

УДК:535.34 : 548.0 : 546.659-128

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ Sm^{2+} В ДВОЙНЫХ ФТОРПЕРОВКИТАХ KMgF_3 И NaMgF_3

Е. Г. Валяшко, С. Н. Бодруг, А. В. Крутиков, В. Н. Медникова
и В. А. Смирнов

На кристаллах $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ и $\text{NaMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ исследованы спектры поглощения (при $T=295, 77, 4.2$ К) и Зеемана (4.2 К). Отмечается низкое значение силы кристаллического поля и обусловленное этим сильное смещение полос $f-d$. В обоих кристаллах на фоне широких полос в ультрафиолетовой области зарегистрированы группы узких полос — головные линии и связанные с ними колебательные полосы. Исследованием эффекта Зеемана и по характерному виду спектров узких линий определено что они относятся к переходам $f-f$.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров поглощения и Зеемана кубических кристаллов $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ ($O_h, a=3.973 \text{ \AA}$)

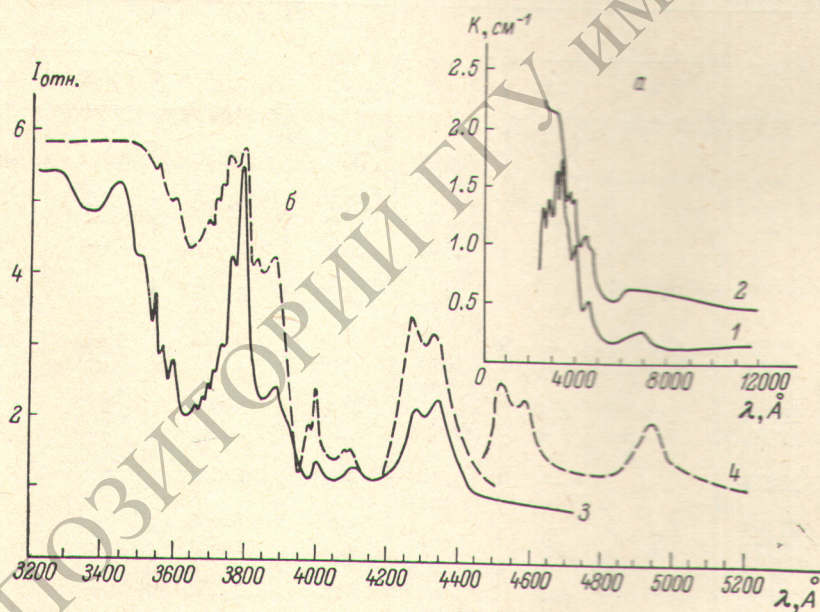


Рис. 1. Спектры широких полос поглощения Sm^{2+} в разных кристаллах. 1 — KMgF_3 , 2 — NaMgF_3 при $T=295$ К (СФ-4); KMgF_3 : 3 — при $T=77$, 4 — 4.2 К (ИСП-22).

и ромбических $\text{NaMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ ($D_{2v}, a=5.36, b=7.67, c=5.03 \text{ \AA}$) со структурой типа перовскита. Спектры измерялись на приборах СФ-4, ИСП-22, ДФС-8, ДФС-13 при температурах 295, 77 и 4.2 К.

В обоих кристаллах спектры поглощения типичны для Sm^{2+} (рис. 1, а) — несколько широких полос, из которых самая длинноволновая находится в красной области [1-8]. Авторы [2, 5] отмечают большое сходство спектров Sm^{2+} в кристаллах MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$

структура аналогичных полос в основном такая же, но все максимумы сильно смещены в сторону меньших частот, а самые длинноволновые (особенно I) много меньшей интенсивности. При низких температурах в $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ в области 3400—4200 Å на фоне широких полос зарегистрированы серии узких (рис. 1, б). Аналогичный спектр узких полос обнаружен и в $\text{NaMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$. Большинство из них наблюдается и при гелиевых температурах.

