

Определение низкоэнергетических электронных уровней иона Tm^{3+} в соединении $KTm(MoO_4)_2$

М. И. Кобец, В. В. Курносов, В. А. Пащенко, Е. Н. Хацько

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 2 декабря 1998 г., после переработки 4 января 1999 г.

С использованием комплексной методики измерений восстановлена структура электронных энергетических уровней иона Tm^{3+} в кристалле $KTm(MoO_4)_2$ в диапазоне частот $0-300\text{ см}^{-1}$. Показано, что первое возбужденное состояние находится очень близко к основному ($\Delta E = 2,3\text{ см}^{-1}$).

З використанням комплексної методики вимірювання було відновлено структуру електронних енергетичних рівнів іону Tm^{3+} в кристалі $KTm(MoO_4)_2$ в діапазоні частот $0-300\text{ см}^{-1}$. Показано, що перший збуджений стан знаходиться дуже близько до основного ($\Delta E = 2,3\text{ см}^{-1}$).

PACS: 75.60.EJ; 76.30.-v.

Введение

Соединение $KTm(MoO_4)_2$ относится к классу слоистых низкосимметричных магнетоконцентрированных магнетиков типа $MRE(MoO_4)_2$, где $M = K, Cs, Li, \dots$ и $RE = Gd, Dy, Er, Yb, Ho, \dots$. Одной из основных проблем, с которой сталкиваются как экспериментальные, так и теоретические исследования магнетоконцентрированных кристаллов этого семейства, является восстановление их энергетического спектра, поскольку основное состояние характеризуется орбитальным и спиновыми квантовыми числами, отличными соответственно от 0 и $1/2$. К тому же, расчет энергетического спектра концентрированных кристаллов с учетом всех возможных вкладов сильно затруднен.

В этих соединениях под действием температуры или внешних магнитных полей наблюдаются низкотемпературные структурные фазовые переходы [1,2], при которых основную роль играют нижние энергетические состояния электронов редкоземельного иона. Получение экспериментальными методами количественной информации о величине энергетического интервала ΔE между основным и возбужденными уровнями электронного спектра в соединении $KTm(MoO_4)_2$ входит в задачу настоящей работы. Информацию о низкоэнергетических электронных уровнях иона Tm^{3+}

в соединении $KTm(MoO_4)_2$ в литературе мы не встречали.

Экспериментальные методы

Для выращивания монокристаллов $KTm(MoO_4)_2$ использовался метод спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [3]. Полученные образцы представляли собой слоистые пластины салатного цвета (типа слюды) с высокой степенью совершенства структуры. Рентгеноструктурные исследования $KTm(MoO_4)_2$ выполнены в [4,5]. Кристалл принадлежит к классу D_{2h}^{14} ромбической сингонии со следующими параметрами ячейки: $a = 5,05\text{ \AA}$, $b = 18,31\text{ \AA}$, $c = 7,89\text{ \AA}$, $z = 4$. Ион Tm^{3+} относится к ионам с четным числом электронов $4f^{12}$ и основным состоянием 3H_6 ($L = 5$, $S = 1$, $J = 6$). При изучении угловых зависимостей спектров ЭПР нами установлено, что симметрия локального окружения иона Tm^{3+} в соединении $KTm(MoO_4)_2$ не выше ромбической. В кристаллическом поле такой низкой симметрии полностью снимается вырождение штарковских уровней иона Tm^{3+} . Восстановление энергетического спектра электронных возбуждений иона Tm^{3+} в кристалле $KTm(MoO_4)_2$ проведено на основе результатов измерений, полученных различными экспериментальными методиками. Низкочастотные измерения ($25-180\text{ ГГц}$) спектра ЭПР

