

# Исследование спектров поглощения $\text{Er}^{3+}$ в кристаллах $\text{KTaO}_3$

© А.П. Скворцов\*, В.А. Трепаков\*,\*\*, З. Каппхан\*\*\*, А. Дейнека\*\*, Л. Ястрабик\*\*

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

\*\* Институт физики Академии наук Чехии, Прага, Чехия

\*\*\* Отдел физики, Университет г. Оснабрюк, Оснабрюк, Германия

E-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Приведены первые результаты исследования оптических спектров поглощения кристаллов  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$ . В области 350–660 нм обнаружены линии внутриконтинуальных электронных переходов из основного состояния  $^4I_{15/2}$  на уровни возбужденных состояний  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$  ( $^4F_{3/2}$ ),  $^2G_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . При 77 К детально исследованы переходы на уровни  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ . Число наблюдавшихся линий для указанных переходов соответствует теоретически возможному для электронных  $f-f$ -переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$ , находящихся в кубическом кристаллическом поле. В случае гетерозарядного замещения такая ситуация реализуется лишь при нелокальной компенсации заряда примеси. Определены энергетические положения уровней возбужденных состояний для исследованных переходов.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ (№ 06-02-17320, 06-02-17274а), НШ-1455.2008.2, НШ-2628.2008, GACR 202/08/1009, KAN3013701 ASCR, 1M06002 MSMT CR и CRDF RPO 13-85-STO3.

PACS: 78.40.Na, 77.84.Dy, 71.55.Ht

Изучение природы примесно-решеточного взаимодействия является одной из центральных проблем современной физики сегнетоэлектриков. В этом контексте исследование свойств легированного примесью виртуального сегнетоэлектрика со структурой типа перовскита—танталата калия  $\text{KTaO}_3$  (КТО), одного из основных модельных объектов сегнетоэлектричества, — представляется особенно интересным. Способность примесей вызывать сегнетоэлектрические фазовые переходы в КТО хорошо известна и является предметом активных исследований. Однако понимание этих явлений во многом сдерживается ограниченностью знаний о микроструктуре и свойствах примесных центров в высокополяризуемых средах с фазовыми переходами и мягкими модами, каковыми являются сегнетоэлектрики и родственные материалы.

В настоящей работе представлены результаты первых исследований оптических спектров поглощения КТО, допированного эрбием — одним из самых перспективных и активно исследуемых редкоземельных активаторов диэлектрических и полупроводниковых кристаллов. Используемые в работе монокристаллы  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$  были выращены в Университете г. Оснабрюк (Германия) из раствора в расплаве с избытком  $\text{K}_2\text{O}$  и добавлением эрбия (500 ppm в шихте).

Обычно примесные ионы эрбия входят в кристаллы как  $\text{Er}^{3+}$  и могут замещать в кубических кристаллах КТО ( $O_h^1$ ) регулярные ионы  $\text{K}^+$  или  $\text{Ta}^{5+}$ , находящиеся в кристаллическом поле с кубической симметрией. Необходимость сохранения электронейтральности кристалла при таком гетерозарядном замещении требует зарядовой компенсации, которая может осуществляться как локально (например, с образованием соседних кис-

лородных вакансий), так и нелокально. В первом случае следует ожидать понижения позиционной симметрии примесного центра и, возможно, появления локального дипольного момента, что может существенно повлиять на свойства материала, во втором — кубическая симметрия центра сохраняется.

Предварительные эксперименты проводились при 293 К в диапазоне 350–660 нм в неполяризованном свете. Обнаружены внутриконтинуальные оптические переходы из основного состояния  $^4I_{15/2}$  на уровни возбужденных состояний  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$  ( $^4F_{3/2}$ ),  $^2G_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . На рис. 1 представлен фрагмент спектра поглощения при 293 К. При температуре 77 К детально исследованы переходы на

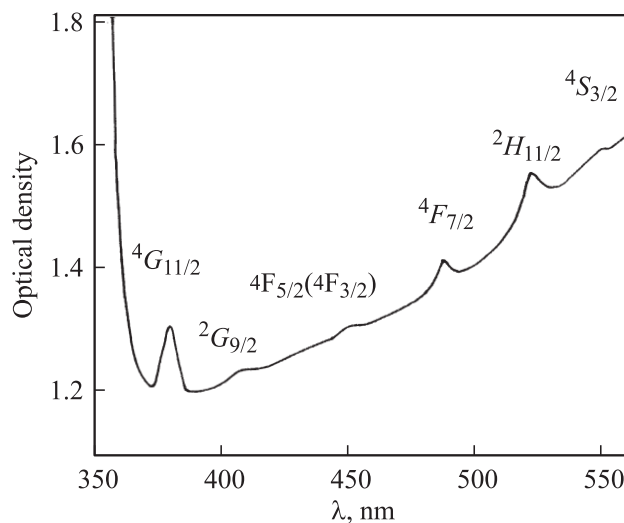


Рис. 1. Спектр поглощения  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$ .  $T = 293$  К.

