

СУБМИЛЛИМЕТРОВЫЕ СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Ho}$)

*В.Ф.Тарасов, Г.С.Шакуров, Б.З.Малкин^{*1}, А.И.Исхакова*, И.Гебер⁺²,
М.Альтвайн⁺²)*

*Казанский физико-технический институт КНЦ РАН
420029 Казань, Россия*

**Казанский государственный университет
420008 Казань, Россия*

*+ Technical University of Darmstadt
64289 Darmstadt, Germany*

Поступила в редакцию 25 февраля 1997 г.

Измерены спектры ЭПР в интервале частот 160–400 ГГц одиночных и парных примесных центров ионов тулия и гольмия в кристаллах $\text{CsCdBr}_3:\text{Tm}^{3+}$ и $\text{CsCdBr}_3:\text{Ho}^{3+}$. Из анализа особенностей сверхтонкой структуры линий ЭПР, изменений спектров в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля следует, что ионы Ln^{3+} замещают ионы Cd^{2+} и преимущественно образуют симметричные парные центры Ln^{3+} - вакансии в соседнем узле Cd^{2+} - Ln^{3+} . Спектры ЭПР кристаллов $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ использованы для однозначной идентификации оптических спектров лазерного селективного возбуждения.

PACS: 76.30.-v

1. Кристаллы сложных бромидов CsCdBr_3 , активированные ионами лантанидов, интенсивно исследуются как перспективные высокоэффективные преобразователи излучения полупроводниковых лазеров [1-7]. Гексагональная кристаллическая решетка (пространственная группа D_{6h}^4 [8]) построена из параллельных цепочек октаэдров CdBr_6 , вытянутых вдоль тригональной оси (ось симметрии кристалла) и имеющих общие грани; цепочки связаны между собой ионами Cs^+ в центрах полиэдров из 12 ионов Br^- . Примесные трехвалентные ионы в кристаллах CsCdBr_3 имеют необычную тенденцию к образованию парных центров, замещая три соседних иона Cd^{2+} , в результате образуется электрически нейтральный линейный димер, параллельный оси симметрии кристалла, с локальной симметрией C_{3v} в позиции примесного иона. По результатам исследования микроволнового спектра ЭПР кристаллов $\text{CsCdBr}_3:\text{Gd}^{3+}$ в работе [9] был сделан вывод о преимущественном формировании симметричных димеров, в которых примесные ионы располагаются по разные стороны от вакантного узла Cd^{2+} , и оценено расстояние между ионами Gd^{3+} – 5.93 Å при 77 К. По данным оптических исследований было предположено, что наряду с симметричными димерами образуются асимметричные парные центры, в которых примесные ионы расположены по одну сторону от вакансии [5,10]. Выполненные в настоящей работе измерения субмиллиметровых спектров ЭПР кристаллов CsCdBr_3 , активированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} , предоставили прямые доказательства образования парных симметричных и одиночных центров тригональной симметрии; оказалось возможным строго идентифицировать соответствующие оптические спектры селективного возбуждения. Асимметричные

¹) e-mail: boris.malkin@ksu.ru

²) J.Heber, M.Altwein.

парные центры в исследованных нами образцах не обнаружены. Отметим, что ЭПР сигналы парных центров ионов Ho^{3+} (с межионным расстоянием 4.4 \AA) в субмиллиметровой области спектра, отвечающие магнитным дипольным переходам между двумя синглетными электронными состояниями, были наблюдаемы в никотинате гольмия, однако вследствие неколлинеарности магнитного момента и оси димера, наличия двух типов магнитнонеэквивалентных димеров детальный анализ измеренного спектра был невозможен [11].

