

ПСЕВДОШТАРКОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЛИНИЙ $4f \rightarrow 5d$
ИОНОВ Ce^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2

А.А.Каплянский, В.Н. Медведев

В случае, когда ионы в решетке находятся в кристаллическом поле без центра инверсии, их уровни могут испытывать линейный сдвиг во внешнем электрическом поле [1,2]. В оптических спектрах Cr^{3+} и других $3d^3$ -ионов в Al_2O_3 наблюдалось [2-4] линейное дублетное расщепление полос в электрическом поле, обусловленное противоположным сдвигом уровней и частот переходов у ионов, которые занимают в решетке неэквивалентные положения, отличающиеся инверсией ("псевдоштарковское" расщепление [2]).

В настоящей работе обнаружено линейное псевдоштарковское расщепление полос $4f \rightarrow 5d$ в ультрафиолетовых спектрах поглощения кубических кристаллов CaF_2 с Ce^{3+} [5]. Исследовались, главным образом, кристаллы $CaF_2 - Ce^{3+}$ первого типа [5], в которых ионы Ce^{3+} находятся в локальном поле тригональной симметрии [6]. Изучалось влияние электрического поля при температуре $4,2^\circ K$ на узкие длинноволновые линии - линию поглощения $3383,6 \text{ \AA}$ и соседнюю слабую линию $3383,0 \text{ \AA}$ $CaF_2 - Ce^{3+}$ (I), отвечающие чисто-электронным переходам с основного подуровня $^2F_{5/2}$ ($4f$) на нижайшие кристаллические подуровни $5d$ -состояния Ce^{3+} . Статическое поле E_0 прикладывалось к монокристаллическим

образцам вдоль оси $\langle III \rangle$; спектры наблюдались в направлениях $L \perp \epsilon_0$ и $L \parallel \epsilon_0$.

Было установлено, что в электрическом поле линии 3383,6 Å и 3383,0 Å испытывают обратное расщепление в симметрично расположенные квартеты (рис. а, см. вкл. I). При $L \perp \epsilon_0$ две внешние компоненты квартетов полностью поляризованы с электрическим вектором $E \perp \epsilon_0$, у линии 3383,6 Å и с $E \parallel \epsilon_0$ - у линии 3383,0 Å (благодаря этому при $L \parallel \epsilon_0$ внешние компоненты квартета 3383,0 Å не видны в спектре). Величина расщепления пропорциональна напряжению, приложенному к электродам.

Линейный характер расщепления непосредственно указывает на отсутствие центра инверсии у тригонального поля, в котором находятся ионы Ce^{3+} в кристаллах CaF_2 . Это убедительно подтверждает модель трехзарядных редкоземельных центров в кристаллах CaF_2-TR^{3+} первого типа, предложенную в [7]. В этой модели у иона TR^{3+} , находящегося на месте Ca^{2+} , один из восьми соседних ионов F^- замещен ионом O^{2-} , компенсирующим избыточный заряд TR^{3+} и создающим в месте TR^{3+} дополнительное нецентральносимметричное аксиальное поле, так что общая симметрия локального поля отвечает симметрии C_{3v} . Заметим, что использованные ранее методы изучения центров CaF_2-TR^{3+} (I) - поляризованная люминесценция [8], эффект Зеемана [9], пьезоспектроскопический эффект [5, 10], спектры ЭПР [II] - экспериментально устанавливали тригональный тип поля, действующего на TR^{3+} , но не давали сведений о характере его инверсионной симметрии.

Сложный характер псевдотарковского расщепления линий CaF_2-Ce^{3+} по сравнению с $3d^3$ -ионами в Al_2O_3 [2-4] связан с тем, что в кубической решетке CaF_2 (класс O_h) анизотропные редкоземельные центры C_{3v} ориентированы большим числом способов. Эти центры занимают восемь положений в соответствии с тем, какой из окружающих ионов F^- замещен ионом O^{2-} ; тригональные оси центров $TR^{3+}-O^{2-}$ параллельны восьми различным направлениям типа $\langle III \rangle$ в решетке. Из соображений симметрии

