71.70.Ch, 78.30.Nv

1. Введение

Соединения LiYF_4 и LiLuF_4 хорошо зарекомендовали себя при создании многочастотных лазеров [1]. Они интересны не только для практического применения, но и как модельные системы для исследования разнообразных взаимодействий. Так, в работах [2–5] подробно изучены сверхтонкие взаимодействия в кристаллах $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}$ с помощью оптической Фурье-спектроскопии высокого разрешения. Исследовались и межионные РЗ–РЗ-взаимодействия (РЗ — редкая земля) по спектрам кооперативного поглощения и комбинационной люминесценции в кристаллах LiYF_4 [6], по спектрам ЭПР парных центров в кристаллах $\text{LiYF}_4 : \text{Nd}$ [7].

В то же время до сих пор остается открытым вопрос интерпретации некоторых сравнительно слабых линий, наблюдаемых в спектре. Некоторые из них были успешно идентифицированы как линии запрещенных переходов [4,5]. Другие (а именно спутники, которые наблюдаются вблизи некоторых основных линий), как показано далее, являются оптическими переходами в парных центрах. Сравнение результатов для двух разных матриц позволяет сделать вывод, что важную роль в формировании спектра парного центра играют локальные искажения кристаллического поля, вызванные внесением примеси. Отметим, что понимание структуры основного состояния парных центров $\text{Ho}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ важно для интерпретации магнитных свойств кристаллов $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}$ в диапазоне температур ниже 0.1 К [8].

Кристаллы LiMF_4 ($M = \text{Y}, \text{Lu}$) имеют структуру шелита с пространственной группой C_{4h}^6 . Ионы гольмия Ho^{3+} замещают иттрий Y^{3+} (или лютеций Lu^{3+}) в позициях, обладающих тетрагональной симметрией (точечная группа S_4). Волновые функции иона с четным числом электронов (как, например, у Ho^{3+}) преобразуются по неприводимым представлениям Γ_1, Γ_2 и Γ_{34} , где Γ_1 и Γ_2 — невырожденные представления, Γ_{34} — двукратно вырожденное.

2. Анализ особенностей спектра парных центров

В таблице приведены расстояния R (вплоть до четвертой координационной сферы) от иона гольмия до ближайших к нему изовалентных соседей. Каждый такой ион имеет как в первой, так и во второй координационной сфере по четыре соседа, в третьей и четвертой их по восемь.

Имеет смысл говорить о парном центре, когда взаимодействие между двумя ионами становится существенным настолько, что его надо учитывать как в теории, так и на практике.

Гамильтониан системы двух взаимодействующих ионов записывается в виде:

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}, \quad (1)$$

где H_1 и H_2 — гамильтонианы отдельных ионов, H_{12} — гамильтониан взаимодействия. В гамильтониан H_{12} могут вносить вклад слагаемые различной природы: электрические диполь-дипольные и квадрупольные взаимодействия, магнитные дипольные взаимодействия, обменные взаимодействия, взаимодействия через поле фононов. В кристаллах взаимодействие между РЗ-ионами мало, поэтому энергетические поправки рассчитываются по теории возмущений. Каждый уровень энергии отдельного иона расщепляется на два близкорасположенных

Расстояние до ближайших соседей (R) и их количество (n) в соответствующих координационных сферах (N) в структуре LiYF_4 (Δ_C — рассчитанное расщепление основного уровня пары, Δ_Y, Δ_{Lu} — экспериментальные расщепления для матриц LiYF_4 и LiLuF_4 , соответственно)

N	n	$R, \text{Å}$	Δ_C, cm^{-1}	Δ_Y, cm^{-1}	$\Delta_{Lu}, \text{cm}^{-1}$
1	4	3.73	0.390	0.31	0.28
2	4	5.175	0.263	0.26	
3	8	6.379	0.066		
4	8	6.502	0.140		

