

УДК 535.218 : 548.0

## МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ $Nd^{3+}$ В ДВОЙНЫХ КАЛИЕВЫХ МОЛИБДАТАХ И ВОЛЬФРАМАТАХ

Горбань И. С., Павлюк А. А., Слободянюк А. В.,  
Шевченко В. А.

Проведены сравнительные спектроскопические исследования кристаллов  $KY(MoO_4)_2$ ,  $KY(WO_4)_2$ ,  $KGd(WO_4)_2$ ,  $KLu(WO_4)_2$ , активированных ионами  $Nd^{3+}$ , в магнитных полях до 300 кГс с целью изучения влияния окружения на энергетическую структуру редкоземельных ионов  $Nd^{3+}$ .

Исследуемые калиевые молибдаты и вольфраматы принадлежат к классу простых оксидных систем с упорядоченной структурой [1]. Вольфраматы обладают моноклинной симметрией с пространственной группой  $C_{2h}^6$  [2], молибдаты — ромбические кристаллы с пространственной группой  $D_{2h}^{14}$  [3]. Штарковская структура энергетического спектра  $Nd^{3+}$  в этих кристаллах была изучена на основании экспериментов по поглощению и люминесценции [4]. Для более полного анализа внутрикристаллических расщеплений, определения симметрии локального окружения и уточнения параметров кристаллического поля следует проводить исследования кристаллов во внешних полях. Спектроскопия магнитопоглощения имеет ряд преимуществ, позволяет получать количественную и качественную информацию как об основном, так и о возбужденных состояниях активатора — величины расщеплений уровней ( $g$ -факторы), симметрию участвующих в оптических переходах состояний. В отличие от спектроскопии ЭПР при исследовании магнитопоглощения кристаллов концентрация активаторных центров может быть сколь угодно большой, что позволяет изучать реально используемые в технике кристаллические соединения.

Магнитооптические исследования проведены в фарадеевской конфигурации в спектральном диапазоне 400—600 нм. Спектры поглощения исследуемых кристаллов состоят из нескольких групп линий поглощения. Наиболее интенсивными являются переходы из основного состояния  $^4I_{9/2}$  на штарковские компоненты мультиплета  $^4G_{7/2}$ , проявляющиеся в области 520—540 нм, и переходы из основного состояния на уровни мультиплетов  $^4G_{5/2}$  и  $^2G_{7/2}$ , наблюдаемые в области 570—600 нм. Наряду с переходами с нижайшего уровня основного состояния наблюдаются переходы и с вышележащих штарковских уровней мультиплета  $^4I_{9/2}$ , интенсивность которых зависит от температуры.

Спектры магнитопоглощения зависят от локальной симметрии окружения и относительного расположения кристаллографических осей и направления магнитного поля. Для слоистых молибдатов  $KY(MoO_4)_2-Nd^{3+}$  и кристаллов  $KGd(WO_4)_2-Nd^{3+}$  спектры поглощения получены в геометриях  $k \parallel H \parallel [100]$  и  $k \parallel H \parallel [010]$  соответственно, для вольфраматов  $KY(WO_4)_2$  и  $KLu(WO_4)_2$  снята угловая зависимость расщепления линий поглощения  $Nd^{3+}$  в магнитном поле. В общем случае при произвольной ориентации образцов относительно поля в спектрах поглощения наблюдаются расщепления линий на 4 компоненты, при этом зеемановские члены в гамильтониане редкоземельного иона имеют следующий вид:

$$\hat{H}_{зеем} = \beta (g_x \hat{J}_x H_x + g_y \hat{J}_y H_y + g_z \hat{J}_z H_z).$$

В геометрии  $k \parallel H \parallel [100]$  для молибдатов и вольфраматов линии поглощения  $Nd^{3+}$  расщепляются на 2 компоненты. Анализ экспериментальных резуль-

