

## ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЯ МНОГОЦЕНТРОВОГО КРИСТАЛЛА $KZnF_3:Cr^{3+}$

*М.В. Митягин, С.И. Никитин, А.И. Помичов, Н.И. Силкин, А.Л. Столов*

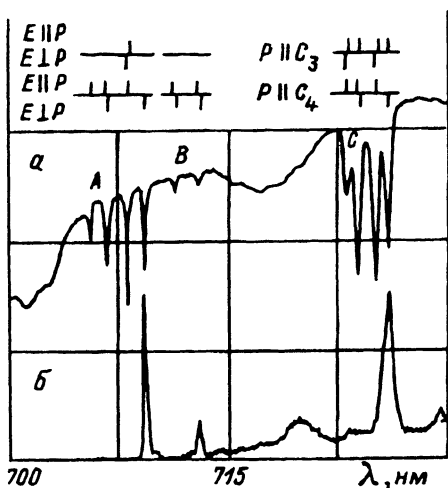
Интерес к спектроскопическим исследованиям кристалла  $KZnF_3$ , активированного ионами  $Cr^{3+}$ , в значительной мере обусловлен практическим его использованием в качестве рабочего вещества перестраиваемого лазера [1,2]. Лазерный эффект получен в диапазоне 780–870 нм на переходе уровня  ${}^4T_2$  в основное состояние, которому при комнатной температуре соответствует бесструктурная полоса в спектрах поглощения и люминесценции.

В низкотемпературном (4.2 К) спектре поглощения на том же переходе наблюдаются три группы узких линий, обозначенных на рисунке буквами *A*, *B* и *C*, причем длинноволновая линия в каждой группе является резонансной — она совпадает с бесфонной линией низкотемпературного спектра люминесценции. Таким образом, в оптических спектрах регистрируются три неэквивалентных центра, что характерно для кристаллов с гетеровалентной активацией.

При замещении двухзарядных катионов в кристалле  $KZnF_3$  (кубическая решетка, пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) ионами  $Cr^{3+}$  образуются центры, различающиеся природой и расположением дефекта, компенсирующего избыточный заряд примесного иона. В спектрах ЭПР обнаружены центры кубической, тригональной симметрии и два тетрагональных центра [3], причем начальное расщепление основного состояния  ${}^4A_2$  для одного из тетрагональных центров равно  $0.1 \text{ см}^{-1}$ , а для тригональных —  $0.32 \text{ см}^{-1}$ . Величина начального расщепления однозначно связана с аксиальной компонентой кристаллического поля и, следовательно, с расстоянием между ионом  $Cr^{3+}$  и зарядовым компенсатором.]

В работе [4] на основании косвенных признаков проведено отнесение оптических спектров к центрам, обнаруженным в спектрах ЭПР. В частности, учтено, что при неизменной величине кубической части кристаллического поля по мере роста аксиальной компоненты должно увеличиваться расщепление состояния  ${}^4T_2$  и, следовательно, должна уменьшаться частота линий низкотемпературной люминесценции центра. По этому признаку группы линий *A*, *B* и *C* отнесены соответственно к кубическим, тетрагональным и тригональным центрам. Для группы *A* отнесение подтверждается расчетом спин-орбитального расщепления состояния  ${}^4T_2$  в кристаллическом поле кубической симметрии [5].

Менее убедительно отнесение двух других групп линий. Связана эта неопределенность, во-первых, с тем, что даже при температуре 4.2 К не удается обнаружить различия между временами жизни уровня  ${}^4T_2$  для тетрагональных и кубических центров. Оптические переходы с уровня  ${}^4T_2$  для кубических центров в отличие от тетрагональных в электродипольном приближении запрещены, а энергетический обмен между центрами *A* и *B*, как это следует из спектров низкотемпературной люминесценции, малоэффективен. Во-вторых, имеет место несоответствие числа аксиальных центров в оптических и ЭПР спектрах. В спектре ЭПР обнаружены два тетрагональных и один тригональный центр, тогда как в



Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) кристалла  $KZnF_3:Cr^{3+}$  при  $T = 4.2$  К.

В верхней части рисунка схематично изображены спектры поглощения при аксиальном давлении.

оптических спектрах — один тетрагональный и два тригональных центра [5]. Поскольку прямых определений симметрии оптических центров не проводилось, в настоящей работе сообщается о некоторых результатах пьезоспектроскопических исследований.

Кристаллы выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовом тигле, опускающемся из зоны расплава со скоростью 5 мм/ч. Концентрация ионов хрома в шихте изменялась от 0.1 до 1%, однако соотношение между интенсивностями линий отдельных центров как в оптических спектрах, так и в спектрах ЭПР в этом концентрационном диапазоне сохранялось неизменным. Наиболее приемлема концентрация для пьезоспектроскопических исследований 0.5%.

Из монокристаллических булек вырезались образцы в форме параллелепипедов размерами  $3 \times 5 \times 2$  мм так, чтобы нормали к двум противоположным граням, к которым прикладывалось давление, были параллельны либо тетрагональной, либо тригональной оси кристалла.

