

ИНДУЦИРОВАННОЕ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ПСЕВДОШТАРКОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С ПРИМЕСНЫМИ ДИПОЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ

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

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
194021, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 16 июня 1992 г.

При фазовом переходе $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}^{3+}$ обнаружено расщепление R -линий, свидетельствующее о расщеплении ансамбля Cr^{3+} -центров парафазы при переходе в сегнетофазу на два физически неэквивалентных ансамбля. Показано, что это явление связано с триклинной локальной симметрией Cr^{3+} -центров, обладающих дипольным моментом, и расщепление R -линий есть "псевдоштарковское" расщепление во внутреннем нечетном кристаллическом поле, индуцируемом в сегнетофазе полярным параметром порядка.

Исследование эффектов структурных фазовых переходов (ФП) в оптических спектрах примесных ионов-зондов является одним из важных методов спектроскопического изучения свойств фазовых переходов в кристаллах¹. В настоящей работе впервые обнаружено специфическое расщепление спектральных линий примесных центров при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, которое обусловлено тем, что физически эквивалентные в центросимметричной парафазе дипольные центры, имеющие разную ориентацию в решетке, становятся при переходе в полярную сегнетофазу физически неэквивалентными.

Опыты проводились на монокристаллах гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO), активированных ионами $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$. Кристаллы LGO в параэлектрической фазе ($T > T_c = 10^\circ\text{C}$) относятся к ромбическому центросимметричному классу D_{2h} , а в сегнетофазе ($T < 10^\circ\text{C}$) – к ромбическому полярному классу C_{2v} ^{2,3}. В активированных кристаллах LGO: Cr^{3+} ионы Cr^{3+} замещают ионы Ge^{4+} , находящиеся в октаэдрическом окружении 6 ионов кислорода (GeO_6). В оптических спектрах сегнетофазы LGO: Cr^{3+} при низких температурах ($T < 190\text{K}$) наблюдаются две пары R -линий ${}^4A_2 - {}^2E$ (при $T = 2\text{K}$ положение $R_1, R_2 - 14360\text{cm}^{-1}, 14423\text{cm}^{-1}$; $R'_1, R'_2 - 14375\text{cm}^{-1}, 14430\text{cm}^{-1}$ – вставка на рис.1). Эти пары линий принадлежат двум типам Cr^{3+} -центров (R и R') с несколько отличающимся положением нижнего \bar{E} и верхнего $2\bar{A}$ ¹) возбужденных подуровней 2E -дублета⁴. Ширина (неоднородная) линий R_1 и R'_1 при 2K составляет $1,5\text{cm}^{-1}$, линии R_2 – существенно шире (6cm^{-1}), что вызвано сильным однородным уширением вследствие быстрой однофононной $2\bar{A} \rightarrow \bar{E}$ релаксации.

Нами было детально исследовано поведение R_1 и R'_1 -линий люминесценции LGO: Cr^{3+} в широком температурном интервале (2 – 310K), включающем точку фазового перехода. Измерялась температурная зависимость частотного расстояния $\Delta(T)$ между более узкими линиями R_1 и R'_1 (см. рис.1). Точки соответствуют измерениям $\Delta(T)$ в низкотемпературной области ($T < 190\text{K}$), где R_1 - и R'_1 -линии спектрально разрешены. Кружками представлены измерения в области $T > 190\text{K}$, где R_1 и R'_1 контуры вследствие их температурного

¹) Условно используется номенклатура подуровней 2E у Cr^{3+} в рубине.

уширения перекрываются и где $\Delta(T)$ определялось путем модельного представления суммарного неразрешенного контура $R_1 + R'_1$ в виде суммы двух смещенных на величину Δ лоренцевых контуров R_1 и R'_1 с учетом температурного однородного уширения линий.

