

ЭФФЕКТ ШТАРКА В  $f-f$ -СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ  
 $YAlO_3-Tm^{3+}$ 

В. И. Медведев и А. П. Скворцов

Исследованы поляризованные  $f-f$ -спектры поглощения ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $YAlO_3$  (переход  ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ ) при 4.2 и 77 К. С помощью чувствительной дифференциальной методики изучено влияние внешнего электрического поля на уровни перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ . На большинстве линий поглощения в поле вдоль ромбических осей  $a$  и  $b$  обнаружено линейное штарковское расщепление. В поле вдоль оси с линейный эффект Штарка не наблюдался. Свойства эффекта Штарка свидетельствуют о нахождении иона  $Tm^{3+}$  в регулярном иттриевом узле с моноклинной симметрией  $C_s$ . Для линий 4738.0 и 4738.7 Å определены величина и направление «эффективного» дипольного момента в плоскости  $ab$ . Линейный эффект Штарка наблюдался также и в спектрах кристаллов  $TmAlO_3$ .

Кристаллы ортоалюмината иттрия  $YAlO_3$  (пространственная группа  $D_{2h}^{16}$ ), активированные редкоземельными ионами, являются важным материалом квантовой электроники и используются в качестве твердотельных лазеров [1]. По существующим представлениям трехзарядные редкоземельные ионы изоморфно замещают в решетке  $YAlO_3$  ионы иттрия, которые находятся в позиции с точечной симметрией  $C_s$  [2]. Настоящая работа посвящена изучению кристаллов  $YAlO_3-Tm^{3+}$  (электронная конфигурация  $4f^{12}$ ), где ЭПР наблюдать не удается, методами оптической спектроскопии. Детально исследованы  $f-f$ -спектры поглощения  $YAlO_3-Tm^{3+}$ , их температурное поведение и поляризация в отсутствие внешних возмущений, а также влияние на них внешнего электрического поля.

Использовались монокристаллы  $YAlO_3-Tm^{3+}$  (~1 ат. %), выращенные путем вытягивания из расплава в атмосфере аргона. Из блоков вырезались ориентированные образцы в виде пластинок размерами  $5 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Исследования проводились в поляризованном свете с вектором  $E$ , параллельным одной из ромбических осей кристалла  $a$ ,  $b$  или  $c$ . Изучалась группа линий поглощения в области  $4600 \div 4800$  Å, которые отвечают переходам с кристаллических уровней основного состояния  ${}^3H_6$  иона  $Tm^{3+}$  на уровни возбужденного состояния  ${}^1G_4$  [3].

Для спектроскопических исследований использовался спектрограф ДАС-1 с дисперсией  $\approx 2$  Å/мм (третий порядок дифракционной решетки). Фотографирование спектров производилось при температурах 77, 4.2 и 1.8 К. Эксперименты во внешнем электрическом поле проводились на спектрометре ДФС-12 с дисперсией 5 Å/мм по методике [4].

## Спектроскопические исследования

На спектрограммах, полученных при 77 К, отчетливо видно, что многие линии в исследованной области спектра полностью поляризованы с вектором  $E$  либо параллельным оси с кристалла, либо лежащим в плоскости  $ab$ . Остальные линии поляризованы лишь частично. Понижение температуры до 4.2 К приводит к «вымораживанию» всех частично поля-

ризованных линий и к изменению интенсивностей полностью поляризованных линий. Все линии при гелиевой температуре представляют собой дублеты, компоненты которых полностью поляризованы параллельно и перпендикулярно оси  $c$  и отстоят друг от друга на  $3.1 \text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем понижении температуры до  $4.8 \text{ К}$  продолжается перераспределение интенсивностей компонент дублетов, однако полного вымораживания не наблюдается. Такое температурное поведение спектров  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$  свидетельствует о том, что вымораживающиеся при  $4.2 \text{ К}$  линии отвечают переходам с уровня, находящегося на  $71 \text{ см}^{-1}$  выше основного. Все остальные линии соответствуют переходам с основного уровня, который оказывается расщепленным на два элементарных подуровня, отстоящих друг от друга на  $3.1 \text{ см}^{-1}$ . Это согласуется с результатами, полученными в [5].

