

КВАДРАТИЧНЫЙ ЭФФЕКТ ШТАРКА НА V -ЛИНИЯХ РУБИНА И ЕГО ПРИРОДА

В. С. Вихнин, А. П. Скворцов, В. К. Тихомиров

© 1992

С помощью чувствительной дифференциальной методики обнаружен квадратичный эффект Штарка на V -линиях рубина в поперечном электрическом поле ($\mathcal{E} \perp C_3$). Зафиксировано расталкивание B_1 - и B_2 -линий. Наблюдавшиеся свойства квадратичного Штарк-эффекта в поперечном поле объясняются как результат одновременного смешивания 2T_2 -состояний иона Cr^{3+} под действием поперечного электрического поля и вибронного взаимодействия с поперечными полярными искажениями как с $2p(O^{2-})$ -состояниями вблизи края валентной зоны (в области пика плотности состояний), так и с возбужденными $4p$ -состояниями иона Cr^{3+} . При этом вибронный эффект индуцируется поперечным электрическим полем и соответствует слабому эффекту Яна—Теллера.

В оптических спектрах поглощения рубина между широкими электронно-колебательными U - и Y -полосами наблюдаются так называемые V -линии ($B_1 - 4762 \text{ \AA}$, $B_2 - 4745 \text{ \AA}$, $B_3 - 4681 \text{ \AA}$ при 77 K). Эти линии частично поляризованы и соответствуют электрическим дипольным переходам из основного ${}^4A_2 (t^3)$ -состояния на уровни расщепленного тригональным кристаллическим полем и спиной-орбитальным взаимодействием ${}^2T_2 (t^2)$ -состояния.

Влияние внешнего статического электрического поля на B_1 - и B_2 -линии изучались в [1, 2]. В [2] в поле $\mathcal{E} \parallel C_3$ напряженностью до 500 кВ/см непосредственно наблюдалось линейное по полю расщепление B_1 - и B_2 -линий в симметричный дублет $2\delta = 2.88 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$. Величина расщепления, полученная в [1] путем анализа изменений формы линий в поле, составляла $2\delta = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$. В поле $\mathcal{E} \perp C_3$ вплоть до 400 кВ/см какого-либо влияния поля на линии не было обнаружено. Таким образом, результаты исследования эффекта Штарка в статическом электрическом поле на V -линиях соответствуют случаю псевдоштарковского расщепления в спектрах примесных центров Cr^{3+} с эффективным дипольным моментом, направленным вдоль тригональной оси C_3 . Представлялось интересным исследовать поведение V -линий во внешнем электрическом поле, используя модуляционную технику.

1. Методика исследований

В настоящей работе при 77 K с помощью чувствительной дифференциальной методики [3] исследовано влияние внешнего электрического поля (до 170 кВ/см) на B_1 - и B_2 -линии рубина. К образцам, изготовленным в виде плоскопараллельных пластинок $5 \times 10 \times 1 \text{ мм}$, прикладывалось переменное электрическое поле $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos 2\pi ft$; спектр поглощения наблюдался в перпендикулярном внешнему полю направлении в поляризованном свете. В области исследованных линий на удвоенной частоте $2f$ измерялся дифференциальный сигнал пропускания $\Delta J(\nu, \mathcal{E}_0)$, возникающий из-за периодического изменения контура линии в поле.

При исследовании centrosymmetричных кристаллов форма дифференциального сигнала решающим образом зависит от характера эффекта Штарка [3]. Дифференциальный сигнал в форме второй производной от контура линии по частоте свидетельствует о линейном эффекте Штарка, а сигнал в виде первой производной $k'(\nu)$ характерен для квадратичного эффекта.

Для интересующего нас случая квадратичного эффекта Штарка в примесных спектрах centrosymmetричных кристаллов при расщеплении линии, много меньшем ее ширины, сигнал имеет вид [3]

$$\Delta J(\nu, \mathcal{E}_0) = (1/2) J_0(\nu) e^{-k(\nu)} k'(\nu) \sum_i I_i \Delta \nu_i, \quad (1)$$

где I_i и $\Delta \nu_i$ — относительная интенсивность и сдвиг i -й компоненты расщепления.