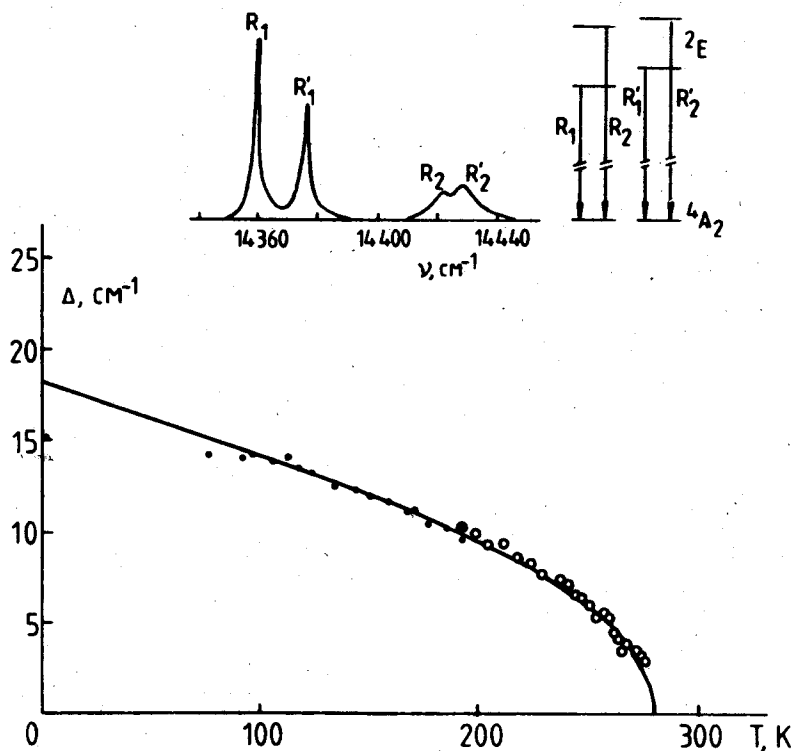


Рис.1. Температурная зависимость расстояния между линиями R_1 и R'_1 в спектре люминесценции $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет $\Delta(T) = 1,05 \cdot (279 - T)^{1/2}$. На вставке – спектр люминесценции $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ ($T = 77 \text{ K}$) и схема переходов в R и R' -центрах

Как видно из рис.1, при нагревании сегнетофазы $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ от гелиевых температур частотный интервал Δ между R_1 и R'_1 монотонно уменьшается и при приближении к точке ФП T_c $\Delta(T)$ быстро стремится к нулю. В точке T_c линии R_1 , R'_1 сливаются в одну, и выше T_c в парафазе $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ существует только одна R_1 -линия. Отсюда прямо следует, что единственный тип Cr^{3+} -центров в парафазе LGO при ФП в сегнетофазу ($T < T_c$) расщепляется в два физически неэквивалентных типа центров. Отметим, что с общностью происхождения двух (R и R') типов центров в сегнетофазе $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ согласуется и близость спектрального положения линий в парах $R_1 - R'_1$ и $R_2 - R'_2$, а также близость радиационных времен R - и R' -центров (5 и 6,5 мс соответственно⁴). Аналогичное превращение одного типа Cr^{3+} в два при ФП из пара- в сегнетофазу наблюдалось и по спектрам ЭПР $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ ⁵.

Для понимания природы обнаруженной трансформации центров в $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ при фазовом переходе чрезвычайно важными являются результаты исследования симметричных свойств центров путем изучения влияния на R_1 - и R'_1 -линии