Отсутствие полной поляризации линий, отвечающих переходам с уровня  $71 \text{ см}^{-1}$ , может быть связано с его неэлементарностью. Однако скрытая структура уровня  $71 \text{ см}^{-1}$  не разрешается спектрально либо из-за сравнительно большой ширины соответствующих линий, либо из-за малости расщепления его кристаллическим полем. На последнее указывает наличие слабого излома, который заметен у наиболее узких среди частично поляризованных линий в спектрах с  $\mathbf{E} \parallel c$  и  $\mathbf{E} \perp c$ . Предположение о том, что уровень  $71 \text{ см}^{-1}$  также является дублетным, но с меньшим расстоянием между компонентами, не противоречит результатам работ [5, 6], в которых не было обнаружено полного теоретически возможного числа уровней основного состояния  ${}^3H_6$ .

Анализ поляризованных спектров свидетельствует об электрически дипольной природе исследованных переходов. Характер поляризации линий, соответствующих переходам с двух нижайших подуровней основного состояния (рис. 1), отвечает правилам отбора для электрически дипольных переходов в локальном центре с симметрией  $C_s$ . Согласно этим правилам, оптические дипольные моменты переходов  $\Gamma_1(\Gamma_2) \rightarrow \Gamma_1(\Gamma_2)$  располагаются в плоскости симметрии  $\sigma_h$ , совпадающей в данном случае с плоскостью  $ab$ , а в случае переходов  $\Gamma_1(\Gamma_2) \rightarrow \Gamma_2(\Gamma_1)$  перпендикулярны к ней (параллельны оси  $c$ ). Таким образом, результаты наших поляризационных исследований согласуются с существующими представлениями о нахождении редкоземельного иона в позиции с симметрией  $C_s$  и позволяют построить схему и дать классификацию подуровней компонент перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$  по неприводимым представлениям группы  $C_s$  (рис. 1). Результаты, полученные нами, несколько отличаются от данных, приведенных в [5, 7].

### Исследования в электрическом поле

Для редкоземельного иона, находящегося в кристаллическом поле с симметрией  $C_s$ , в принципе следует ожидать наличия линейного эффекта Штарка, который, однако, в спектрах экранированных  $f-f$ -переходов должен быть очень мал по величине. Поэтому для обнаружения этого эффекта в  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$  применялась чувствительная дифференциальная методика [4], позволяющая путем измерения малых изменений контура линии в поле исследовать штарковские расщепления, скрытые в ширине линии. По спектральной зависимости дифференциального сигнала  $\Delta k(\nu) = k^s(\nu) - k(\nu)$  [ $k^s(\nu)$  и  $k(\nu)$  — контуры линии в поле и в отсутствие поля] определялся характер эффекта Штарка (линейный или квадратичный), а по амплитуде сигнала — величина сдвига или расщепления линии в поле [4].

Дифференциальный сигнал в электрическом поле наблюдался на многих линиях поглощения  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$  в исследованной области спектра. В поле  $\mathcal{E} \parallel a$  и  $\mathcal{E} \parallel b$  спектральная форма сигнала имела вид 2-й производной контура линии по частоте. Для centrosymmetrichных кристаллов, к которым относится и  $\text{YAlO}_3 (D_{2h})$ , такой сигнал свидетельствует о линейном эффекте Штарка, приводящем к симметричному уширению линий [4]. Наблюдение линейного эффекта Штарка указывает на безынерсионность

соответствующих редкоземельных центров. Поскольку у локальных центров в кристаллах  $D_{2h}$  не может быть орбитально вырожденных уровней, то, следовательно, наблюдаемый линейный эффект Штарка связан с «псевдоштарковским» расщеплением [8] линий. Это расщепление обусловлено противоположным сдвигом уровней различных «ориентационно вырожденных» [9] групп центров, отличающихся направлением постоянных дипольных моментов состояний.

