

©1994

**ДИПОЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$,
АКТИВИРОВАННЫХ $(3d)^3$ -ИОНАМИ:
МИКРОСТРУКТУРА И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
ЭФФЕКТЫ ВНУТРЕННЕГО И ВНЕШНЕГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

С.А.Басун, А.А.Каплянский, С.П.Феофилов

Исследованы спектры люминесценции, поглощения и двухступенчатого возбуждения фототока в орторомбических кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO) с ионами Cr^{3+} , Mn^{4+} , замещающими в решетке LGO Ge^{4+} в октаэдрической позиции. По характеру трансформации оптических спектров при сегнетоэлектрическом фазовом переходе $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ ($T_c = 10^\circ\text{C}$) идентифицированы центры Cr^{3+} с разным механизмом локальной компенсации избыточного заряда $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ и разной точечной симметрией. Показано, что относительное положение спектров разных типов центров существенно определяется линейными штарковскими сдвигами уровней иона Cr^{3+} в кулоновском поле заряженного дефекта, компенсирующего его заряд. При этом имеет место чрезвычайно сильный (~ 0.5 eV) относительный сдвиг спектральных полос переноса заряда, связанных с разными центрами. По псевдоштарковскому расщеплению R -линий во внешнем электрическом поле обнаружена поляризация $(3d)^3$ -ионов в сегнетофазе с возникновением индуцированного дипольного момента, перпендикулярного сегнетоэлектрической оси кристалла.

Орторомбические кристаллы гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO) испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход при $T_c = 10^\circ\text{C}$. В параэлектрической фазе ($T > T_c$) они относятся к центросимметричному классу D_{2h} , в сегнетоэлектрической фазе ($T < T_c$) — к нецентросимметричному полярному классу C_{2v} [1,2]. Внимание к кристаллам LGO, активированным ионами $3d$ -группы, было вызвано интересом к созданию перестраиваемого твердотельного лазера с нецентросимметричной основой, в котором удвоение частоты генерируемого света осуществлялось бы в самом активном элементе.

Наибольшее число работ посвящено кристаллам LGO с ионами $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$, оптические спектры которых характерны для ионов Cr^{3+} , находящихся в октаэдрическом окружении (случай сильного поля) [3]. В спектрах поглощения ионов Cr^{3+} в LGO наблюдаются переходы из основного состояния 4A_2 в возбужденные состояния 2E (R -линии), 4T_2 (U -полоса) и 4T_1 (Y -полоса), в спектрах люминесценции — R -линии ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. В [4–6] исследовалось влияние на R -линии фазового перехода $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ и псевдоштарковское расщепление R -линий во внешнем электрическом поле. В [7] подробно исследовался ЭПР в основ-

ном 4A_2 -состоянии Cr^{3+} . В [4,8] при возбуждении в видимой области спектра обнаружена сильная фотопроводимость кристаллов $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$, связанная с двухступенчатой фотоионизацией Cr^{3+} через возбужденное 2E -состояние.

Исследования [4-7] проводились на кристаллах $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ с доминирующим типом примесных центров, образованных при замещении ионом Cr^{3+} иона Ge^{4+} в октаэдрическом окружении (GeO_6). В этих центрах ($\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$) избыточный отрицательный заряд $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ локально компенсируется нестехиометрическим ионом Li^+ , расположенным в соседней с Cr^{3+} октаэдрической пустоте. Центры $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ были впервые идентифицированы по спектрам ЭПР в 4A_2 -состоянии [7], а позже — по их оптическим спектрам (R -линии) [5,6]. В частности, и в ЭПР [7], и в оптике [5,6] при фазовом переходе из пара- в сегнетофазу наблюдалось расщепление единого при $T > T_c$ ансамбля $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров на два ансамбля физически неэквивалентных центров.

В настоящей работе впервые исследованы спектроскопические и фотоэлектрические свойства ионов Cr^{3+} в кристаллах $\text{LGO}:\text{Cr}$, выращенных с добавкой Mg . В результате идентифицированы новые типы Cr^{3+} -центров, в которых локальная компенсация отрицательного заряда $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ осуществляется положительно заряженными ионами Mg^{2+} , замещающими регулярные ионы Li^+ в ближайшем окружении Cr^{3+} . Установлены микросимметрия различных Cr^{3+} -центров и связь с местоположением компенсирующего заряженного дефекта (Li^+ , Mg^{2+}) оптических спектров, обусловленных как внутриконтрационными $d-d$ переходами в ионах Cr^{3+} , так и электронными переходами ион Cr^{3+} -лиганды («полосы переноса заряда» — ППЗ). При этом сильная зависимость спектров Cr^{3+} от характера локальной компенсации заряда (для ППЗ обнаружены сдвиги $\sim 0.5\text{eV}$) связываются с безынерсионной симметрией позиции $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ и сильным линейным штарковским сдвигом уровней в кулоновском поле заряженных дефектов. Установлена прямо связанная с локальной симметрией Cr^{3+} -центров в LGO специфика трансформации оптических спектров при сегнетоэлектрическом переходе и обнаружено возникновение у Cr^{3+} в сегнетофазе индуцированного электрического дипольного момента с проекцией, перпендикулярной сегнетоэлектрической оси. Впервые исследованы также спектры в LGO изоэлектронного ($3d$)³-иона Mn^{4+} , для которого замещение $\text{Mn}^{4+}(\text{Ge}^{4+})$ является изозарядным и не требует компенсации заряда.

1. Результаты эксперимента

В работе исследовались монокристаллы $\text{LGO}:\text{Cr}(0.05\%)$ и монокристаллы $\text{LGO}:\text{Cr}(0.02\%), \text{Mg}(0.02\%)$, содержащие наряду с Cr добавку соактиватора Mg . В нашем распоряжении был также образец LGO с малой концентрацией Mn , который содержал следы Cr .

а) **Спектры люминесценции.** В спектрах люминесценции LGO с ионами Cr^{3+} и Mn^{4+} , возбуждаемых через широкие полосы поглощения линиями *cw* Ar -лазера при 77 К, наблюдались принадлежащие

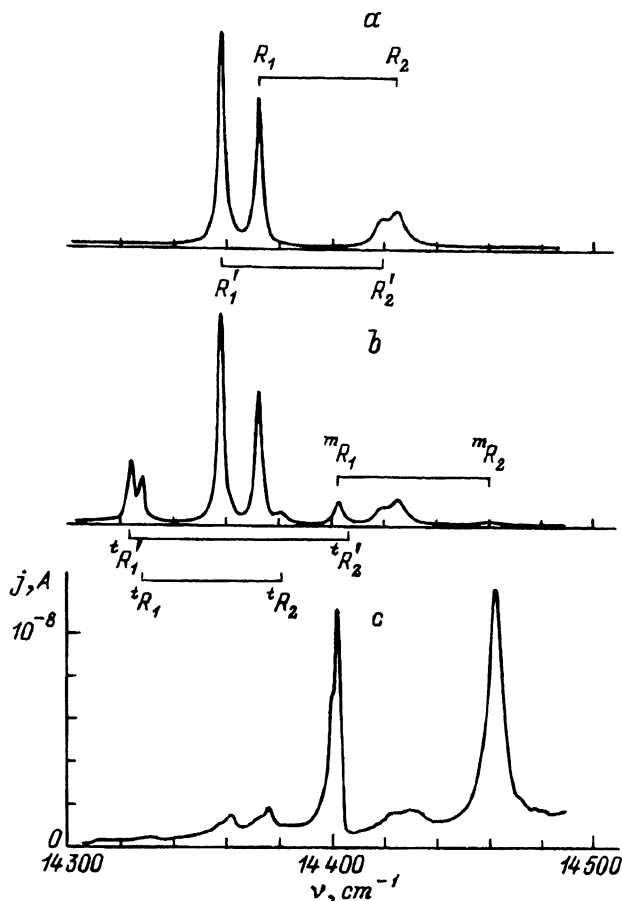


Рис. 1. Спектры люминесценции при $T=77$ К образцов LGO:Cr (a) и LGO:Cr,Mg (b) и спектр двухступенчатого возбуждения фототока в LGO:Cr,Mg при $T=2$ К, $|E| = 200$ кВ/см, $P = 20$ мВт (c).

различным центрам пары линий R_1 ($E \rightarrow {}^4A_2$) и R_2 ($2A \rightarrow {}^4A_2$).¹ Коротковолновая линия R_2 при охлаждении до $T=2$ К вымораживалась.

В спектрах люминесценции образцов LGO:Cr при $T = 77$ К наблюдаются близко расположенные пары линий R_1 (14372 см⁻¹)– R_2 (14425 см⁻¹) и R'_1 (14358 см⁻¹)– R'_2 (14419 см⁻¹) [3,4], принадлежащие $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центрам [5–7] (рис. 1, a). В этой области расположены также многочисленные очень слабые сателлитные линии, принадлежащие «неосновным» центрам, концентрация которых на несколько порядков величины меньше концентрации $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров.