подуровня. Таким образом, учет взаимодействия H_{12} приводит к тому, что энергетический спектр парного центра представляет собой совокупность двойных энергетических уровней, расположенных симметрично относительно соответствующего уровня невозмущенного иона. В работе [6] явно показано, что кооперативные спутники в спектрах поглощения и люминесценции кристалла LiHoF_4 хорошо объясняются при учете только магнитного дипольного взаимодействия между ионами Ho^{3+} . Это же взаимодействие вызывает ферромагнитное упорядочение в кристалле LiHoF_4 при температуре 1.53 К [9]. Гамильтониан магнитного дипольного взаимодействия имеет вид:

$$H_{12} = H_{dd} = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} - \frac{3(\mu_1 \mathbf{R})(\mu_2 \mathbf{R})}{R^5}, \quad (2)$$

где μ_1, μ_2 — операторы магнитных моментов взаимодействующих ионов, R — расстояние между ионами. Если известны волновые функции иона гольмия, можно рассчитать энергетические расщепления его основного состояния, вызванные взаимодействием (2). Мы использовали волновые функции, полученные ранее из расчетов по теории кристаллического поля [3]. Полученные значения расщеплений основного состояния Δ различных пар $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ в кристалле LiYF_4 из-за магнитного дипольного взаимодействия между ионами пары приведены в таблице.

Рассмотрим теперь гамильтониан отдельного иона H_i :

$$H_i = H_0 + H_{CF} + \delta H_{CF} + H_{HF}, \quad i = 1, 2. \quad (3)$$

Здесь H_0 — гамильтониан свободного иона без учета гамильтониана сверхтонкого взаимодействия H_{HF} , H_{CF} — невозмущенное кристаллическое поле, δH_{CF} — поправка на локальную деформацию кристаллического поля.

Образование парного центра, как правило, приводит к понижению симметрии. В нашем случае первым следствием данного обстоятельства является снятие вырождения уровней Γ_{34} . Поскольку основное состояние иона гольмия в матрице LiMF_4 имеет именно такую симметрию, уже это должно приводить к появлению новых линий. Эти линии должны быть линиями-спутниками, расположенными симметрично относительно линии одиночного центра. Кроме того, поправка δH_{CF} влияет и на положение штарковских уровней, а поэтому смещение центра тяжести расщепленных уровней приведет к асимметричному расположению линий парных центров по отношению к линиям одиночных центров. Смещение должно быть тем больше, чем сильнее искажения. Очевидно, искажения будут сильнее в случае, когда ионный радиус примесного РЗ-иона значительно отличается от ионного радиуса замещенного иона (M^{3+}). Таким образом, эксперимент с разными матрицами мог бы выявить роль локальных искажений в формировании спектра парных центров. Введение гольмия в матрицу LiYF_4 де-

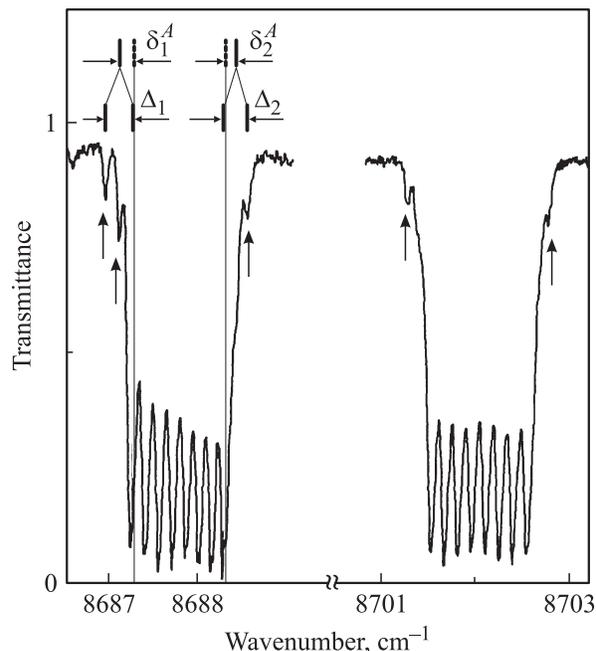


Рис. 1. Пример линий в спектрах пропускания кристалла $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ ($x = 0.01$) в α -поляризации (область перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$). Показаны расщепления Δ_N и сдвиги δ_N^A для разного типа пар N .