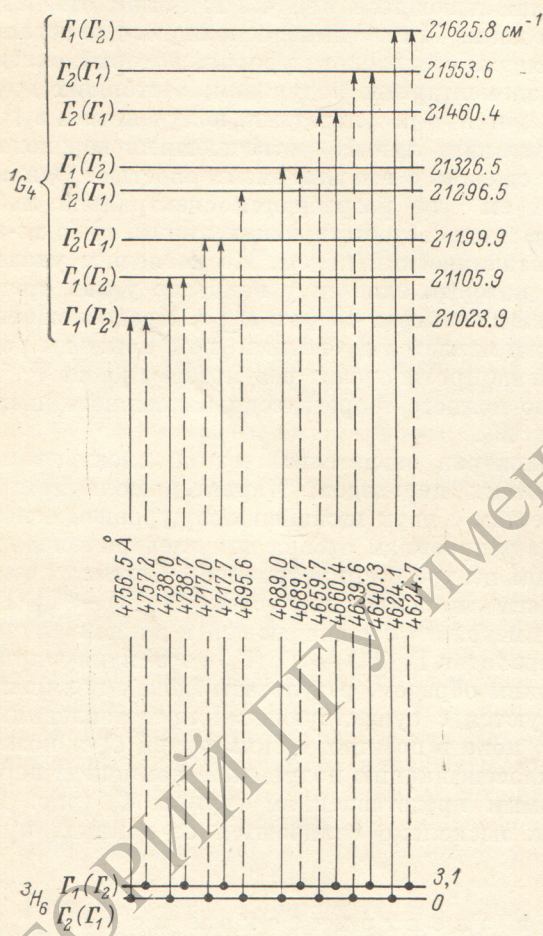


Рис. 1. Схема уровней и переходов между ними в области 4600–4800 Å в ионе  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $YAlO_3$  при 77 К.

Сплошные линии —  $E \parallel c$ , штриховые —  $E \perp c$ .

При  $\mathcal{E} \parallel c$  дифференциальный сигнал, свойственный линейному эффекту Штарка, не был зарегистрирован ни на одной из исследованных линий.

В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены дифференциальные сигналы в об-

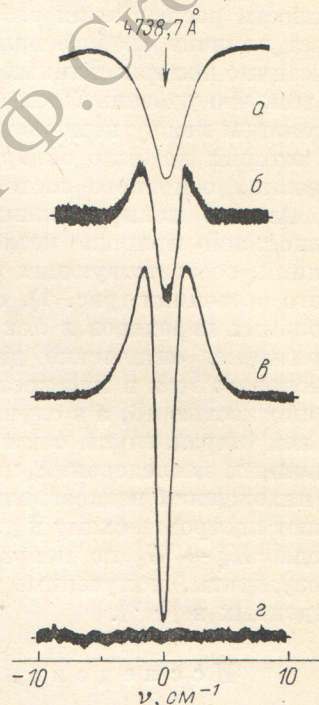


Рис. 2. Спектральные кривые пропускания (а) и дифференциального сигнала (б, в, г) в поле  $\mathcal{E}_0 = 115$  кВ/см в области линии 4738.7 Å.

а —  $E \parallel a$ , б —  $\mathcal{E} \parallel a$ , в —  $E \parallel a$ ; г —  $\mathcal{E} \parallel b$ ,  $E \parallel b$ ; з —  $\mathcal{E} \parallel c$ ,  $E \parallel a$ .

ласти линии 4738.7 Å. Существенным является то, что сигнал, характерный для линейного эффекта Штарка, наблюдался только при приложении поля в плоскости  $ab$  (рис. 2, б, в), а в поле  $\mathcal{E} \parallel c$  отсутствовал (рис. 2, г). Такие ориентационные свойства эффекта свидетельствуют о расположении постоянных электрических дипольных моментов состояний  $Tm^{3+}$ -центров в плоскости, совпадающей с плоскостью  $ab$ .<sup>1</sup> Зависимость величины амплитуды дифференциального сигнала от напряженности

<sup>1</sup> Дополнительным подтверждением такого расположения постоянных диполей  $Tm^{3+}$ -центров является обнаруженный на линиях 4754.1 и 4772.8 Å в поле  $\mathcal{E} \parallel c$  сигнал в виде 1-й производной контура линии по частоте. Сигнал такого типа свидетельствует о сдвиге (в данном случае длинноволновом) центра тяжести линий в поле и в centrosymmetrical кристаллах характерен для квадратичного эффекта Штарка [4].