В спектрах люминесценции образцов LGO:Cr,Mg при $T = 77$ К линии $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров R_1 – R_2 , R'_1 – R'_2 также являются доминирующими, однако в спектре проявляются с заметной интенсивностью и другие пары R -линий (рис. 1, b). Это коротковолновая

¹ Условно используется номенклатура подуровней ²E-дублета (E , $2A$) ионов Cr^{3+} в рубине.

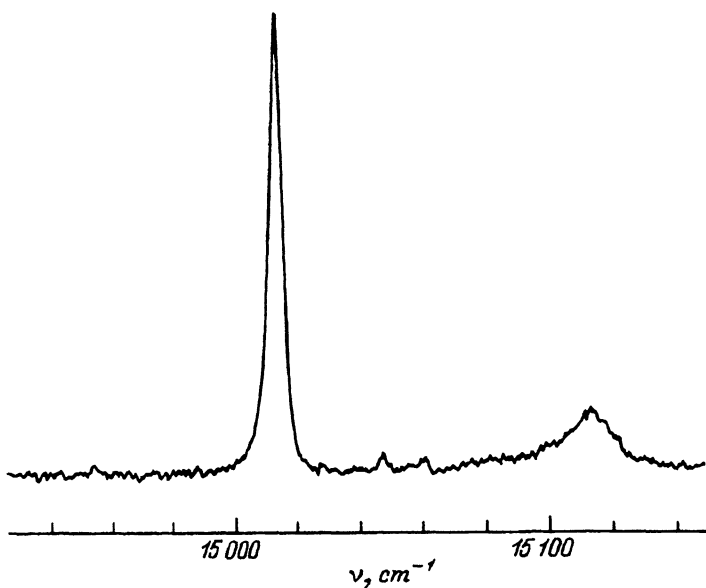


Рис. 2. R -линии в спектре люминесценции LGO:Mn при $T=77$ К.

пара линий ${}^m R_1$ ($14\,402\text{ см}^{-1}$)– ${}^m R_2$ ($14\,460\text{ см}^{-1}$), интенсивность которой составляет 5–6% от интегральной интенсивности R_1-R_2 , $R'_1-R'_2$. При $T=2\text{ К}$ ${}^m R_2$ вымораживается, а ${}^m R_1$ смещается к положению $14\,404\text{ см}^{-1}$. В длинноволновом участке спектра выделяются также тесный дублет ${}^t R_1$ ($14\,328\text{ см}^{-1}$), ${}^t R'_1$ ($14\,324\text{ см}^{-1}$) и связанная с ним ${}^t R_2$ -линия $14\,380\text{ см}^{-1}$, вымораживающаяся при 2 К (по спектрам возбуждения идентифицируется также ${}^t R'_2$ -линия). Интенсивность ${}^t R_1$, ${}^t R'_1$ – ${}^t R_2$ составляет $\sim 50\%$ от интегральной интенсивности линий R_1-R_2 , $R'_1-R'_2$ $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров. Следует отметить, что коротковолновые линии ${}^m R_1$ – ${}^m R_2$, как возможно, и линии длинноволнового дублета ${}^t R_1$, ${}^t R'_1$ заметны и среди слабых сателлитных линий в спектре люминесценции образца LGO:Cr.

В спектре люминесценции кристаллов LGO с Mn при $T=77\text{ К}$ в коротковолновой стороне от линий люминесценции R_1-R_2 и $R'_1-R'_2$, принадлежащих основным центрам Cr^{3+} (локально-скомпенсированные $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центры) наблюдалась пара линий $R_1^{\text{Mn}}-R_2^{\text{Mn}}$, принадлежащая $E \rightarrow {}^4 A_2$, $2A \rightarrow {}^4 A_2$ переходам в изоэлектронном ионе $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ (рис. 2). Положение и ширины этих линий R_1^{Mn} $15\,013\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu = 4.5\text{ см}^{-1}$) и R_2^{Mn} $15\,113\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu = 13.5\text{ см}^{-1}$). При $T=2\text{ К}$ линия R_2^{Mn} вымораживается, а линия R_1^{Mn} смещается к $15\,015\text{ см}^{-1}$ и сужается до $\approx 2.5\text{ см}^{-1}$. Радиационное время затухания линий люминесценции R_1^{Mn} , R_2^{Mn} составляет $\approx 2\text{ мс}$. Большой сдвиг (на $\approx 600\text{ см}^{-1}$) в коротковолновую область R_1 -линии $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ по сравнению с $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$, как и увеличение (до $\Delta E \approx 100\text{ см}^{-1}$) у Mn^{4+} расстояния $\Delta E(R_1-R_2)$, типичен для сравнительного поведения спектров двух $(3d)^3$ -ионов в одной основе, известного, например, для Mn^{4+} и Cr^{3+} в Al_2O_3 [9].

б) Псевдоштарковское расщепление линий люминесценции. При $T=2$ К было исследовано влияние внешнего электрического поля на линию люминесценции LGO:Cr ${}^m R_1$. Опыты проводились на тонких (≈ 0.2 мм) пластинках, ориентированных перпендикулярно ромбическим осям a , b и c (сегнетоось) с нанесенными на грани прозрачными SnO₂ электродами, к которым прикладывалось постоянное напряжение ($E_{\max} \approx 350$ кВ/см) и через которые проводилось возбуждение люминесценции лучом Ar-лазера. В то время как в полях вдоль $E \parallel b$ и $E \parallel c$ не удалось наблюдать заметного влияния поля на ${}^m R_1$, в поле $E \parallel a$ наблюдалось плохо разрешенное симметричное дублетное расщепление линий (в поле 350 кВ/см величина расщепления составляла ≈ 1 см⁻¹; рис. 3). Симметричный дублетный характер расщепления характерен для линейного по полю псевдоштарковского расщепления спектральных линий, связанного с наличием у безынверсионных центров постоянного электрического дипольного момента.

Влияние внешнего электрического поля на линию R_1^{Mn} в спектре люминесценции LGO:Mn исследовалось при $T=2$ К. В поле $E \parallel a$ наблюдалось симметричное дублетное псевдоштарковское расщепление R_1^{Mn} , составлявшее при $|E| = 300$ кВ/см величину ≈ 4 см⁻¹. В максимальных полях вдоль $E \parallel b$ и $E \parallel c$ расщепления не наблюдалось.

с) Спектры поглощения. На рис. 4 приведены нормализованные спектры поглощения (оптической плотности D) кристаллов LGO:0.05%Cr (толщина 1.7 мм) и LGO:0.02%Cr, 0.02%Mg (1.8 мм), измеренные при 20°C на спектрофотометре «АСТА V, Beckman Instruments». В согласии с предыдущими измерениями [10], в видимой области спектра наблюдаются характерные широкие U (~ 2000 см⁻¹) и Y (~ 3000 см⁻¹)-полосы, отвечающие соответственно переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ в ионах Cr³⁺ в октаэдрическом поле. Спектры на рис. 4 нормированы к одинаковой D в максимумах этих полос. Да-

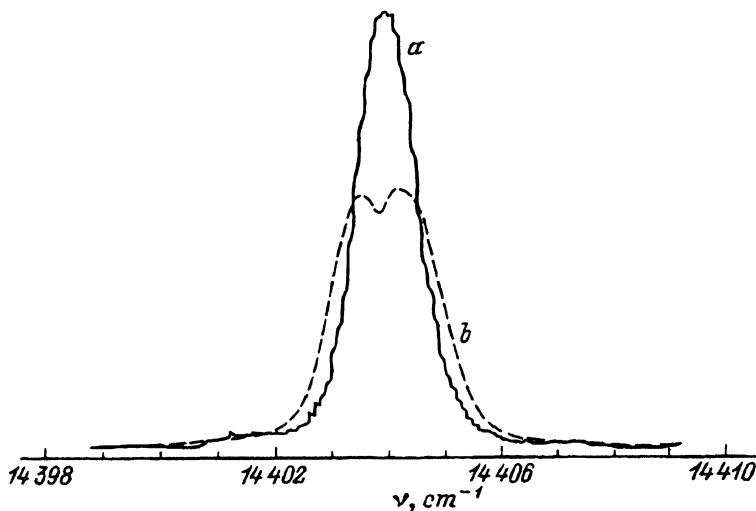


Рис. 3. Псевдоштарковское расщепление линии ${}^m R_1$ в поле $E \parallel a$. $|E| = 0$ (a) и 350 кВ/см (b).