татов приводит к выводу, что локальной симметрией активаторных центров  $Nd^{3+}$  в кристаллах является группа  $C_2$ . Это согласуется с симметрией центров, установленной в [4] из анализа кристаллографической структуры матриц. Ось симметрии  $C_2$  направлена вдоль [100]. Кристаллическое поле снимает вырождение уровней  $Nd^{3+}$  вплоть до крамеровских дублетов  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  [5]. В магнитном поле происходит полное снятие вырождения. Если известна симметрия нижнего уровня, то, по данным магнитопоглощения, с учетом правил отбора и относительных интенсивностей переходов можно установить симметрию верхнего уровня, участвующего в оптическом переходе. Таким образом можно построить схему энергетических уровней с указанием симметрии уровней (на рисунке приведена схема расщепления уровней мультиплета  ${}^4G_{7/2}$  в магнитном поле). По правилам отбора разрешены переходы между всеми зеемановскими подуровнями основного и возбужденных состояний ( $\Gamma_3 - \Gamma_3$ ,  $\Gamma_4 - \Gamma_4$ ,  $\Gamma_3 - \Gamma_4$ ). При наблюдении эффекта Зеемана в геометрии  $k \parallel H \parallel C_2$  должны проявляться только переходы  $\Gamma_3 - \Gamma_4$ , что согласуется с результатами эксперимента.

Из сравнения спектров поглощения двойных калиевых молибдатов и вольфраматов, активированных ионами  $Nd^{3+}$ , следует, что спектры  $Nd^{3+}$  в различных вольфраматах весьма сходны между собой как в присутствии магнитного поля  $H$ , так и без него, штарковские расщепления молибдатов и вольфраматов существенно отличаются, а характер расщеплений в магнитном поле и в молибдатах, и в вольфраматах одинаков. Можно сделать вывод, что штарковские расщепления в кристаллическом поле являются более чувствительными к влиянию окружения, чем зеемановские. Это, по-видимому, отражает тот факт, что изменение кристаллического поля при переходе от одной матрицы к другой приводит к изменению положения штарковских подуровней уже в первом порядке теории возмущений, а величина магнитного расщепления изменяется вследствие того, что соответствующие матричные элементы должны быть вычислены на возмущенных волновых функциях, которые получаются из волновых функций невозмущенной задачи во втором порядке теории возмущений. Это подтверждается и данными таблицы, в которой приведены экспериментальные

Значения  $g$ -факторов основного и некоторых возбужденных состояний активатора  $Nd^{3+}$

KY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Nd <sup>3+</sup>		KGD(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Nd <sup>3+</sup>		KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Nd <sup>3+</sup>				KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Nd <sup>3+</sup>			
уровни энергии, см <sup>-1</sup>	$g_x$	уровни энергии, см <sup>-1</sup>	$g_y$	уровни энергии, см <sup>-1</sup>	$g_x$	$g_y$	$g_z$	уровни энергии, см <sup>-1</sup>	$g_x$	$g_y$	$g_z$
0	0.96	0	2.95	0	1.35	3.06	0.95	0	1.45	2.97	0.98
—	—	16815	4.5	16792	0.4	—	—	16751	0.5	—	—
16909	1.0	16950	6.0	16903	—	—	—	16906	—	—	—
16966	0.9	17020	1.4	16929	0.9	—	—	17024	0.6	—	—
17065	1.7	17061	3.3	17047	1.2	—	—	17094	1.4	—	—
17185	2.8	17121	5.4	17112	2.8	—	—	17135	2.7	—	—
17238	3.2	17228	6.0	17224	1.2	—	—	17213	1.2	—	—
17364	0.9	17302	4.2	17301	0.9	—	—	17285	1.0	—	—
18797	0.6	18767	4.7	18755	0.6	4.8	0.8	18724	1.1	4.7	1.0
18875	1.1	18807	1.7	18793	0.4	1.6	0.7	18763	0.5	1.8	0.6
18965	—	18858	2.9	18847	0.3	3.2	2.4	18817	0.3	2.9	2.5
19037	2.5	18942	2.2	18936	2.8	2.5	5.2	18910	2.8	2.4	5.1

значения  $g$ -факторов основного и некоторых возбужденных состояний ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах  $KLn(MeO_4)_2$  ( $Ln - Y, Lu, Gd$ ;  $Me - Mo, W$ ). Отметим, что  $g$ -факторы в случае вольфраматов имеют почти совпадающие значения и слабо отличаются от  $g$ -факторов в молибдатах. С ростом поля магнитные расщепления становятся сравнимыми со штарковскими и наблюдаются отклонения зеемановских расщеплений от линейной зависимости и «отталкивание» уровней одинаковой симметрии (см. рисунок).