2. Измерения выполнены на ЭПР спектрометре с использованием ламп обратной волны в качестве генераторов в диапазоне частот $160\text{--}400 \text{ ГГц}$, детальное описание спектрометра дано в [12]. Эксперименты проводились при температуре 4.2 К , ряд измерений выполнен при нагревании образцов до 12 К . Постоянное магнитное поле B (от 0 до 10 кГс) было параллельно оси симметрии кристалла, переменное магнитное поле $B(t)$ ориентировано либо коллинеарно, либо перпендикулярно постоянному. Измерения выполнены на образцах, содержащих 0.5 и $1 \text{ ат.}\% \text{ Tm}$, и $0.5 \text{ ат.}\% \text{ Ho}$, образцы выращены по методу Бриджмана [5].

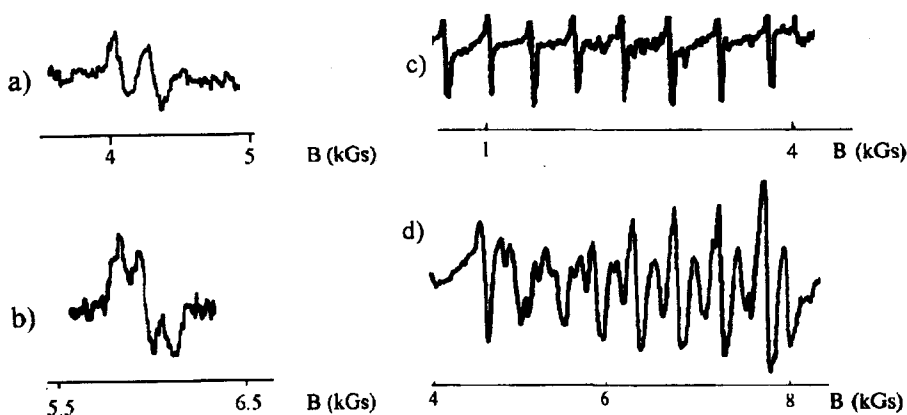


Рис.1. Сигналы ЭПР в параллельных полях ($B(t) \parallel B \parallel c$) в кристаллах $\text{CsCdBr}_3 : \text{Tm}^{3+}$ (a, b) и $\text{CsCdBr}_3 : \text{Ho}^{3+}$ (c, d); a) – одиночный центр, частота 300.5 ГГц , b) симметричный димер, частота 354.5 ГГц , c) одиночный центр, частота 238 ГГц , d) симметричный димер, частота 324 ГГц

Сигналы ЭПР кристаллов $\text{CsCdBr}_3 : \text{Tm}^{3+}$ наблюдались только в параллельных полях. В спектре образцов с малой концентрацией ионов $^{169}\text{Tm}^{3+}$ (ядерной спин $I=1/2$) обнаружены две линии с разрешенной сверхтонкой структурой. Одна из линий имеет дублетную структуру и может быть отнесена к изолированным ионам Tm^{3+} , вторая линия имеет триплетную структуру и соответствует сигналам от симметричных димеров. Соответствующие линии, но с большей шириной, наблюдались и в образце с большей концентрацией тулия, в спектре этих образцов при 4.2 К дополнительно наблюдалась слабая линия, интенсивность которой существенно увеличивалась при увеличении температуры. Эта линия обусловлена переходами между возбужденными подуровнями симметричного парного центра. Форма сигналов от одиночных и парных центров представлена на рис. 1a, b. Интервалы сверхтонкой структуры увеличиваются пропорционально индукции постоянного магнитного поля. Зависимость резонансных частот от магнитного поля представлена на рис. 2.

