

УРОВНИ ЭНЕРГИИ ИОНА  $Ce^{3+}(4f^1)$  В КРИСТАЛЛАХ  $MBO_3(M=Sc, Lu)$  КАЛЬЦИТНОГО ТИПА

Н. В. Старостин и С. А. Тимов

В рамках теории кристаллического поля исследован цериевый примесный центр в кристаллах боратов кальцитного типа  $MBO_3$  ( $M=Sc, Zn$ ).

В предыдущей работе авторов [1] исследовался кубический цериевый центр в кристаллах ортофосфатов  $MPO_4-Ce$ . В кристаллах боратов кальцитного типа  $MBO_3$  ( $M=Sc, Lu$ ) ион  $Ce^{3+}$  изовалентно замещает ион металла, находящийся в узле решетки с симметрией  $S_6$ . Наблюдаемые  $5d-4f$ -спектры флуоресценции иона  $Ce^{3+}$  в этих кристаллах [2] четко обнаружи-

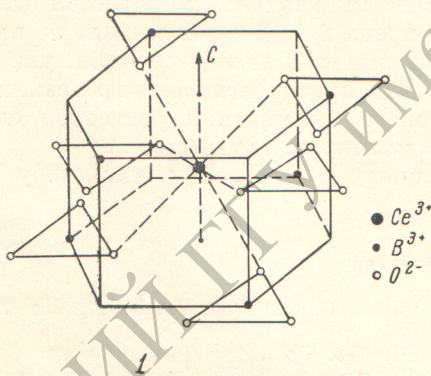


Рис. 1. Модель примесного центра  $MBO_3-Ce^{3+}$

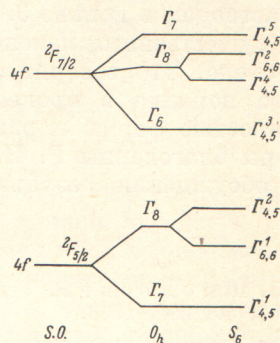


Рис. 2. Система уровней энергии  $4f$ -электрона в поле с симметрией  $S_6$ .

вают структуру, связанную с наличием низкосимметричных (тригональных) компонент поля.

Ближайшее окружение иона  $Ce^{3+}$  составляют шесть ионов кислорода, образующие октаэдр. В отличие от кристаллов  $MPO_4$  в данном случае ближайшее окружение не передает точную симметрию катионного узла в решетке  $S_6$ . Эта симметрия может быть описана, если в качестве окружения рассматривать шесть комплексов  $(BO_3)^{3-}$ . При этом ионы бора, центрирующие равносторонние треугольники  $BO_3$ , находятся в перемежающихся вершинах гексагональной призмы (рис. 1) [3]. Таким образом, предлагаемая модель цериевого центра в кристаллах  $MBO_3$  включает помимо центрального иона четыре конфигурационные сферы лигандов  $Ce^{3+} [O_6^2-B_6^3+O_6^2-O_6^2-]$ .

Система уровней энергии  $4f$ -электрона в поле с симметрией  $S_6$  показана на рис. 2. Соответствующие волновые функции, образующие базисы неприводимых представлений,  $\Gamma_{4,5}$  и  $\Gamma_{6,6}$  группы  $S_6$  [4] приведены в табл. 1. Гамильтониан задачи, как обычно [5], включает спин-орбитальную часть  $\lambda (l \cdot s)$ ,  $\lambda=644 \text{ см}^{-1}$ , и потенциал кристаллического поля, который в данном случае складывается из кубической и тригональной компонент.