сегнетофазы LGO:Cr³⁺ внешнего электрического поля ^{6,7}. Во внешнем поле E , направленном вдоль ромбических осей a , b , c , наблюдалось симметричное, линейное по $|E|$ "псевдоштарковское" ⁸ расщепление линий. Оно обусловлено разным по величине линейным штарковским сдвигом частот переходов $\Delta\nu = (d \cdot E)$ у дипольных (безинверсионных) центров, отличающихся только ориентацией в решетке и имеющих поэтому разную проекцию "эффективного" дипольного момента d на направление внешнего поля E ($d = d^* - d_0$, где d^* и d_0 - постоянные дипольные моменты в двух электронных состояниях центра, между которыми происходит электронный переход). Из опытной картины псевдоштарковского расщепления R_1 и R'_1 следует ^{6,7}, что направление d у R_1 и R'_1 -центров в решетке LGO близко к оси a ($d_a = 0,35 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ для R_1 , $d_a = 0,19 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$ для R'_1 ; проекция d на ось b на порядок величины меньше; проекция на сегнетоэлектрическую ось c вообще не проявляется на опыте). Указанная ориентация d в решетке однозначно указывает ^{6,7} на триклинную безинверсионную симметрию R - и R' -центров LGO:Cr³⁺ (точечная группа C_1). Вывод о C_1 -симметрии центров в LGO:Cr³⁺ сделан и на основе изучения спектров ЭПР ⁵.

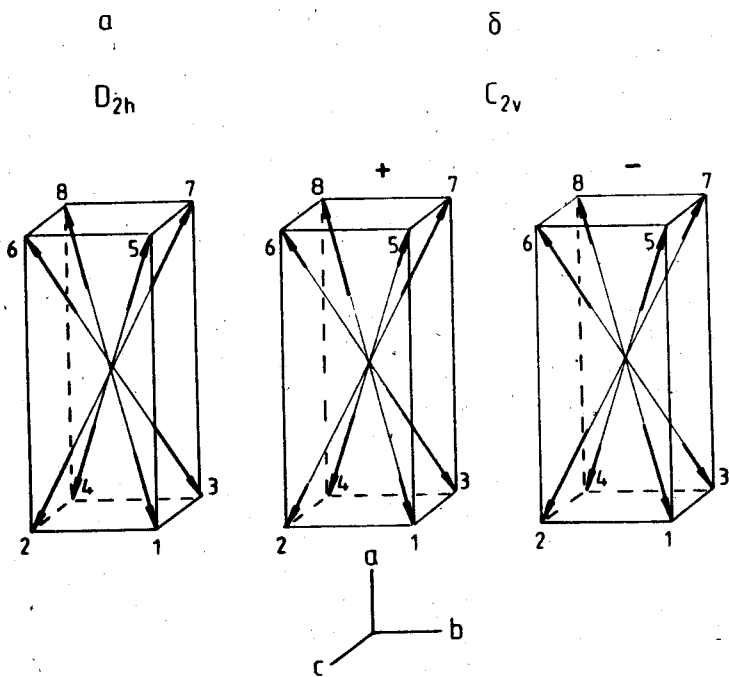


Рис.2. Схема расположения дипольных моментов C_1 -центров в решетке парафазы D_{2h} (а) и в доменах сегнетофазы C_{2v} (б)

Проанализируем свойства ансамбля C_1 -центров в ромбической решетке LGO, как в ее параэлектрической фазе (D_{2h}), так и после ФП в сегнетофазу (C_{2v}). В параэлектрической фазе D_{2h} число физически эквивалентных позиций C_1 -центров Cr³⁺, отличающихся ориентацией (ориентационное выро-

ждение), равно $G/g = 8$, где $G = 8$ и $g = 1$ — порядок группы симметрии кристалла (D_{2h}) и группы симметрии центра (C_1) соответственно. На рис.2а схематически показано расположение дипольных моментов d для этих 8 позиций центров, полученные применением операций группы симметрии D_{2h} .

В сегнетоэлектрической фазе C_{2v} ($G = 4$) число G/g физически эквивалентных позиций центров с симметрией C_1 ($g = 1$) равно 4. Поэтому при ФП $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ ансамбль из 8 позиций центров должен распасться на два физически неэквивалентных ансамбля, каждый из которых содержит по 4 позиции, отличающиеся ориентацией. Этим с точки зрения симметрии объясняется возникновение в LGO:Cr³⁺ при $T < T_c$ двух типов Cr³⁺-центров R и R' из одного типа, наблюдаемого в парафазе. Позиции, отвечающие R - и R' -центрам в сегнетофазе, схематически показаны на рис.2б (с помощью стрелок d разной длины). Двум ансамблям R , R' в одном сегнетоэлектрическом домене (и соответственно, R' , R в другом) отвечают позиции (1,2,5,6) и (3,4,7,8), отличающиеся знаком проекции d на полярную сегнетоэлектрическую ось c домена (ось C_2 группы C_{2v} парафазы).