При регистрации дифференциального сигнала входящая в (1) в виде множителя величина пропускания $J(\nu) = J_0(\nu) e^{-k(\nu)}$ поддерживалась постоянной.

2. Экспериментальные результаты

На опыте в поле $\mathcal{E} \parallel C_3$ в области B_1 - и B_2 -линий наблюдался дифференциальный сигнал, форма которого характерна для линейного эффекта Штарка. Количественная обработка дифференциальных кривых по методике [3] позволила определить величину дублетного псевдоштарковского расщепления $2\delta = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$. Измеренная величина находится в хорошем согласии с величиной расщепления, определенной в [1, 2].

В поле $\mathcal{E} \perp C_3$ (\mathcal{E}_1) в области B_1 - и B_2 -линий зафиксирован и измерен дифференциальный сигнал, спектральная форма которого специфична для квадратичного эффекта Штарка (рис. 1, а, б). Сигнал такой формы соответствует сдвигу $\Delta \nu$ центра тяжести линий в электрическом поле. Причем B_1 -линия смещается в длинноволновую сторону $\Delta \nu_{B_1} = -(2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})^2$, а B_2 -линия — в сторону коротких волн $\Delta \nu_{B_2} = (1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})^2$. Сдвиги оказались одинаковыми по величине (в пределах погрешности измерений) в состояниях поляризации $E \parallel C_3$ и $E \perp C_3$. Таким образом, экспериментально наблюдалось расталкивание B_1 - и B_2 -линий в поле \mathcal{E}_1 .

Следует заметить, что к сдвигу B -линий в поле могло бы в принципе привести явление электрострикции, т. е. квадратичная по полю однородная деформация кристалла. Однако, как известно из экспериментов по пьезоспектроскопии [4], при одноосном сжатии B_1 - и B_2 -линии сдвигаются на одинаковую величину и в одну сторону. Следовательно, явление электрострикции не играет в данном случае существенной роли и наблюдавшиеся сдвиги B -линий вызваны главным образом непосредственным действием внешнего электрического поля на уровни Cr^{3+} . Это первое наблюдение квадратичного эффекта Штарка в оптических спектрах рубина.¹

Интересно отметить, что величина квадратичного штарковского сдвига центра тяжести B -линий такого же порядка, как в спектрах редкоземельных ионов (Eu^{2+} в CaF_2 [6] и Pr^{3+} в CaWO_4 [7]), на порядок величины меньше, чем квадратичный сдвиг бесфононных линий в спектрах центров окраски (N_1 -центр [8] и 3932 Å-центр [9] в LiF), и на два порядка меньше, чем соответствующий сдвиг бесфононной линии агрегатного H_3 -центра в кристаллах алмаза [10].

Далее мы дадим возможное объяснение наблюдавшимся необычным свойствам квадратичного эффекта Штарка.

¹ При исследовании влияния внешнего электрического поля на бесфононную линию U -полосы рубина (переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) линейный эффект Штарка наблюдался как в поле $\mathcal{E} \parallel C_3$, так и в поле $\mathcal{E} \perp C_3$, что свидетельствует о понижении симметрии возбужденного 4T_2 -состояния от тригональной C_3 до триклинной C_1 [3].