Спектры широких полос измерялись на одних и тех же кристаллах, не возбужденных и возбужденных светом импульсных ламп ИФК-2000. В режиме накачки в поглощении регистрируются сравнительно длинноволновые полосы, которые, как показано в [9], связаны с переходами с метастабильного уровня 5D_0 на верхние уровни конфигурации $4f^5d$. Положение ряда из них определяется по переходам и с основного состояния 7F_0 в спектрах невозбужденных кристаллов. Из этих данных могли быть найдены расстояния $^5D_0\text{-}^7F_0$ и $^7F_1\text{-}^7F_0$: в KMgF_3 — 15011 и 226 см^{-1} , в NaMgF_3 — 14924 и 240 см^{-1} . Положения максимумов широких полос в невозбужденных и возбужденных кристаллах $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ сопоставлены в табл. 1. Частоты максимумов длинноволновых полос I, II, III в $\text{NaMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ — 15 150, 21 200, 26 770 см^{-1} , в $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ — 15 724, 23 540, 33 000 см^{-1} [5]. Расстояния между полосами $\nu_{II}\text{-}\nu_I$ и $\nu_{III}\text{-}\nu_I$ в KMgF_3 7790 и 10 760 см^{-1} , в NaMgF_3 — 6050 и 11 600 см^{-1} , а в CaF_2 — 7800 и 10760 см^{-1} [5].

Таблица 1

Положение максимумов в спектрах широких полос поглощения не возбужденных ($^7F_0 \rightarrow 4f^5d$) и возбужденных ($^5D_0 \rightarrow 4f^5d$) [9] кристаллов $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$

| λ , Å | $^7F_0 \rightarrow 4f^5d$ | | | $^5D_0 \rightarrow 4f^5d$ | $^7F_0 \rightarrow 4f^5d$ | | | |
|---------------|---------------------------|-------------------|-------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|-------|
| | ν , см^{-1} | $I_{\text{отн.}}$ | | | λ , Å | ν , см^{-1} | $I_{\text{отн.}}$ | |
| | | 77 К | 4.2 К | | | | 77 К | 4.2 К |
| 5250 | | | | 19040 (34051) | 3790 | 26378 | 10 | 10 |
| 5748 | | | | 17390 (32401) | 3880 | 25766 | 2.7 | 5.6 |
| 6118 | | | | 16340 (31357) | 3980 | 25110 | — | 2.0 |
| 6932 | | | | 14420 (29431) | 4000 | 24993 | 0.9 | 2.9 |
| 3440 | 29062 | 5.6 | — | | 4080 | 24502 | — | 0.9 |
| 3460 | 28893 | 6.0 | 6.0 | 13870 (28881) | 4095 | 24409 | — | 1.3 |
| 3500 | 28563 | 3.0 | 8.5 | | 4110 | 24324 | 0.6 | — |
| 3560 | 28082 | — | 4.0 | 13070* (28081) | 4270 | 23413 | 3.4 | 7.0 |
| 3665 | 27277 | 0.4 | — | 12340* (27351) | 4330 | 23088 | 4.0 | 6.7 |
| 3680 | 27166 | 0.7 | — | | 4515 | 22142 | — | 5.6 |
| 3735 | 26776 | 3.6 | 9.0 | 11750 (26761) | 4580 | 28821 | — | 5.1 |
| 3760 | 26583 | 6.0 | 9.8 | 11610 (26621) | 4935 | 20258 | — | 4.5 |

Примечание. В скобках — расстояния от 7F_0 ; отмечены звездочкой люминесцентные линии.

Полосы I, II, III в спектрах Sm^{2+} идентифицируются переходами из основного состояния 7F_j на уровни конфигурации $4f^5d$. В кубическом поле орбитальное d -состояние расщепляется на двух- и трехкратно вырожденные e - и t -состояния, расстояния между которыми $10 Dq$. Спин-орбитальным взаимодействием t -состояние расщепляется на два. При координации 8 (CaF_2) нижним является e -состояние [10–12]. Во фторперовскитах ионы Sm^{2+} замещают $\text{K}^+(\text{Na}^+)$, их координация 12. Последователь-

