

ЦЕРИЕВЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ ФЛЮОРИТА С РАЗЛИЧНОЙ ЗАРЯДОВОЙ КОМПЕНСАЦИЕЙ

Н. В. Старостин, А. К. Герасюк и В. А. Ганян

Рассмотрены девять моделей примесных цериевых центров во флюорите с различной узельной и междоузельной зарядовой компенсацией и симметрией от кубической до моноклинной. На основе хартри-фоковских волновых функций иона Ce^{3+} рассчитаны (в рамках точечной модели решетки) штарковская структура $4f$ - и $5d$ -оболочек примесного иона, интенсивности фотопереходов, g -факторы основного состояния и время жизни нижнего $5d$ -уровня во всех рассмотренных типах примесных центров.

Ионные кристаллы, активированные редкими землями, давно привлекают к себе внимание и экспериментаторов, и теоретиков. Помимо важности в практических приложениях, эти примесные системы представляют собой удобный объект для исследования влияния кристаллического поля на спектроскопические свойства примесных ионов. Гетеровалентное замещение катиона матрицы примесным ионом с различной зарядовой компенсацией дает возможность сравнительного анализа свойств примеси при изменении симметрии и величины кристаллического поля. В случае же изо-валентного замещения, когда взаимодействие примеси с решеткой не искажается наличием компенсатора, примесный ион превращается в своеобразный зонд кристаллической структуры соединений [1, 2].

В зависимости от физико-химических условий роста кристаллов механизмы локальной компенсации избыточного заряда церия во флюорите весьма разнообразны. Симметрия образующегося примесного центра варьируется от тетрагональной до моноклинной, а при большом удалении компенсатора симметрию центра можно приближенно считать кубической. В реальном кристалле обычно присутствуют не один, а несколько типов примесных центров, поэтому наблюдаемые спектры представляют собой некую сумму вкладов отдельных центров. Во флюорите наблюдались спектры лишь трех типов цериевых центров: тетрагонального с фторной компенсацией [3, 4] и двух тригональных с кислородной [3, 4] и фторной [4] компенсацией, причем хорошо изучен лишь тетрагональный центр. Поэтому представляет интерес попытка построения теоретической модели спектра примесной системы CaF_2-Ce^{3+} . Под этим подразумевается, во-первых, вычисление частот и относительных интенсивностей чисто электронных переходов для различных типов центров и, во-вторых, указание признаков, позволяющих дифференцировать типы центров. Ими могут быть, например, g -факторы основного состояния и время жизни нижнего $5d$ -уровня, с которого идут практически все люминесцентные переходы.

Ограничиваясь не слишком большими расстояниями от примеси до иона-компенсатора, мы сузим круг рассмотрения до девяти типов центров, модели которых показаны на рис. 1. Конечно, далеко не все типы центров будут представлены в кристалле одинаково. Но, как правило, доля низкосимметричных центров не так уж мала. Оценка вероятности образования центра с междоузельной фторной компенсацией, сделанная Хейстом и Фонгом [5], показала, что самым распространенным после тетрагонального

C_{4v} [F_i^- (001)] будет моноклинный центр C_s [F_i^- (210)], и лишь за ним следуют C_{3v} [F_i^- (111)], C_s [F_i^- (221)] и C_{4v} [F_i^- (003)]-центры.

Спин-орбитальное взаимодействие и кристаллическое поле некубической симметрии расщепляют $4f$ - и $5d$ -оболочки иона Ce^{3+} на семь и пять крамеровских дублетов соответственно. Угловые части исходных волновых функций этих дублетов были классифицированы по неприводимым представлениям соответствующих двойных групп симметрии центров в схеме среднего поля. Радиальные части волновых функций найдены самосогласованным расчетом по методу Хартри—Фока свободного иона Ce^{3+} [2]. Гамильтониан задачи включает, как обычно [2], взаимодействие с кристаллическим полем, состоящим из кубической компоненты и потенциала компенсатора, и спин-орбитальное взаимодействие. При этом используются константы спин-орбитального взаимодействия для свободного иона Ce^{3+} . Диагонализацией матриц соответственно пятого и седьмого порядков