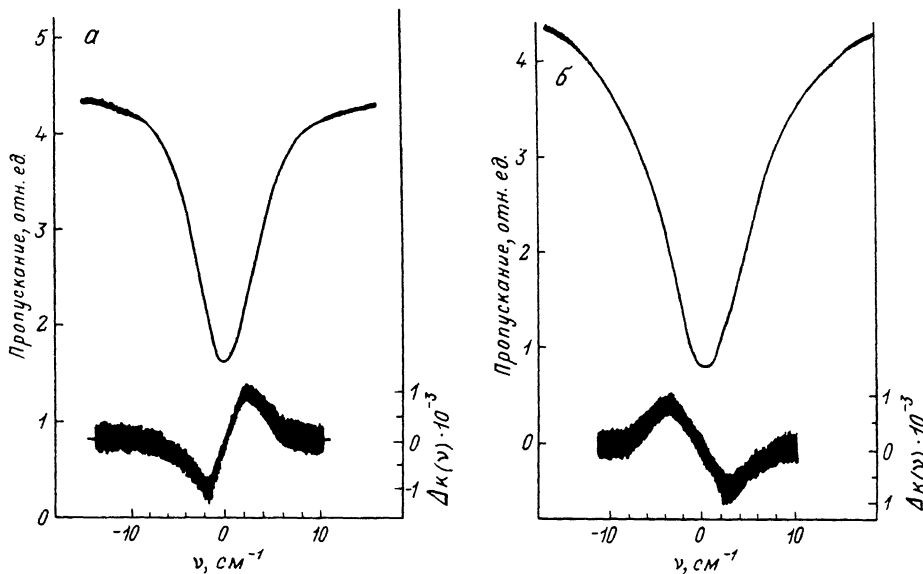


Рис. 1. Спектральные кривые пропускания и дифференциального сигнала $\Delta k(\nu) = \Delta J(\nu)/J_{\text{const}}$ в поле $\mathcal{E} \perp C_3$ в области B_1 (а)- и B_2 -линии (б). $E \perp C_3$. $\mathcal{E}_0 = 166$ (а) и 168 кВ/см (б).

3. Природа квадратичного эффекта Штарка в поперечном поле

Штарк-эффект на $3d^3$ -состояниях требует учета их смешивания полем \mathcal{E} с состояниями другой четности, например с p -состояниями. Подобное смешивание может осуществляться вибронным взаимодействием с полярными искажениями.

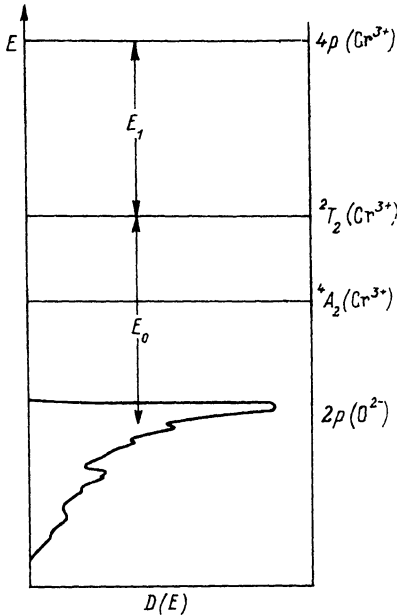
Прежде всего отметим, что сдвиги энергий B_1 - и B_2 -состояний в противоположные стороны в поперечном электрическом поле не могут быть объяснены эффектом расталкивания близких уровней под действием внешнего возмущения в первом порядке теории возмущений, так как в поле $\mathcal{E} \perp C_3$ электронное взаимодействие не имеет ненулевых матричных элементов на $3d^3$ -состояниях, присущих рассматриваемому терму (даже с учетом гибридизации с $4p_2$ -состояниями в C_3 — кристаллическом поле), и не может их смешивать.

Для интерпретации наблюдаемого в настоящей работе квадратичного эффекта Штарка в поперечном поле \mathcal{E}_1 следует учесть эффект смешивания полем \mathcal{E}_1 и вибронным взаимодействием с поперечными искажениями Q_1 решетки исходных ${}^2T_2(3d^3)$ -состояний с двумя типами состояний противоположной четности. С одной стороны, это $2p$ -состояния ионов кислорода первой координационной сферы, близкие к пику плотности состояний в области края валентной зоны рубина [11], а с другой стороны, — это возбужденные $4p$ -состояния самого иона Cr^{3+} в рубине (рис. 2).