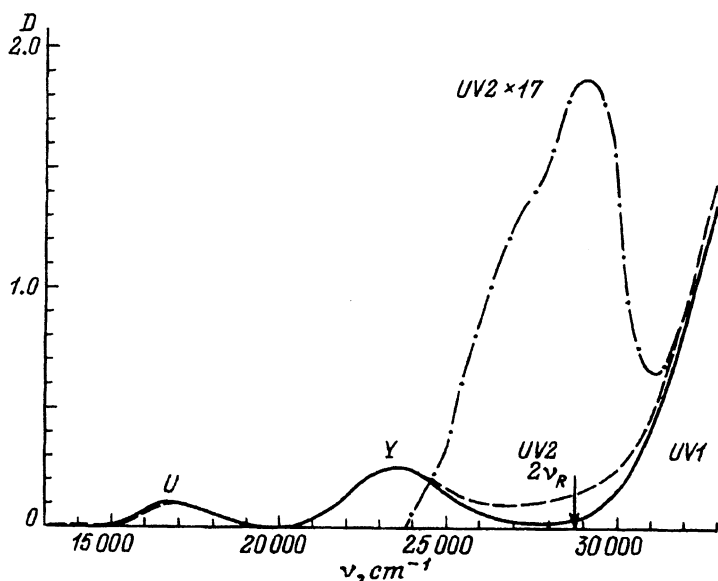


Рис. 4. Нормализованные спектры поглощения $D(\nu)$ кристаллов LGO:Cr (сплошная линия) и LGO:Cr,Mg (штриховая линия) при $T = 290$ К. Штрихпунктир — $(D(\text{Cr,Mg}) - D(\text{Cr})) \times 17$.

лее в УФ области, в согласии с $[10-12]$, при $27\,600\text{ cm}^{-1}$ наблюдается крутой длинноволновый край чрезвычайно интенсивной полосы поглощения UV1. Спектральное положение и большое по сравнению с U- и Y-полосами сечение поглощения в UV1-полосе позволяют связать ее с разрешенными оптическими переходами в ППЗ на лиганды $[4,11]$. Как видно из рис. 4, при общем совпадении спектров поглощения образцов LGO:Cr и LGO:Cr,Mg в области U-, Y- и UV1-полос у LGO:Cr,Mg имеет место четко выраженное дополнительное поглощение между Y- и UV1-полосами в ближней УФ области спектра (полоса UV2).

d) Спектры двухступенчатого возбуждения фотопроводимости. Для выяснения природы конечных электронных состояний, проявляющихся в УФ поглощении, измерялись спектры возбуждения фототока в кристаллах LGO:0.05%Cr и LGO:0.02%Cr, 0.02%Mg. При этом использовалась установленная ранее возможность $[4,8]$ эффективного возбуждения фототока в удобной видимой области спектра за счет фотоионизации Cr^{3+} при двухступенчатом возбуждении электрона через промежуточное 2E -состояние Cr^{3+} . Спектр двухступенчатого возбуждения фототока измерялся при $T=2\text{ K}$ в области узких хорошо разрешенных R-линий (690–700 nm), что позволяло изучать вклад в ток отдельных типов центров Cr^{3+} . Измерения усредненного по времени тока через образец проводились на тонких (0.2 mm) пластинках с прозрачными электродами (приложенное напряжение $\approx 4\text{ kV}$), освещаемых светом перестраиваемого лазера на красителе, который накачивался импульсным лазером на парах Cu (частота повторения 10 kHz, длительность импульсов 30 ns).

В спектре двухступенчатого возбуждения фототока в кристаллах LGO:0.05%Cr и LGO:0.02%Cr, 0.02%Mg наблюдались узкие пики (рис. 1, c), наиболее интенсивные из которых совпадают с коротковолновыми линиями люминесценции ${}^m R_1$, ${}^m R_2$. В то же время в спектре двухступенчатого возбуждения фототока отсутствуют сколько-нибудь интенсивные максимумы на месте линий основных $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров R_1 , R_2 и R'_1 , R'_2 , а также на месте длинноволновых линий ${}^t R_1$, ${}^t R'_1$ и ${}^t R_2$.

2. Симметрия и структура $(3d)^3$ -центров и их спектры люминесценции в сегнетофазе LGO

Наблюдение в спектрах люминесценции LGO с Cr при $T=77\text{ K}$ нескольких R -дублетов ${}^2 E \rightarrow {}^4 A_2$ прямо указывает на множественность физических типов примесных центров, содержащих ион Cr^{3+} в октаэдрическом окружении. Очевидно, отличие в физической структуре этих центров следует искать в различии природы и положения в решетке близкого к Cr^{3+} заряженного дефекта, который локально компенсирует избыточный (отрицательный) заряд $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$.

На рис. 5 изображен фрагмент орторомбической решетки LGO в ее параэлектрической фазе D_{2h} в проекции на ромбическую плоскость bc . Октаэдр GeO_6 , в центре которого ион Ge замещается на $(3d)^3$ -ион, сопряжен с шестью тетраэдрами GeO_4 через находящиеся в вершинах октаэдра атомы кислорода. Ближайшие к GeO_6 ионы Li^+ находятся в плоскости bc и занимают два сорта позиций, которые отличаются кислородной координацией — $\text{Li}(1)$ и $\text{Li}(2)$. Точечная симметрия октаэдрической позиции Ge описывается моноклинной группой C_2 , обладающей одной поворотной осью 2-го порядка C_2 . Эта ось (стрелка на рис. 5) параллельна в решетке ромбической оси b .

Очевидно, рассмотренная кристаллографическая моноклинная точечная группа C_2 соответствует наиболее высокой симметрии, которой может характеризоваться в парафазе LGO примесный $(3d)^3$ -ион, замещающий Ge^{4+} в октаэдре GeO_6 . Такую симметрию следует ожидать для иона Mn^{4+} в LGO, где изозарядное замещение $\text{Mn}^{4+}(\text{Ge}^{4+})$ не требует присутствия вблизи $(3d)^3$ -иона другого заряженного дефекта. В случае же гетерозарядного замещения $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ присутствие близкого положительно заряженного дефекта, локально компенсирующего отрицательный заряд $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$, должно в общем случае понизить симметрию центра.

Наблюдавшийся уже на опыте [5-7] механизм локальной компенсации заряда $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ посредством нестехиометрического иона Li^+ схематически показан на рис. 5, b, где октаэдр GeO_6 изображен в проекции на плоскость ab . Ион Li^+ находится в ближайшей к GeO_6 октаэдрической пустоте и смещен относительно Cr^{3+} вдоль направления $\parallel a$. Присутствие Li^+ в ближайшем окружении иона Cr^{3+} лишает позицию Cr^{3+} единственного элемента симметрии, каким является ось C_2 , и симметрия образующегося сложного центра $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ отвечает наиболее низкой триклинной точечной группе C_1 .

В кристаллах LGO:Cr, Mg заряженными дефектами, которые могут компенсировать заряд $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$, естественно считать ионы Mg^{2+} ,

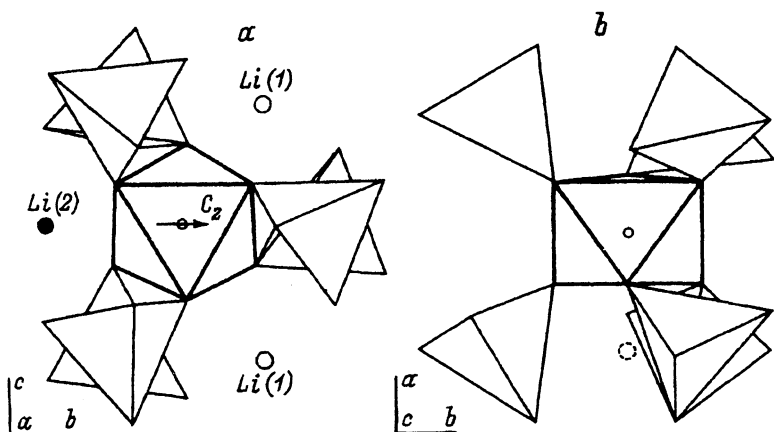


Рис. 5. Фрагмент решетки LGO в проекции на плоскость bc (а) и ab (б) (на основе [2]).

Маленьким кружком изображена позиция Cr^{3+} . Положение межузельного Li^+ (б) дано на основе [7].

замещающие в решетке близкие по радиусу регулярные ионы Li^+ (ионные радиусы Mg^{2+} и Li^+ 0.74 и 0.68 Å соответственно). При этом возможны два типа центров, отвечающих замещению ионом Mg^{2+} ближайших к Cr^{3+} ионов Li^+ , находящихся в позициях Li(1) и Li(2) (рис. 5,а). Как видно из этого рисунка, ион Li^+ в позиции Li(2) находится на оси 2-го порядка, проходящей через центр октаэдра GeO_6 . Поэтому при замещении Mg^{2+} позиции Li(2) у Cr^{3+} сохраняется ось C_2 и сложный центр $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(2)$ имеет моноклинную точечную группу симметрии C_2 . В то же время при замещении ионом Mg^{2+} иона Li^+ в позиции Li(1), находящейся вне оси 2-го порядка, проходящей через GeO_6 (рис. 5,а), точечная симметрия образуемого центра $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ понижена до триклинной группы C_1 .