ность расщепления энергетических состояний $5d$ -конфигурации ионов РЗ для этого случая, насколько нам известно, теоретически не рассмотрена. Для мультиплета 6P_J ионов Gd^{3+} в CaF_2 и Eu^{2+} в $KMgF_3$, экспериментально наблюдающиеся схемы штарковского расщепления хорошо описываются диаграммами Ли, Лиска и Вольфа [13], но знаки параметров $W(B_6)$ и $x(B_4/B_6)$ при координациях 8 и 12 обратные [14]. Судя по расстояниям между полосами $f-d$, в Sm^{2+} инверсия уровней имеет место и для $5d$ -состояний — в обоих исследованных нами кристаллах нижние уровни относятся к t -состоянию, а переходу в e -состояние соответствует полоса III. Во фторперовскитах $\nu_{III} - \nu_I = 10 Dq$ много ниже, чем в CaF_2 ($a = 5.45 \text{ \AA}$), хотя постоянная решетки в $KMgF_3$ меньше ($a = 3.973 \text{ \AA}$). По-видимому, в этих кристаллах существенный вклад дают ковалентные связи между ионами Mg^{2+} и анионами.

Группы узких полос в спектрах поглощения Sm^{2+} впервые были обнаружены и исследованы Теофиловым и Каплянским на кристаллах MeF_2 [2]. Авторами показано, что в каждой из групп могут быть выделены головные линии и серии электронно-колебательных полос. На основании теоретических и экспериментальных исследований эффекта Зеемана [10, 11] и пьезоскопических эффектов [12] установлено, что длинноволновые линии (в CaF_2 с $\lambda \leq 6903 \text{ \AA}$) относятся к переходам $f-d$ между уровнями ${}^7F_{0,1}$ и нижайшими электронными $4f^5 5d$ -состояниями.

Во фторперовскитах такого же типа группы узких полос зарегистрированы в ультрафиолетовой области ($\lambda < 4740 \text{ \AA}$). Как видно из рис. 2, в обоих кристаллах имеются очень резкие ($\Delta\lambda \sim 1 \text{ \AA}$) и относительно широкие ($\Delta\lambda \sim 5 \text{ \AA}$) головные линии (табл. 2). С наиболее интенсивными из них связаны колебательные полосы.

Таблица 2
Головные линии в спектрах узких полос поглощения кристаллов $KMgF_3-Sm^{2+}$ и $NaMgF_3-Sm^{2+}$

| $KMgF_3-Sm^{2+}$ | | $NaMgF_3-Sm^{2+}$ | | $KMgF_3-Sm^{2+}$ | | $NaMgF_3-Sm^{2+}$ | |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\lambda, \text{ \AA}$ | $\nu, \text{ см}^{-1}$ | $\lambda, \text{ \AA}$ | $\nu, \text{ см}^{-1}$ | $\lambda, \text{ \AA}$ | $\nu, \text{ см}^{-1}$ | $\lambda, \text{ \AA}$ | $\nu, \text{ см}^{-1}$ |
| 3518.8* | 28411 | | | 3803.1 | 26287 | | |
| 3568.0 | 28019 | | | 3804.4 | 26278 | 3840.0 | 26034 |
| 3569.0 | 28011 | | | 4501.4* | 22209 | 4699.0 | 21275 |
| 3600.0 | 27767 | | | 4602.2* | 21728 | 4705.1 | 21248 |
| 3701.5 | 27008 | 3735.0* | 26763 | 4611.7* | 21680 | 4706.6 | 21241 |
| 3724.8 | 26839 | | | 4650.7 | 21496 | 4708.0 | 21234 |
| 3761.7 | 26576 | 3805.0 | 26274 | 4657.0 | 21467 | 4714.6 | 21205 |
| 3781.6 | 26422 | | | | | 4724.0 | 21163 |
| 3801.6 | 26299 | | | | | 4736.0 | 21089 |

Примечание. Отмечены звездочкой линии, которые могут быть и колебательными.

В $KMgF_3$ зарегистрировано несколько эквидистантных серий с $\Delta\nu = 70$ и 90 см^{-1} и полосы с $\Delta\nu = 382 \text{ см}^{-1}$. Эти числа хорошо согласуются с данными измерений колебательных частот по спектрам люминесценции тех же кристаллов и $KMgF_3-Eu^{2+}$: $\Delta\nu = 73, 96, 380, \text{ см}^{-1}$ [14-16].