Будем исследовать эффект такого смешивания для изучаемых B_1 - и B_2 -состояний 2T_2 -мультиплета в условиях действия спин-орбитального взаимодействия и кристаллического поля. Здесь соответствующие гамильтонианы могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 = & (V_1 \mathcal{E}_1 + \nabla_1 Q_1) \{ |B_1\rangle \langle O_{2p}| + |O_{2p}\rangle \langle B_1| \} + \\ & + (W_1 \mathcal{E}_1 + \nabla_1 Q_1) \{ |B_1\rangle \langle 4p| + |4p\rangle \langle B_1| \} , \end{aligned} \quad (2)$$

Рис. 2. Схема состояний в электрополе и вибронном смешивании с 2T_2 -состояниями, которое приводит к квадратичному эффекту Штарка в поле $\mathcal{E} \perp C_3$.



$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = & (V_2 \mathcal{E}_1 + V_2 Q_1) \{ |B_2\rangle \langle O_{2p}| + \\ & + |O_{2p}\rangle \langle B_2| \} + (W_2 \mathcal{E}_1 + W_2 Q_1) \times \\ & \times \{ |B_2\rangle \langle 4p| + |4p\rangle \langle B_2| \}, \end{aligned} \quad (3)$$

V_1, V_2, W_1, W_2 — вибронные константы.

Поправка к энергии B_1 - и B_2 -состояний, связанная с эффектом смешивания электронных состояний полем \mathcal{E}_1 , может быть получена во втором порядке теории возмущений по соответствующим взаимодействиям в (2), (3)

$$\delta E_1^{(2)} = \left(\frac{V_1^2}{E_0} - \frac{W_1^2}{E_1} \right) \mathcal{E}_1, \quad (4)$$

$$\delta E_2^{(2)} = \left(\frac{V_2^2}{E_0} - \frac{W_2^2}{E_1} \right) \mathcal{E}_1. \quad (5)$$

Здесь $E_0 = E_B - E_{0(2p)}$, $E_1 = -E_B + E_{4p}$, где E_B — энергия B -состояний, $E_{0(2p)}$ — характерная энергия $2p$ -состояний ионов кислорода первой координационной сферы, которая, как следует из теоремы о среднем, близка к энергии пика плотности состояний на краю валентной зоны; E_{4p} — энергия $4p$ -состояний Cr^{3+} в рубине.

Важным обстоятельством является то, что эффекты смешивания с $2p(O^{2-})$ - и $4p$ -состояниями приводят к противоположным по знаку сдвигам энергии B -состояний, т. е. возникает их компенсация. Именно это позволяет в конечном счете объяснить то, что в поле \mathcal{E}_1 сдвиги энергии B_1 - и B_2 -состояний происходят в противоположные стороны.

Действительно, вклад недиагонального матричного элемента, связывающего B_1 - и B_2 -состояния во втором порядке теории возмущений по (2) и (3) взаимодействиям, который приводит к расталкиванию энергий B_1 - и B_2 -состояний, уступает диагональному эффекту (4), (5) вследствие малости Штарк-эффекта по сравнению с исходным энергетическим зазором ($E_{B_1} - E_{B_2}$). Поэтому диагональные вклады (4), (5) оказываются доминирующими.

Из (4), (5) следует, что в зависимости от соотношения параметров V_1^2/E_0 и W_1^2/E_1 , V_2^2/E_0 и W_2^2/E_1 , величины которых в рассматриваемом случае оказываются одного порядка, могут реализоваться штарковские сдвиги энергий B_1 - и B_2 -состояний произвольных знаков. В том числе возможна реализация $\delta E_1^{(2)} \langle 0 | \delta E_2^{(2)} \rangle < 0$, что является следствием конкуренции взаимодействия с $4p$ -состояниями иона Cr^{3+} и $2p$ -состояниями ионов O^{2-} первой координационной сферы, которые расположены вблизи края валентной зоны и пика плотности состояний.

Наряду с прямым электрополевым смешиванием электронных состояний необходимо учитывать не менее важный эффект вибронного смешивания этих же состояний, что вследствие интерференции с уже рассматривавшимся электрополевым

эффектом приводит к вибронному вкладу в квадратичный эффект Штарка. Эти два вклада являются самыми существенными в квадратичном эффекте Штарка. Поскольку в рамках наших экспериментов не представляется возможным определить их величины в отдельности, будем рассматривать эти эффекты одновременно и перейдем к определению результирующих электрополевых сдвигов энергий.