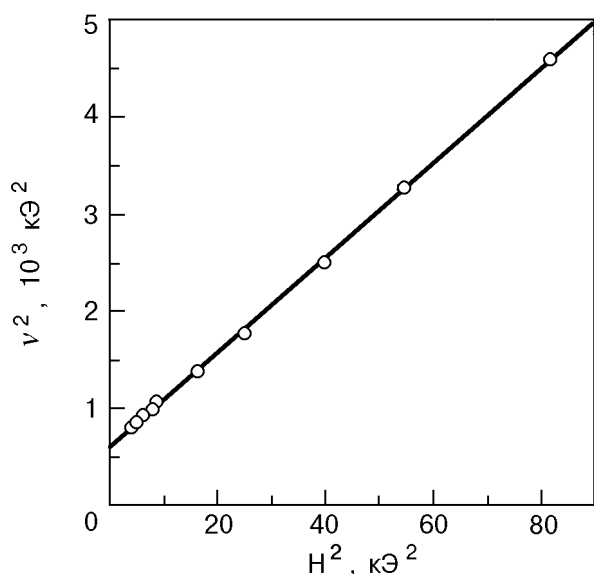


Рис 1. Частотно-полевая зависимость спектра ЭПР иона Tm^{3+} в соединении $KTm(MoO_4)_2$ ($T = 4,2$ К, $H \parallel c$). Прямая линия — расчет по формуле $\nu^2 = \Delta^2 + (gH/2)^2$ с параметрами $\Delta = 25$ кЭ, $g = 13,95$.

кристалла $KTm(MoO_4)_2$ выполнены на радиоспектрометре отражательного типа со сменными резонаторными ячейками. Поиск электронных возбуждений в кристалле $KTm(MoO_4)_2$ в диапазоне частот $2-10$ $см^{-1}$ осуществлен с использованием метода комбинационного рассеяния света (рамановского), возбужденного He-Ne лазером мощностью 40 мВт и регистрировалось с помощью спектрометра «Jobin Yvon U1000» (с охлаждаемым ФЭУ и схемой счета фотонов). Поиск возбужденных уровней энергии в частотном интервале $10-300$ $см^{-1}$ проводился на фурье-спектрометре, спектральное разрешение которого было выбрано 1 $см^{-1}$.

Экспериментальные результаты

В частотном диапазоне $25-65$ ГГц спектр поглощения ЭПР иона Tm^{3+} не наблюдается. Только на частоте 76 ГГц при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси c появляется неискаженная линия магнитного резонанса в $KTm(MoO_4)_2$. Условия резонанса — сверхвысокочастотное (СВЧ) поле h перпендикулярно постоянному полю H . Наблюдается очень узкая линия поглощения ($\Delta H = 450$ Э). Такая малая ширина необычна для магнитоконцентрированных парамагнетиков этого семейства, где большие величины локальных дипольных полей приводят к сильному уширению линии ЭПР. В результате для их изучения требуется использование миллиметровых и субмиллиметровых частот. Наши дальнейшие эксперимен-

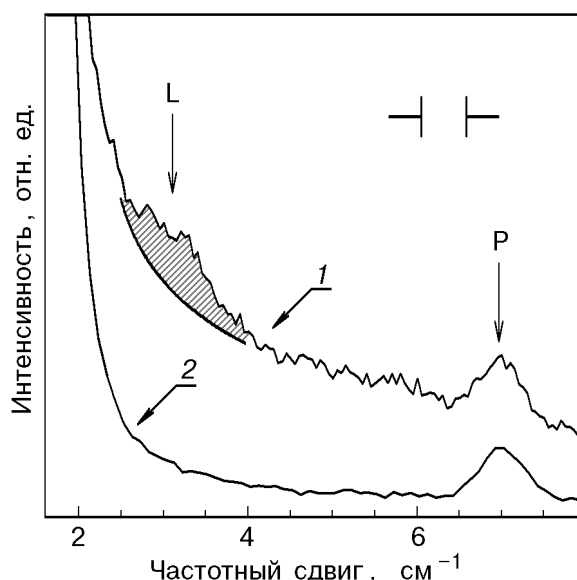


Рис 2. Участок спектров комбинационного рассеяния света $KTm(MoO_4)_2$ при $T = 2$ К. Поляризация падающего и рассеянного света типа $aa(bb) + ab$ (кривая 1) и типа $ac + bc$ (кривая 2). Буквами P и L указаны соответственно просачивающаяся линия газовой плазмы лазера и низкочастотная линия рассеяния света, отнесенная к электронному возбуждению.

