

0718237-1

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 539.2, 097/098; 541.5.162

ИСХАКОВА АЛЬФИЯ ИЛЬДУСОВНА

**ТЕОРИЯ СПЕКТРОВ И РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В КРИСТАЛЛАХ CsCdBr_3 , АКТИВИРОВАННЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ**

01.04.02 - теоретическая физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ - 2000

Работа выполнена на кафедре теоретической физики
Казанского государственного университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Малкин Б.З.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
зав. кафедрой физики твердого тела КГУ,
профессор Садыков Э.К.

кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник КФТИ им. Е.К. Завойского
Водопьянов Б.П

Ведущая организация: Государственный оптический институт
им. С.И. Вавилова (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится 26 октября 2000 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании
диссертационного Совета Д 053.29.02 при Казанском государственном
университете (420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке
Казанского государственного университета.

Автореферат разослан "24" сентября 2000 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947906

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физ.- мат. наук, профессор

Еремин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Оптические спектры и динамика возбуждений в кристаллах CsCdBr_3 , активированных редкоземельными (РЗ) ионами, активно исследуются в последние годы во многих лабораториях как в России, так и за рубежом, с целью получения новых эффективных преобразователей инфракрасного излучения в излучение видимой и ближней ультрафиолетовой областей спектра.

Примесные РЗ ионы в CsCdBr_3 преобразуют инфракрасное излучение накачки в видимое излучение. Это явление связано с аккумулярованием энергии возбуждения отдельных ионов на одном ионе (в частности, в парных центрах при возбуждении обоих ионов энергия с одного из ионов переносится на второй и высвечивается фотоном с частотой, близкой к суммарной частоте возбуждений изолированных ионов), и в англоязычной литературе его принято называть апконверсией (upconversion) [1]. Кристаллы $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ могут быть использованы в качестве преобразователей излучения в красную, сине-зеленую и фиолетовую области видимого света.

Кристаллическая решетка CsCdBr_3 относится к пространственной группе D_{6h}^4 и состоит из линейных цепочек октаэдров $(\text{CdBr}_6)^{4-}$, вытянутых вдоль тригональной оси; цепочки связаны между собой ионами Cs^+ . Расстояние между двумя ионами Cd^{2+} в цепочке (3.361 Å) более чем в два раза меньше расстояния между цепочками (7.675 Å), так что структура имеет квазиодномерный характер. Точечная симметрия ионов Cd^{2+} - D_{3d} . РЗ ионы Ln^{3+} замещают ионы Cd^{2+} , могут образовываться центры с различными механизмами зарядовой компенсации. По результатам оптических измерений было предположено, что примесные ионы образуют преимущественно парные центры, замещая три соседних иона Cd^{2+} ; при этом вакансия в узле Cd^{2+} находится между РЗ ионами: $[\text{Ln}^{3+}$ - вакансия Cd^{2+} - $\text{Ln}^{3+}]$, в результате образуется электрически нейтральный симметричный линейный димер, параллельный оси симметрии кристалла

[1]. Оба РЗ иона в таком центре эквивалентны, расстояние между ними уменьшается от величины постоянной решетки (6.7 \AA) до $\sim 6 \text{ \AA}$, точечная симметрия в позиции примесного иона понижается до C_{3v} .

Таким образом, кристаллы $CsCdBr_3:Ln^{3+}$ представляют интерес для изучения парных взаимодействий $Ln^{3+}-Ln^{3+}$, поскольку примесные ионы находятся в относительно простом кристаллическом окружении.

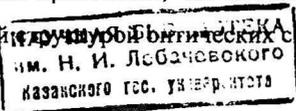
Несмотря на широкое исследование кристаллов $CsCdBr_3:Ln^{3+}$, в литературе отсутствует однозначная интерпретация оптических и ЭПР спектров, не проводился анализ структуры примесных РЗ центров, нет удовлетворительной теории кристаллического поля и взаимодействия РЗ ионов с возбуждениями решетки, в то время как все это необходимо для установления механизмов преобразования излучения этими кристаллами.

Целью настоящей работы является теоретическая интерпретация структуры оптических центров, образуемых примесными РЗ ионами в кристаллах $CsCdBr_3$; построение моделей кристаллического поля и электрон-фононного взаимодействия, необходимых для расчета спектра и динамики оптических и микроволновых возбуждений в кристаллах $CsCdBr_3:Ln^{3+}$.

Конкретные задачи работы включают:

- 1) расчет локальной структуры примесных центров;
- 2) анализ кристаллического поля в рамках модели обменных зарядов;
- 3) построение модели динамики решетки регулярного и примесных кристаллов $CsCdBr_3$;
- 4) расчет постоянных электрон-фононного взаимодействия и времен релаксации электронных и спиновых возбуждений.

Научная новизна и практическая ценность работы. Впервые рассмотрена динамика решетки кристаллов $CsCdBr_3$ и $CsCdBr_3:Ln^{3+}$. Предсказано появление нескольких локальных колебаний различной симметрии в активированных кристаллах, что качественно согласуется с наблюдаемой колебательной структурой оптических спектров.



Впервые проведен расчет спектра РЗ ионов в модели кристаллического поля, учитывающей квазирезонансное взаимодействие состояний $4f^n$ - оболочки с состояниями из полосы переноса заряда.

Результаты данной работы послужили основой постановки ряда новых экспериментов методами субмиллиметровой ЭПР и оптической спектроскопии. Экспериментальные и теоретические результаты, взаимно дополняющие друг друга, дали возможность однозначно идентифицировать спектры симметричных парных центров, что позволяет в дальнейшем провести исследование относительного содержания различных примесных центров в зависимости от полной концентрации активатора.