С этой целью исследуем вибронный вклад в квадратичный Штарк-эффект.

Как уже отмечалось выше, за счет интерференции вкладов вибронного и электрополевого смешивания возникает линейная по Q_{\perp} добавка в энергию электронного состояния, которая соответствует линейному эффекту Яна—Теллера (ЭЯТ). Причем эффективный параметр линейного вибронного взаимодействия B_1 - и B_2 -состояний ($2V_{1(2)}\bar{V}_{1(2)}\mathcal{E}_{\perp}/E_0 - 2W_{1(2)}\bar{W}_{1(2)}\mathcal{E}_{\perp}/E_1$), который может быть получен во втором порядке теории возмущений аналогично (4), (5) вследствие интерференции вибронных и электрополевых вкладов, оказывается линейной функцией поля \mathcal{E}_{\perp} . Подобное линейное взаимодействие электронного состояния с поперечными полярными искажениями решетки будет вызывать статическое искажение решетки в области локального центра Cr^{3+} . Таким образом, мы приходим к линейному ЭЯТ, индуцированному поперечным полем \mathcal{E}_{\perp} .

Поскольку результирующие сдвиги энергий B_1 - и B_2 -состояний в поле \mathcal{E}_{\perp} существенно меньше частот полярных локальных и квазилокальных колебаний в дефектной ячейке, содержащей ион Cr^{3+} , в исследуемом случае необходимо рассмотреть слабый линейный ЭЯТ, индуцированный полем \mathcal{E}_{\perp} .

Слабый линейный ЭЯТ, индуцированный полем \mathcal{E}_{\perp} на основе интерференции вибронного и электрополевого смешивания электронных и соответствующих колебательных состояний, может быть рассмотрен на основе теории возмущений с использованием (2), (3), а также оператора взаимодействия внешнего электрического поля \mathcal{E}_{\perp} с поперечными полярными искажениями Q_{\perp}

$$\mathcal{H} = -ezQ_{\perp}\mathcal{E}_{\perp}, \quad (6)$$

где z — зарядовый коэффициент. В третьем порядке теории возмущений на перекрестных слагаемых по электрополевному и вибронному смешиванию различных электронных состояний ((2), (3)) и различных колебательных состояний в поле \mathcal{E}_{\perp} (6) получаем для сдвигов энергий B_1 - и B_2 -состояний вследствие ЭЯТ, индуцированного полем \mathcal{E}_{\perp} , соответственно

$$\delta E_1^{(V)} = \frac{ez\mathcal{E}_{\perp}^2(2|Q_{\perp}|1)}{\hbar\omega} \left\{ \frac{V_1\bar{V}_1}{E_0} [\langle 1' | Q_{\perp} | 2 \rangle + \langle 1 | Q_{\perp} | 2' \rangle] - \frac{W_1\bar{W}_1}{E_1} [\langle 1'' | Q_{\perp} | 2 \rangle + \langle 1 | Q_{\perp} | 2'' \rangle] \right\}, \quad (7)$$

$$\delta E_2^{(V)} = \frac{ez\mathcal{E}_{\perp}^2(2|Q_{\perp}|1)}{\hbar\omega} \left\{ \frac{V_2\bar{V}_2}{E_0} [\langle 1' | Q_{\perp} | 2 \rangle + \langle 1 | Q_{\perp} | 2' \rangle] - \frac{W_2\bar{W}_2}{E_1} [\langle 1'' | Q_{\perp} | 2 \rangle + \langle 1 | Q_{\perp} | 2'' \rangle] \right\}. \quad (8)$$

Здесь $|1\rangle$, $|2\rangle$ — основное и первое возбужденное (с энергией возбуждения $\hbar\omega$) колебательные состояния, соответствующие 2T_2 -электронным состояниям; $|1'\rangle$, $|2'\rangle$ — основное и первое возбужденное колебательные состояния, соответствующие $O(2p)$ -электронным состояниям вблизи пика плотности состояний; $|1''\rangle$, $|2''\rangle$ — основное и первое возбужденное колебательные состояния, соответствующие $4p$ -электронным состояниям иона Cr^{3+} . Отметим, что в (7), (8) принимались во внимание реализующиеся здесь неравенства $E_1 \gg \hbar\omega$, $E_0 \gg \hbar\omega$.

