

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.34-12 : 539.2

 ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ИОНА  $Dy^{3+}$   
 В МОНОКРИСТАЛЛАХ СИСТЕМЫ  
 $KY(MoO_4)_2-KDy(MoO_4)_2$ 

 Т. С. Стеценко, А. М. Пишуха, С. Д. Ельчанинова  
 и А. И. Звягин

При исследовании энергетического спектра парамагнитных ионов в кристаллах с низкой симметрией локального окружения с помощью только одной какой-нибудь спектроскопической методики зачастую не удается надежно восстановить константы потенциала кристаллического поля. В то же время комплексное измерение спектральных характеристик кристалла с привлечением различных методик, например, изучение спектров поглощения и ЭПР, как это было сделано в нашей работе, позволяет сделать это более уверенно.

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы системы  $KY(MoO_4)_2-KDy(MoO_4)_2$  с ромбической симметрией кристаллической решетки (пространственная группа  $D_{2h}^3$ ) [1], содержащие различную концентрацию ионов  $Dy^{3+}$ .

Спектры поглощения образцов с относительным содержанием диспрозия 5, 30, 60 и 100% при температурах 1.5–78° К в интервале частот 3000–15 000  $cm^{-1}$  были измерены на дифракционных спектрометрах с дисперсией 20 Å/мм в районе частоты 10 000  $cm^{-1}$  и 20  $cm^{-1}/mm$  в районе 3000  $cm^{-1}$ . Спектр ЭПР изучен на образце  $KY(MoO_4)_2+0.5\% Dy^{3+}$  на частоте 10 ГГц при температуре ~ 1.5° К. Монокристаллы молибdates выращивались из расплава при медленном охлаждении.

Спектр ЭПР наблюдается как переход между компонентами самого нижнего из 8 крамерсовых дублетов, на которые расщепляется основной терм  ${}^6H_{15/2}$  иона  $Dy^{3+}$ .

На рис. 1 показаны угловые зависимости положения линий ЭПР образца  $KY(MoO_4)_2+0.5\% Dy^{3+}$  при различных ориентациях внешнего магнитного поля  $H$  относительно кристаллографических осей в плоскостях  $ac$  и  $bc$ . Как видно из этого рисунка, в кристалле имеется два геометрически неэквивалентных центра  $Dy^{3+}$ , две оси локальной симметрии  $x$  и  $y$  каждого из которых лежат в плоскости  $ac$  и повернуты относительно осей  $a$  и  $c$  на угол ~ 15° в разные стороны, третья магнитная ось  $z$  обоих центров совпадает с осью  $b$  кристалла. Величины  $g$ -факторов вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  для каждого из центров соответственно равны и составляют следующие значения:  $g_x=9.23$ ;  $g_y=1.21$ ;  $g_z=10.55$ .

Спектр поглощения в исследованном частотном диапазоне состоит из групп полос поглощения, положение центров которых довольно хорошо совпадает с положением термов в энергетической схеме свободного иона  $Dy^{3+}$  [2]. Тонкая структура этих полос, четко разрешаемая при гелиевых температурах, обусловлена расщеплением возбужденных термов кристаллическим полем низкой симметрии и для образца  $KDy(MoO_4)_2$  состоит из следующих линий: переходов с нижнего уровня терма  ${}^6H_{15/2}$  на возбужденные термы (в обратных сантиметрах). На  ${}^6F_{5/2}$  — 13 241 и 13 234, на  ${}^6F_{7/2}$  — 12 507, 12 430, 12 402, на  ${}^6F_{7/2}$  — 11 118, 11 088, 11 042, 10 993, на  ${}^6H_{5/2}$  — 10 442, 10 261,

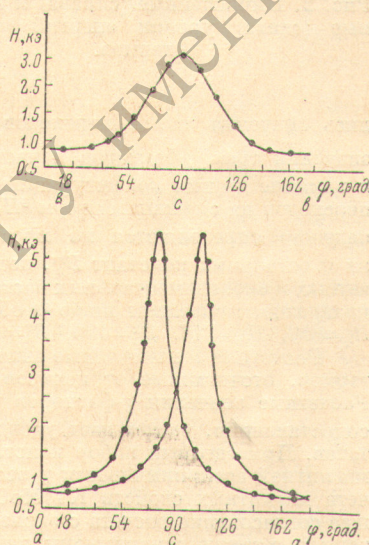


Рис. 1. Угловые зависимости положения линий ЭПР монокристалла  $KY(MoO_4)_2+Dy^{3+}$  (0.5%) при ориентации внешнего магнитного поля  $H$  в плоскости  $bc$  (вверху) и в плоскости  $ac$  (внизу) для частоты 10 ГГц.

10 165, на  ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$  — 8124, 8006, 7957, 7920, 7869, 7814, 7761, 7727, 7708, 7669, 7646, на  ${}^6H_{11/2}$  — 6074, 6019, 5982, 5946, 5889, 5837, на  ${}^6H_{13/2}$  — 3845, 3723, 3698, 3646, 3597, 3546, 3518. В частотный диапазон измерения также должны попадать полосы поглощения переходов на термы  ${}^6F_{9/2}$  и  ${}^6F_{7/2}$ , однако их тонкую структуру качественно измерить не удалось в связи с малой интенсивностью этих полос (наблюдается лишь полоса 8826  $\text{см}^{-1}$ ). Положение полос изученных переходов в спектрах всех образцов с меньшей концентрацией диспрозия отличается от приведенных выше значений частот для  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  не более чем на  $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о практическом совпадении констант потенциала кристаллического поля в месте расположения иона  $\text{Dy}^{3+}$  для всей системы  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2\text{-KDy}(\text{MoO}_4)_2$ .