тальные исследования спектра ЭПР иона Tm^{3+} в диапазоне частот $75-190$ ГГц показали, что ширина линии ЭПР практически не зависит от частоты. Зависимость квадрата частоты при наблюдении спектра ЭПР $KTm(MoO_4)_2$ вдоль оси c как функция квадрата резонансного поля представлена на рис. 1. Она удовлетворительно описывается модельной формулой $\nu^2 = \Delta^2 + (gH/2)^2$. «Отсечка» по оси Y определяет численное значение расстояния до первого возбужденного уровня в $KTm(MoO_4)_2$: $\Delta = 69,95$ ГГц ($2,3$ $см^{-1}$). Это означает, что основное состояние иона Tm^{3+} — расщепленный «квазидублет» и наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен переходами между компонентами основного «квазидублета». Из наклона прямой определено значение эффективного g -фактора для оси c кристалла: $g_c = 13,95 \pm 0,05$.

Для проверки полученных результатов и обнаружения дополнительных новых данных в $KTm(MoO_4)_2$ мы провели поиск электронных возбуждений иона Tm^{3+} с помощью метода комбинационного рассеяния света в диапазоне частот $2-10$ $см^{-1}$ при $T = 2$ К. Результаты эксперимента представлены на рис. 2. Заштрихованную область, соответствующую диапазону 3 $см^{-1} \pm 0,5$ $см^{-1}$, мы связываем с электронным возбуждением в $KTm(MoO_4)_2$, поскольку оптические фононы с такой низкой энергией в неорганических кристаллах не обнаружены, а отсутствие рассеяния на акустических фононах при температуре сверхте-

кучего гелия обусловлено не только сильным запретом по симметрии для рамановского процесса вблизи центра зоны Бриллюэна, но и тем, что частотное положение таких пиков не может превышать 1 см^{-1} для изучаемого соединения. Незначительное расхождение рамановских частот и ЭПР может быть вызвано, например, сильной дисперсией электронной ветви вблизи центра зоны Бриллюэна. В этом случае «срабатывает» разница в реальном волновом векторе для частот ЭПР и рамановского рассеяния. Подобное рассмотрение провели авторы работы [6], в которой отличие ИК и рамановской частот электронных переходов трактуется как зависимость частоты перехода от значения импульса. Других возбуждений в этом частотном диапазоне мы не обнаружили.

При $T = 4,2 \text{ К}$ и ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси c кристалла в частотном интервале ($10\text{--}300$) см^{-1} были изучены ИК спектры кристалла $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$. Результаты измерений в инфракрасной области с помощью фурье-спектрометра сводятся к следующему. В этом диапазоне частот найдена одна полоса поглощения (200 см^{-1}), которая реагирует на внешнее магнитное поле.

Итак, суммируя экспериментальные результаты, можно сказать, что в частотном диапазоне $0\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ существуют два электронных уровня ($2,3$ и 200 см^{-1}) иона Tm^{3+} в кристалле $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$. Очень малая величина расщепления $\Delta E = 2,3 \text{ см}$ дает основание предположить,

что в этом соединении, как и в других представителях этого семейства, таких как $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsEr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, при определенной ориентации внешнего магнитного поля (в нашем случае $H \parallel a$) возможен структурный фазовый переход, индуцированный внешним магнитным полем, что, несомненно, требует продолжения дальнейших экспериментов в этой области.

1. В. И. Кутько, В. А. Пащенко, М. И. Кобец, *ФНТ* **19**, 1354 (1993).
2. А. И. Звягин, С. Д. Ельчанинова, Т. С. Стеценко, Л. Н. Пелих, Е. Н. Хацько. *ФНТ* **1**, 79 (1975).
3. А. А. Евдокимов, В. А. Ефремов, В. К. Трунов, И. А. Клейнман, Б. Ф. Джурицкий, *Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы*, Наука, Москва (1991).
4. Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, *ДАН СССР* **117**, 1334 (1967).
5. В. И. Спицын, В. К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
6. E. C. Hsu and J. W. Staut, *J. Chem. Phys.* **59**, 502 (1973).

Determination of low energy electron levels of Tm^{3+} ion in $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ compound

M. I. Kobets, V. V. Kurnosov, V. A. Pashchenko, and E. N. Khats'ko

The structure of electron energy levels of a Tm^{3+} ion in the $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ crystal was reconstructed with the use of combined measurement equipments in the frequency range $0\text{--}300 \text{ см}^{-1}$. It is shown that the first excited level is very close to the ground state ($\Delta E = 2,3 \text{ см}^{-1}$).