В активированных  $Nd^{3+}$  кристаллах молибдатов и вольфраматов наиболее интенсивные линии поглощения имеют сложную структуру, которая не исчезает и при понижении температуры до 4.2 К. В [6] подобная структура линий

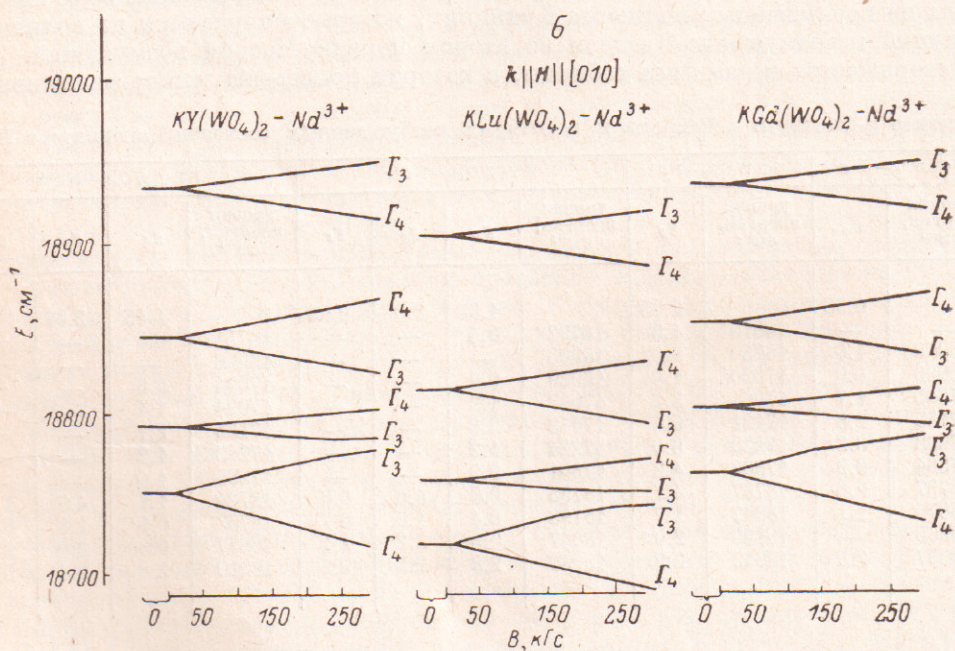
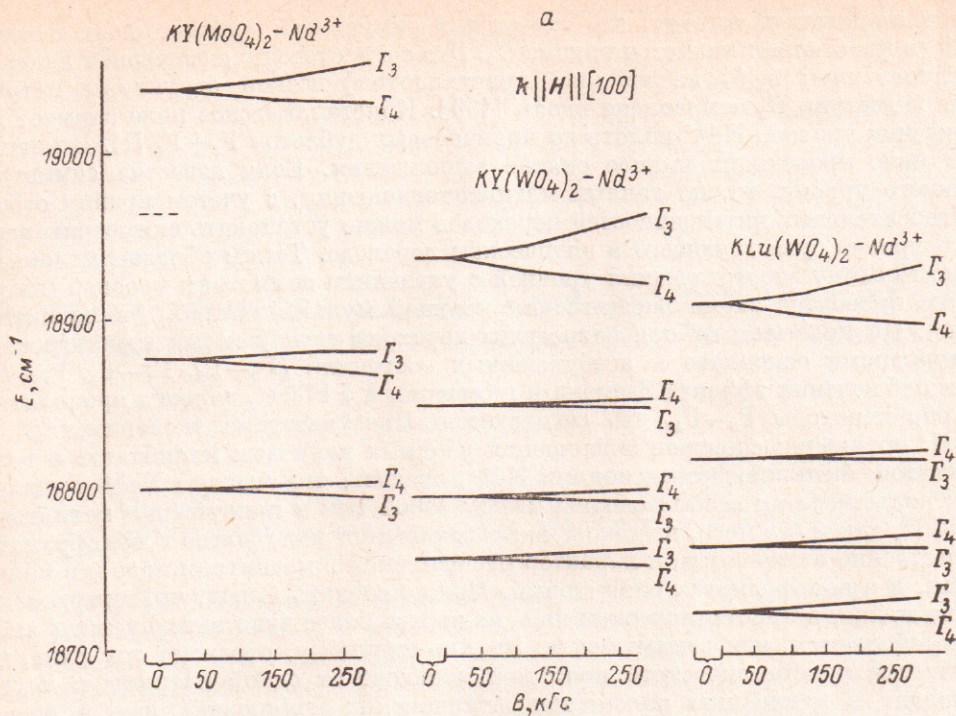
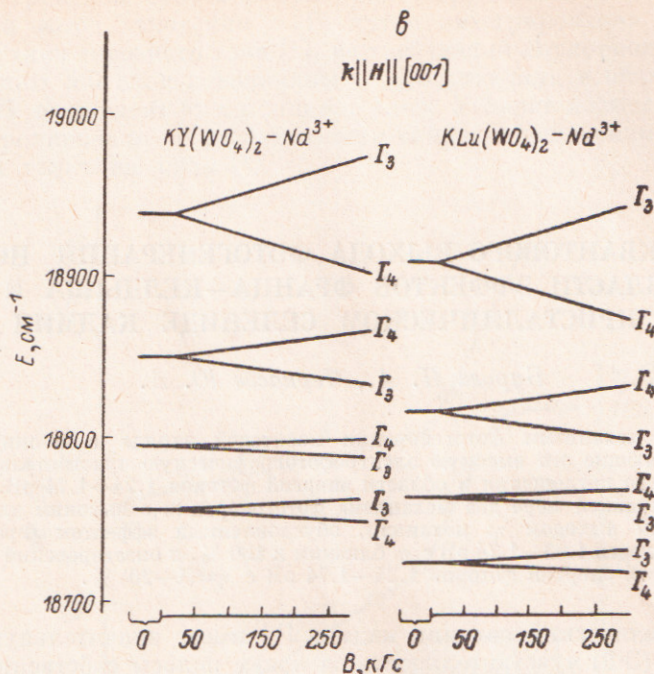