Построенная модель электрон-фононного взаимодействия может быть использована в расчетах вероятностей переноса энергии с участием возбуждений решетки.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на III Международной конференции по f -элементам (Париж, 1996), на Итоговой конференции Казанского государственного университета (Казань, КГУ, 2000), на XXXII Совещании по физике низких температур (Казань, 2000) и опубликованы в 4 статьях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем работы, включая 22 рисунка, 15 таблиц и список литературы, содержащий 48 наименований, составляет 124 страницы машинописного текста.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты анализа данных измерений оптических и ЭПР спектров и релаксации возбуждений в кристаллах CsCdBr_3 , активированных РЗ ионами, в частности,
 - а) вывод о формировании симметричных парных центров ионов Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} с межионными расстояниями равными 5.943, 5.937, 5.962 Å,

соответственно;

- b) полученные совокупности параметров кристаллического поля, описывающие штарковскую и сверхтонкую структуру спектров парных симметричных центров ионов Pr^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} ;
 - c) заключение о природе уширения штарковских подуровней ионов Pr^{3+} и о механизмах спин-решеточной релаксации в парных центрах Yb^{3+} .
2. Результаты расчета локальной структуры примесных центров.
 3. Модели динамики решетки регулярных и примесных кристаллов CsCdBr_3 .
 4. Методика расчета спектра редкоземельных ионов с учетом квазирезонансного взаимодействия состояний $4f^n$ - оболочки с состояниями из полосы переноса заряда.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены основные цели работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассматривается структура примесных парных центров в $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ и динамика решетки этих кристаллов. Также в данной главе представлены результаты расчета спектрального распределения колебаний решетки при образовании примесных симметричных редкоземельных димеров.

При рассмотрении локальной структуры примесных центров в кристалле CsCdBr_3 было предположено, что наиболее существенно меняются только положения ближайших к димеру ионов. Параметры структуры примесной решетки $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ были вычислены в рамках квазимолекулярной модели, ограничивающейся рассмотрением кластера, содержащего 52 иона. Помимо двух РЗ ионов этот кластер включает 12 ионов Br^- (принадлежащих первой координационной сфере примесных ионов), 2 иона Cd^{2+} (вторая сфера), 12 Cs^+ (третья) и 24 Br^- (четвертая

координационная сфера).

Численные значения смещений ионов от их равновесных позиций в регулярной решетке были найдены из условия минимума потенциальной энергии кластера, рассмотренной в гармоническом приближении.

Согласно результатам минимизации энергии примесной решетки по смещениям ионов, расстояния между РЗ ионами, которые притягиваются вакансией Cd^{2+} , уменьшаются от 6.672 Å до 5.915 Å (Pr^{3+}), 5.937 Å (Ho^{3+}), 5.943 Å (Tm^{3+}), 5.946 Å (Yb^{3+}). Эти величины очень близки к расстоянию 5.93 Å между ионами Gd^{3+} , определенному по результатам исследования микроволнового спектра ЭПР кристаллов $\text{CsCdBr}_3:\text{Gd}^{3+}$ в работе [2], и хорошо согласуются с энергией магнитного диполь-дипольного взаимодействия между редкоземельными ионами в симметричных димерах в $\text{CsCdBr}_3:\text{Tm}^{3+}$, $\text{CsCdBr}_3:\text{Ho}^{3+}$ [A2], и $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ [A5].

Полученная локальная структура примесных центров в кристаллах $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ использована для оценок параметров кристаллического поля в Главе 2.

Взаимодействие примесных парамагнитных ионов с колебаниями кристаллической решетки обуславливает релаксацию электронных возбуждений, температурные сдвиги и уширение спектральных линий. При изучении эффектов, индуцированных электрон-фононным взаимодействием, необходима информация о спектральном распределении фононов. С целью получения спектра фононов во втором параграфе первой главы рассмотрена динамика решетки регулярного кристалла CsCdBr_3 в модели жестких ионов.

Параметры модели межионных взаимодействий (эффективные заряды ионов, некулоновские силовые постоянные) были получены подгонкой теоретически вычисленных частот фононов в центре зоны Бриллюэна к экспериментальным данным по рамановскому рассеянию и инфракрасному отражению. Построенная модель межионных взаимодействий использована для расчета колебательного спектра

кристалла и спектральных распределений корреляционных функций смещений ионов, определенных через функции Грина. В частности, мнимая часть функции Грина

$$Im G_{\alpha\beta}^0(\lambda, \lambda' | \omega) = \frac{\pi}{N \sqrt{m_\lambda m_{\lambda'}}} \sum_{\mathbf{q}} e_{\alpha}(\lambda, \mathbf{q}j) e_{\beta}(\lambda', \mathbf{q}j)^* \exp\{i\mathbf{q}\mathbf{r}(\lambda, \lambda')\} \delta(\omega^2 - \omega(\mathbf{q}j)^2) \quad (1)$$

представляет спектральное распределение корреляционной функции смещение-смещение. Здесь λ и λ' обозначают типы ионов, N - число ячеек в кристалле, j - индекс ветви колебательного спектра, $e_{\alpha}(\lambda, \mathbf{q}j)$ - вектор поляризации фонона с частотой $\omega(\mathbf{q}j)$.