Из (7), (8) следует, что и в сдвиги энергий из-за индуцированного полем \mathcal{E}_{\perp} ЭЯТ электронные состояния $4p(\text{Cr}^{3+})$ и $2p(\text{O}^{2-})$ вносят вклад противополож-

ного знака, т. е. аналогично электростатическому эффекту без участия вибронного смешивания состояний ((4), (5)).

Результирующие сдвиги энергии, квадратичные по \mathcal{E}_1 , представляются в виде

$$\delta E_1 = \delta E_1^{(2)} + \delta E_1^{(V)}, \quad (9)$$

$$\delta E_2 = \delta E_2^{(2)} + \delta E_2^{(V)}, \quad (10)$$

соответственно для B_1 - и B_2 -состояний. Реализация $\delta E_1 < 0$, в то время как $\delta E_2 > 0$, является следствием конкурирующего влияния подмешивания, с одной стороны, $2p(O^{2-})$ -состояний вблизи края валентной зоны и пика плотности состояний, а с другой — $4p$ -состояний Cr^{3+} вследствие электростатического и вибронного эффектов.

Проведенные оценки позволяют получить наблюдаемые значения сдвигов частот в поле \mathcal{E}_1 при разумных параметрах модели. При этом количественно квадратичный эффект Штарка может существенно увеличиваться вследствие ЭЯТ, индуцированного полем \mathcal{E}_1 .

Отметим, что проявление ЭЯТ в эффекте Штарка на 2T_2 -состояниях не приводит к качественно новым следствиям в противоположность тому, как это было для эффекта Штарка в 4T_2 -состояниях в рубине [5], а лишь количественно (хотя и существенно) изменяет величину эффекта. Это обстоятельство можно объяснить тем, что в ситуации 2T_2 -состояний реализуется слабый ЭЯТ, в то время как для 4T_2 -состояний имеет место сильный статический ЭЯТ, соответствующий локализации в отдельных минимумах адиабатического потенциала и эффектам понижения симметрии. Такая ситуация находит объяснение как результат уменьшения вибронного взаимодействия в 2T_2 -состояниях по сравнению с 4T_2 -состояниями.

Авторы благодарны А. А. Каплянскому за критические замечания и внимание к работе.

Список литературы

- [1] Cohen M. G., Bloembergen N. // Phys. Rev. 1964. V. 135. N 4A. P. 950—956.
- [2] Каплянский А. А., Медведев В. Н. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 9. С. 2704—2706.
- [3] Каплянский А. А., Медведев В. Н., Скворцов А. П. // Опт. и спектр. 1970. Т. 29. № 5. P. 905—915.
- [4] Каплянский А. А., Пржеvusкий А. К. // ДАН СССР. 1962. Т. 142. № 2. С. 313—316.
- [5] Вихнин В. С., Скворцов А. П., Тихомиров В. К. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. P. 2058—2065.
- [6] Еремин М. В., Каплянский А. А., Крылов В. А., Медведев В. Н. // Опт. и спектр. 1975. Т. 39. № 2. С. 317—323.
- [7] Каплянский А. А., Медведев В. Н., Скворцов А. П. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 8. С. 2392—2397.
- [8] Каплянский А. А., Медведев В. Н., Скворцов А. П. // Опт. и спектр. 1973. Т. 35. № 4. С. 655—660.
- [9] Каплянский А. А., Медведев В. Н., Скворцов А. П. // Опт. и спектр. 1975. Т. 38. № 2. С. 401—402.
- [10] Каплянский А. А., Кошyшкин В. И., Медведев В. Н., Скворцов А. П. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 12. С. 3530—3536.
- [11] Ciraci S., Vatra I. P. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 2. P. 982—992.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
24 октября 1991 г.