Таблица 1

Неприводимые представления	Базисные функции
${}^2F_{1/2}$	$\Gamma_{4.5}^5$ $Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 3}   \mp \rangle$
	$\Gamma_{6.6}^2$ $\sqrt{\frac{2}{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 2}   \mp \rangle + \sqrt{\frac{5}{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 1}   \pm \rangle$
	$\Gamma_{4.5}^4$ $\frac{2}{\sqrt{7}} Y_3^0   \mp \rangle + \sqrt{\frac{3}{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 1}   \pm \rangle$
	$\Gamma_{4.5}^3$ $\frac{1}{\sqrt{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 3}   \mp \rangle + \sqrt{\frac{6}{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 2}   \pm \rangle$
${}^2F_{5/2}$	$\Gamma_{4.5}^2$ $\pm \sqrt{\frac{3}{7}} Y_3^0   \mp \rangle \mp \frac{2}{\sqrt{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 1}   \pm \rangle$
	$\Gamma_{6.6}^1$ $\pm \sqrt{\frac{5}{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 2}   \mp \rangle \mp \sqrt{\frac{2}{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 1}   \pm \rangle$
	$\Gamma_{4.5}^1$ $\pm \sqrt{\frac{6}{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 3}   \mp \rangle \mp \frac{1}{\sqrt{7}} Y_{\frac{3}{2}}^{\pm 2}   \pm \rangle$

Кубическая часть потенциала, отвечающая ближайшему октаэдрическому окружению ионов кислорода, при условии  $OZ \parallel C_3$  имеет вид [6]

$$V_c = B_4^0 r^4 \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}} (e^{-i3\varphi_0} Y_4^3 - e^{i3\varphi_0} Y_4^{-3}) \right] + B_6^0 r^6 \left[ Y_6^0 - \frac{\sqrt{210}}{24} (e^{-i3\varphi_0} Y_6^3 - e^{i3\varphi_0} Y_6^{-3}) + \frac{\sqrt{231}}{24} (e^{-i6\varphi_0} Y_6^6 + e^{i6\varphi_0} Y_6^{-6}) \right]. \quad (1)$$

Комплексный фазовый множитель  $e^{im\varphi}$  возникает здесь в силу специфического выбора системы координат, которая связывается с ионами бора. Ионы окружения, следующего за ближайшим, можно разбить на три группы. Каждой группе соответствует гексагональная призма, в перемещающихся вершинах которой находятся ионы  $V^{3+}$  (одна группа) и ионы  $O^{2-}$  (две группы). Все призмы соосны и сдвинуты относительно друг друга по полярному углу  $\varphi$ . Поле, создаваемое такой конфигурацией, может быть описано потенциалом

$$V_{tr} = \sum_{i=0}^3 A_{2i}^0 r^{2i} Y_{2i}^0 + r^4 (A_4^3 Y_4^3 + A_4^{-3} Y_4^{-3}) + r^6 \sum_{m=3,6} (A_6^m Y_6^m + A_6^{-m} Y_6^{-m}), \quad (2)$$

где  $A_i^m = (-1)^m A_i^{m*}$ . Параметры  $A_i^m$  (и  $B_i^m$ ) могут быть вычислены по формуле

$$A_i^m (B_i^m) = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi (l-m)!}{(2l+1)(l+m)!}} \sum_i r_i^{l+1} P_l^m(\cos \theta_i) e^{-im\varphi_i}, \quad (3)$$

где  $l_i$  и  $r_i$ ,  $\theta_i$ ,  $\varphi_i$  — заряд и координаты  $i$ -го узла,  $P_l^m$  — полином Лежандра. Параметры  $A_i^m$  в данном случае будут комплексными при любом выборе начала отсчета для угла  $\varphi$ . Дальнейший расчет предусматривает вычисление матричных элементов потенциала (1)–(2) по состояниям одинаковой симметрии (табл. 1). Это дает комплексные матрицы пятого ( $\Gamma_{4.5}$ ) и второго ( $\Gamma_{6.6}$ ) порядков. Математические ожидания  $\langle r^2 \rangle = 1.173$ ,  $\langle r^4 \rangle = 3.083$  и  $\langle r^6 \rangle = 15.555$  (в ат. ед.) были найдены ранее на основе расчетов свободного иона  $Se^{3+}$  методом Хартри—Фока [5].