следует, что в электрическом поле линейное смещение уровней (и частот перехода) у центра $\Delta\nu = \alpha \mathcal{E}_{\parallel}$, где \mathcal{E}_{\parallel} - проекция поля на тригональную ось центра, а α - коэффициент пропорциональности. В поле $\mathcal{E}_0 \parallel [111]$ центры C_{3v} образуют по отношению к полю четыре неэквивалентные группы, для которых проекции \mathcal{E}_0 на оси центров равны $\pm \mathcal{E}_0$, $\pm \mathcal{E}_0/3$. Соответствующие смещения частоты перехода $4f \rightarrow 5d$ в этих группах на $\Delta\nu_{1,2} = \pm \alpha \mathcal{E}_0$ и $\Delta\nu_{3,4} = \pm 1/3 \alpha \mathcal{E}_0$ и обуславливают симметричное квартетное расщепление линий. Измеренное отношение расстояний между внешними и внутренними компонентами квартета $3383,6 \overset{\circ}{\text{Å}}$ близко к расчетной ($\Delta\nu_{1,2} : \Delta\nu_{3,4} = 3$). Наблюдаемая симметричность расщепления относительно случая $\mathcal{E}_0 = 0$ показывает, что квадратичный Штарковский сдвиг уровней пренебрежимо мал.

Из поляризации Штарковских компонент следует в согласии с [5], что дипольные моменты переходов $4f \rightarrow 5d$ в Ce^{3+} отвечают круговому σ_c ($3383,6 \overset{\circ}{\text{Å}}$) и линейному π_c ($3383,0 \overset{\circ}{\text{Å}}$) электрическим осцилляторам, ориентированным перпендикулярно и параллельно тригональной оси центра. По данным ЭПР [11] самым нижним уровнем кристаллического расщепления ${}^2F_{5/2}(4f)Ce^{3+}$ в тригональном поле является Крамерсов дублет $E_{3/2}(\pm 3/2)$ с "кристаллическим" квантовым числом $\mu = 3/2$. Пользуясь этими сведениями и правилами отбора по μ в группе C_{3v} , можно установить симметрию двух верхних $5d$ - уровней для переходов: $3383,6 \overset{\circ}{\text{Å}} - \mu = \pm 1/2$ и $3383,0 \overset{\circ}{\text{Å}} - \mu = 3/2$. Естественно предположить, что тесные уровни с $\mu = \pm 1/2$, $\mu = 3/2$ - это компоненты расщепления в тригональном поле, обусловленном присутствием иона O^{2-} , $5d$ -уровня $Ce^{3+} \Gamma_8^+$, являющегося нижним уровнем кристаллического расщепления $5d$ -состояния иона в "основном" кубическом (O_h) поле решетки^I). Поскольку уровень $\Gamma_8^+(5d)$ образован из орбитального e -состояния d -электрона, которое не расщепляется при тригональном возмущении, его расщепление в тригональном поле происхо-

дит только за счет примеси других Γ_8^+ - состояний и поэтому чрезвычайно мало.

В заключение заметим, что нами наблюдалось также при $\epsilon_0 \parallel [111], L \parallel \epsilon_0$ дублетное расщепление чисто электронной линии поглощения $3131,7 \text{ \AA}$ кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{Ce}^{3+}$ второго типа [5], в которых ионы Ce^{3+} находятся [6, 12] в локальном тетрагональном поле (рис. 6, см. вкл. I).

Авторы благодарны Е.Ф.Гроссу за интерес к работе.

Физико-технический институт

им. А.Ф. Иоффе

Академии наук СССР

Поступило в редакцию

25 июня 1965 г.

Литература

- [1] N. Bloembergen, Science, 133, 1363, 1961.
- [2] W. Kaiser, S. Sugano, D.L. Wood. Phys. Rev. Lett., 6, 605, 1961.
- [3] M.D. Sturge. Phys. Rev., 133, A795, 1964.
- [4] M.G. Cohen, N. Bloembergen. Phys. Rev., 135, A950, 1964.
- [5] А.А.Каплянский, В.Н.Медведев, П.П.Феофилов. Оптика и спектроскопия, 14, 664, 1963.
- [6] А.А.Каплянский, В.Н. Медведев. Оптика и спектроскопия, 18, 803, 1965.
- [7] И.В.Степанов, П.П.Феофилов, Докл. АН СССР, 108, 615, 1956.
- [8] П.П.Феофилов, Докл. АН СССР, 99, 731, 975, 1954.
- [9] В.А.Архангельская, П.П. Феофилов. Оптика и спектроскопия, 4, 602, 1958.
- [10] А.А.Каплянский. Оптика и спектроскопия, 7, 677, 683, 1959.
- [11] M.J. Weber, R.W. Bierig. Phys. Rev., 134, A1492, 1964.
- [12] M.H. Crozier. Phys. Rev., 137, A1781, 1965.

1) Орбитальное d -состояние электрона расщепляется в кубическом поле O_h на два уровня e - и t - типа, из которых нижним при восьмерной ($8F^+$) координации иона является e - уровень (Γ_8^+). При учете спина электрона ($D^{(1/2)}$) симметрия нижнего уровня $F_3^+(e) \times D^{(1/2)} = \Gamma_8^+$.