Таким образом, симметрия примесных центров в параэлектрической фазе LGO (D_{2h}), образующихся при замещении октаэдрической позиции Ge ($3d$)³-ионами, может описываться одной из двух точечных групп симметрии C_2 или C_1 . Для экспериментального определения принадлежности ($3d$)³-центров к одной из двух групп симметрии чрезвычайно полезным оказывается наличие у LGO сегнетоэлектрического фазового перехода $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$. Переход различным образом влияет на центры с симметрией C_2 и C_1 , и поэтому спектры этих центров в сегнетофазе LGO качественно различны. Это позволяет использовать наблюдаемые R-спектры люминесценции в сегнетофазе для однозначного определения точечной симметрии центров.

Трансформация оптических спектров ($3d$)³-центров, имеющих в парафазе LGO (D_{2h}) триклинную точечную группу симметрии C_1 , при фазовом переходе в сегнетофазу C_{2v} подробно рассматривалась ранее [5,6]. Было показано, что единый в парафазе ансамбль центров C_1 в результате перехода LGO в сегнетофазу должен расщепиться на два ансамбля физически неэквивалентных центров. Это расщепление должно приводить к появлению в спектре сегнетофазы двух близких

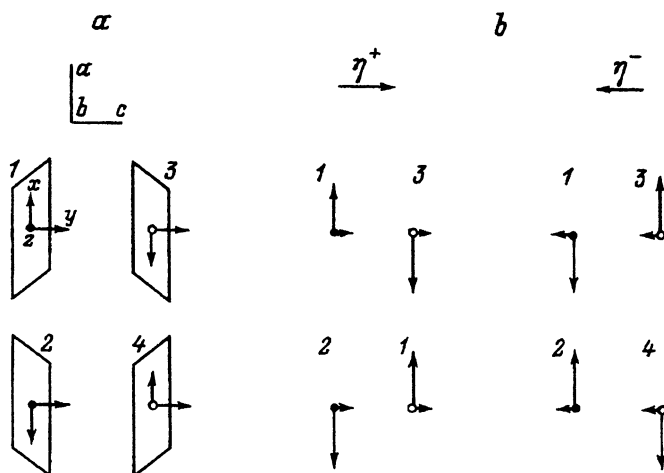


Рис. 6. а) Схема C_2 -симметрии и расположения моноклинных C_2 -центров в решетке D_{2h} (в проекции на плоскость ac). Черные и светлые точки отвечают противоположным направлениям оси z , перпендикулярной плоскости рисунка. б) Схема индуцированных дипольных моментов в доменах сегнетофазы C_{2v} . Черные и светлые точки отвечают противоположным направлениям спонтанного момента D_b , перпендикулярного плоскости рисунка.

по спектральному положению и интенсивности R -спектров люминесценции. Эта ситуация имеет место для спектров основных $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров в LGO, где при $T < T_c$ непосредственно наблюдалось расщепление R -линий парафазы в две близкие по положению и интенсивности пары R_1, R_2 и R'_1, R'_2 [5,6]. Обнаруженный в настоящей работе в спектре люминесценции LGO:Cr,Mg тесный длинноволновый дублет линий сравнимой интенсивности ${}^tR_1, {}^tR'_1$ также следует приписать Cr^{3+} -центрам, имеющим в парафазе триклинную симметрию C_1 . Эта симметрия однозначно указывает на наличие локальной компенсации заряда $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$, а факт резкого усиления ${}^tR_1, {}^tR'_1$ в спектре LGO:Cr,Mg (рис. 1, б) позволяет предположить, что здесь имеет место локальная компенсация заряда $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ ионом Mg^{2+} на месте Li^+ в позиции Li(1) (рис. 5, а). Соответствующий центр $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ имеет в парафазе симметрию C_1 .

Поведение при фазовом переходе $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ оптических спектров $(3d)^3$ -центров, имеющих в парафазе D_{2h} LGO моноклинную точечную группу симметрии C_2 с осью 2-го порядка $\parallel \mathbf{b}$, может быть рассмотрено аналогичным образом [5,6]. Отдельная позиция моноклинного центра на рис. 6, а условно характеризуется фигурой (параллелограммом с полярной (стрелка) нормалью к его плоскости), имеющей симметрию C_2 . Выбранная система декартовых координат, жестко связанная с центром C_2 , направлена в решетке вдоль ее ромбических осей $x \parallel \mathbf{a}$, $y \parallel \mathbf{c}$, $z \parallel \mathbf{b}$. Порядок точечной группы C_2 равен $g=2$, поэтому в решетке D_{2h} (порядок группы $G=8$) имеется 4 ($=G/g$) позиции C_2 -центров, которые физически эквивалентны, но отличаются ориентацией. Положение этих четырех позиций в решетке D_{2h} схематически показано на рис. 6, а.

Проанализируем характер влияния на C_2 -центры фазового перехода решетки LGO из парафазы D_{2h} в сегнетофазу C_{2v} , в которой ромбическая ось c является полярной сегнетоэлектрической осью. При таком переходе, понижающем симметрию решетки, должно происходить и изменение точечной симметрии центров. Новая точечная симметрия центра в решетке C_{2v} определяется общими элементами симметрии исходного центра (группы C_2) и симметрии параметра порядка фазового перехода η . Для сегнетоэлектрического перехода η есть полярный вектор, направленный по оси c , которая, что очень существенно, перпендикулярна оси 2-го порядка центров ($C_2 \parallel b$). Следовательно, центр C_2 в парафазе в результате перехода лишается единственного элемента симметрии — оси 2-го порядка и точечная симметрия центра понижается в сегнетофазе до триклинной C_1 . Порядок точечной группы C_1 $g=1$, поэтому число физически эквивалентных позиций C_1 -центров, отличающихся ориентацией, в решетке C_{2v} ($G=4$) равно $G/g=4$. Видно, что число физически эквивалентных позиций в результате фазового перехода $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ остается прежним ($=4$), т. е. влияние перехода на все 4 позиции C_2 -центров в решетке D_{2h} одинаково. Следовательно, спектр $(3d)^3$ -центров, имеющих в парафазе D_{2h} моноклинную симметрию C_2 , при фазовом переходе не должен расщепляться и в спектре люминесценции сегнетофазы должна наблюдаться, как и в парафазе, единственная пара линий R_1-R_2 («синглетное расщепление»).

В свете этого вывода наблюдение в спектре люминесценции сегнетофазы LGO:Cr одной изолированной коротковолновой пары линий ${}^m R_1 - {}^m R_2$ однозначно указывает на принадлежность симметрии соответствующих Cr³⁺-центров к моноклинной (C_2) группе. Учитывая резкое усиление линий ${}^m R_1 - {}^m R_2$ в спектрах LGO:Cr,Mg и предполагая локальный характер зарядовой компенсации, можно связать ${}^m R_1$, ${}^m R_2$ с центром Cr³⁺Mg²⁺(2), в котором заряд Cr³⁺(Ge⁴⁺) компенсирован ионом Mg²⁺, замещающим Li⁺ в ближайшей позиции Li(2), находящейся на оси 2-го порядка GeO₆, что сохраняет моноклинную симметрию позиции Cr³⁺(Ge⁴⁺) (рис. 5,а).

Аналогично наблюдение в спектре люминесценции LGO с Mn единственной пары линий $R_1^{Mn} - R_2^{Mn}$ указывает на моноклинную (C_2) симметрию Mn⁴⁺-центров в парафазе LGO. Этот результат — естественное следствие изозарядного характера замещения Mn⁴⁺(Ge⁴⁺), которое не требует присутствия какого-либо компенсирующего заряд дефекта, что сохраняет исходную C_2 -симметрию позиции замещаемого Ge в решетке LGO.

Таким образом, в кристаллах LGO с гетерозарядной активацией Cr³⁺(Ge⁴⁺) идентифицированы R -спектры всех рассмотренных выше центров с разным механизмом локальной компенсации заряда: как нестехиометрическими ионами (Li⁺) в междоузлии (центры Cr³⁺Li⁺), так и посторонними ионами (Mg²⁺), замещающими ионы (Li⁺) основной решетки (центры Cr³⁺Mg²⁺(1) и Cr³⁺Mg²⁺(2)). В кристаллах LGO:Mn с изозарядной активацией идентифицирован R -спектр иона Mn⁴⁺ на месте Ge⁴⁺, представляющего собой наиболее простой $(3d)^3$ -центр в LGO. Нашло свое объяснение наблюдение специфического «дублетного» (центры Cr³⁺Li⁺, Cr³⁺Mg²⁺(1)) и «синглетного» (центры Cr³⁺Mg²⁺(2), Mn⁴⁺) характера R -линий в спектре $(3d)^3$ -ионов в сегнетофазе, оказавшегося, как видно, прямо связанным со свойствами симметрии центров.