Наблюдаемое дублетное расщепление R_1 -линии при $T < T_c$ (рис.1) мы связываем с тем, что у R - и R' -центров, имеющих противоположную по знаку проекцию d_c на полярную c -ось домена, происходит противоположный по знаку линейный штарковский сдвиг электронных уровней и частот оптических переходов. Этот штарковский сдвиг вызван направленным по c нечетным кристаллическим (электрическим) полем E_{loc} , которое индуцируется в месте расположения Cr³⁺ полярным параметром порядка $\vec{\eta}(E_{loc} \sim \vec{\eta})$. Следовательно, наблюдаемое расщепление R_1 -линии в сегнетофазе (рис.1) можно рассматривать как своеобразное псевдоштарковское расщепление линии в индуцированном параметром порядка $\vec{\eta}$ внутреннем электрическом поле сегнетофазы.

Измеренный температурный ход расщепления $\Delta(T)$ в широком интервале температур хорошо описывается (см.рис.1) корневой зависимостью $\Delta(T) = 1,05(\text{см}^{-1}/\text{K}^{1/2})(T_c - T)^{1/2}$, где $T_c = 6^\circ \text{C}$. Зависимость $(T_c - T)^{1/2}$ характерна для температурной зависимости параметра порядка у непрерывных ФП второго рода, к которым относится и ФП в LGO^{2,3}. Векторному параметру порядка в LGO отвечает слабо полярная оптическая мода $\vec{\eta}$ в центре зоны Бриллюэна⁹. Можно считать, что величина линейного по внутреннему полю псевдоштарковского расщепления Δ , происходящего из-за противоположного сдвига R -линий у Cr³⁺-центров с противоположным знаком проекции d на сегнетоось c : $\Delta \sim (d_c E_{loc}) \sim \eta \sim (T_c - T)^{1/2}$. Вид опытной зависимости $\Delta(T)$ естественно объясняется, таким образом, в рамках представления о псевдоштарковском расщеплении во внутреннем поле. Из экспериментальной оценки для $d_c (< 10^{-6} \text{см}^{-1}/(\text{В}/\text{см})^7)$ следует, что наблюдаемому максимальному расщеплению $\Delta \approx 15 \text{см}^{-1}$ отвечают нечетные внутрикристаллические поля $\sim 10^7 \text{В}/\text{см}$.

Как видно, расщепление R -линий LGO:Cr³⁺ при фазовом переходе решающим образом связано с наличием у Cr³⁺-центров составляющей дипольного момента на направление сегнетоэлектрической оси c . Такая проекция возникает только при сложной структуре центров. Действительно, в регулярной решетке LGO (D_{2h}) позиция замещаемого ионом Cr³⁺ иона Ge⁴⁺ в октаэдрическом окружении (рис.3) имеет моноклинную точечную симметрию (группа C_2) с осью второго порядка $C_2 \parallel b$. Дипольный момент в таком центре по условиям симметрии¹⁰ $\parallel C_2 \parallel b$. Однако опыты^{6,7} указывают на более низкую

триклинную C -симметрию центра с направлением d , близким к $\parallel a$. Согласно предложенной модели центра ⁵, в $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ в состав центра – кроме иона Cr^{3+} – входит нестехиометрический ион Li^+ (см. рис.3). Ион Li^+ , локально компенсирующий избыточный заряд Cr^{3+} (Ge^{4+}), находится в соседней октаэдрической пустоте, смещенной относительно Cr^{3+} вдоль направления $\parallel a$. В согласии с опытом ⁵⁻⁷, точечная симметрия такого центра – триклинная C_1 . Легко получить, что кулоновское поле Li^+ индуцирует в ионе Cr^{3+} (позиция с симметрией C_2) дополнительно к упомянутому выше "исходному" моменту $\parallel C_2 \parallel b$ две другие компоненты d , лежащие в плоскости $\perp C_2$ (рис.3).