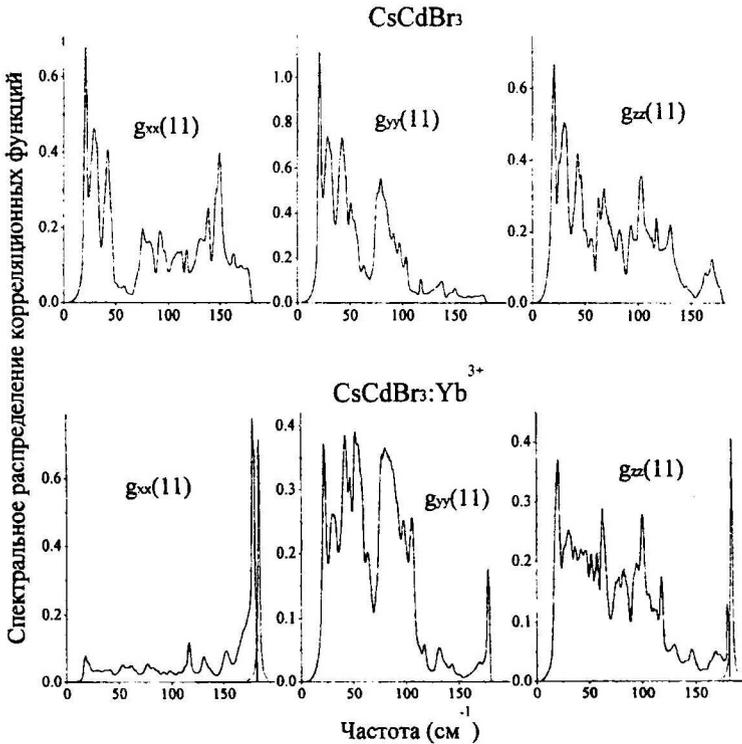


Рис. 1. Вверху: Спектральные представления корреляционных функций для разностей смещений иона кадмия ($r = (0, 0, 0)$) и иона брома Br_1 ($r_1 = (a\sqrt{3}, 0, -c/4)$). Внизу: Спектральные представления корреляционных функций для разностей смещений иона Yb^{3+} ($r = (0, 0, c/2)$) и иона брома Br_1 ($r_1 = (a\sqrt{3}, 0, c/4)$).

В качестве примера на рис. 1 (вверху) приведены вычисленные нами диагональные по x , y и z спектральные плотности корреляционных функций для разностей смещений иона кадмия и иона брома. Отчетливо выражена акустическая часть (низкие частоты) и низкочастотный пик при $\sim 20 \text{ см}^{-1}$. Полученные функции Грина регулярного кристалла CsCdBr_3 с учетом их изменений в результате образования примесных димеров использованы при изучении релаксационных процессов в $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ и $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ в Главе 4.

Изучение релаксационных процессов в кристаллах $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ и $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ привело нас к выводу о существенном изменении спектрального распределения колебаний решетки в допированных РЗ ионами кристаллах CsCdBr_3 . В последнем параграфе первой главы исследуется локальная динамика примесных решеток $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ и $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$. Функции Грина примесной решетки $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ удовлетворяют уравнению

$$G(\omega) = (1 - G^0(\omega)V(\omega))^{-1} G^0(\omega), \quad (2)$$

где возмущение V определяется изменением силовых постоянных и масс ионов:

$$V = \Delta\Phi - \Delta m \omega^2. \quad (3)$$

Матрица $\Delta\Phi$ включает изменение кулоновских силовых постоянных (в результате изменения зарядов и расстояний между ионами) и некулоновских (в основном, отвечающих связям вакантного узла Cd^{2+} и двух соседних замещенных узлов Cd^{2+} , содержащих ионы Ln^{3+} , с ближайшими ионами Br^-). Матрица Δm описывает изменение масс ионов в узлах димера Ln^{3+} -вакансия Cd^+ - Ln^{3+} .

Вследствие изменения дальнедействующих кулоновских сил возмущение решетки CsCdBr_3 примесным РЗ димером нелокализовано. Система (2) содержит в этом случае бесконечное число уравнений, и строгое решение задачи невозможно. С целью получения оценок

соответствующих изменений локальной динамики решетки мы использовали квазимолекулярное приближение, ограничившись рассмотрением возмущения (3) в пределах кластера из 15 ионов, включающего вакантный центральный узел Cd^{2+} , ближайшие к вакансии 6 ионов Br^- , 2 редкоземельных иона и пограничные (находящиеся на концах димера) 6 ионов Br^- . В этом случае все величины в уравнении (2) представляются матрицами 45 порядка.

На рис. 1 (внизу) представлены вычисленные спектральные представления корреляционных функций для разностей смещений иона Yb^{3+} и иона брома. При сравнении спектральных плотностей корреляционных функций, отвечающих регулярной и примесной решеткам (см. рис.1), видно, что образование примесных центров (редкоземельных димеров) в кристалле CsCdBr_3 приводит к существенному перераспределению спектральной плотности фононов.

Во второй главе с целью количественного описания оптических и ЭПР спектров кристаллов CsCdBr_3 , активированных РЗ ионами, изучается кристаллическое поле в этих кристаллах. Результаты расчета параметров кристаллического поля в рамках модели обменных зарядов используются для интерпретации штарковской структуры мультиплетов примесных РЗ ионов.

РЗ ионы в примесных симметричных димерах в кристаллах CsCdBr_3 имеют симметрию C_{3v} , и в этом случае одноэлектронный гамильтониан редкоземельных ионов определяется шестью параметрами кристаллического поля B_p^k :

$$H_{cf} = B_2^0 C_2^0 + B_4^0 C_4^0 + B_6^0 C_6^0 + B_4^3 (C_4^{-3} - C_4^3) + B_6^3 (C_6^{-3} - C_6^3) + B_6^6 (C_6^{-6} + C_6^6) \quad (4)$$

(ось квантования z совпадает с осью симметрии C_3 кристаллической решетки), где $C_p^k = (4\pi/(2p+1))^{1/2} Y_{pk}$ - сферические тензорные операторы ранга p и порядка k (сферические функции Y_{pk} определены согласно Кондону и Шортли), B_p^k - параметры кристаллического поля.