При неразрушающих давлениях  $P = 20$  кг/мм<sup>2</sup> величина расщеплений не превышала  $1$  см<sup>-1</sup>, что существенно меньше их ширины ( $5$  см<sup>-1</sup>). Регистрация таких расщеплений осуществлялась по сигналу линейного дихроизма в спектрах поглощения, наблюдаемых в направлении, перпендикулярном давлению [6]. Результаты экспериментов показаны в верхней части рисунка.

Двенадцатикратно вырожденное состояние  $^4T_2$  в поле кубической симметрии расщепляется на два дублета ( $\Gamma_6, \Gamma_7$ ) и два квартета ( $\Gamma_8$ ), причем, согласно расчетам [5], квартетными являются два средних уровня. Как видно из рисунка, в поле одноосной деформации из-за понижения симметрии центра снимается вырождение именно этих уровней. Одновременно нарушается пространственная изотропия оптических свойств кристалла, вследствие чего появляется преимущественная поляризация линий либо в направлении давления, либо в плоскости, ортогональной давлению. Таким образом, пьезоспектроскопический эксперимент подтверждает правильность отнесения группы линий А к центрам кубической симметрии.

Для аксиальных центров состояние  $^4T_2$  содержит шесть крамеровских дублетов, которые не расщепляются при дальнейшем понижении симме-

три. Пьезоспектроскопическое расщепление линий этих центров может быть обусловлено только снятием ориентационного вырождения (шести-кратного для тетрагональных и восьмикратного для тригональных центров).

Вследствие малой интенсивности линий группы  $V$  из шести переходов в условиях эксперимента удается обнаружить только два. Линии этой группы расщепляются при давлении  $P \parallel C_4$  и не расщепляются при  $P \parallel C_3$ , что является достаточным признаком для отнесения их к тетрагональным центрам. Действительно, при  $P \parallel C_3$  все тетрагональные центры находятся в одинаковых условиях и деформация может привести лишь к сдвигу линий. Расщепление при  $P \parallel C_4$  обусловлено частичным снятием ориентационного вырождения из-за образования двух неэквивалентных относительно  $P$  центров, различающихся частотами и поляризацией оптических переходов.

Каждая из четырех линий группы  $C$  при давлении  $P \parallel C_3$  расщепляется на две ортогонально-поляризованные компоненты, и, следовательно, можно полагать, что эти линии принадлежат тригональным центрам, для которых при  $P \parallel C_3$  ориентационное вырождение частично снимается. Однако в тригональном поле уровень  ${}^4T_2$  должен расщепляться на шесть компонент. Отсутствие в спектре двух линий можно объяснить либо запретом на переходы правилами отбора, либо малой величиной тригонального поля, действующего на состоянии  ${}^4T_2$ , вследствие чего вызванное этим полем расщепление близко к кубическому: расстояние между двумя парами уровней  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_{5,6}$  (в кубическом приближении  $\Gamma_8$ ) скрыто в ширинах линий. Предпочтительным является второй вариант. Квазикубическое расщепление орбитального триплетта ранее наблюдалось в тригональных кристаллах  $\text{LiCaAlF}_6$  (состояние  ${}^4T_2$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  [7]) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (состояние  ${}^3T_2$  иона  $\text{V}^{3+}$  [8]). Оно объясняется редукцией тригональной компоненты кристаллического поля, вызванной динамическим эффектом Яна-Теллера.

Такая интерпретация спектра группы  $C$  в  $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$  подтверждается расщеплением одной из линий при  $P \parallel C_4$ , когда ориентационное вырождение тригональных центров сохраняется и наблюдаемое расщепление может быть объяснено только снятием собственного вырождения одного из квазиквартетных уровней состояния  ${}^4T_2$ .

#### Список литературы

- [1] Brauch U., Durr U. // Optics Letters. 1984. V. 9. N 10. P. 441-442.
- [2] Митягин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шкадаревич А.П., Ягудин Ш.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 8. С. 1512-1519.
- [3] Binois M., Leble A., Rosseau J.J., Fayet J.C. // J. Physique Coll. 1973. V. 34. C9. P. 285-288.
- [4] Vails Y., Buzare J.Y., Rousseau M. // J. Phys. Condens. Mater. 1990. V. 2. P. 3997-4003.
- [5] Pilla O., Galanetto E., Montagna M., Viliani G. // Phys. Rev. 1988. V. 38. N 5. P. 3477-3481.
- [6] Винокуров А.В., Кораблева С.Л., Поминов А.И., Столов А.Л. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2500-2502.
- [7] Wannemacher R., Meltzer R.S. // J. Luminescence. 1989. V. 43. P. 251-260.
- [8] Scott W.C., Starge M.D. // Phys. Rev. 1966. V. 146. N 1. P. 262-264.

Казанский государственный университет

Поступило в Редакцию  
16 апреля 1993 г.