Возникает вопрос о факторах, которые определяют относительное положение в спектре люминесценции R -линий, принадлежащих различным типам Cr^{3+} -центров в LGO. Как видно из рис. 1, b , R -линии, принадлежащие доминирующим в LGO:Cr,Mg центрам $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$, занимают в спектре среднее положение. R -линии триклинных центров $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ сдвинуты на несколько десятков cm^{-1} в длинноволновую сторону, а моноклинных $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(2)$ — в коротковолновую сторону относительно R -линий $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров. Мы связываем указанное расположение R -линий Cr^{3+} -центров с отсутствием инверсии у точечной группы C_2 , описывающей локальную симметрию кристаллического поля для иона Cr^{3+} на месте иона Ge в октаэдрической координации. Из-за отсутствия центра инверсии у занимаемой в решетке позиции ион Cr^{3+} в принципе обладает постоянным электрическим дипольным моментом \mathbf{D}_b , направленным вдоль оси C_2 , т.е. вдоль оси b решетки (рассматривается парафаза LGO). Наличие у Cr^{3+} момента \mathbf{D} обуславливает возможность линейного по полю штарковского сдвига электронных уровней (и частот оптических переходов) под действием электрического поля \mathbf{E} . Источником этого поля, действующего на Cr^{3+} , является положительный точечный ($+e$) заряд иона-компенсатора, расположенного вблизи Cr^{3+} и компенсирующего отрицательный заряд $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$. Этот заряд $+e$ создает в месте расположения Cr^{3+} кулоновское поле

$$\mathbf{E}_q = \frac{e\mathbf{r}}{\varepsilon|\mathbf{r}|^3}, \quad (1)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор, соединяющий Cr^{3+} и заряженный дефект; $\varepsilon \approx 10$ [1] — диэлектрическая постоянная LGO. Поле \mathbf{E}_q вызывает сдвиг частоты R -линии Cr^{3+}

$$\Delta\nu = (\mathbf{d}_b \cdot \mathbf{E}_q), \quad (2)$$

где \mathbf{d}_b — направленный $\parallel b$ «дифференциальный» дипольный момент, равный разности моментов в основном и возбужденном состояниях Cr^{3+} , $\mathbf{d}_b = \mathbf{D}_b(^4A_2) - \mathbf{D}_b(^2E)$.

Как видно из рис. 5, в Cr^{3+} -центрах разного типа заряженный дефект расположен различным образом относительно иона Cr^{3+} и его момента \mathbf{d}_b . В центрах $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ (рис. 5, b) $\mathbf{E}_q \perp \mathbf{d}_b$ и сдвиг (2) отсутствует. В центрах $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(2)$ $\mathbf{E}_q \parallel \mathbf{d}_b$ и сдвиг (2) максимален. В центрах $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ \mathbf{E}_q и \mathbf{d}_b составляют между собой угол, причем такой, что сдвиг (2) для центра должен быть противоположен по знаку $\Delta\nu$ для центра $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(2)$. Именно эта ситуация имеет место на опыте, где R -линии центров с Mg^{2+} -компенсацией $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ и $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(2)$ сдвинуты в противоположные стороны от «несмещенной» R -линии $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центра. Расстояния r ($\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}$) для обоих центров с Mg^{2+} -компенсацией (расстояния Ge—Li(1) и Ge—Li(2) в решетке) близки, и это в общем согласуется со сравнимыми абсолютными величинами смещений R -линий $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ - и $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(2)$ -центров в обе стороны от R -линий $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров.

Оценка по (1) величины поля, созданного $Mg^{2+}(Li^+)$ в точке Cr^{3+} ($r \approx 2.8 \text{ \AA}$) дает $E_q \approx 2 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$. Подставляя в (2) абсолютную величину среднего частотного сдвига ($\Delta\nu \approx 22 \text{ cm}^{-1}$) R -линий центров с Mg^{2+} -компенсацией относительно частоты R -линий $Cr^{3+}Li^+$ -центра, получим оценку для $|d_b| \approx 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/(\text{V/cm})$. Она хорошо согласуется с независимой оценкой $|d_b|$ на основе экспериментальных исследований псевдоштарковского расщепления линий R_1, R'_1 $Cr^{3+}Li^+$ -центров во внешнем электрическом поле $\parallel b$ (в [5] наблюдалось симметричное уширение этих линий в максимальных полях 350 kV/cm ; рис. 3).

3. Механизмы зарядовой компенсации в Cr^{3+} -центрах и спектры переноса заряда

Сравнение спектров УФ поглощения (рис. 4) и спектров двухступенчатого возбуждения фототока в области R -линий (рис. 1,с) у кристаллов LGO:Cr и LGO:Cr,Mg, отличающихся относительной концентрацией Cr^{3+} -центров разного типа, позволяет установить связь УФ полос $UV1$ и $UV2$ с конкретными типами центров (рис. 7). Интенсивную полосу $UV1$ следует приписать разрешенным переходам с переносом заряда от иона на лиганды в основных центрах $Cr^{3+}Li^+$, которые составляют практически 100% всех Cr^{3+} -центров в LGO:Cr и $\sim 70\%$ центров в LGO:Cr,Mg (определено по относительной интенсивности R -линий в спектрах люминесценции; рис. 1,б).

С центрами $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$, составляющими $\sim 4\%$ всех центров в LGO:Cr,Mg, мы связываем слабую полосу $UV2$, наблюдаемую только в образцах LGO:Cr,Mg. Ее естественно считать ППЗ, аналогичной ППЗ $Cr^{3+}Li^+$ $UV1$, но смещенной относительно $UV1$ в длинноволновую область спектра. На рис. 4 штрих пунктиром показан контур $UV2$, приведенный к той же концентрации центров $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$, которую имеют центры $Cr^{3+}Li^+$. Для этого контур (полученный как разность $D(\nu)$ у LGO:Cr,Mg и LGO:Cr) полосы $UV2$ в нормализованном спектре оптической плотности умножен на отношение концентраций $Cr^{3+}Li^+$ - и $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$ -центров $0.7:0.04=17$. Видно, что спектральный ход $D(\nu)$ в области длинноволнового края $UV2$ практически подобен ходу длинноволнового края полосы $UV1$, что также позволяет надежно оценить сдвиг $UV2$ относительно $UV1$ как $\Delta \approx 3800 \text{ cm}^{-1}$.

Идентификация полосы $UV2$ как ППЗ $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$ -центров основывается на наблюдении узких максимумов в спектре двухступенчатого возбуждения фототока на месте R -линий этих центров ${}^mR_1, {}^mR_2$ (рис. 1,с). Двухступенчатое возбуждение фототока на частоте ν_R в этих линиях осуществляется последовательным переводом Cr^{3+} резонансными квантами $h\nu_R$ из основного состояния 4A_2 сначала на возбужденный 2E -уровень (${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$), а затем из 2E на высоковозбужденный лигандный уровень, отвечающий состоянию W^{CT} , в котором возможен отрыв электрона от $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$ -центров (рис. 7). На рис. 4 стрелкой показана энергия удвоенного кванта $2h\nu_R$, которая попадает в центр полосы $UV2$, что прямо указывает на связь полосы $UV2$ с ППЗ $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$ -центров и на ионизационный характер соответствующего верхнего возбужденного состояния W^{CT} , отвечающего ППЗ $UV2$.

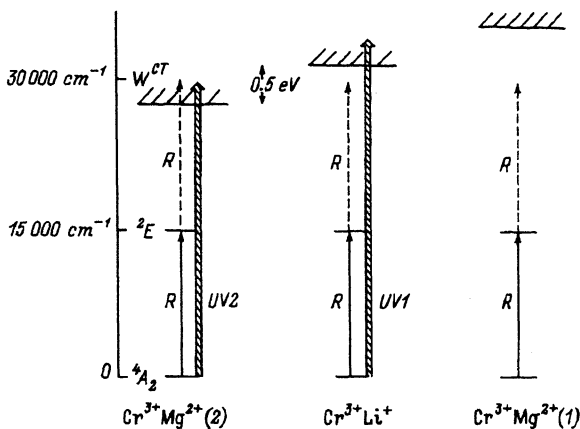


Рис. 7. Состояния переноса заряда и схема одноступенчатых и двухступенчатых оптических переходов в Cr^{3+} -центрах разного типа.