электрического поля в соответствии с расчетом [4] является квадратичной (рис. 3).

В опытах с внешним электрическим полем установлено наличие постоянных дипольных моментов состояний  $Tm^{3+}$ -центров и расположение их в плоскости  $ab$  кристалла. Это позволило однозначно идентифицировать точечную симметрию тулиевых центров в кристаллах  $YAlO_3$  как моноклинную  $C_s$ . Таким образом, исследование эффекта Штарка дает прямые доказательства нахождения иона  $Tm^{3+}$  в регулярном иттриевом узле.

Из экспериментов в электрическом поле для каждого перехода может быть установлено расположение в плоскости и величина «эффективного» дипольного момента. Имеющийся во всех электронных состояниях постоянный дипольный момент иона  $Tm^{3+}$ , находящегося в кристаллическом поле  $C_s$  (порядок группы  $g=2$ ), расположен в плоскости симметрии  $\sigma_h$  совпа-

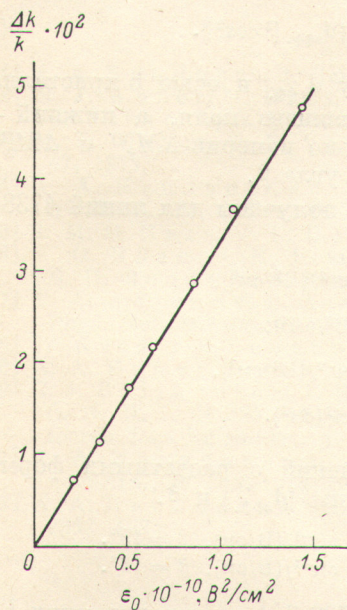


Рис. 3. Зависимость величины модуля относительного изменения коэффициента поглощения  $\Delta k/k$  в максимуме линии 4738.7 Å от напряженности электрического поля  $\mathcal{E} \parallel b, E \parallel b$ .

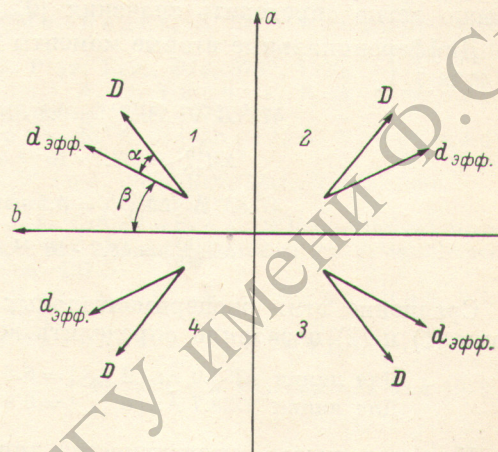


Рис. 4. Схема расположения дипольных моментов редкоземельных центров в плоскости  $ab$  кристаллов  $YAlO_3$ .

дающей с кристаллической плоскостью  $ab$ . В этой же плоскости, очевидно, лежит и «эффективный» дипольный момент  $d_{эфф}$ , равный векторной разности постоянных дипольных моментов в двух состояниях центра. В решетке  $D_{2h}$  ( $G=8$ ) число различных положений центров  $C_s$  равно  $G/g=4$ . На рис. 4 схематически изображены эти четыре положения. Внешнее электрическое поле вызывает сдвиг частоты перехода  $\Delta\nu = (d_{эфф} \cdot \mathcal{E})$ . Поэтому поле  $\mathcal{E} \parallel c$ , направленное перпендикулярно плоскостям  $\sigma_h$  всех четырех групп центров, не действует в линейном приближении на частоту перехода. Поле в плоскости  $ab$  вызывает сдвиг частоты перехода, пропорциональный проекции  $d_{эфф}$  на  $\mathcal{E}$  и поэтому различный для центров, по-разному ориентированных относительно поля.