формирует кристаллическую структуру незначительно, так как ионные радиусы Ho и Y близки (1.015 и 1.019 Å, соответственно). В матрице LiLuF_4 гольмий значительно сильнее искажает ближайшее окружение: ионный радиус Ho заметно отличается от ионного радиуса Lu (0.977 Å).

Положения спутников можно описать двумя параметрами: Δ_N — расщеплением уровня для пары типа N ; δ_N^A — смещением конкретной штарковской линии A , вызванным искажением кристаллического поля. Для примера на рис. 1 приведена схема, объясняющая положение спутников линии 8687 cm^{-1} . Подробный анализ экспериментально наблюдаемого спектра парного центра будет приведен в другой публикации.

Количество парных центров в кристалле с заданной концентрацией можно рассчитать в предположении среднестатистического распределения примесных ионов в кристалле. При выполнении этого условия работает биномиальное распределение, и при малых концентрациях число парных центров, а следовательно, и интенсивность спутников пропорциональны квадрату концентрации, в то время как интенсивность основных линий зависит от нее линейно. Данное обстоятельство позволяет выявить линии парных центров в эксперименте.

Таким образом, исследование кристаллов с разным содержанием примесного иона дает возможность распознать линии парных центров, а анализ спектра парных центров данного РЗ-иона в разных матрицах может выявить роль локальных деформаций.

3. Эксперимент

Мы исследовали оптические спектры парных центров Ho в слаболегированных монокристаллах, ориентированных оптическим методом. В имеющихся у нас образцах концентрация P3 в кристаллах с матрицей LiYF_4 составляла 0.1, 1 и 2 at.%, в кристаллах с матрицей LiLuF_4 — 0.1, 0.5, 1, 2 и 3 at.%. Исследуемые образцы помещались в заливной гелиевый криостат и находились в парах гелия. Измерения проводились на Фурье-спектрометрах высокого разрешения BOMEM DA3.002 и BRUKER IFS125HR. Были получены спектры со спектральным разрешением до 0.005 cm^{-1} в поляризованном свете при низких температурах (до 4.5 K) в области оптических переходов $^5I_8 \rightarrow ^5I_{7,6}$ иона Ho^{3+} .

4. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены две линии спектра пропускания кристалла $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}$ (1 at.%) в области перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ в ионе Ho^{3+} в α -поляризации. Так как количество парных центров при малых концентрациях примеси мало, для обнаружения линий парных центров необходимо работать с образцами сравнительно большой толщины. Представленные на рисунке основные линии близки к насыщению, при этом хорошо видны восемь компонент сверхтонкой структуры, а также слабые спутники, которые можно приписать парным центрам. На рис. 2 в логарифмическом масштабе изображены графики зависимостей интегральных интенсивностей $I_p = \int \alpha(\nu) d\nu$ (α — коэффициент поглощения) некоторых спутников от интегральной интенсивности одной из основных линий. Мы специально не откладываем по оси абсцисс концентрацию примесного центра по двум причинам. Во-первых, приведенные номинально концентрации рассчитаны по концентрациям составляющих реагентов. Они могут отличаться от реального значения в силу неединичного коэффициента вхождения. Во-вторых, ориентация образцов оптическим методом была произведена с точностью $\pm 5^\circ$. Оба обстоятельства приводят к ошибке в определении интенсивности линий. Поскольку интенсивность основной линии пропорциональна концентрации, правильнее использовать именно интенсивность основной линии как меру концентрации. При этом значение 10^{-3} по оси абсцисс на графике соответствует концентрации гольмия 0.1 at.%. Как видно из рис. 2, экспериментальная зависимость в логарифмических координатах имеет форму прямой с тангенсом наклона, близким к двойке, что подтверждает принадлежность линий к парным центрам. Экспериментально полученные расщепления, вызванные парными взаимодействиями, находятся в соответствии с вычислениями для магнитного дипольного взаимодействия (см. таблицу).