Энергетические положения уровней мультиплетов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{KTaO}_3$  при 77 К и число компонент расщепления исследованных мультиплетов

Мультиплет	Энергии штарковских подуровней, $\text{cm}^{-1}$	Число компонент	
		для кубического центра	для некубического центра
$^4I_{15/2}$	0 (нижайший подуровень)	5	8
$^4F_{9/2}$	15314, 15336, 15418	3	5
$^4S_{3/2}$	18488	1	2
$^2H_{11/2}$	19189, 19245, 19280, 19313	4	6
$^4F_{7/2}$	20575, 20646, 20701	3	4

уровни возбужденных состояний  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ . Для примера на рис. 2 приведен спектр пропускания в области перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ . Анализ полученных спектров дал возможность сделать следующие заключения. Во-первых, количество спектральных линий в области исследованных переходов весьма мало. Это обстоятельство указывает на то, что даже при 77 К преимущественно заселен нижайший подуровень основного состояния  $^4I_{15/2}$ . Во-вторых, число линий, наблюдавшихся для указанных выше переходов при 77 К, точно соответствует теоретически возможному для изученных электронных  $f-f$ -переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$ , находящихся в кристаллическом поле, характеризуемом кубической симметрией (см. таблицу, где указано число компонент мультиплетов ионов эрбия, находящихся в кристаллическом поле разной симметрии). В случае гетерозарядного замещения такая ситуация реализуется лишь при нелокальной компенсации (компенсатор находится в удаленных от ионов  $\text{Er}^{3+}$  координационных сферах). Из полученных спектров определены энергетические положения уровней возбужденных состояний для исследованных переходов (см. таблицу).

Таким образом, из эксперимента следует, что примесные ионы  $\text{Er}^{3+}$  (ионный радиус  $0.89 \text{ \AA}$ ) замещают в

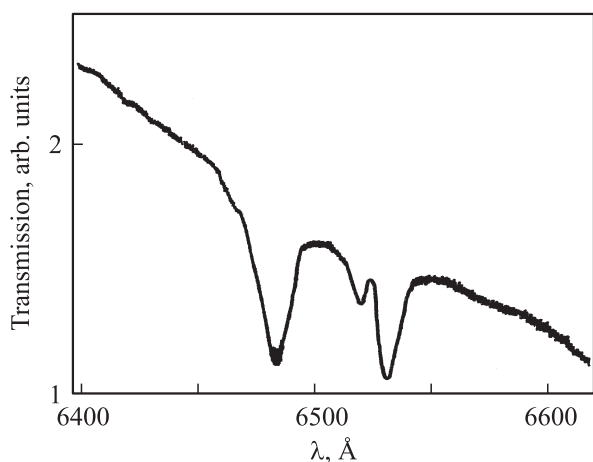


Рис. 2. Спектр пропускания  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$  в области перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ .  $T = 77 \text{ K}$ .

решетке  $\text{KTaO}_3$  преимущественно одну позицию. Это может быть кубооктаэдрическая позиция  $\text{K}^+$  (ионный радиус  $1.64 \text{ \AA}$ ) или же октаэдрическая позиция  $\text{Ta}^{5+}$  (ионный радиус  $0.62 \text{ \AA}$ ) [1]. Для однозначного вывода о том, какую конкретную позицию замещает  $\text{Er}^{3+}$ , необходимы дополнительные исследования.

Здесь уместно заметить, что в тригональных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  редкоземельные примеси ( $\text{RE}^{3+}$ ) замещают как позицию  $\text{Li}^+$ , так и позицию  $\text{Nb}^{5+}$ , образуя основные центры (симметрия  $C_3$ ) и одновременно низкосимметричные ( $C_1$ ) центры с локальной компенсацией заряда [2–4]. В то же время в гексагональных кристаллах  $\text{GaN}:\text{Er}^{3+}$  ионы эрбия замещают главным образом одну позицию (с наибольшей вероятностью позицию Ga) [5].

Как известно,  $\text{RE}^{3+}$ -ионы имеют частично заполненную  $4f$ -оболочку, экранированную полностью заполненными  $5s^25p^6$ -оболочками. Экранирующее действие наружных оболочек приводит к слабому взаимодействию внутриконтинуальных переходов с окружающей кристаллической решеткой. Вследствие этого спектр конкретного  $\text{RE}^{3+}$ -иона довольно слабо меняется при помещении его в различные кристаллические основы. Сравнительный анализ показывает, что нижайшие штарковские подуровни исследованных переходов расположены в области больших энергий, чем соответствующие подуровни в кристаллах  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{GdAlO}_3$ .

Результаты настоящей работы являются, по-видимому, первым наблюдением  $f-f$ -спектров поглощения  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{KTaO}_3$ .

## Список литературы

- [1] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [2] К. Полгар, А.П. Скворцов. *Опт. и спектр.* **58**, 229 (1985).
- [3] V. Dierolf, M. Koerd. *Phys. Rev. B* **61**, 8043 (2000).
- [4] А.А. Каплянский, З. Каппхан, А.Б. Куценко, К. Полгар, А.П. Скворцов. *Письма в ЖТФ* **33**, 46 (2007).
- [5] V.V. Krivolapchuk, M.M. Mezdrogina, S.D. Raevskii, A.P. Skvortsov, Sh. Yusupova. *Phys. Status Solidi A* **195**, 112 (2003).