Чтобы выяснить механизм формирования кристаллического поля,

мы оценили параметры кристаллического поля в рамках модели обменных зарядов [3]. В частности, можно представить параметры кристаллического поля в виде:

$$B_p^k = B_{pq}^k + B_{pS}^k, \quad (5)$$

различая энергию электрона, локализованного на редкоземельном ионе, в электростатическом поле точечных зарядов (заданную параметрами B_{pq}^k) и энергию, обусловленную перекрыванием волновой функции валентного $4f$ электрона с волновыми функциями лигандов (заданную параметрами B_{pS}^k), которая включает поправки к кулоновскому взаимодействию, возникающие в результате пространственного распределения электронного заряда лиганда, обменных взаимодействий, вкладов от состояний с переносом заряда и т.д.

В модели обменных зарядов [3] параметры B_{pS}^k выражаются через билинейную форму интегралов перекрывания $4f$ -волновой функции редкоземельного иона и $4s$, $4p$ - волновых функций Br^- $S_s = \langle 4f, m=0 | 4s \rangle$, $S_\sigma = \langle 4f, m=0 | 4p, m=0 \rangle$ и $S_\pi = \langle 4f, m=1 | 4p, m=1 \rangle$,

$$G_s S_s^2 + G_\sigma S_\sigma^2 + \gamma_p G_\pi S_\pi^2, \quad (6)$$

где $\gamma_2=3/2$, $\gamma_4=1/3$, $\gamma_6=-3/2$; G_s , G_σ , G_π - феноменологические параметры модели.

Параметры кристаллического поля для ионов Tm^{3+} , Pr^{3+} , No^{3+} в единицах параметров модели обменных зарядов G_α ($\alpha=s, \sigma, \pi$) были вычислены с использованием структуры примесной решетки, полученной в Главе 1. Далее, варьируя параметры G_α , мы определили их значения, при которых экспериментальные шарковские расщепления мультиплетов $4f^n$ -электронной оболочки описываются наилучшим образом в рамках указанной модели. Полученные таким образом параметры

кристаллического поля были использованы в качестве исходных в процедуре подгонки энергий штарковских подуровней к экспериментальным данным.

Энергии штарковских подуровней ионов Pr^{3+} и Ho^{3+} были интерпретированы в рамках рассмотренной модели кристаллического поля. Однако при рассмотрении штарковской структуры спектра примесных центров ионов Tm^{3+} для мультиплета ${}^1\text{G}_4$ результаты вычислений оказываются в значительном расхождении с экспериментальными значениями энергии, в частности, вычисленное полное расщепление примерно в 1.5 раза меньше, чем экспериментальное. Чтобы описать измеренный фрагмент энергетического спектра, соответствующий подуровням мультиплета ${}^1\text{G}_4$, потребовалось увеличить в 1.85 раза параметры кристаллического поля, полученные из величин штарковских расщеплений всех остальных мультиплетов иона Tm^{3+} . Аналогичные особенности в структуре энергетических уровней, которые не интерпретируются в рамках общепринятой модели кристаллического поля, были обнаружены в октаэдрической $[\text{Yb}^{3+}\text{Br}_6]^{-3}$ координационной ячейке в $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ [A5] и в эльпасолитах [4].

Вычисленные с использованием параметров кристаллического поля парных центров ионов Tm^{3+} в CsCdBr_3 энергии штарковских подуровней иона иттербия не согласуются с данными измерений, в особенности, неудовлетворительна оценка полного расщепления возбужденного мультиплета ${}^2\text{F}_{5/2}$ и энергии подуровней квадруплета в основном мультиплете ${}^2\text{F}_{7/2}$. Таким образом, измеренные полные расщепления мультиплетов ${}^2\text{F}_J$ иона Yb^{3+} не могут быть получены в рамках общепринятой теории кристаллического поля.

Следовательно, можно сделать вывод о существовании дополнительных вкладов в энергии штарковских подуровней. В частности, поскольку открытые противоречия между теорией и экспериментом затрагивает в основном проблему расчета энергии квадруплетов, мы

обратили внимание на возможность смешивания квадруплетных состояний иона Yb^{3+} с Γ_8 состояниями, которые выделяются из пространства 36 спин-орбитальных состояний конфигурации с переносом заряда в комплексе $[\text{YbBr}_6]$ типа $\text{Yb}(4f^{14})\text{Br}(4p^5)[\text{Br}^-(4p^6)]_5$.

В связи с вышесказанным в последнем параграфе Главы 2 рассмотрены штарковские расщепления мультиплетов $4f^{13}$ - электронной оболочки в рамках полуэмпирической модели, учитывающей смешивание конфигураций РЗ иона ($4f^{13}$, $4f^{12}5d$) в нечетном кристаллическом поле, а также квазирезонансное смешивание основной конфигурации $4f^{13}[\text{Br}^-(4p^6)]_6$ с 36 симметризованными состояниями из конфигурации переноса заряда.

Гамильтониан комплекса $[\text{YbBr}_6]$, определенный в пространстве состояний конфигураций $4f^{13}$, $4f^{12}5d$ и состояний с переносом заряда (дырка в электронной оболочке $4p$ ионов Br^-), можно записать в виде:

$$H = H(4f^{-1}) + H(5d^1) + H_c(fd) + H(ch-t) + H(4f, ch-t). \quad (7)$$

Расположение и структура полосы переноса заряда определяется гамильтонианом $H(ch-t)$, который представлен матрицей размерности 36×36 и содержит щель Δ между энергией $4p$ - дырки, локализованной в позиции лиганда (Br^-), и энергией соответствующего состояния дырки в $4f$ - оболочке; интегралами перескока, отвечающими перемещению дырки по позициям лигандов, и взаимодействием с кристаллическим полем в позициях Br^- . Энергия состояний с переносом заряда по отношению к энергии основного состояния конфигурации $4f^{13}$ рассматривалась как варьируемый параметр. Гамильтониан $H(4f, ch-t)$ связывает состояния с переносом заряда с основной электронной конфигурацией.

