

НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЙ ЦЕРИЕВЫЙ ПРИМЕСНЫЙ ЦЕНТР В КРИСТАЛЛАХ $YAlO_3-Ce^{3+}$

Н. В. Старостин и С. А. Тумов

В последнее время спектры трехзарядного иона церия широко изучаются в различных кристаллических соединениях. Экспериментально изучена [1] и теоретически интерпретирована [2] $d-f$ -люминесценция иона Ce^{3+} в кристаллах флюорита, где ион церия образует тетрагональный цериевый центр с симметрией C_{4v} . Аналогичные исследования были проведены в кристаллах фосфатов (MPO_4) и боратов (MBO_3), где ион Ce^{3+} образует примесные центры с симметрией D_{2d} и S_6 [3, 4]. В самое последнее время появилось сообщение об активации трехвалентными ионами церия кристаллов алюмината иттрия $YAlO_3$ [5], где ион Ce^{3+} изovalентно замещает ион Y^{3+} и образует наиболее низкосимметричный цериевый центр с симметрией C_{1h} .

Так же как и в предыдущих случаях [2, 4], цель нашей работы — на основе данных по $d-f$ -спектрам в рамках теории кристаллического поля получить сведения о структуре примесного центра в этих кристаллах.

Кристалл $YAlO_3$ относится к ромбическому типу перовскита. Пространственная группа симметрии — D_{2h}^6 ($Pnma$). Элементарная ячейка состоит из четырех деформированных перовскитовых ячеек, ориентированных диагонально осям a_0 и b_0 кристалла.

Координаты ионов в элементарной ячейке брались из [6], при этом начало координат совмещено с центральным ионом Ce, а оси системы координат ориентированы согласно [6]. Искаженная кубическая перовскитовая ячейка изображена на рисунке. Отметим, что в рассматриваемом случае кристалла $YAlO_3$ искажения довольно велики. Как уже отмечалось, ион церия в кристаллах $YAlO_3$ изovalентно замещает ион иттрия, находящийся в узле решетки с симметрией C_{1h} . Ниже приведено разложение потенциала кристаллического поля с симметрией C_{1h} по сферическим гармоникам

$$V_c = \sum_{l=0}^3 \sum_{m=-2l}^{2l} \underset{\text{(четн.)}}{A_{2l}^m} r^{2l} Y_{2l}^m + \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-(2l+1)}^{2l+1} \underset{\text{(нечетн.)}}{A_{2l+1}^m} r^{2l+1} Y_{2l+1}^m. \quad (1)$$

Поскольку в дальнейшем расчеты величин кристаллических расщеплений ведутся в пределах одной конфигурации $4f^1$, то нечетная часть потенциала (1), содержащая гармоники Y_{2l+1}^m , несущественна.

Параметры кристаллического поля A_l^m при $m \neq 0$ — комплексны и даются в виде решеточных сумм

$$A_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi(l-m)!}{(2l+1)(l+m)!}} \sum_j \frac{e_j}{r_{jl}^{l+1}} P_l^m(\cos \theta_j) e^{-im\varphi_{jl}} \quad (2)$$

где e_j — заряд j -го иона.

Их вычисление производилось на ЭВМ путем суммирования соответствующих рядов по решетке. При этом из-за наличия в разложении потенциала гармоник низших порядков приходится учитывать влияние довольно далеких ионов окружения. Так, при $R_{\max} \approx 10 \text{ \AA}$ величины A_l^m отличаются от своих предельных значений, отвечающих $R_{\max} \approx 30 \text{ \AA}$, на 5–8%. Таким образом, в отличие от ранее рассмотренных примесных систем MPO_4-Ce^{3+} и MBO_3-Ce^{3+} [3, 4] здесь не удастся выделить ограниченную группу центров, которые образуют цериевый примесный центр.

Численные значения параметров A_l^m для $m \geq 0$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные значения параметров кристаллического поля (в ат. ед.)