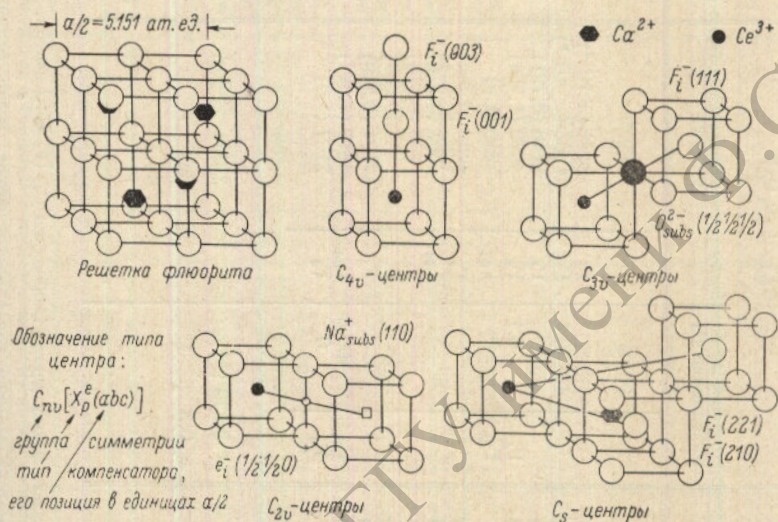


Рис. 1. Модели цериевых примесных центров во флюорите.

Индекс p в обозначении типа центра различает узельную ($subs$) и междуузельную (i) компенсацию избыточного заряда Ce^{3+} .

были найдены энергии $5d$ - и $4f$ -уровней и волновые функции первого приближения. Эти волновые функции использовались затем при нахождении вероятностей фотопереходов, времени жизни нижнего $5d$ -уровня и g -фактора основного состояния. Результаты расчета представлены в табл. 1, 2. Первая из них включает экспериментально наблюдавшиеся типы примесных центров. Результаты выполненного ранее [2] расчета C_{4v} [F_i^- (001)]-центра включены в рассмотрение для полноты картины.

Кроме шарковских расщеплений, для вычисления частот фотопереходов необходимо дополнительно знать расстояние между центрами тяжести оболочек данного примесного центра, поскольку при внедрении редкой земли в кристалл это расстояние изменяется. К сожалению, причины межконфигурационного сдвига в кристаллах до конца не ясны, и вычислить его пока не представляется возможным. Однако для центров с достаточно удаленными компенсаторами межконфигурационное расстояние можно считать одинаковым и найти его из эксперимента, например, для C_{3v} [F_i^- (111)]-центра, где компенсатор расположен достаточно далеко.

Сравнивая расчетные расщепления с экспериментом, нужно отметить, что для открытой $5d$ -оболочки расчет удовлетворительно передает величины расщеплений триплета и дублета, но параметр $10D_q = 6.5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ существенно занижен по сравнению с экспериментальным значением $16.5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Это объясняется тем, что для $5d$ -электрона становится существенной неточность окружающих примесей лигандов. Для $4f$ -оболочки

Таблица 1

Спектроскопические характеристики иона Ce^{3+} в различных примесных центрах в CaF_2