Рассмотрение состояний с переносом заряда для квази-октаэдрической ячейки $[\text{YbBr}_6]^{3-}$ позволило удовлетворительно описать данные оптических измерений. Сильное взаимодействие между основной электронной конфигурацией $4f^n$ РЗ иона и состояниями с переносом заряда определяет особенности строения энергетического спектра

активированных сложных бромидов.

В третьей главе анализируются ЭПР-спектры кристаллов $\text{CsCdBr}_3:\text{Tm}^{3+}$, Ho^{3+} и Yb^{3+} и инфракрасные спектры поглощения $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$.

Взаимодействия ядерного квадрупольного момента парамагнитного иона с электрическим полем электронной оболочки иона и с полем ионной решетки обуславливают сверхтонкую структуру уровней энергии иона. Обычно в оптических спектрах сверхтонкая структура линий не разрешена, поскольку интервалы сверхтонкой структуры существенно меньше ширины линий. Информация о сверхтонкой структуре может быть получена лишь из оптических спектров высокого разрешения и из измерений спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Определение интервалов сверхтонкой структуры, относительных интенсивностей сверхтонких компонент и их ширины как функций магнитного поля дает, по сравнению с методами селективной лазерной спектроскопии, дополнительную информацию о параметрах кристаллического поля, об изотопическом составе матрицы и о волновых функциях электронно-ядерных состояний оптического центра. Измерения сверхтонкой структуры дают возможность идентификации оптических спектров многоцентровых систем, поскольку форма сверхтонкой структуры, зависимости частот переходов от величины и направления внешнего магнитного поля существенно различны для одиночных и парных центров. В частности, даже в случае относительно слабого магнитного диполь-дипольного взаимодействия между магнитно эквивалентными ионами в парных центрах, можно легко дифференцировать сигналы парных центров и одиночных ионов по различному числу компонент сверхтонкой структуры.

Наиболее удобными для изучения методами ЭПР являются ионы с нечетным числом электронов, поскольку в отсутствие магнитного поля они всегда имеют по крайней мере один двукратно вырожденный уровень

энергии, который может быть расщеплен во внешнем магнитном поле так, что величина расщепления будет лежать в необходимых для наблюдения ЭПР пределах. В частности, ион Yb^{3+} ($4f^{13}$) удовлетворяет этим требованиям. Его основное состояние - крамерсов дублет Γ_4 , который отделен значительным интервалом от ближайшего возбужденного состояния (162 см^{-1}), и таким образом может рассматриваться в приближении спинового гамильтониана.

У иона Tm^{3+} ($4f^{12}$) основное состояние Γ_1 и ближайшее возбужденное Γ_2 (11.7 см^{-1}) образуют квазидублет, и поэтому кристаллы $\text{CsCdBr}_3:\text{Tm}^{3+}$ можно изучать методами субмиллиметровой ЭПР-спектроскопии. Аналогичная ситуация имеет место для ионов Ho^{3+} , поскольку основной дублет Γ_3 отделен от ближайших возбужденных синглета Γ_2 (5.5 см^{-1}) и дублета Γ_3 (9 см^{-1}) интервалами, перекрываемыми субмиллиметровой техникой.

Что касается иона Pr^{3+} (некрамерсов ион с основным синглетом Γ_1 , отделенным большим энергетическим интервалом от ближайшего возбужденного дублета Γ_3 (168 см^{-1})), то наблюдение ЭПР для него невозможно. Кристаллы CsCdBr_3 , допированные ионами Pr^{3+} , могут быть изучены с помощью инфракрасной спектроскопии.

Измерения субмиллиметровых спектров ЭПР примесных ионов тулия и гольмия в кристаллах CsCdBr_3 выполнены в Казанском физико-техническом институте КНЦ РАН В.Ф.Тарасовым и Г.С.Шакуровым. Спектры ЭПР ионов иттербия в кристаллах $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$ получены в том же институте И.И.Фазлижановым и В.А.Улановым. Измерения спектров инфракрасного поглощения в $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ выполнены в Институте спектроскопии РАН М.Н.Поповой.

Анализ сверхтонкой структуры сигналов ЭПР примесных центров был проведен путем сравнения вычисленных и измеренных спектров. Расчет огибающих спектров основан на диагонализации полного электронно-ядерного гамильтониана РЗ иона, построенного в базе

прямого произведения ядерных $|I, I_z\rangle$ (I - ядерный спин) и электронных $|J, J_z\rangle$ состояний основного мультиплета с угловым моментом J :

$$H = H_0 + g_J \mu_B \mathbf{B} \mathbf{J} + A_J \mathbf{J} \mathbf{I} + C_J \left(3(\mathbf{J} \mathbf{I})^2 + \frac{3}{2} \mathbf{J} \mathbf{I} - J(J+1)I(J+1) \right). \quad (8)$$