Схема расщеплений уровней энергии мультиплет  ${}^4G_{7/2}$  в магнитном поле при  $T = 77 \text{ K}$  в геометриях  $\kappa \parallel H \parallel [100]$  (а),  $\kappa \parallel H \parallel [010]$  (б),  $\kappa \parallel H \parallel [001]$  (в).

поглощения активатора названа неоднородным расщеплением и связывается с наличием в кристаллах нескольких различных по структуре оптических центров. Поляризационная зависимость спектров поглощения и приблизительно



одинаковые магнитные расщепления основных линий поглощения и «спутников» свидетельствуют о том, что ионы  $\text{Nd}^{3+}$  образуют в кристаллах центры с несколькими различными локальными полями, но преимущественно образуются центры одного типа.

#### Литература

- [1] Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М., 1975.
- [2] Каминский А. А., Клевцов П. В., Ли Л., Павлюк А. А. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, т. 8, с. 2153.
- [3] Каминский А. А., Павлюк А. А., Клевцов П. В. — Опт. и спектр., 1970, т. 28, в. 2, с. 292.
- [4] Malkin B. Z., Kaminskii A. A., Agamalyan N. R., Bumagina L. A., Butaeva T. I. — Phys. St. Sol. (b), 1982, v. 110, p. 110.
- [5] Kostar G. F., Dimmock J. O., Wheeler G. R., Stutz H. Properties of the Thirty Two Point Groups. MIT, Cambridge, Mass., 1963.
- [6] Воронько Ю. К., Осико В. В., Прохоров А. М., Щербakov И. А. — Тр. ФИАН, 1972, т. 60, с. 3—30.

Поступило в Редакцию 24 февраля 1986 г.