В результате расчета были найдены величины штарковских расщеплений для цериевого примесного центра в кристаллах  $LuVO_3$  и  $ScVO_3$  (табл. 2). Структурные постоянные для этих решеток были взяты из ра-

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения величин  
кристаллических расщеплений термов  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$  в  $\text{см}^{-1}$

Уровни энергии	$\text{LuVO}_3\text{-Ce}^{3+}$		$\text{ScVO}_3\text{-Ce}^{3+}$		
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	
${}^2F_{7/2}$	$\Gamma_{4,5}^5$	3741	3848	4083	4019
	$\Gamma_{6,6}^2$	3324	3389	3492	3525
	$\Gamma_{4,5}^4$	3195	2933	3415	2994
	$\Gamma_{4,5}^3$	2212	2187	2136	2234
${}^2F_{5/2}$	$\Gamma_{6,6}^1$	1018	977	1209	1042
	$\Gamma_{4,5}^2$	1058	890	1170	985
	$\Gamma_{4,5}^1$	0	0	0	0

боты [7].<sup>1</sup> Из табл. 2 видно, что найденные величины расщеплений хорошо согласуются с данными по  $d-f$ -спектрам флуоресценции в примесных системах  $\text{MVO}_3\text{-Ce}^{3+}$  (табл. 2) [2]. Это свидетельствует в пользу предложенной модели цериевого центра в рассматриваемых кристаллах.

Отметим, что попытка ограничиться в рассмотрении низкосимметричных компонент поля учетом лишь одной конфигурационной сферы ионов  $\text{V}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+}\text{O}_6\text{-V}_6^{3+}$ ) не дает удовлетворительного согласия теории и эксперимента.

Приведенная на рис. 1 система уровней энергии идентифицирует наблюдаемые  $d-f$ -спектры флуоресценции в случае примесного центра  $\text{LuVO}_3\text{-Ce}^{3+}$ . В случае  $\text{ScVO}_3\text{-Ce}^{3+}$  уровни энергии  $\Gamma_{6,6}^1$  и  $\Gamma_{4,5}^2$ , генеалогически отвечающие терму  $\Gamma_8({}^2F_{5/2})$ , меняются местами. Однако величина расщепления этих уровней мала —  $40 \text{ см}^{-1}$  и находится на пределе точности вычислений.

Отметим, что наш расчет был выполнен в предельном случае чисто ионной связи. Соответствие расчетных и экспериментальных величин шарковских расщеплений оболочки  $4f$  иона  $\text{Ce}^{3+}$  свидетельствует о высокой степени ионности рассматриваемых соединений [3].

Авторы благодарны сотруднику Института кристаллографии АН СССР И. М. Румановой за ряд полезных сообщений.

#### Литература

- [1] Н. В. Старостин, С. А. Титов. ФТТ, вып. 11, 1973.
- [2] T. Hoshina, Kubonawa. J. Phys. Soc. Japan, 32, 771, 1972.
- [3] R. W. G. Wyckoff. Crystal Structures, v. 2, N. Y., 1962.
- [4] G. F. Koster. I. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz. Properties of the thirty-two points. groups M. I. I. Press, Cambridge, 1963.
- [5] Н. В. Старостин, П. Ф. Груздев, В. А. Ганин, Т. Е. Чеботарева. Опт. и спектр., 35, 476, 1973.
- [6] А. Н. Мень, А. В. Соколов, Е. А. Звездина, Ю. Н. Куртин, Б. М. Некошнов, В. С. Чуданов. Опт. и спектр., 19, 586, 1965.
- [7] S. C. Abrahams, I. L. Bernstein. E. T. Keve. J. Appl. Cryst., 4, 284, 1971.

Поступило в Редакцию 8 октября 1973 г.

<sup>1</sup> Ввиду отсутствия для решетки  $\text{ScVO}_3$  данных о расстоянии В—О мы приняли его таким же, как и для решетки  $\text{LuVO}_3$ .