Это выражение включает энергию кристаллического поля H_0 , зеемановскую энергию во внешнем магнитном поле \mathbf{B} (g_J - фактор Ланде, μ_B - магнетон Бора), и сверхтонкое взаимодействие, которое определяется магнитной (A_J) и квадрупольной (C_J) константами связи. Относительная интегральная интенсивность поглощения на частоте ν в результате магнитного дипольного перехода между начальным (i) и конечным (f) электронно-ядерными состояниями, наведенного переменным магнитным полем $\mathbf{B}(t)$, может быть определена следующим образом:

$$W_{if}(B_0^{(f)}) = [\rho_i(B_0^{(f)}) - \rho_f(B_0^{(f)})] \langle i | g_J \mathbf{J} \mathbf{B}(t) | f \rangle^2, \quad (9)$$

где резонансное постоянное поле $B_0^{(f)}$ определяется равенством

$$h\nu = E_f(B_0^{(f)}) - E_i(B_0^{(f)}), \quad (10)$$

$\rho_i(B_0^{(f)})$ и $\rho_f(B_0^{(f)})$ - заселенности соответствующих состояний; E_i, E_f и $|i\rangle, |f\rangle$ - собственные значения и собственные функции гамильтониана (8) в магнитном поле $B_0^{(f)}$. Если предположить, что отдельные электронно-ядерные переходы имеют гауссову форму линии с полуширинами $(\ln 2)^{0.5} \delta B_{if}$, то огибающая ЭПР-сигнала на фиксированной частоте ν может быть записана в виде:

$$S_\nu(B) = - \sum_{if} W_{if}(B_0^{(f)}) (B - B_0^{(f)}) (\delta B_{if})^{-2} \exp \left[- \left(\frac{B - B_0^{(f)}}{\delta B_{if}} \right)^2 \right]. \quad (11)$$

Анализ спектров ЭПР кристаллов $\text{CsCdBr}_3: \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ показал, что ионы тулия и гольмия образуют как симметричные димеры, так и одиночные центры (интенсивность сигналов, отвечающих последним, значительно слабее), в то время как ионы иттербия - только парные центры. Расстояния между РЗ ионами в симметричных димерах равны

5.943, 5.937, 5.962 Å для ионов Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , соответственно.

Варьируя ширины индивидуальных электронно-ядерных переходов, мы смогли воспроизвести достаточно хорошо формы измеренных ЭПР спектров. Для примера на рис. 2 приведены измеренные сигналы и вычисленные огибающие спектров симметричного димера в $CsCdBr_3:Yb^{3+}$ (использованные в работе величины $\delta B_{if} = 0.00135$ Т в случае $\mathbf{B} \parallel c$ и 0.00185 Т при $\mathbf{B} \perp c$ близки к ширинам линий измеренных сигналов).



Рис. 2. а) Спектр ЭПР кристалла $CsCdBr_3:Yb^{3+}$ (содержание ионов Yb^{3+} 1 ат.%, частота 9.282 ГГц, $T = 4.2$ К, $\mathbf{B} \perp c$). б) Вычисленная огибающая спектра ЭПР симметричных димеров в $CsCdBr_3:Yb^{3+}$ ($\mathbf{B} \perp c$).

В последнем параграфе третьей главы рассмотрена сверхтонкая структура спектров инфракрасного поглощения кристаллов $CsCdBr_3:Pr^{3+}$. Параметры кристаллического поля, полученные в модели обменных зарядов в Главе 2, были использованы в качестве затравочных для подгонки вычисленной сверхтонкой структуры к экспериментальным данным; измеренные штарковские расщепления мультиплетов иона Pr^{3+} удовлетворительно описываются этими параметрами.

Вычисленная сверхтонкая структура синглетов Γ_1 и Γ_2 ионов Pr^{3+} в

симметричных парных центрах состоит из трех дублетов с общей шириной, не превышающей 0.02 см^{-1} , которая не может быть разрешена в оптических спектрах. Сверхтонкая структура дублетов Γ_3 имеет эквидистантную форму с интервалами, не превышающими 0.1 см^{-1} .

Четвертая глава посвящена изучению релаксационных процессов в кристаллах $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$, в частности, рассмотрено релаксационное уширение линий оптического поглощения, отвечающих нескольким возбужденным мультиплетам иона Pr^{3+} , и процессы спин-решеточной релаксации для основного дублета иона Yb^{3+} в кристаллах CsCdBr_3 . Релаксационное уширение линий оптических и ЭПР спектров предоставляет косвенную информацию о взаимодействии примесных редкоземельных ионов с решеткой. В частности, даже при температурах жидкого гелия сверхтонкая структура большинства возбужденных штарковских подуровней иона Pr^{3+} в $\text{CsCdBr}_3:\text{Pr}^{3+}$ "замаскирована" спонтанным релаксационным уширением. Это свидетельствует о сильном электрон-фононным взаимодействии в кристаллах $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$, что, очевидно, является результатом специфической спектральной плотности колебаний решетки, имеющей большой максимум в низкочастотном диапазоне (около 30 см^{-1}) в регулярном кристалле CsCdBr_3 . С другой стороны, образование примесных редкоземельных центров в CsCdBr_3 , как следует из наших расчетов, приводит к перераспределению фононных состояний. Сравнение скоростей спин-решеточной релаксации, вычисленных с использованием фононных корреляционных функций регулярного кристалла и локально возмущенных образованием димера, с экспериментальными данными, позволило сделать некоторые качественные выводы о характере такого перераспределения. Таким образом, теоретическое рассмотрение релаксационных процессов является апробацией модели динамики решетки, а также модели кристаллического поля, поскольку вычисления скоростей релаксации в рамках модели обменных зарядов не содержат никаких дополнительных подгоночных

параметров за исключением тех, которые используются для описания энергетического спектра редкоземельного иона.

Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, записанный до членов второго порядка по операторам рождения и уничтожения фононов, можно представить в виде:

$$H_{el-ph} = \sum_{\alpha} V_{\alpha}(s) [u_{\alpha}(s) - u_{\alpha}(Ln^{3+})] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}(s) [u_{\alpha}(s) - u_{\alpha}(Ln^{3+})][u_{\beta}(s) - u_{\beta}(Ln^{3+})] \quad (12)$$

$$V_{\alpha}(s) = \sum_{pk} B_{p,\alpha}^k(s) C_p^k; \quad V_{\alpha\beta}(s) = \sum_{pk} B_{p,\alpha\beta}^k(s) C_p^k,$$

где $[u(s) - u(Ln^{3+})]$ - разность динамических смещений лиганда s и редкоземельного иона Ln^{3+} ; $B_{p,\alpha}^k(s)$ и $B_{p,\alpha\beta}^k(s)$ - постоянные связи.

Вероятность однофононного перехода между начальным (i) и конечным (f) состояниями редкоземельного иона с энергетической щелью $\hbar\omega_f > 0$ может быть представлена в виде:

$$W_{ij} = \frac{2}{\hbar} \sum_{\alpha\alpha'\beta} \langle f | V_{\alpha}(s) | i \rangle \text{Im} g_{\alpha\beta}(ss' | \omega_f) \langle i | V_{\beta}(s') | f \rangle (1 + n(\omega_f)), \quad (13)$$

где $n(\omega)$ - число заполнения фононов, $g_{\alpha\beta}(ss' | \omega)$ - спектральные распределения функций Грина для разности смещений ионов. Вычисления скоростей релаксации проводились с использованием функций Грина регулярного кристалла $CsCdBr_3$ и примесных ($CsCdBr_3:Pr^{3+}$ и $CsCdBr_3:Yb^{3+}$), которые получены в Главе 1. Рассматривалось взаимодействие редкоземельного иона только с его ближайшим окружением (6 ионов Br^-). Значения констант связи были вычислены в рамках модели обменных зарядов с теми же параметрами, что были использованы в вычислениях кристаллического поля.

Полученная информация об относительной эффективности линейного и нелинейного членов в гамильтониане электрон-фононного взаимодействия в возбуждении фононной эмиссии важна для построения

теории многофононной релаксации редкоземельных соединений.

Вычисления скоростей релаксации с гриновскими функциями регулярной решетки CsCdBr_3 дают значительно завышенные (до более, чем порядка величины) значения. Следовательно, можно сделать вывод о сильном подавлении эффективной электрон-фононной связи в результате усиления упругого взаимодействия $\text{Pr}^{3+}\text{-Br}^-$ по сравнению со взаимодействием $\text{Cd}^{2+}\text{-Br}^-$ и соответствующем усилении корреляций между смещениями примесного иона и его соседями.

Далее, были рассмотрены процессы прямой релаксации между состояниями основного дублета ионов иттербия, а также резонансной флюоресценции и комбинационного рассеяния фононов в базисе состояний основного $^2\text{F}_{7/2}$ мультиплета ионов Yb^{3+} в CsCdBr_3 . (Измерения времени спин-решеточной релаксации симметричных парных центров Yb^{3+} в кристалле CsCdBr_3 (концентрация ионов Yb^{3+} 1 ат.%) выполнены на частоте 9.5 ГГц в области температур 1.5-40 К в лаборатории МРС КГУ И.Н. Куркиным, С.Б. Орлинским.)

Вычисления проводились как с функциями Грина регулярного кристалла, так и с функциями Грина кристалла $\text{CsCdBr}_3\text{:Yb}^{3+}$. Расчет с функциями Грина регулярной решетки дает существенно завышенные значения скорости спин-решеточной релаксации. Таким образом, мы получили еще одно подтверждение существенного перераспределения спектральной плотности состояний фононов в активированных кристаллах CsCdBr_3 . Как следует из наших расчетов, релаксационное уширение при низких температурах (ниже 2 К) определяется прямым процессом; при высоких температурах существенными становятся вклады от процессов комбинационного рассеяния и резонансной флюоресценции фононов. На рис. 3 приведены экспериментальные значения скорости спин-решеточной релаксации и результаты расчета с функциями Грина регулярной и примесной решеток для двух ориентаций внешнего магнитного поля (вдоль и перпендикулярно оси симметрии кристалла) (измерения

проводились при произвольной ориентации кристалла). Как видно из рис. 3, вычисленные с использованием возмущенных функций Грина значения скоростей спин-решеточной релаксации согласуются с данными измерений

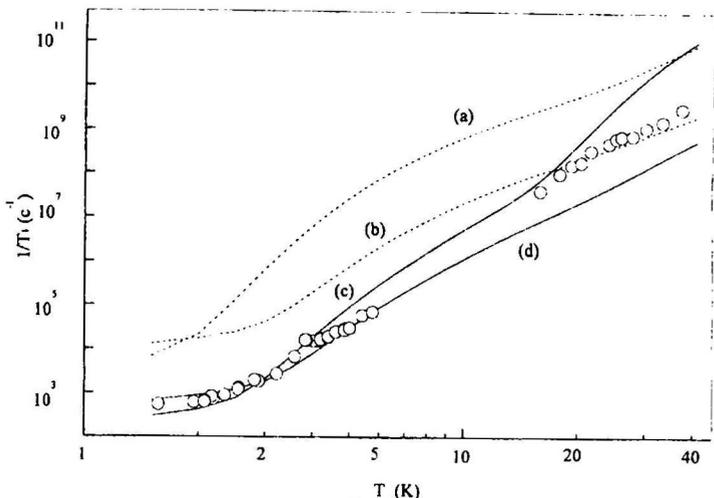


Рис. 3. Скорость спин-решеточной релаксации в кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Yb}^{3+}$. Пунктирными и сплошными линиями изображены результаты вычислений с функциями Грина регулярной и примесной решеток, соответственно. (a), (c) внешнее магнитное поле перпендикулярно оси симметрии кристалла; (b), (d) – параллельно.