Как видно из рис. 4, энергия $2h\nu_R$ не попадает в область интенсивного поглощения в полосе $UV1$, принадлежащей основным $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центрам. Следовательно, энергия кванта $h\nu_R$ не достаточна для эффективной фотоионизации $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров из 2E -состояния Cr^{3+} (рис. 7). Это объясняет отсутствие сколько-нибудь интенсивных максимумов в спектре двухступенчатого возбуждения фототока (рис. 1, c) на месте R -линий $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров (очень слабые максимумы в этой области скорее всего связаны с переходами из 2E в слабый длинноволновый хвост $UV1$). Точно так же объясняется практическое отсутствие пиков двухступенчатого фототока при возбуждении в области R -линий $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ -центров, относительная концентрация которых в LGO:Cr, Mg высока ($\sim 30\%$). Мы связываем это с высоким энергетическим положением фотоионизационных уровней W^{CT} этих центров, при котором необходимая энергия для перехода из 2E в W^{CT} заметно превышает энергию кванта $h\nu_R$ (рис. 7). Состояния W^{CT} у $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ -центров лежат существенно выше, чем W^{CT} у $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров, и соответствующая УФ ППЗ $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ должна быть сильно смещена в коротковолновую сторону от $UV1$ (см. ниже).

Таким образом, в LGO с Cr^{3+} имеет место чрезвычайно сильная зависимость спектрального положения УФ ППЗ и соответствующей энергии возбуждения W^{CT} фотоионизационных состояний Cr^{3+} от механизма локальной компенсации заряда $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$, определяющего микроструктуру Cr^{3+} -центра. Действительно, энергия W^{CT} , необходимая для фотоионизации Cr^{3+} из 4A_2 -состояния в центрах $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$, превышает W^{CT} Cr^{3+} в центрах $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(2)$ почти на 20%.

Объяснение как большой величины, так и направления энергетических сдвигов ППЗ (и соответственно энергии фотоионизации W^{CT}) у разных Cr^{3+} -центров в LGO (рис. 7) может быть дано в рамках модели, использовавшейся выше при интерпретации относительного положения R -линий в спектрах люминесценции Cr^{3+} -центров. Мы связываем

эффект с существованием в состояниях переноса заряда W^{CT} большого электрического дипольного момента D_b^{CT} , обязанного отсутствию центра инверсии у позиции Cr^{3+} и направленного по оси $C_2 \parallel b$. Наличие D_b^{CT} приводит к большому линейному штарковскому сдвигу уровня $\Delta W^{CT} = (D_b^{CT} E_q)$ в кулоновском поле E_q (1) заряженного дефекта, который компенсирует заряд $Cr^{3+}(Ge^{4+})$.

Примем за начало отсчета положение W^{CT} (и ППЗ UV1) для центров $Cr^{3+}Li^+$, где $E_q \perp D_b^{CT}$ и сдвиг ΔW^{CT} отсутствует. В центрах $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$, где $E_q \parallel D_b^{CT}$ (рис. 5), сдвиг ΔW^{CT} максимален и, как следует из относительного положения UV2 и UV1, направлен в низкоэнергетическую сторону. Из величины сдвига UV1–UV2 ($\Delta \approx \approx 3800 \text{ см}^{-1}$) и оцененной выше напряженности кулоновского поля $E_q \approx \approx 2 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ от $Mg^{2+}(2)$ в точке Cr^{3+} можно оценить величину дифференциального момента $d_b^{CT} = D_b^{CT} - D_b(^4A_2) \approx D_b^{CT} (D_b(^4A_2) \ll D_b^{CT})$ для возбужденного состояния W^{CT} , отвечающего ППЗ UV2 центров. Эта величина оказывается весьма большой $D_b^{CT} \approx 2.5D$, что обусловлено большой протяженностью в состоянии W^{CT} орбиты электрона, локализованной на окружающих Cr^{3+} лигандах.

В центрах $Cr^{3+}Mg^{2+}(1)$, где в силу положения Mg^{2+} в решетке (рис. 5,а) проекция E_q на D_b^{CT} имеет противоположный случаю $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$ знак, сдвиг ΔW^{CT} происходит в высокоэнергетическую сторону и полоса ППЗ должна быть смещена относительно UV1 в коротковолновую сторону спектра на сравнимую с $\Delta(UV1-UV2)$ величину (рис. 7).

Отметим интересный факт: у центров с Mg^{2+} -компенсацией заряда направления сдвигов R-линий и сдвигов ППЗ имеют противоположный знак (относительно соответствующего спектра $Cr^{3+}Li^+$, где линейный сдвиг в поле Li^+ отсутствует) (рис. 7). Так, принадлежащие $Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$ -центрам линии mR_1 , mR_2 находятся в коротковолновой стороне от R_1-R_2 , $R'_1-R'_2$, в то время как ППЗ этих центров UV2 смещена в длинноволновую сторону от полосы UV1.

Это обстоятельство естественно объясняется в рамках существующих представлений о природе влияния на уровни Cr^{3+} нечетного кристаллического поля V_u . Этому полю, как известно [9], обязано как частичное снятие запрета на оптические внутриконтинуальные $d-d$ переходы, так и линейный штарковский сдвиг уровней Cr^{3+} во внешнем электрическом поле. Объяснение иллюстрируется рис. 8, где в качестве исходного приближения приведены уровни Cr^{3+} в четном (сильном) октаэдрическом поле и лигандные состояния переноса заряда W^{CT} . Наличие V_u приводит к смешиванию четных состояний $(3d)^3$ -ионов Cr^{3+} с состояниями противоположной четности. В качестве последних обычно рассматриваются квартетные лигандные состояния CT [9], нечетный характер которых проявляется в наблюдении в спектре УФ поглощения интенсивных ППЗ, связанных с разрешенными по четности переходами в эти состояния из $(3d)^3$ -оболочки. Смешивание состояний приводит к расталкиванию энергетических уровней противоположной четности, которое схематически показано на рис. 8.

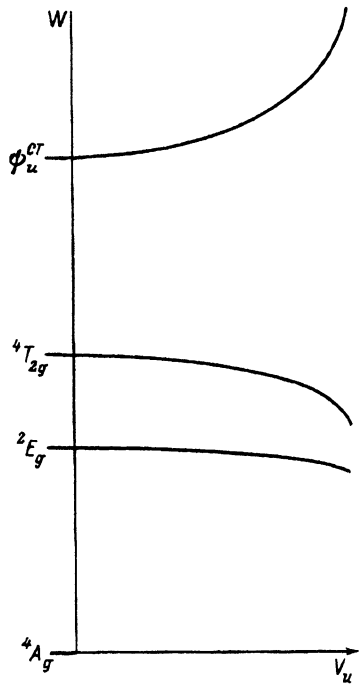


Рис. 8. Схема смещения уровней $(3d)^3$ -иона в нечетном кристаллическом поле.

Вклад взаимодействия уровней в их сдвиг

$$\frac{\langle \varphi_g^{3d} | V_u | \varphi_u^{CT} \rangle^2}{W^{CT} - W_{3d}} \quad (3)$$

зависит от матричных элементов V_u между состояниями противоположной четности и энергетических расстояний между ними. Добавление дополнительно к кристаллическому V_u электрического поля заряженного дефекта эффективно увеличивает (или уменьшает) нечетное поле. Это эквивалентно смещению величины V_u на схеме рис. 8, которое, как видно, приводит к противоположному сдвигу частот электронных переходов из основного состояния 4A_2 на уровни $(3d)^3$ и уровни W^{CT} .

4. Псевдоштарковское расщепление R-линий во внешнем поле и спонтанные и индуцированные дипольные моменты $(3d)^3$ -центров в LGO

Псевдоштарковское расщепление R-линий во внешнем поле E возникает из-за разного сдвига частот перехода $\Delta\nu_R$ у центров, отличающихся ориентацией в решетке и проекцией дифференциального дипольного момента d на направление E [13]. В [5,6] на примере LGO с центрами $Cr^{3+}Li^+$ подробно анализировалось псевдоштарковское расщепление линий $(3d)^3$ -центров, имеющих в парафазе триклинную C_1 -симметрию, где основную роль играл спонтанный дипольный момент, связанный с наличием в центре иона Li^+ .

Ниже аналогичное рассмотрение приводится для центров, которые в парафазе LGO имеют более высокую моноклинную симметрию (C_2) и которые были обнаружены в настоящей работе ($Cr^{3+}Mg^{2+}(2)$ и Mn^{4+}). Наряду со спонтанным моментом в парафазе D_{2h} , связанным с C_2 -симметрией центра, рассматриваются дипольные моменты, индуцированные фазовым переходом $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$, которые во многом определяют наблюдаемые особенности псевдоштарковского расщепления K -линий во внешнем электрическом поле.