	Re A_l^m	Im A_l^m		Re A_l^m	Im A_l^m
C_2^0	$-0.89 \cdot 10^{-2}$	0	C_6^0	$-0.61 \cdot 10^{-4}$	0
C_2^2	$-0.64 \cdot 10^{-2}$	$0.36 \cdot 10^{-2}$	C_6^2	$0.60 \cdot 10^{-5}$	$0.45 \cdot 10^{-3}$
C_4^0	$-0.65 \cdot 10^{-3}$	0	C_6^4	$-0.17 \cdot 10^{-3}$	$-0.27 \cdot 10^{-4}$
C_4^2	$0.20 \cdot 10^{-3}$	$0.19 \cdot 10^{-3}$	C_6^6	$-0.11 \cdot 10^{-4}$	$0.27 \cdot 10^{-4}$
C_4^4	$0.27 \cdot 10^{-3}$	$-0.12 \cdot 10^{-2}$			

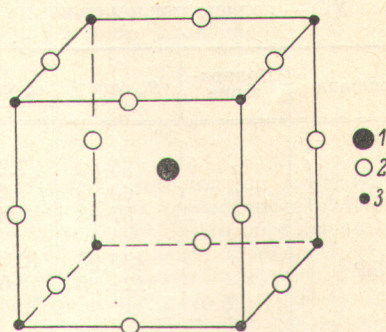
Гамильтониан, как обычно представляется в виде суммы потенциала кристаллического поля (1) и спин-орбитального взаимодействия $\lambda (ls)$, где $\lambda=644 \text{ см}^{-1}$ [2].

Вследствие низкой симметрии кристаллического поля термы ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ расщепляются на семь уровней энергии, каждый из которых двукратно вырожден (крамерово вырождение). Всем семи уровням соответствует один тип симметрии $\Gamma_3, 4$.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения величин кристаллических расщеплений (в см^{-1}).

Уровни энергии	Расчет	Эксперимент [°]
${}^2F_{7/2}$	3536	3250
	3212	2695
	2715	2485
	2491	2085
${}^2F_{5/2}$	1100	—
	639	—
	0	—



Расчет предусматривает вычисление матричных элементов гамильтониана и диагонализацию матрицы седьмого порядка.

Результаты расчета представлены в табл. 2. Там же приведены экспериментальные значения штарковских расщеплений терма ${}^2F_{7/2}$.

Литература

- [1] W. J. Manthey, D. S. McClure. Second National Conference of Crystal Growth. Abstracts. Princeton, N. J. USA, July, 1972, p. 3.
- [2] Н. В. Старостин, П. Ф. Груздев, В. А. Ганнин, Т. Е. Чеботарева. Опт. и спектр., 35, 476, 1973.
- [3] Т. Hoshina, S. Kubonawa. J. Phys. Soc. Japan, 31, 828, 1971; 32, 771, 1972.
- [4] Н. В. Старостин, С. А. Титов. ФТТ, 15, 3398, 1973; Опт. и спектр., 37, 276, 1974.
- [5] M. J. Weber. J. Appl. Phys., 44, 3205, 1973.
- [6] R. W. C. Wyckoff. Crystal Structures. New York, 1964, v. 2, p. 405.

Поступило в Редакцию 14 марта 1974 г.

УДК 548.0 : 535+535.215.9

РАСЧЕТ РЕЗОНАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В КРИСТАЛЛЕ БИФТАЛАТА КАЛИЯ

И. Н. Калинин

Частотная зависимость нелинейной восприимчивости для полупроводников и диэлектриков рассмотрена в ряде теоретических работ [1-4]. При приближении частоты внешнего поля к порогу собственного поглощения в кристалле возникает резонансная поляризация и коэффициент нелинейной восприимчивости резко возрастает. Экспериментально такое поведение $\chi(\omega)$ было обнаружено Бломбергом для ряда полупроводников [3]. Однако определить экспериментально величину резонансной частоты по спектроскопическим данным можно только в узких линиях поглощения. Практически большинство их имеет значительную ширину. С другой стороны, результаты теоретических расчетов вблизи резонанса чрезвычайно чувствительны к величине ω_0 , что особенно сказывается при сравнении расчетных резонансных характеристик с экспериментальными.

В исследованном нами кристалле бифталата калия (КВР) [5] частота второй гармоники (ВГ) от He—Ne лазера с $\lambda=0.63 \text{ мкм}$ ($\lambda_{2\omega}=0.315 \text{ мкм}$) оказалась близка к краю