	$C_{4f} [F_1^-(001)]$		$C_{3g} [O_{2\text{sub}}^2 (1/2, 1/2)]$		$C_{3g} [F_1^-(111)]$	
	эксперимент [4, 5]	расчет [7]	эксперимент [1]	расчет	эксперимент [1]	расчет
Штарковские расщепления и относительные интенсивности ^а	5d	Γ_7 21460	Γ_7 3978 (0.124)	15150 π	Γ_4 8491 ($< 10^{-6}$)	Γ_4 3759 ($< 10^{-6}$)
		Γ_6 19245	Γ_6 3228 (0.006)		Γ_{56} 1283 ($< 10^{-6}$)	Γ_4 2400 (1.100)
		Γ_7 17570	Γ_7 807 (0.481)		Γ_4 1140 (0.791)	Γ_{56} 2022 ($< 10^{-6}$)
		Γ_6 6800 π	Γ_6 -868 (0.002)		Γ_4 -4970 (1.784)	Γ_4 -4085 (0.619)
		Γ_7 0	Γ_7 -6550 (1.0)		Γ_{56} -5946 (1.0)	Γ_{56} -4095 (1.0)
	4f	Γ_7 3562	Γ_7 3395 (0.033)	60.2	Γ_4 1839 (0.626)	Γ_4 1235 (0.367)
		Γ_6 2440	Γ_6 3258 (0.019)		Γ_{56} 862 (0.376)	Γ_4 854 (0.022)
		Γ_7 2307	Γ_7 2770 (0.336)		Γ_4 709 (1.18)	Γ_4 831 (0.661)
		Γ_6 2192	Γ_6 2182 (0.554)		Γ_4 87 (0.667)	Γ_{56} 361 (0.325)
		Γ_7 579	Γ_7 984 (0.039)		Γ_4 -571 (0.519)	Γ_{56} -747 (1.127)
	Γ_6 167 π	Γ_6 759 (0.287)	0	Γ_{56} -819 (1.697)	Γ_4 -114 (0.303)	
	Γ_7 0	Γ_7 0 (1.0)		Γ_4 -2107 (1.0)	Γ_4 -1420 (1.0)	
Относительная сила осциллятора ^б	—	1.0	—	0.462	—	0.607
g-Фактор основного состояния	3.038 [6]	3.868	3.673 [7]	2.00	2.36 [8]	2.00
Время жизни ^в	1.396	0.812	< 0.3	2.0	< 0.1	2.00
	—	42.7	—	40.7	—	38.7

Примечание. ^а Штарковские расщепления даны в обратных сантиметрах. Всякую, кроме M_2 -оболочки $C_{4f} [F_1^-(001)]$ -центра, расчетные расщепления приведены относительно центров тяжести $4f$ - и $5d$ -оболочек. Относительные интенсивности фотопереходов указаны в скобках. Символ π различает симметрию уровней.

^б В этой строке приведены отношения силы осциллятора перехода, принятой за единицу для данного центра, к силе осциллятора такого же перехода в $C_{4f} [F_1^-(001)]$ -центре.

^в Времена жизни даны в наносекундах.

^г Деленка. В спектрах переходы на эти уровни не видны.

^д Максимум поглощения логдопленки. Голый структура до необлучения.

Расчетные спектроскопические характеристики некоторых примесных центров иона Ce^{3+} в CaF_2

	O_h	$C_{4v} [F_2^-(003)]$	$C_{2v} [e_g^+ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$	$C_{2v} [N_{\text{subs}}^+(110)]$	$C_s [F_2^-(210)]$	$C_s [F_2^-(221)]$
5d	Γ_7^+	3596 (0.295)	Γ_5^-	4090 (0.224)	Γ_{34}	3603 (0.116)
	Γ_8^+	2336 (0.365)	Γ_5^-	2564 (0.422)	Γ_{34}	2368 (0.370)
4d	Γ_7^+	4134 (1.0)	Γ_5^-	1705 (0.402)	Γ_{34}	2292 (0.859)
	Γ_8^+		Γ_5^-	3727 (0.186)	Γ_{34}	4405 (0.436)
	Γ_7^-		Γ_5^-	4632 (1.0)	Γ_{34}	4160 (1.0)
	Γ_8^-		Γ_5^-		Γ_{34}	
Штарковские расщепления и относительные интенсивности ^a	Γ_7^-	1208 (0.089)	Γ_5^-	1258 (0.175)	Γ_{34}	1205 (0.356)
	Γ_8^-	914 (0.512)	Γ_5^-	1024 (0.239)	Γ_{34}	917 (0.421)
	Γ_6^-	850 (0.438)	Γ_5^-	865 (0.303)	Γ_{34}	897 (0.179)
	Γ_7^-	1144 (0.283)	Γ_5^-	732 (0.796)	Γ_{34}	728 (0.235)
g_x	Γ_8^-	1370 (1.0)	Γ_5^-	1070 (0.359)	Γ_{34}	1137 (0.204)
			Γ_5^-	1307 (0.250)	Γ_{34}	1211 (0.675)
g_y			Γ_5^-	1495 (1.0)	Γ_{34}	1357 (1.0)
g_z						
Относительная сила осциллятора ^b		0.952	0.891	0.737	0.437	0.567
g -Фактор основного состояния		$g(\mp^3/2) = 2.364$	2.626	2.483	2.852	2.860
		$g(\pm^1/2) = 2.123$	3.761	2.375	0.782	2.630
Время жизни ^b		39.8	0.062	0.353	1.747	0.709
		38.0	49.3	40.2	39.4	44.2

Примечания. а, б, в то же, что и в табл. 1.