В парафазе D_{2h} у центра, обладающего моноклинной точечной симметрией C_2 , постоянный электрический дипольный момент по условиям симметрии [14] должен быть направлен по оси 2-го порядка C_2 , которая в решетке LGO параллельна ромбической оси b . На рис. 6, b указаны направления этих моментов D_b для четырех групп C_2 -центров в решетке D_{2h} , D_b -моменты (нормали к параллелограммам) все перпендикулярны к плоскости рисунка (плоскость ac) и для пар центров 1, 2 и 3, 4 противоположны по направлению.

В сегнетофазе C_{2v} точечная симметрия центра понижена до триклинной группы C_1 , в которой направление дипольного момента не ограничено условиями симметрии [14]. Это означает, что у C_1 -центров в сегнетофазе в дополнение к проекции момента D_b , существовавшей в парафазе, возможно появление новых моментов D_a^n , D_c^n , направленных в решетке вдоль двух других ромбических осей a и c . Эти компоненты, отсутствовавшие в парафазе, индуцированы фазовым переходом. Формально индуцированный фазовый переход момент D^n в индивидуальном $3d^3$ -ионе, имеющем в парафазе симметрию C_2 , может быть записан в форме

$$D^n = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \eta, \quad (4)$$

где $\eta(0, \eta, 0)$ — параметр порядка сегнетоэлектрического перехода со свойствами преобразования полярного вектора, направленного вдоль сегнетооси c ($\parallel y$); α_{ik} — тензор 2-го ранга для группы C_2 . Как видно из (4), в сегнетофазе вектор $\eta(0, \eta, 0)$ действительно индуцирует в отдельных центрах дипольный момент в плоскости, перпендикулярной оси C_2 , с проекциями, направленными как вдоль сегнетоэлектрической оси c ($\parallel y$), так и вдоль оси a ($\parallel x$). Далее, как следует из (4), величина индуцированного момента пропорциональна параметру порядка $|\eta|$ и, следовательно, должна зависеть от температуры как $(T_c - T)^{1/2}$ (зависимость для $\eta(T)$ у непрерывных фазовых переходов 2-го рода, которая наблюдается для LGO [5, 6]).

На рис. 6, b схематически показаны направления в решетке индуцированных фазовых переходов дипольных моментов в центрах, находящихся в четырех позициях 1, 2, 3, 4. Эти направления получены на основе (4) для двух (η^+ и η^-) полярных доменов сегнетофазы с направлениями параметра порядка (вектора поляризации), указанными стрелкой. Видно, что в каждом домене проекции D_c^n во всех четырех группах направлены одинаково (противоположно у двух доменов η^+

и η^-), в то же время проекции D_a^n на ромбическую ось a направлены в каждом домене попарно антипараллельно друг другу (центры 1, 4 и 2, 3).

Из рис. 6, б следует возможность наблюдения линейного по полю симметричного дублетного псевдоштарковского расщепления R -линий во внешнем электрическом поле E

$$\Delta\nu = 2(\mathbf{E} \mathbf{d}), \quad (5)$$

где $\mathbf{d} = \mathbf{D}({}^4A_2) - \mathbf{D}({}^2E)$ — «дифференциальный» дипольный момент, равный разности моментов в основном и возбужденном состояниях центра. Псевдоштарковское расщепление [13] возникает благодаря противоположному сдвигу в электрическом поле частот R -переходов у групп центров, имеющих противоположный знак проекций \mathbf{d} на E . Из рис. 6, б видно, что возможно наблюдение псевдоштарковского дублетного расщепления R -линии, принадлежащей центрам в отдельном домене, во внешнем поле $E \parallel \mathbf{b}$ и $E \parallel \mathbf{a}$, так как в домене имеются центры с противоположным направлением соответствующих проекций D . (В обоих доменах η^\pm — это центры 1, 2 и 3, 4 при $E \parallel \mathbf{b}$ и центры 1, 4 и 2, 3 в поле $E \parallel \mathbf{a}$). В то же время в поле $E \parallel \mathbf{c}$ линия отдельного домена должна испытать лишь сдвиг (все индуцированные проекции D_c в домене направлены одинаково) и дублетное симметричное расщепление можно в принципе наблюдать лишь в многодоменном образце за счет противоположного сдвига линий в доменах разного знака (η^+ и η^-).

На опыте у моноклинных центров в сегнетофазе LGO:Mn и LGO:Cr,Mg во внешнем электрическом поле заметное псевдоштарковское расщепление R_1 -линии наблюдается только в поле $E \parallel \mathbf{a}$. Из величины $\Delta\nu_a$ расщепления $m R_1$ -линии у LGO:Cr,Mg и линии R_1^{Mn} у LGO:Mn по (5) определяется величина d_a проекции индуцированного дифференциального момента

$$d_a = 1.4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{V/cm}} = 0.017D(e \cdot \text{\AA})(\text{Cr}^{3+}),$$

$$d_a = 0.7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{V/cm}} = 0.087D(\text{Mn}^{4+}).$$

Заметное расщепление R_1 в полях $E \parallel \mathbf{b}$, $E \parallel \mathbf{c}$ отсутствует, что указывает на относительную малость как проекции $|d_b|$ спонтанного момента, существующего в обеих фазах LGO, так и проекции $|d_c|$ момента, индуцированного в сегнетофазе.

Данная выше интерпретация дипольного дифференциального d_a -момента $3d^3$ -иона в моноклинном центре в сегнетофазе LGO как индуцированного фазовым переходом подтверждается количественно при сравнении полученной величины d_a с данными по псевдоштарковскому расщеплению в спектре сегнетофазы LGO:Cr³⁺ линий R_1 и R'_1 , принадлежащих основным Cr³⁺Li⁺-центрам [5]. Действительно, в Cr³⁺Li⁺-центрах направленное вдоль a кулоновское поле иона Li⁺ приводит к возникновению уже в парафазе дополнительно к моменту d_b , обусловленному C_2 -симметрией кристаллографической позиции, проек-

ции вдоль a (${}^{\text{Li}}d_a$) и вдоль c (${}^{\text{Li}}d_c$). Наличие у $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров проекции ${}^{\text{Li}}d_c$ обуславливает расщепление R_1 -, R_2 -линий парафазы в дублеты при переходе в точке T_c в сегнетофазу (псевдоштарковское расщепление во «внутреннем поле», индуцируемом вдоль сегнетооси c , приводящее к возникновению двух энергетически неэквивалентных групп центров со спектрально близкими линиями R_1-R_2 и $R'_1-R'_2$). Наличие же проекции ${}^{\text{Li}}d_a$ дает основной вклад в наблюдаемое в спектре сегнетофазы во внешнем электрическом поле дублетное псевдоштарковское расщепление R_1 - и R'_1 -линий двух генетически родственных $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров (рис. 3, б [5]). При этом опытные величины расщепления и соответственно дифференциальные дипольные моменты d_a для R_1 и R'_1 оказываются существенно различными

$$d_a(R_1) = 0.35 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{V/cm}} = 0.043D,$$

$$d_a(R'_1) = 0.19 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{V/cm}} = 0.024D.$$

Это различие в d_a у R и R' центров $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$, произошедших из единого общего (в парафазе) типа центров, прямо свидетельствует о том, что наблюдаемые величины $d_a(R_1)$ и $d_a(R'_1)$ не только определяются моментом ${}^{\text{Li}}d_a$, связанным с полем Li^+ , но и содержат вклад d_a^η , индуцированный в сегнетофазе параметром порядка η . Анализ, аналогичный проведенному выше на основе (4), показывает, что для $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров индуцированный фазовым переходом вклад d_a^η имеет одинаковую абсолютную величину, но противоположный знак для $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров, отличающихся знаком ${}^{\text{Li}}d_c$, по которому как раз и разделяются R - и R' -центры при фазовом переходе. Таким образом, наблюдаемый полный момент для R -центров $d_a(R_1) = |{}^{\text{Li}}d_a| + |d_a^\eta|$, а для R' -центров $d_a(R'_1) = |{}^{\text{Li}}d_a| - |d_a^\eta|$. Отсюда определяются величины

$${}^{\text{Li}}d_a = \frac{d_a(R_1) + d_a(R'_1)}{2} = 0.27 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{V/cm}} = 0.033D,$$

$$d_a^\eta = \frac{d_a(R_1) - d_a(R'_1)}{2} = 0.8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{V/cm}} = 0.01D.$$

Последняя величина для индуцированного d_a^η -момента у $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров достаточно близка к величине $d_a(R_1) = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}/(\text{V/cm}) = 0.017D$ моноклинного центра в $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$, что свидетельствует об общности происхождения индуцированных моментов.

Как следует из опыта, наблюдаемый индуцированный момент d_a^η в моноклинных $3d^3$ -центрах намного превосходит другие моменты — спонтанный d_b и индуцированный d_c^η . По-видимому, это обстоятельство связано с особенностями кристаллографической структуры LGO и характером мягкомодовых атомных смещений при фазовом переходе.