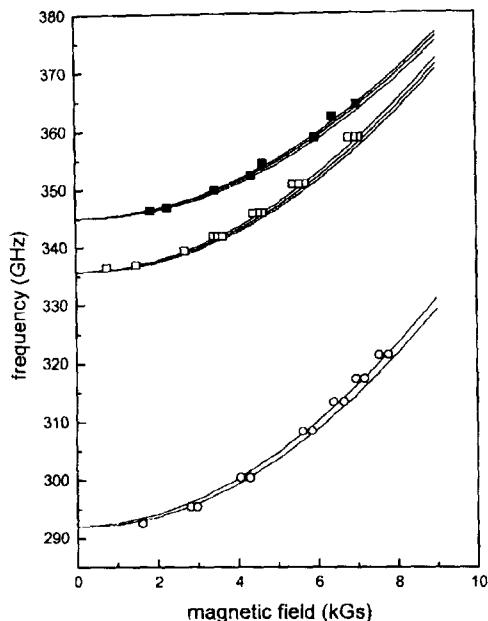


Рис.2. Спектр частот электронно-ядерных возбуждений в кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Tm}^{3+}$. Сплошные линии - результаты расчета с параметрами КП: $B_2^0 = -73.3(-75.8)$, $B_4^0 = -80.8(-83.9)$, $B_6^0 = 10.7(12.8)$, $B_4^3 = 2120(2227)$, $B_6^3 = 134(175)$, $B_6^6 = 87.5(135.2)$ cm^{-1} для одиночных и парных (приведены в скобках) центров, соответственно; данные измерений представлены кружками (одиночные центры) и квадратами (парные центры)

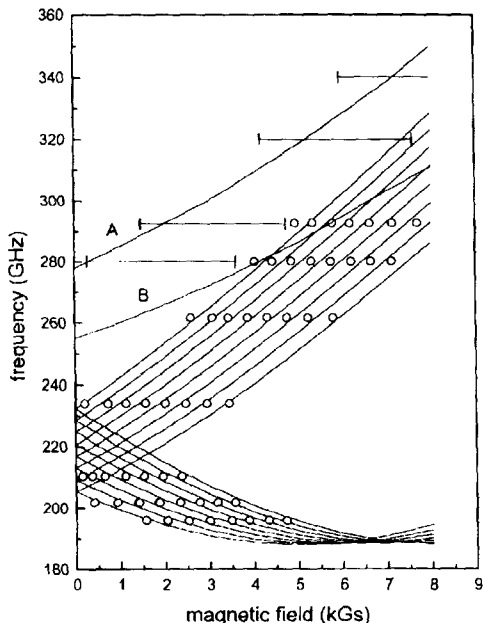


Рис.3. Спектр продольных электронно-ядерных возбуждений в кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Ho}^{3+}$ ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$): $B_2^0 = -76.8(-77.6)$, $B_4^0 = -79.8(-90.3)$, $B_6^0 = 9.5(14.5)$, $B_4^3 = 2840(2750)$, $B_6^3 = 245.3(192.7)$, $B_6^6 = 108.3(145.8)$ cm^{-1} (см. рис.2); кривые А и В определяют верхнюю и нижнюю границы одной из полос вычисленного спектра возбуждений симметричного димера, горизонтальные отрезки соответствуют результатам измерений резонансных магнитных полей

Поскольку спин ядра иона Ho^{3+} равен $7/2$, спектры кристалла $\text{CsCdBr}_3:\text{Ho}^{3+}$ имели существенно более сложную структуру. Линии одиночных и парных центров перекрываются, однако оказалось возможным их разделить по характерным изменениям сверхтонкой структуры с изменением магнитного поля. В параллельных полях наблюдалась хорошо разрешенная сверхтонкая структура (8 компонент) двух линий дублет-дублетного перехода в одиночных центрах, соответствующая случаю противоположных знаков g -факторов основного и возбужденного состояний (см. рис.3). В поперечной геометрии эксперимента также наблюдалась линия дублет-дублетного перехода одиночных центров с характерной сверхтонкой структурой из 16 компонент. Сигналы ЭПР парных центров ионов гольмия наблюдались как в параллельных, так и в поперечных полях, в последнем случае наряду с дублет-дублетным переходом была обнаружена линия дублет-синглетного перехода. Сверхтонкая структура линий парных центров представляет результат наложения нескольких электронных переходов с близкими частотами, разность которых определяется межионным взаимодействием в димере. В случае магнитного диполь-дипольного взаимодействия эта разность частот по порядку величины сравнима с константой

сверхтонкого взаимодействия ионов Ho^{3+} . Форма сигналов ЭПР одиночного и парного симметричного центра в параллельных полях показана на рис.1с, d.