Легко видеть (рис. 4), что сдвиги частоты  $\Delta\nu$  равны по величине и противоположны по знаку для пар центров, отличающихся поворотом на  $180^\circ$ . В общем случае должно наблюдаться расщепление линий в симметричный квартет, каждая из компонент которого отвечает переходам в центрах, отличающихся ориентацией относительно поля  $\mathcal{E}$ . При приложении поля вдоль осей  $a$  или  $b$  квартеты вырождаются в дублеты.

Рассмотрим теперь поляризацию компонент псевдоштарковского квартета. Электрически дипольный переход в отдельном  $C_s$  центре, согласно правилам отбора, поляризован либо в плоскости  $\sigma_h$ , совпадающей с плоскостью  $ab$ , либо перпендикулярно плоскости  $\sigma_h$  (параллельно оси  $c$ ).

Нетрудно получить выражения для сдвигов  $\Delta \nu_i$  и интенсивностей  $I_i$  псевдоштарковских компонент для переходов, поляризованных в плоскости  $\mathbf{ab}$ , и для переходов, поляризованных перпендикулярно к ней. Используя значения сдвигов и интенсивностей, можно рассчитать суммы  $\Sigma I_i (\Delta \nu_i)^2 / \Sigma I_i$ , взятые по всем четырем компонентам. Эти суммы характеризуют экспериментально измеряемые дифференциальные вторые моменты  $\Delta M_2$  [4]. Для линий, поляризованных в плоскости  $\mathbf{ab}$

$$\Delta M_{2(a)}^{(a)} = |d_{\text{эфф.}}|^2 \sin^2 \beta, \quad \Delta M_{2(b)}^{(b)} = |d_{\text{эфф.}}|^2 \cos^2 \beta. \quad (1)$$

Для линий, поляризованных с  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ,

$$\Delta M_{2(c)}^{(a)} = |d_{\text{эфф.}}|^2 \sin^2 \beta, \quad \Delta M_{2(c)}^{(b)} = |d_{\text{эфф.}}|^2 \cos^2 \beta. \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2)  $\beta$  — угол между  $d_{\text{эфф.}}$  и осью  $\mathbf{b}$  кристалла; верхний индекс указывает направление внешнего поля, а нижний — состояние поляризации света. Экспериментально измерив  $\Delta M_{2(a)}^{(a)}$  и  $\Delta M_{2(b)}^{(b)}$ , можно легко определить значения  $|d_{\text{эфф.}}|$  и угла  $\beta$ .

Дифференциальные вторые моменты были получены для линий 4738.0 и 4738.7 Å.

$$4738.0 \text{ Å} : \Delta M_{2(c)}^{(a)} = 3.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}/(B^2/\text{см}^2),$$

$$\Delta M_{2(c)}^{(b)} = 43.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}/(B^2/\text{см}^2);$$

$$4738.7 \text{ Å} : \Delta M_{2(a)}^{(a)} = 4.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}/(B^2/\text{см}^2),$$

$$\Delta M_{2(b)}^{(b)} = 43.7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}/(B^2/\text{см}^2).$$

Сравнение этих экспериментальных значений с расчетными формулами (1) и (2) позволило определить величины  $|d_{\text{эфф.}}|$  и  $\beta$ .

$$\text{Для линии } 4738.0 \text{ Å: } |d_{\text{эфф.}}| = 6.8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}/(B/\text{см}), \quad \beta = 15^\circ.$$

$$\text{Для линии } 4738.7 \text{ Å: } |d_{\text{эфф.}}| = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}/(B/\text{см}), \quad \beta = 18^\circ.$$

Из соотношения интенсивностей линии 4738.7 Å в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  можно определить угол между осями  $\mathbf{a}$  или  $\mathbf{b}$  и оптическим диполем  $\mathbf{D}$  этого перехода, а тем самым и угол  $\alpha$  между  $d_{\text{эфф.}}$  и  $\mathbf{D}$  (рис. 4) —  $\alpha = 8^\circ$ .

Представлялось интересным сравнить поведение аналогичных линий редкоземельных центров в кристаллах  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$ , где исследуемый ион входит в качестве примеси, и в кристаллах  $\text{TmAlO}_3$ , где этот же ион является одним из ионов основной решетки.