Согласно [2], в решетке LGO можно выделить базисный комплекс — октаэдр GeO_6 , сопряженный через атомы кислорода с шестью тетраэдрами GeO_4 , причем согласованный поворот групп GeO_4 ответствен за переход решетки LGO из пара- в сегнетофазу. Этот выделенный комплекс полиэдров (см. также рис. 5,а) имеет приближенную псевдотригональную симметрию с осью, параллельной оси a . Из-за этого, несмотря на большие $\sim 0.3 \text{ \AA}$ смещения атомов при фазовом переходе в плоскости bc , эффективный дипольный момент ячейки вдоль сегнетооси c оказывается в значительной мере скомпенсирован (LGO — «слабый сегнетоэлектрик» [15] с малой спонтанной поляризацией $P=0.02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [1]. С псевдотригональностью базисной группы октаэдр GeO_6 плюс ближайшее окружение, возможно, связана и относительная малость моментов замещающего Ge^{4+} в октаэдре $3d^3$ -иона в плоскости bc — спонтанного d_b и индуцированного при фазовом переходе d_c^n .

Заклучение

Результаты настоящего исследования, как и предыдущих работ [5,6], на примере LGO с $(3d)^3$ -ионами показывают тесную связь эффектов сегнетоэлектрического фазового перехода в спектрах примесных центров с локальной симметрией центров. От симметрии зависит прежде всего основной эффект расщепления спектральных линий центров при переходе из парафазы в полярную сегнетофазу. В случае LGO для примесных ионов в октаэдрическом окружении в парафазе D_{2h} возможны в принципе две точечные группы симметрии — моноклиная C_2 и триклинная C_1 . Для центров с симметрией C_1 при фазовом переходе неизбежно дублетное расщепление спектральных линий в тесные дублеты сравнимой интенсивности, как это наблюдалось при фазовом переходе для основных $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров и для $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ -центров. Для центров с симметрией C_2 расщепление при фазовом переходе должно отсутствовать («синглетное расщепление»), что наблюдалось у центров $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}(1)$ и изозарядных центров в LGO: Mn^{4+} . Таким образом, изучение характера расщепления электронных спектров примесных ионов при сегнетоэлектрическом фазовом переходе может служить действенным методом определения локальной симметрии и микроструктуры примесных центров.

Другой спектроскопический эффект фазового перехода связан с возникновением в сегнетофазе у примесных ионов поляризации и индуцированного фазовым переходом дипольного момента, что проявляется в характере псевдоштарковского расщепления спектральных линий во внешнем электрическом поле. Этот эффект в чистом виде впервые наблюдался в настоящей работе в спектрах моноклиных центров в LGO: Cr^{3+} и LGO: Mn^{4+} , он проявился также в количественных особенностях псевдоштарковского расщепления в спектрах $\text{Cr}^{3+}\text{Li}^+$ -центров в LGO: Cr [5,6]. Интересно, что наблюдаемый на опыте индуцированный дипольный момент $(3d)^3$ -ионов направлен в решетке по оси a , перпендикулярной сегнетоэлектрической оси c кристалла. При этом для четырех групп ионов, отличающихся ориентацией в решетке, направления моментов попарно противоположны. На основе этого можно утверждать, что в сегнетофазе LGO дипольные моменты по a -оси

индуцируются на всех собственных атомах Ge, находящихся в октаэдрической позиции GeO_6 . При этом для четырех октаэдрических групп GeO_6 , входящих в единичную ячейку LGO (рис. 1, [2]), направления индуцированных d_a -моментов попарно противоположны и упорядочены, что приводит к полному подавлению суммарного момента ячейки в a -направлении, перпендикулярном сегнетоэлектрической оси. Изучение псевдоштарковского расщепления в примесных спектрах, связанного с поляризацией в сегнетофазе ионов-зондов, может служить методом изучения локальных нечетных полей в сегнетоэлектриках.

Большой интерес представляет явление чрезвычайно сильного сдвига энергии возбужденных состояний, связанных с переносом заряда на лиганды, в зависимости от механизма компенсации заряда $\text{Cr}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$. Для существования эффекта важен безынерсионный характер позиции Cr^{3+} , из-за которого возможен линейный штарковский сдвиг уровней в кулоновском поле заряженного дефекта. Конечно, открытым остается вопрос о деталях свойствах лигандных состояний и механизмах высвобождения электрона из них, приводящих к фототоку. Чувствительность состояния к свойствам инверсионной симметрии свидетельствует о его локализованном характере, а величина эффекта — о протяженности орбиты.

Недавно у кристаллов фторидов MeF_2 , в которых ион Me^{2+} изорядно замещен редкоземельным ионом RE^{2+} отмечено сильное (~ 1 эВ) снижение порога фотоионизации иона RE^{2+} в случае, когда в ближайших междоузлиях расположен отрицательно заряженный ион F^- [16]. В $\text{MeF}_2:\text{RE}^{2+}$ большая разница порогов имеет место у центров, отличающихся полным зарядом (нейтральный RE^{2+} в центросимметричной позиции и безынерсионный центр $\text{RE}^{2+} + \text{F}^-$ с зарядом $-e$). Интересно, что в нашем случае Cr^{3+} в LGO сравнимая по величине разница порогов ~ 0.5 эВ наблюдается у центров, обладающих одинаковым (нулевым) полным зарядом и отличающихся лишь геометрией расположения заряженного дефекта, локально компенсирующего избыточный заряд Cr^{3+} в решетке.

Обнаружение сильного сдвига ППЗ и энергии фотоионизации ($3d$)³-ионов в зависимости от механизма зарядовой компенсации делает интересным целенаправленное получение кристаллов с одним типом центров, обладающих нужными спектральными и фотоэлектрическими свойствами. Так, в кристаллах LGO с $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}$ (1)-центрами, где ППЗ сильно смещены в УФ область, а U -полоса смещена в длинноволновую сторону, будет уменьшена роль поглощения видимого света из возбужденного ² E -состояния, отрицательно сказывающегося на эффективности оптической накачки ² E и генерации (проблема перестраиваемого лазера на LGO:Cr). Наоборот, кристаллы LGO с $\text{Cr}^{3+}\text{Mg}^{2+}$ (2)-центрами, где ППЗ смещена в длинноволновую сторону, удобны как объекты для двухступенчатого выжигания спектральных провалов (дыр) [17] в неоднородно-уширенных контурах бесфононных R -линий за счет фотоионизации Cr^{3+} .

Авторы благодарят О.К. Мельникова и Б.К. Севастьянова за предоставление образцов, В.Э. Бурсиана за неоценимую помощь в компьютеризации экспериментов, и В.С. Вихнина за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 1. P. 193-199.
- [2] Iwata Y., Shibuya I., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1987. V. 56. N 7. P. 2420-2427.
- [3] Powell R.C. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 10. P. 4517-4521; Phys. Rev. 1968. V. 173. N 2. P. 358-366.
- [4] Basun S.A., Feofilov S.P., Kaplyanskii A.A., Bykov A.V., Sevastyanov B.K., Sharonov M.Yu. // J. Lumin. 1992. V. 53. P. 24-27.
- [5] Басун С.А., Каплянский А.А., Феофилов С.П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3377-3386.
- [6] Basun S.A., Feofilov S.P., Kaplyanskii A.A. // Ferroelectrics. 1993. V. 143. P. 163-170.
- [7] Галеев А.А., Хасанов Н.М., Быков А.В., Винокуров В.М., Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р. // Спектроскопия, химия и реальная структура минералов и их аналогов. Казань, Казанский университет, 1990. С. 77-92.
- [8] Басун С.А., Каплянский А.А., Феофилов С.П., Мельников О.К., Севастьянов Б.К. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1451-1460.
- [9] Sturge M.D. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 3A. P. A795-A800.
- [10] Lipson H.G., Powell R.C. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 5409-5411.
- [11] Севастьянов Б.К., Тимофеева В.А., Орехова В.П., Шаронов М.Ю., Криволапов А.А., Братусь А.Л., Кравчук О.В. // Тез. докл. Международной конф. «Оптика лазеров». С.-Петербург, 1993. С. 37.
- [12] Pitha C.A., Di Bartolo B. // Bull. Am. Phys. Soc. 1967. V. 12. N 3. P. 293.
- [13] Kaiser W., Sugano S., Wood D.L. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. N 11. P. 605-607.
- [14] Каплянский А.А., Медведев В.Н. // Опт. и спектр. 1967. Т. 23. № 5. С. 743-755.
- [15] Tagantsev A.K. // Ferroelectrics. 1988. V. 79. P. 57-60.
- [16] Mou W., McClure D.S. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 11031. J. Lumin. 1994. V. 60/61. P. 592-594.
- [17] Macfarlane R.M. // J. Lumin. 1987. V. 38. P. 20-24.

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

Поступило в Редакцию
23 мая 1994 г.