Помимо описанных выше сигналов спектры исследованных образцов содержат ряд слабых линий, идентификация которых требует проведения дополнительных измерений.

3. В пределах основного мультиплета с полным угловым моментом J состояния редкоземельного иона описываются гамильтонианом

$$H_i = H_{0i} + g_J \mu_B B J_i + A J_i I_i, \quad (1)$$

где i – номер иона, μ_B – магнетон Бора, g_J – фактор Ланде, A – постоянная сверхтонкой структуры,

$$H_0 = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6$$

– энергия иона в кристаллическом поле (КП), O_p^k – операторы Стивенса. Гамильтониан димера (учитываем явно только магнитное диполь-дипольное взаимодействие, R – расстояние между ионами) имеет следующий вид:

$$H = H_1 + H_2 + \frac{(g_J \mu_B)^2}{R^3} (J_{x1} J_{x2} + J_{y1} J_{y2} - 2J_{z1} J_{z2}). \quad (2)$$

По результатам расчета локальной структуры решетки с изолированным симметричным парным центром расстояния между ионами тулия и гольмия равны соответственно 5.943 и 5.937 Å [13]. Таким образом, при заданных одно-ионных параметрах (в частности, мы полагали в данной работе постоянные сверхтонкого взаимодействия равными их значениям в свободных ионах) спектры электронно-ядерных возбуждений полностью описываются параметрами КП B_p^k . Величины параметров КП (см. подписи к рис. 2,3) получены варьированием затравочных параметров, найденных в рамках модели обменных зарядов [13], из сравнения вычисленных и измеренных спектров ЭПР. Вычисленная с использованием этих параметров КП штарковская структура мультиплетов ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} согласуется с данными оптических измерений [3,7,13]; в частности, для одиночных центров Tm^{3+} энергии подуровней мультиплета $^3\text{H}_6$ равны (в скобках приведены величины, полученные методом селективной лазерной спектроскопии, и указана симметрия – неприводимые представления группы S_{3u} – соответствующих состояний): 0 (0, Γ_1), 9.7 (9.7, Γ_2), 71.6 (75, Γ_3), 87 (99.5, Γ_1), 109 (121, Γ_3), 198 (236, Γ_2), 277 (296, Γ_3), 296 (320, Γ_1), 306 (340, Γ_3) см^{-1} . В симметричных димерах относительные изменения энергии этих состояний не велики: 0 (0, Γ_1), 11.34 (11.7, Γ_2), 73.5 (76.7, Γ_3), 91.2 (101.2, Γ_1), 112.8 (122.6, Γ_3), 195 (238, Γ_2), 290 (298, Γ_3), 317 (328, Γ_1), 324 (? , Γ_3) см^{-1} .

Основное (Γ_1) и ближайшее возбужденное (Γ_2) синглетные состояния иона Tm^{3+} (с разностью энергий Δ) слабо смешиваются в магнитном поле с остальными подуровнями мультиплета $^3\text{H}_6$. В этом случае в расчете спектра синглет-синглетных переходов симметричного димера можно использовать эффективный спиновый гамильтониан ($S=1/2$) [14]

$$H_{eff} = \Delta(S_{x1} + S_{x2}) + g \mu_B B_z (S_{z1} + S_{z2}) + a(S_{z1} I_{z1} + S_{z2} I_{z2}) + 4\epsilon S_{z1} S_{z2}, \quad (3)$$

где

$$g = 2g_J \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle, \quad a = 2A \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle, \quad \epsilon = -2 \langle \Gamma_1 | J_z | \Gamma_2 \rangle^2 \frac{(g_J \mu_B)^2}{R^3}.$$

С точностью до слагаемых, линейных по постоянной сверхтонкого взаимодействия A , четыре электронно-ядерных состояния изолированного иона Tm^{3+} имеют энергии $E = \pm 1/2[v_e^2 \pm g\mu_B Ba]^{1/2}$, где $\nu_e = [\Delta^2 + (g\mu_B B)^2]^{1/2}$.