В $NaMgF_3$ по спектрам люминесценции определены 9 колебательных частот. Из них в поглощении повторяются пять: 50, 126, 148, 264, 356 см^{-1} . По-видимому, 126 см^{-1} — удвоенное значение частоты, в поглощении имеются (не повторяющиеся) полосы на расстояниях 62 см^{-1} . В отличие от $KMgF_3$ здесь нет серий, но с одной головной линией связано больше гармоник.

Головные линии в $KMgF_3$ расположены около 21 470 (в этой же области имеются линии в MeF_2 [2]), 26 280, 26 570, 26 700 и $28 000 \text{ см}^{-1}$.

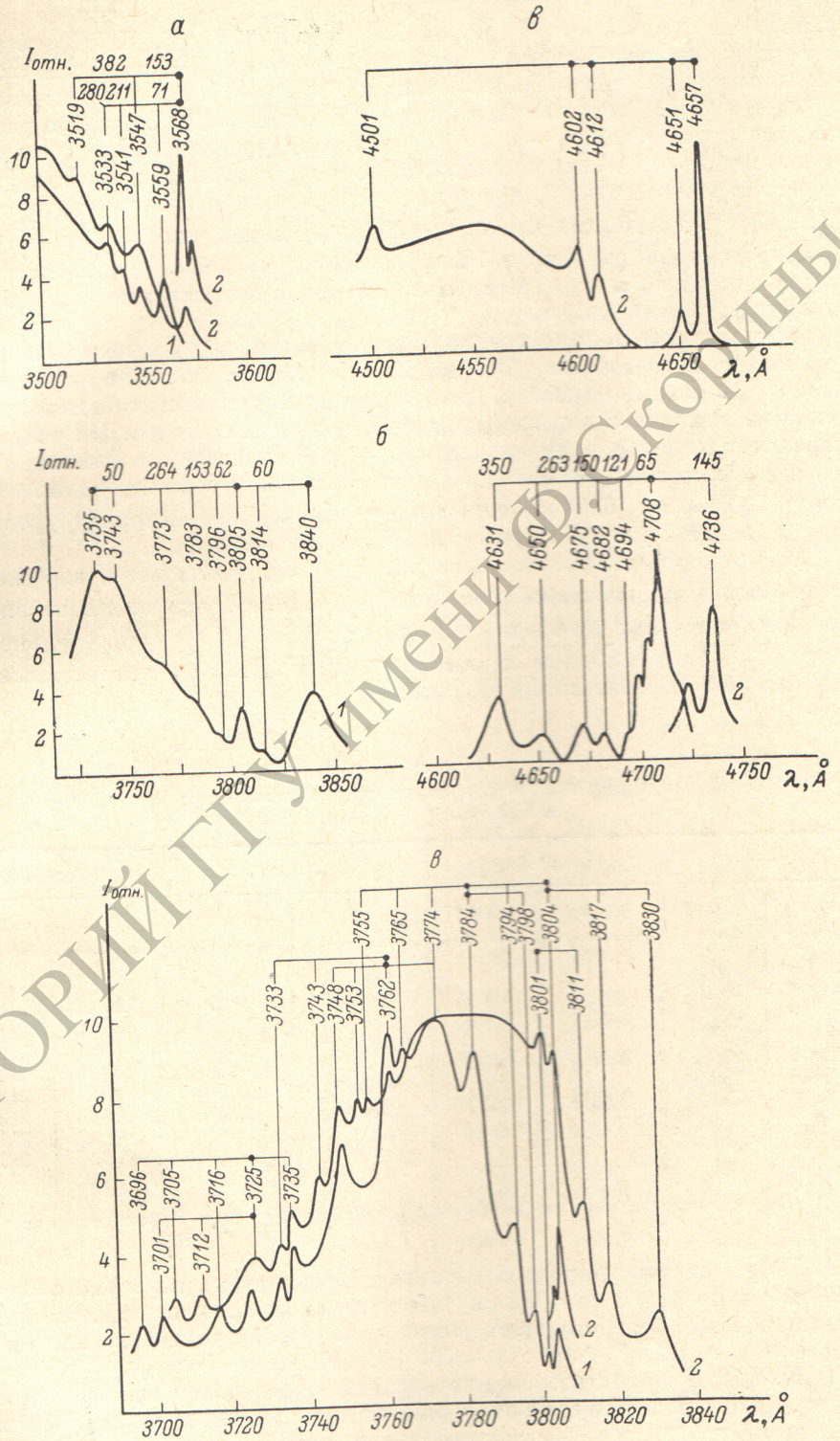


Рис. 2. Спектры узких полос поглощения Sm^{2+} в разных кристаллах. а, б — KMgF_3 , в — NaMgF_3 , б — NaMgF_3 при $T=77$ К (кривые 1, ДФС-8) и 4.2 К (2, ДФС-13). а, б — числа над горизонтальной прямой — расстояния (в см^{-1}) между головными линиями (отмечены точками) и колебательными полосами; в — повторяются серии с $\Delta\nu=65$ и 93 см^{-1} .

В NaMgF_3 видимо аналогичные линии смещены в сторону меньших энергий примерно на 250 см^{-1} . Резкость линий, малые расстояния между ними, сравнительно небольшое смещение при разных структурах решетки характерны для переходов $f-f$. По расстояниям от 7F_0 (все головные линии наблюдались и при гелиевой температуре) верхние уровни могут относиться к состояниям 5D_3 и 5D_4 .

На кристаллах $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ исследован эффект Зеемана ($H=47 \text{ кЭ}$). Спектры снимались на ДФС-13 при 4.2 К для двух ориентаций кристаллов $H \parallel C_4$ и $H \parallel C_2$. Новые компоненты обнаружены только около линии 4657 \AA . Анализ полученной картины показал, что, кроме расщепления линии 4657 \AA , в этой же области