Заключение содержит основные результаты и выводы диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- По результатам анализа спектров ЭПР (с разрешенной сверхтонкой структурой) примесных центров в $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Ho}, \text{Yb}$) показано, что примесные редкоземельные ионы образуют преимущественно симметричные димеры с расстояниями между ионами 5.943, 5.93, 5.962 Å, соответственно.
- Вычислена локальная структура симметричных парных центров $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

3. Построена модель динамики решетки регулярного кристалла CsCdBr₃.
4. Построены модели локальной динамики кристаллов CsCdBr₃:Yb³⁺ и CsCdBr₃:Pr³⁺, из которых следует существенное перераспределение спектральной плотности фононов при образовании примесных центров; предсказано появление локальных колебаний вблизи границы спектра регулярной решетки.
5. С использованием модели обменных зарядов найдены параметры кристаллического поля симметричных димеров в кристаллах CsCdBr₃:Ln³⁺ (Ln = Pr, Ho, Tm, Yb). Вычислены энергии штарковских расщеплений и сверхтонкая структура мультиплетов примесных ионов Tm³⁺, Pr³⁺, Ho³⁺.
6. Впервые выполнен расчет штарковской структуры спектра иона иттербия в кристаллах CsCdBr₃ с учетом смешивания электронной оболочки 4f¹³ с состояниями из полосы переноса заряда, отвечающими переносу электрона с лигандов (из 4p - оболочки иона Br⁻) на 4f - оболочку. Учет квазирезонансного взаимодействия конфигураций позволил снять противоречия между данными измерений и результатами расчетов в рамках общепринятой модели кристаллического поля для редкоземельных соединений.
7. Показано, что наблюдаемые ширины штарковских подуровней иона Pr³⁺ (в мультиплетах ³H₅, ³F₂ и ³F₃) определяются вероятностями однофононных релаксационных процессов, существенно перенормированными вследствие перераспределения спектральных плотностей фононных корреляционных функций в примесной решетке.
8. Подтверждение существенного перераспределения спектральной плотности фононов в примесной решетке получено также из анализа спин-решеточной релаксации в кристаллах CsCdBr₃:Yb³⁺. Показано, что в температурном интервале 5-40 К времена спин-решеточной релаксации определяются, в основном, процессами комбинационного рассеяния и резонансной флюоресценции фононов, в то время как

низкотемпературная релаксация (при температурах ~ 2 К) обусловлена прямыми переходами между подуровнями основного дублета.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- [A1] Abdulsabirov R.Yu., Malkin B.Z., Iskhakova A.I., Korableva S.L., Tarasov V.F., Shakurov G.S., Heber J., Altwein M. Submillimeter EPR spectroscopy of lanthanide compounds. 3d International Conference on F-Elements. Paris, 1997. Abstract book. P. 155.
- [A2] Тарасов В.Ф., Шакуров Г.С., Малкин Б.З., Исхакова А.И., Гебер И., Альтвайн М. Субмиллиметровые спектры электронно-ядерных возбуждений в кристаллах $\text{CsCdBr}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Ho}$). // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. Вып. 7. С. 535-540.
- [A3] Shakurov G.S., Tarasov V.F., Malkin B.Z., Iskhakova A.I., Kasatkina L.A., Heber J., Altwein M. Hyperfine structure of submillimeter EPR spectra of non-Kramers lanthanide ions in crystals. // Appl. Magn. Reson. 1998. V. 14. P. 415-426.
- [A4] Malkin B.Z., Iskhakova A.I., Tarasov V.F., Shakurov G.S., Heber J., Altwein M. Submillimeter EPR spectroscopy of lanthanide compounds: Pair centers of Ho^{3+} in CsCdBr_3 . // J. Alloys Comp. 1998. V. 275-277. P. 209-213.
- [A5] Malkin B.Z., Leushin A.M., Iskhakova A.I., Heber J., Altwein M., Moller K., Fazlizhanov I.I., Ulanov V.A. EPR and optical spectra of Yb^{3+} in CsCdBr_3 : Charge-transfer effects on the energy-level structure of Yb^{3+} in the symmetrical pair centers. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 11. P. 7063-7070.
- [A6] Куркин И.Н., Орлинский С.Б., Лукоянов Д.А., Малкин Б.З., Исхакова А.И., Хебер И. Спин-решеточная релаксация димеров $(\text{Yb}^{3+})_2$ в кристалле CsCdBr_3 . XXXII Совещание по физике низких температур. Тезисы докладов. Казань, 2000 г.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mujaji M., Jones G.D., Syme R.W. Site-selective spectroscopy of Ho³⁺ ions in CsCdBr₃ crystals. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 2. P. 710-725.
- [2] Henling L.M., McPherson G.L. EPR spectra of magnetically coupled pairs of Gd³⁺ ions in crystals of CsMgCl₃, CsMgBr₃ and CsCdBr₃. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 11. P. 4756-4760.
- [3] Malkin B.Z. Crystal field and electron-phonon interaction in rare-earth ionic paramagnets. in: Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions. Kaplyanskii A.A. and Macfarlane R.M. eds. Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, Amsterdam, 1987. P.13-49.
- [4] Tanner P.A., Ravi Kanth Kumar V.V., Jayasankar C.K., Reid M.F. Analysis of spectral data and comparative energy level parametrizations for Ln³⁺ in cubic elpasolite crystals. // J. Alloys Comp. 1994. V. 215. P. 349-370.