На рис. 3 изображены спектры поглощения иона гольмия, находящегося во второй матрице (LiLuF_4), для разных концентраций примесного иона. Видно, что слева

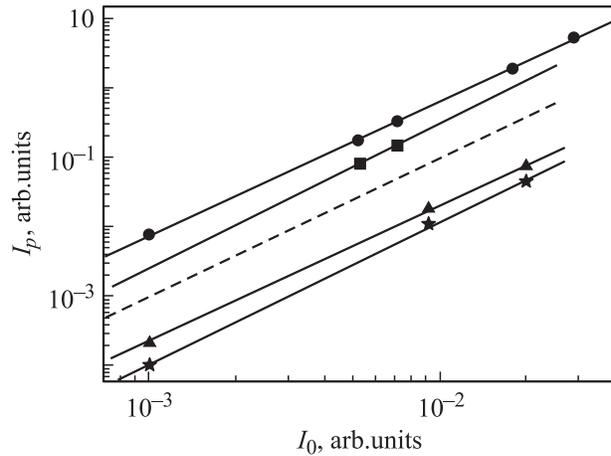


Рис. 2. Зависимость интегральных интенсивностей линий парных центров I_p от интегральной интенсивности основной линии I_0 . Звездочки соответствуют спутнику 8686.9 cm^{-1} (LiYF_4), треугольники — спутнику 8670.16 cm^{-1} (LiYF_4), квадраты — совокупности спутников 8673.9 cm^{-1} (LiLuF_4), кружки — совокупности спутников 8691.9 cm^{-1} (LiLuF_4). $x = 0.01$. Штриховая линия — квадратичная зависимость.

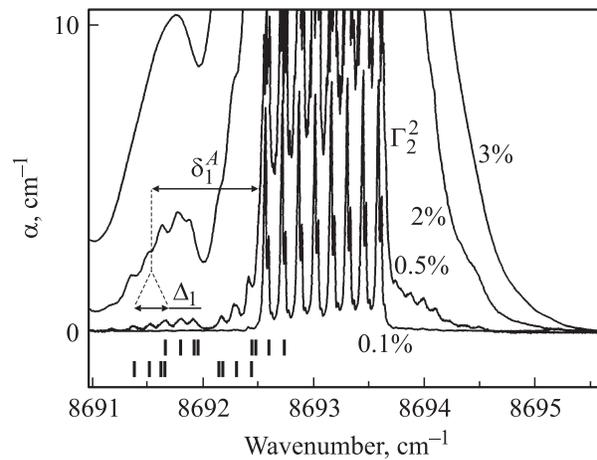


Рис. 3. Фрагменты спектров поглощения кристалла $\text{LiLu}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ ($x = 0.001, 0.005, 0.02$ и 0.03) в α -поляризации (область перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$). Показаны расщепление Δ_N и сдвиг δ_N^A для левой группы линий парного центра.

и справа от основной линии присутствуют дополнительные линии-спутники. При обработке спектров гольмия в матрице LiLuF_4 мы столкнулись с рядом трудностей. Во-первых, в случае трехпроцентного содержания гольмия линии не только очень интенсивны, но и, к сожалению, уширены, вследствие чего трудно выделить отдельные спутники в спектре. Во-вторых, из измерений относительных интенсивностей основных линий следует, что концентрация гольмия в соединении, заявленном как однопроцентное, составляет приблизительно 0.75%.

Чтобы найти отношение интенсивностей спутников, мы выполнили подгонку контурами при условии одина-

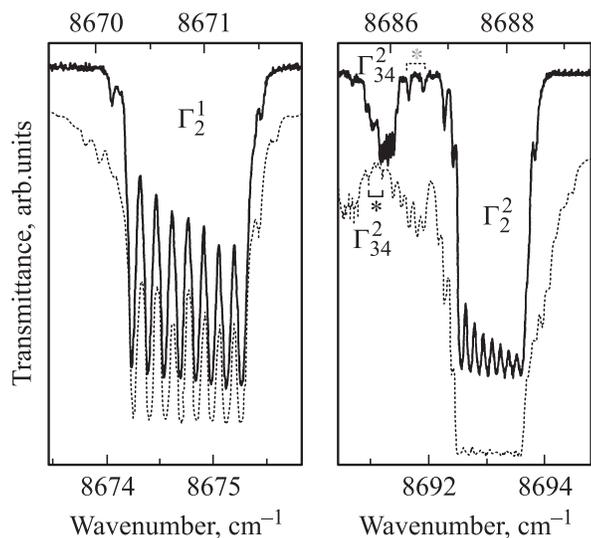


Рис. 4. Сравнение спектров пропускания кристаллов $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ (сплошные линии, верхняя ось) и $\text{LiLu}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ (пунктир, нижняя ось). $x = 0.01$. Спутники линий Γ_2^1 и Γ_2^2 принадлежат парным центрам. Линии, отмеченные звездочкой, объяснены ранее [4,5].