проявляются еще две «возгорающие» линии 4657.8 и 4648.0 \AA (рис. 3). Отсутствующая при $H=0$ линия 4658 \AA в магнитном поле расщепляется на триплеты. При $H \parallel C_4$ наблюдаются три компоненты, крайние не поляризованы, центральная поляризована частично. При $H \parallel C_2$ крайние поляризованы частично, несмещенная линия отсутствует. Расщепление изотропно, $g=2.61$. Можно предполагать, что эта линия соответствует запрещенным не по симметрии магнитодипольным переходам ${}^1G_1 \rightarrow {}^3G_4$ [17]. Такое же расщепление при $H \parallel C_4$, но с обратным соотношением интенсивностей в π - и σ -поляризациях зарегистрировано на люминесцентной электро-дипольной линии 6938 \AA ${}^1G_1 (f^5d) \rightarrow {}^3G_4 ({}^7F_1)$ [15]. Число компонент при $H \parallel C_4$ и $H \parallel C_2$ соответствует теоретическому расчету [17], но все компоненты обеих линий частично или полностью не поляризованы. Не поляризованы зеемановские компоненты и люминесцентной линии 6934 \AA ${}^1G_1 ({}^5D_0) \rightarrow {}^3G_5 ({}^7F_2)$. Чем обусловлена такая аномалия для переходов в поле O_h в кристаллах $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$, остается неясным.

Так как у ионов Sm^{2+} основной уровень 7F_0 не вырожден, зеемановские спектры в поглощении определяются расщеплением верхнего конечного состояния. По величине g -фактора линии 4658 \AA видно, что для нее верхнее состояние относится к конфигурации $4f^6$ (для состояний конфигураций $4f^55d$ $g < 0.5$ [10]). На основании этих данных можно считать установленным, что линия 4658 \AA соответствует переходу $f-f$ ${}^7F_0 ({}^1G_1) \rightarrow {}^5D_3 ({}^3G_4)$ в кубических центрах.