Переменное магнитное поле $B_z(t)$ индуцирует переходы только между состояниями с одинаковыми проекциями ядерного спина с частотами (полагая $\hbar = 1$) $\nu_m = [v_e^2 + mg\mu_B Ba]^{1/2}$, где $m = \pm 1$.

Уровни энергии пары ионов (a и b) и соответствующие им волновые функции (электронные волновые функции строим из произведений $|1\rangle = |+\rangle_a |+\rangle_b$; $|2\rangle = |+\rangle_a |-\rangle_b$; $|3\rangle = |-\rangle_a |+\rangle_b$; $|4\rangle = |-\rangle_a |-\rangle_b$, где $|\pm\rangle$ - собственные функции оператора S_z , собственные функции полного ядерного момента $I = 1, 0$ представляем в виде $|I, m\rangle$, $m = I_z = 0, \pm 1$

$$E_m(\pm) = \pm\nu_m + \epsilon(1 - \frac{\Delta}{\nu_m})^2, \quad \Psi_{Im}(\pm) = 0.5(|1\rangle + |4\rangle \pm |2\rangle \pm |3\rangle)|I, m\rangle;$$

$$E_m(1) = -\epsilon, \quad \Psi_{Im}(1) = (|2\rangle - |3\rangle)|I, m\rangle / \sqrt{2};$$

$$E_m(2) = \epsilon(2 - \frac{\Delta}{\nu_m})^2 - 1, \quad \Psi_{Im}(2) = (|1\rangle - |4\rangle)|I, m\rangle / \sqrt{2},$$

где частоты ν_{+1} и ν_{-1} определены выше, и $\nu_0 = \nu_e$. При низких температурах ($T \ll \Delta/k$) могут наблюдаться магнитные дипольные переходы $E(-) \leftrightarrow E(2)$ с частотами $\nu_m = \epsilon(3(\Delta/\nu_m)^2 - 2) + \nu_m$, и в отличие от спектра одиночного иона Tm^{3+} с дублетной сверхтонкой структурой в спектре симметричного димера имеются три линии с интервалами $g\mu_B Ba/2\nu_e$, причем интенсивность центральной компоненты в два раза больше интенсивности крайних компонент. Информацию о взаимном расположении ионов Tm^{3+} можно получить из величины постоянной связи ϵ ; последняя, определенная из разности частот переходов $E(-) \leftrightarrow E(2)$ и $E(2) \leftrightarrow E(+)$, согласуется с предложенной моделью симметричного димера. Вычисленные в рамках рассматриваемого приближения частоты переходов (см. рис.2, $A = -0.389$ ГГц, $g = 12.30$ в димере и 12.39 для одиночного центра) практически совпадают с результатами диагонализации полных матриц операторов (1) и (2).