ковой ширины контуров в отдельном соединении и при одинаковом положении линий для разных концентраций. Полученные значения соответствуют квадратичной зависимости (рис. 2). Таким образом, и в кристалле $\text{LiLuF}_4 : \text{Ho}$ также были обнаружены линии парных центров.

Для выяснения роли локальных деформаций кристаллической решетки в формировании спектра сравним полученные линии поглощения иона Ho^{3+} в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 (рис. 4). Основные линии, соответствующие одному и тому же переходу в разных матрицах, смещены по частоте. Из приведенных спектров видно, что спутники в случае матрицы LiLuF_4 гораздо сильнее смещены относительно основных линий. Данный факт согласуется с нашим предположением о влиянии искажения кристаллического поля на положение линий парных центров.

Обратим внимание также на особенность расположения линий спутников для матрицы LiLuF_4 . В работе [10] рассматривался вопрос влияния низкосимметричной составляющей статического кристаллического поля, обусловленной локальными деформациями, на положение компонент сверхтонкой структуры в спектре иона гольмия. Было показано, что значительные деформации приводят к неэквидистантности между компонентами и появлению центрального зазора для восьми линий сверхтонкой структуры. Похожая картина наблюдается для линий парных центров в случае лутециевой матрицы (рис. 3). Таким образом, неэквидистантность линий парных центров также указывает на увеличение локальных деформаций окружения иона Ho^{3+} в LiLuF_4 .

5. Заключение

Обнаружены слабые линии в оптических спектрах кристаллов $\text{LiMF}_4 : \text{Ho}$ ($M = \text{Y}, \text{Lu}$), принадлежащие, как показывает концентрационная зависимость их интенсивности, парным центрам $\text{Ho}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$.

Сравнение спектров парных центров в кристаллах $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}$ (где ион Ho^{3+} замещает очень близкий ему по радиусу ион Y^{3+}) и $\text{LiLuF}_4 : \text{Ho}$ (где ион Ho^{3+} занимает позиции Lu, обладающего значительно меньшим ионным радиусом) доказывает роль локальных искажений кристаллического поля в формировании спектра парного центра.

Авторы выражают особую благодарность Б.З. Малкину за предоставленные кристаллы и интерес к работе.

Список литературы

- [1] A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, M. Thuau, R. Moncorgé, A.M. Tkachuk. *Phys. Rev. B* **61**, 5280 (2000).
- [2] N.I. Agladze, M.N. Popova. *Solid State Commun.* **55**, 1097 (1985).
- [3] Н.И. Агладзе, Е.А. Виноградов, М.Н. Попова. *ЖЭТФ* **91**, 1210 (1986).
- [4] Н.И. Агладзе, Е.А. Виноградов, М.Н. Попова. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 3 (1986).
- [5] M.N. Popova, N.I. Agladze. *Mol. Phys.* **102**, 1315 (2004).
- [6] А.П. Абрамов, Н.И. Агладзе, И.Я. Герловин, М.Н. Попова. *Опт. и спектр.* **64**, 1042 (1088).
- [7] O. Guillot-Noel, V. Mehta, B. Viana, D. Gourier, M. Boukhris, S. Sandl. *Phys. Rev. B* **61**, 15 338 (2000).
- [8] R. Giraud, A.M. Tkachuk, B. Barbara. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257 204 (2003).
- [9] W. Wu, B. Ellman, T. Rosenbaum, G. Aepli, D.H. Reich. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2076 (1991).
- [10] Н.И. Агладзе, М.А. Корейба, Б.З. Малкин, В.Р. Пекуровский, М.Н. Попова. *ЖЭТФ* **104**, 4171 (1993).