Линия 4657 \AA тоже расщепляется на триплеты, но более характерные для центров C_{4v} . В тетрагональном поле, трехкратно вырожденные в поле O_h состояния 5D_3 расщепляются на ${}^2G_5 + {}^1G_3$ и ${}^2G_5 + {}^1G_4$. Разрешены переходы ${}^1G_1 \rightarrow {}^2G_5$ [18]. При $H \parallel C_4$ симметрия центров, параллельных полю, понижается до C_4 , а ориентированных по двум другим ортогональным осям до C_2 . Расщепление (в первом порядке) возможно только для центров, параллельных полю, а линии центров C_2 остаются несмещенными [19]. Экспериментально должны наблюдаться триплеты, в которых крайние компоненты симметричны ($\Delta\nu = 2g\beta H$) и поляризованы линейно. При $H \parallel C_2$ симметрия центров понижается до C_1 и C_s , соответственно должны наблюдаться две неполяризованные и две π - и σ -компоненты. Если свет направлен по оси C_2 , интенсивность одной из них равна нулю.

Линия 4657 \AA при $H \parallel C_4$ расщепляется на несимметричный триплет, что указывает на сильное взаимодействие с достаточно близкой линией.

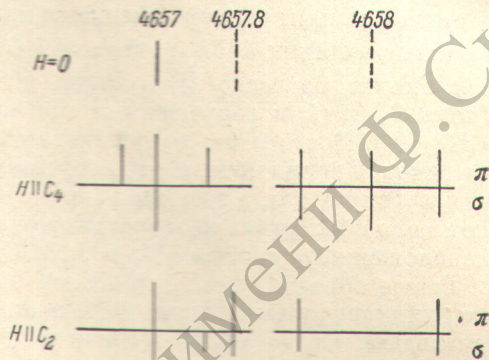


Рис. 3. Спектры Зеемана в области линии поглощения 4657 \AA в кристаллах $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$.

Штриховыми линиями отмечено положение возгорающих в магнитном поле линий 4657.7 и 4658.0 \AA .

Крайние компоненты имеют π -поляризацию, переход магнито-дипольный [18, 19]. По расстоянию между центральной и ближайшей компонентами определяется $g=1.17$ (симметричной картины не получено, так как при слабом поле линии сильно перекрыты). В люминесценции расщепление такого же характера наблюдалось на линии 6936.5 Å, но в этом случае смещенные компоненты были симметричны и имели σ -поляризацию. Она идентифицирована электро-дипольным переходом ${}^5D_0({}^1G_1 \rightarrow {}^7F_2(2G_5))$ в поле C_{4v} [15]. Линия 4657 Å, видимо, относится к аналогичному (по симметрии состояний) переходу ${}^7F_0(1G_1) \rightarrow {}^5D_3(2G_5)$. При $H \parallel C_2$ зарегистрирована одна неполяризованная (несмещенная) линия и одна σ -компонента, что не полностью соответствует расчету [19]. Смещение длинноволновых (более удаленных от линии при $H=0$) компонент при $H \parallel C_4$ и C_2 одинаковое. По-видимому, для этих линий смещение магнитным полем проявляется слабее взаимодействия.

Вторая возгорающая линия 4657.8 Å проявляется только при $H \parallel C_2$. Ее анизотропия и сильное смещение наиболее близкой к ней зеемановской компоненты линии 4657 Å, видимо, обусловлены взаимодействием именно этих линий. Согласно [18], линия 4657.8 Å определяется запрещенным в поле C_{4v} и C_4 и разрешенным при симметрии C_2 переходом ${}^7F_0(1G_1) \rightarrow {}^5D_3(1G_2)$. Возгорание линий при понижении симметрии, впервые обнаруженное Каплянским и Пржевуским при исследовании пьезоскопических эффектов [12], а затем и в магнитном поле [20], объясняется смешиванием волновых функций «скрытого» уровня (в данном случае $1G_2$) и близко расположенного уровня ($2G_5$ в поле C_{4v}), переход на который разрешен.

Таким образом, исследованиями спектров Зеемана показано, что более длинноволновые линии поглощения в $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ идентифицируются переходами ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$. Учитывая и другие особенности спектров, можно считать, что во фторперовскитах и остальные линии поглощения в ультрафиолете относятся к переходам $f-f$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3, {}^5D_4$. В $\text{KMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ выявлены центры с симметрией O_h и C_{4v} . Центры такой же симметрии и C_{2v} (в поле C_{2v} все уровни 5D_J не вырожденные) определены и по спектрам излучения, методами поляризованной люминесценции и Зеемана [15].