В спектрах кристаллов  $\text{TmAlO}_3$  наблюдалось некоторое отличие от спектров  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$ , заключавшееся в небольшом сдвиге аналогичных линий и несколько ином их взаимном расположении. Это свидетельствует, по-видимому, о различии параметров четного кристаллического поля в этих кристаллах. В электрическом поле была исследована одна из достаточно слабых линий 4741.2 Å, которой в  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$  соответствует линия 4738.7 Å. На линии 4741.2 Å, так же как и в кристаллах  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$ , наблюдался дифференциальный сигнал, характерный для линейного эффекта Штарка. Величина  $\Delta M_2$  оказалась отличной от  $\Delta M_2$  в кристаллах  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$  и составляла  $\Delta M_{2(a)}^{(b)} \approx 130 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}/(B^2/\text{см}^2)$ .

В  $\text{TmAlO}_3$  в элементарную ячейку кристалла входит 4 иона  $\text{Tm}^{3+}$ . Из-за резонансного взаимодействия между ними ансамбль ионов  $\text{RE}^{3+}$  характеризуется не местной  $C_s$  симметрией, а более высокой группной кристалла ( $D_{2h}$ ), включающей инверсию. В результате резонансного взаимодействия между ионами спектр должен иметь «экситонный» характер с расщеплением, аналогичным давидовскому. При этом на отдельных компонентах давидовского расщепления в принципе должен наблюдаться квадратичный эффект Штарка. Отсутствие квадратичного эффекта Штарка указывает на то, что вышеупомянутое расщепление, связанное с взаимодействием между ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , во всяком случае меньше ширины линии,

составляющей  $\approx 8 \text{ см}^{-1}$ . Подобная ситуация имела место и в кристаллах  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  [10], где не удалось наблюдать проявления резонансного взаимодействия между ионами хрома. Вместе с тем различие величин расщепления аналогичных линий в  $\text{YAlO}_3\text{-Tm}^{3+}$  и  $\text{TmAlO}_3$  свидетельствует о различии параметров нечетного кристаллического поля.

В заключение заметим, что порядок величины штарковского расщепления исследованных линий оказался таким же, как и в  $f-f$ -спектрах различных редкоземельных ионов в других кристаллических системах [11, 12].

Авторы благодарны А. А. Каплянскому за полезные обсуждения, И. В. Мочалову за выращивание кристаллов, М. Е. Бойко за содействие в ориентировке образцов.

#### Литература

- [1] А. А. Каминский. Лазерные кристаллы. «Наука», М., 1975.
- [2] M. J. Weber, M. Bass, K. Andringa, R. R. Monchamp, E. Comporchio, Appl. Phys. Lett., 15, 342, 1969.
- [3] M. J. Weber, T. E. Varitimos, B. H. Matsinger. Phys. Rev., B8, 47, 1973.
- [4] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. Опт. и спектр., 29, 905, 1970.
- [5] J. M. O'Hare, V. L. Donlan. Phys. Rev., B14, 3732, 1976.
- [6] А. О. Иванов, И. В. Мочалов, А. М. Ткачук, В. А. Федоров, П. П. Феофилов. Квант. электрон., 2, 188, 1975.
- [7] V. A. Antonov, P. A. Arsenev, K. E. Bienert, A. V. Potmkin. Phys. Stat. Sol. (a), 19, 289, 1973.
- [8] W. Kaiser, S. Sugano, D. L. Wood. Phys. Rev. Lett., 6, 605, 1961.
- [9] А. А. Каплянский. Опт. и спектр., 16, 602, 1964.
- [10] C. J. Ballhausen, J. H. Hog, E. I. Solomon. Colloques internationaux C. N. R. S. N 255 — Spectroscopie des éléments de transition et des éléments lourds dans les solides, p. 33. Lyon, 1977.
- [11] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. Опт. и спектр., 36, 368, 1974; 39, 775, 1975.
- [12] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. ФТТ, 17, 2392, 1975.

Поступило в Редакцию 11 мая 1979 г.