Вычисленные нами энергии штарковских подуровней мультиплета 5I_8 ионов Ho^{3+} в одиночных и парных центрах равны соответственно 0 (Γ_3), 6.67 и 5.55 (Γ_2 , 5.5), 7.25 и 8.8 (Γ_3 , 9), 22.8 и 28.1 (Γ_1 , 26), 142 и 151 (Γ_3 , 155), 162 и 158 (Γ_2 , 162), 159 и 177 (Γ_3 , 178), 169 и 183 (Γ_1 , 188), 184 и 193 (Γ_1 , 190.53), 207 и 211 (Γ_3 , 217), 221 и 216 (Γ_3 , 237) cm^{-1} , в скобках приведены величины, полученные в [3] методами оптической спектроскопии. Измеренный спектр ЭПР ионов Ho^{3+} соответствует магнитным дипольным переходам в пределах нижней группы штарковских подуровней основного мультиплета 5I_8 (дублет - синглет - дублет). Эта группа существенно смешивается во внешнем магнитном поле с другими состояниями, так что аналитическое рассмотрение спектра оказывается невозможным. Для одиночных центров спектр электронно-ядерных возбуждений был найден диагонализацией полной матрицы 136 ранга оператора (1). Спектр продольных и поперечных возбуждений (с магнитными моментами, направленными соответственно вдоль и перпендикулярно постоянному магнитному полю) для симметричного парного центра ионов Ho^{3+} рассчитывался в несколько этапов. Сначала при заданной величине магнитного поля вычисляем энергии и волновые функции зесмановских подуровней мультиплета 5I_8 . Оператор магнитного диполь-дипольного взаимодействия рассматривается

как возмущение, определенное на прямом произведении пространств волновых функций пяти нижних электронных состояний двух ионов. Численная диагонализация матрицы оператора сверхтонкого взаимодействия при учете 16 нижних электронных состояний (1024 ранга) дает энергии и волновые функции электронно-ядерных состояний димера. Спектр поглощения в заданном магнитном поле при низких температурах был получен, в частности, как огибающая суммы гауссовых линий переходов из 256 состояний, генетически связанных с нижними электронными дублетами, с интегральными интенсивностями, равными квадратам модулей соответствующих матричных элементов операторов $J_{1z} + J_{2z}$ для продольных и $J_{1x} + J_{2x}$ для поперечных возбуждений. Результаты вычислений хорошо согласуются с данными измерений (детальное описание спектров будет представлено в более подробной статье), здесь мы только отметим, что в спектре продольных возбуждений (соответствующая область частот указана на рис.3) можно выделить три линии с 8-компонентной структурой (см. рис.1d), взаимное положение и относительные интенсивности этих линий изменяются в магнитном поле.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 96-02-18263) и Немецкой службе академических обменов (DAAD) за финансовую поддержку работы.

-
1. R.B.Barthem, R.Buisson, and R.L.Cone, *J. Chem. Phys.* **91**, 627 (1989).
 2. N.J.Cockroft, G.D.Jones, and D.C.Nguyen, *Phys. Rev.* **B45**, 5187 (1992).
 3. M.Mujaji, G.D.Jones, and R.W.G.Syme, *Phys. Rev.* **B48**, 710 (1993).
 4. R.Ramaz, R.M.Macfarlane, J.C.Vial et al., *J. Lumin.* **55**, 173 (1993).
 5. J.Neukum, N.Bodenschatz, and Heber, *Phys. Rev.* **B50**, 3536 (1994).
 6. F.Pelle, N.Gardant, M.Genotelle et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **56**, 1003 (1995).
 7. K.M.Murdoch and N.J.Cockroft, *Phys. Rev.* **54**, 4589 (1996).
 8. G.L.McPhyerson, A.M.McPherson, and J.A.Atwood, *J. Phys. Chem. Sol.* **41**, 495 (1980).
 9. L.M.Henling and G.L.McPherson, *Phys. Rev.* **B16**, 4756 (1977).
 10. C.Barthou and R.B.Barthem, *J. Lumin.* **46**, 9 (1990).
 11. V.F.Tarasov, G.S.Shakurov, B.Z.Malkin et al., *J. Alloys Compounds* (1996), в печати.
 12. V.F.Tarasov and G.S.Shakurov, *Applied Magnetic Resonance* **2**, 571 (1991).
 13. B.Z.Malkin, M.Rodionova, and J.Heber, в печати.
 14. J.M.Baker, C.A.Hutchison Jr, and P.M.Martineau, *Proc. R. Soc. Lond.* **A403**, 221 (1986).