Измерения при температурах 20.4 и 78° К позволили также восстановить энергии четырех нижних возбужденных уровней основного термина  ${}^6H_{15/2}$  по положению длинно-

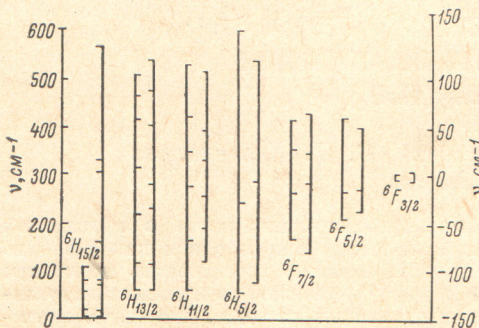


Рис. 2. Вычисленные (справа) и наблюдаемые (слева) уровни энергий различных термов.

волновых спутников основных полос, равные 15, 54, 77 и 105  $\text{см}^{-1}$ . Как следует из результатов измерения спектров ЭПР, симметрия локального окружения иона  $\text{Dy}^{3+}$  в изученных молибдатах не выше ромбической. Поэтому расчет энергетического спектра проведен для гамильтониана кристаллического поля ромбической симметрии. Его вид в обычной операторной форме  $\hat{H} = \sum_{n,m} \sigma_n B_n^m \hat{O}_n^m$  ( $n = 2, 4, 6$ ;  $m = 0, 2, 4, 6$ ), где  $B_n^m$  — константы кристаллического поля,  $\hat{O}_n^m$  — эквивалентные операторы,  $\sigma_n$  — коэффициенты  $\alpha, \beta, \gamma$  для пересчета матричных элементов при переходе от координатной записи потенциала к операторной, значения которых в схеме промежуточной связи для разных термов иона  $\text{Dy}^{3+}$  приведены в [3]. В расчете использовались значения частот переходов на термы  ${}^6F_{3/2}, {}^6F_{5/2}, {}^6H_{3/2}, {}^6F_{7/2}, {}^6H_{11/2}$  и  ${}^6H_{13/2}$ , а также значения трех  $g$ -факторов и частот переходов термина  ${}^6H_{15/2}$ . Взаимодействие термов и влияние других конфигураций не учитывалось и не использовались значения частот переходов на смешанный терм  ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ . Значения констант  $B_2^0, B_4^0$  и  $B_4^4$  достаточно надежно определяются из простых термов  ${}^6F_{3/2}, {}^6F_{5/2}$  и  ${}^6H_{3/2}$ . Уточненные значения их и остальных констант  $B_n^m$ , полученных на ЭВМ по наилучшему согласованию расчетных и экспериментальных частот и  $g$ -факторов с использованием метода наименьших квадратов, приведены ниже (в обратных сантиметрах):  $B_2^0 = -172, B_4^0 = -196, B_4^4 = 77, B_4^2 = 850, B_6^0 = 316, B_6^2 = 120, B_6^4 = 266, B_6^6 = -202, B_6^8 = 78$ .

Расчетные и измеренные значения энергий уровней тонкой структуры для разных термов, отсчитанные от центров тяжести каждого термина, сопоставлены на рис. 2. Расчетные значения  $g$ -факторов равны:  $g_x = 9.46, g_y = 1.11, g_z = 10.53$ . Как видно из сопоставления, расчет дает удовлетворительное описание экспериментальных результатов. Приведенный набор констант  $B_n^m$  также хорошо описывает температурный ход магнитной восприимчивости  $\chi$  исследованных образцов. Результаты измерений и расчета магнитных свойств  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2\text{-KDy}(\text{MoO}_4)_2$  будут опубликованы отдельно. Лучшее согласование расчета с экспериментом можно получить при учете взаимодействия термов, а также, по-видимому, нечетных компонент потенциала кристаллического поля. Судя по тому, что ближайшее окружение иона  $\text{Dy}^{3+}$  в молибдате представляет собой искаженный восьмивершинник ионов  $\text{O}^{2-}$  [1], такие компоненты должны быть отличны от нуля.

Авторы выражают благодарность М. И. Кобцу и Л. Н. Пелиху за помощь при выращивании монокристаллов.

#### Литература

- [1] Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов. ДАН СССР, 177, 1333, 1967; А. А. Каминский, А. А. Павлюк, П. В. Клевцов. Опт. и спектр., 28, 292, 1970; В. М. Спицын, В. К. Трунов. ДАН СССР, 185, 854, 1969.
- [2] М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. ГИТТЛ, М., 1953.
- [3] M. Veysie, B. Dreufus. J. Phys. Chem. Solids, 28, 499, 1967; S. Washimiyu. J. Phys. Soc. Japan, 27, 56, 1969.

Поступило в Редакцию 27 июля 1971 г.