* Для примесных центров, помещенных в этой таблице, экспериментальные данные отсутствуют, за исключением g -факторов кубического центра: $g(\mp^3/2) = 3.1$, $g(\pm^1/2) = 2.0$ [7].

сохранилась интересная особенность, отмеченная ранее при расчетах цериевых центров в других матрицах: даже если положения уровней в мультиплетах согласуются плохо, максимальное расщепление оболочки и расстояние между нижними уровнями $2F_{5/2}$ - и $2F_{7/2}$ -мультиплетов всегда удовлетворительно передают наблюдаемую картину. Из анализа штарковской структуры рассмотренных центров следует, что максимальные расщепления оболочек иона Ce^{3+} определяются преимущественно расстоянием до компенсатора, а структура мультиплетов — симметрией центра, особенно для $4f$ -электронов. Для иллюстрации этого утверждения на рис. 2 показано изменение максимальных расщеплений $4f$ - и $5d$ -конфигураций и расстояния между нижними уровнями e_g и t_{2g} -термов $5d$ -оболочки и $2F_{5/2}$ - и $2F_{7/2}$ -термов для $4f$ -оболочки. Видно, что избыток расщепления над кубическим быстро убывает с удалением компенсатора, и, кроме того, меж-

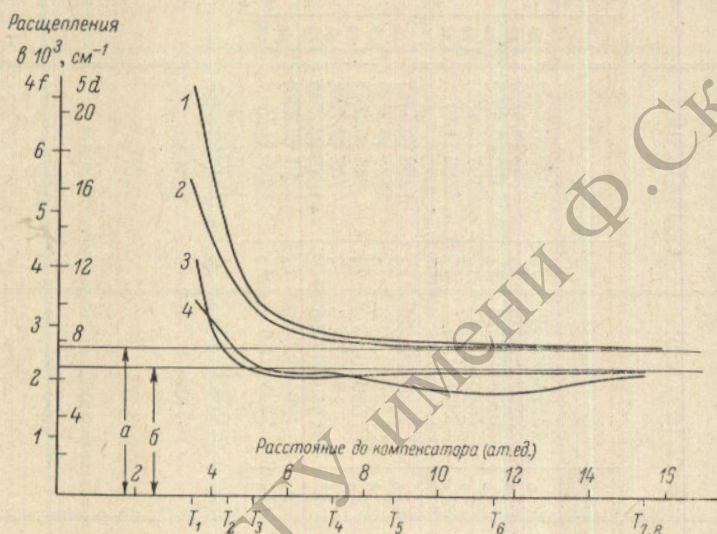


Рис. 2. Влияние расстояния до иона-компенсатора на штарковские расщепления $4f$ - и $5d$ -оболочек иона Ce^{3+} в CaF_2 .

1 — максимальное расщепление $5d$ -оболочки, 2 — максимальное расщепление $4f$ -оболочки, 3 — расстояние между нижними уровнями e_g - t_{2g} -термов, 4 — расстояние между нижними уровнями $2F_{5/2}$ - $2F_{7/2}$ -термов, а — максимальные $4f$ - и $5d$ -расщепления в кубическом центре; б — расстояния между нижними уровнями e_g - t_{2g} и $2F_{5/2}$ - $2F_{7/2}$ -термов в кубическом центре. $T_1 - C_{2v} [e_g^{-1} (1/2, 1/2, 0)]$, $T_2 - C_{3v} [O_{2, subs}^{-2} - (1/2, 1/2, 1/2)]$, $T_3 - C_{4v} [F_4^{-} (001)]$, $T_4 - C_{2v} [Na_{subs}^{+} (110)]$, $T_5 - C_{3v} [F_4^{-} (111)]$, $T_6 - C_8 [F_4^{-} (210)]$, $T_{7,8} - C_{4v} [F_4^{-} (003)]$, $C_8 [F_4^{-} (221)]$.

мультиплетные расстояния, несмотря на вариации, все же близки к своим «кубическим» пределам.