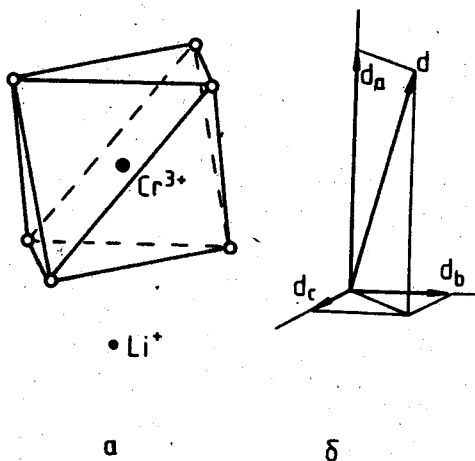


Рис.3. Модель Cr^{3+} -центра ⁵ и схема его дипольного момента

При этом компонента d_a (на линии Cr^{3+} - Li^+) очевидно будет наибольшей, а ортогональная к ней (d_c) - малой (эта ситуация $d_a \gg d_c$ проявляется в псевдоштарковском расщеплении во внешнем поле ^{6,7}). Таким образом, только благодаря присутствию иона-компенсатора Li^+ -центры в $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$ имеют (хотя и очень малую) проекцию d на сегнетоэлектрическую ось, что принципиально необходимо для самого существования псевдоштарковского расщепления R -линий во внутреннем поле при фазовом переходе $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$, отражающего расщепление единого при $T > T_c$ ансамбля центров на два при $T < T_c$.

В заключение отметим, что наблюдаемая физическая природа расщепления спектральных линий при сегнетоэлектрическом ФП в $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$, связанная со снятием "ориентационного" вырождения центров во внешнем поле сегнетофазы, принципиально отличается от описанного в ¹¹ расщепления линий Cr^{3+} при структурном ФП в SrTiO_3 , где расщепление R -линий вызвано расщеплением орбитально вырожденных уровней отдельного иона при понижении симметрии локального кристаллического поля при ФП.

Авторы благодарны Б.К.Севастьянову, А.Б.Быкову, М.Ю.Шаронову за предоставление образцов $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}$, В.С.Вихнину, А.К.Таганцеву и Б.З.Малкину за полезное обсуждение.

1. М.Е.Лайнс, А.М.Гласс, Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1988, 455.
2. M.Wada, and Y.Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. 52, 193 (1983).
3. Y.Iwata, I.Shibuya, M.Wada et al., J. Phys. Soc. Jpn 56, 2420 (1987).
4. R.C.Powell, J. Appl. Phys. 39, 4517 (1968); Phys. Rev. 173, 358 (1968).

5. А.А.Галеев, Н.М.Хасанова, А.В.Быков и др., В сб.: Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов. Казань: Изд.-во Казанского Университета, 1990, с.77.
6. S.A.Basun, S.P.Feoflov, A.A.Karlynskii et al., Proc. of DPC-91, Leiden, 1992, to be published.
7. С.А.Басун, А.А.Каплянский, С.П.Феофилов, ФТТ, в печати.
8. W.Kaiser, S.Sugano, and D.L.Wood, Phys. Rev. Lett. 6, 605, (1961).
9. A.A.Volkov, G.V.Kozlov, Y.G.Goncharov et al., J. Phys. Soc. Jpn. 54, 818 (1985).
10. А.А.Каплянский, В.Н.Медведев, Опт. и спектр. 23, 743 (1967).
11. S.E.Stokowski, A.L.Schawlow, Phys. Rev. 178, 457 (1969); 464.