В ромбических кристаллах $\text{NaMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ вырождение снимается уже штарковским полем. Но на кристаллах, активированных Eu^{2+} , было установлено, что в решетке NaMgF_3 ионы Eu^{2+} образуют шесть типов центров — три с симметрией C_{2v} и три с C_s (центры одинаковой симметрии в ромбических ячейках отличаются по величине штарковского расщепления аналогичных состояний). Наличие такой многоцентровой системы в $\text{NaMgF}_3\text{-Sm}^{2+}$ проявляется в длинноволновой группе узких линий (рис. 2), в которой имеется шесть очень резких, близко расположенных ($7 \div 32 \text{ см}^{-1}$) линий, видимо, соответствующих аналогичным переходам в разных центрах.

В обоих кристаллах интенсивность узких линий много ниже интенсивности широких полос, так что экспериментально они выявляются только при «удачном» сочетании с полосами $f-d$. Такими оказались спектры фторперовскитов с низкими dq . В MeF_2 , в спектрах которых полосы II и III сильно смещены в сторону больших частот, обнаружены только длинноволновые линии переходов $f-d$, и ни в одном из исследованных кристаллов не проявились переходы на уровни 5D_2 .

Зарегистрированные в спектрах поглощения колебательные полосы во фторперовскитах связаны с резкими линиями переходов $f-f$. Можно предполагать, что такого же происхождения колебательные полосы в ультрафиолете и в других кристаллах, активированных Sm^{2+} .

Литература

- [1] П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 1, 992, 1956.
- [2] П. П. Феофилов, А. А. Каплянски й. Опт. и спектр., 1, 493, 1962.
- [3] В. Е. Карапетян, Б. И. Максак ов, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 14, 441, 1963.

- [4] W. Kaiser, C. G. B. Garret, D. L. Wood. *Phys. Rev.*, *123*, 766, 1961.
- [5] D. L. Wood, W. Kaiser. *Phys. Rev.*, *126*, 2079, 1962.
- [6] P. P. Sorokin, M. J. Stevenson, J. R. Lankard, J. L. Pettit. *Phys. Rev.*, *127*, 503, 1962.
- [7] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, *14*, 664, 1963.
- [8] А. А. Каплянский, П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, *13*, 235, 1963.
- [9] С. Н. Бодруг, В. А. Тимошенко. *Ж. прикл. спектр.*, *12*, 417, 1970.
- [10] Б. П. Захарченя, А. Я. Рыскин. *Опт. и спектр.*, *13*, 875, 1962; *14*, 309, 1963.
- [11] Б. П. Захарченя, В. П. Макаров, А. Я. Рыскин. *Опт. и спектр.*, *17*, 219, 1964.
- [12] А. А. Каплянский, А. К. Пржеvusкий. *Опт. и спектр.*, *13*, 882, 1962; *20*, 1045, 1966.
- [13] K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf. *J. Phys. Chem. Soc.*, *23*, 1381, 1962.
- [14] Н. С. Альтшулер, Б. Н. Казаков, С. Л. Кораблева, Л. Д. Ливанова, А. Л. Столов. *Опт. и спектр.*, *33*, 380, 1972.
- [15] Е. Г. Валяшко, С. Н. Бодруг, В. Н. Медникова, В. А. Смирнов. *Опт. и спектр.*, *4*, 309, 1977; *Ж. прикл. спектр.*, *26*, 876, 1977.
- [16] С. Н. Бодруг, Е. Г. Валяшко, В. Н. Медникова, В. А. Смирнов, Р. К. Свиридова, Д. Т. Свиридов. *Опт. и спектр.*, *34*, 312, 1972; В сб.: *Спектроскопия кристаллов*, 201. «Наука», Л., 1973.
- [17] Б. П. Захарченя, И. Б. Русанов. *Опт. и спектр.*, *19*, 365, 1965.
- [18] А. А. Каплянский. *Опт. и спектр.*, *16*, 602, 1031, 1964.
- [19] F. K. Fong, E. J. Wong. *Phys. Rev.*, *162*, 348, 1967.
- [20] А. А. Каплянский. *ФТТ*, *17*, 4816, 1975.

Поступило в Редакцию 3 мая 1977 г.