Как уже отмечалось [2], для тетрагонального центра относительные интенсивности поглощательных и люминесцентных переходов хорошо согласуются с наблюдаемыми спектрами, объясняя, в частности, отсутствие в поглощении перехода на верхнюю компоненту e_g -дублета. Для тригональных центров расчет правильно описывает наблюдаемое [4] обращение интенсивностей поглощательных переходов на компоненты e_g -дублета при изменении фторной компенсации на кислородную. Кроме того, для $C_{3v} [O_{2, subs}^{-2} (1/2, 1/2, 1/2)]$ -центра становится понятным кажущееся уменьшение (по сравнению с $C_{4v} [F_4^{-} (001)]$ -центром) параметра $10D_q = 15 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [3]: оно вызвано сдвигом в красную сторону центра тяжести полосы, отвечающей переходам на подуровни t_{2g} -терма. Сдвиг же в свою очередь может быть обусловлен тем, что переходы на две верхние компоненты данного терма вследствие малых вероятностей перехода наблюдаться практически не будут. Вычисленные вероятности фотопереходов хорошо передают не только относительный ход интенсивностей по спектрам, но и абсолютные значе-

ния. Например, теоретическое значение силы осциллятора перехода из основного состояния тетрагонального центра на нижний $5d$ -уровень, равное $4.35 \cdot 10^{-3}$, близко к экспериментальной величине $4.30 \cdot 10^{-3}$ [4]. Этот факт позволяет надеяться, что и вычисленные времена жизни нижнего $5d$ -уровня окажутся близки к фактическим. К сожалению, экспериментального материала на эту тему нет. Результаты расчета приведены в табл. 1, 2. Там же приведены g -факторы основного состояния примесных центров. Поскольку g -фактор наиболее тонко «чувствует» отличие волновых функций примеси от «истинных», для тетрагонального центра такое согласие следует считать удовлетворительным. Для тригональных центров резкое расхождение с данными эксперимента в симметрии g -фактора можно было бы устранить, допустив, что авторы экспериментальных работ, исходя из аксиальной симметрии задачи, искали а priori $g_1 \neq g_2$. Однако в силу приближенности выбранной модели к этой гипотезе следует отнестись с осторожностью.

Таким образом, точечная модель решетки в неэмпирическом варианте, несмотря на грубость заложенных в ней приближений, в случае Ce^{3+} в широком классе ионных матриц способна удовлетворительно описать наблюдаемую картину ([1, 2] и настоящая работа). К сожалению, подобные расчеты для других TR^{3+} отсутствуют, поэтому нельзя с уверенностью сказать, общая ли это для TR^{3+} закономерность, или же особенность иона Ce^{3+} , вызванная, например, тем, что (в отличие от других редкоземельных ионов) для него не стоит проблема учета корреляции электронов в незаполненной оболочке. Поэтому было бы весьма желательно более глубоко понять причины успеха в ряде случаев точечной модели решетки, согласовав их по возможности с физическими идеями, лежащими в основе расчета комплексов.

Литература

- [1] Н. В. Старостин, С. А. Титов. ФТТ, 15, 3398, 1973; Опт. и спектр., 37, 276, 1974; 38, 394, 1975; Н. В. Старостин, В. А. Ганин, А. К. Герасюк. ФТТ, 12, 469, 1977.
- [2] Н. В. Старостин, П. Ф. Груздев, В. А. Ганин, Т. Е. Чебогарева. Опт. спектр., 35, 476, 1973; Н. В. Старостин. В сб.: Спектроскопия кристаллов, 12. «Наука», М., 1975.
- [3] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 14, 664, 1963; E. Loh. Phys. Rev., 154, 270, 1967.
- [4] W. J. Manthey. Phys. Rev., B8, 4086, 1973.
- [5] R. H. Heist, F. K. Fong. Phys. Rev., B1, 2970, 1970.
- [6] J. M. Baker, W. Hayes, D. A. Jones. Proc. Phys. Soc. (London), 73, 942, 1959.
- [7] S. D. McLaughlan, P. A. Forrester. Phys. Rev., 151, 311, 1966.
- [8] M. I. Weber, R. W. Bierig. Phys. Rev., 134, A1492, 1964.
- [9] M. Dvir, W. Low. Proc. Phys. Soc. (London), 75, 436, 1960.

Поступило в Редакцию 30 июня 1976 г.