

УДК 535.37 : 548.0

© 1992

ПСЕВДОШТАРКОВСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ
 $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}^{3+}$,
 ИНДУЦИРОВАННОЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ФАЗОВЫМ
 ПЕРЕХОДОМ

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

Экспериментально обнаружено, что ансамбль примесных центров Cr^{3+} в параэлектрической D_{2h} фазе $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO) расщепляется при переходе в C_{2v} -сегнетофазу на два физически неэквивалентных ансамбля центров. Этот эффект, проявляющийся в дублетном расщеплении R -линий Cr^{3+} -центров при охлаждении кристалла ниже T_c , связан с низкой безынверсионной (триклинная C_1) симметрией центров и наличием у них постоянного дипольного момента. Показано, что дублетное расщепление R -линий Cr^{3+} при фазовом переходе есть псевдоштарковское расщепление во внутреннем нечетном поле, индуцируемом в сегнетофазе полярным параметром порядка. Симметрия центров C_1 прямо установлена в опытах по исследованию псевдоштарковского расщепления R -линий сегнетофазы LGO : Cr^{3+} во внешнем электрическом поле и указывает на наличие заряженного иона (Li^+) в окружении Cr^{3+} , компенсирующего заряд центра.

Исследование эффектов структурных фазовых переходов (ФП) в оптических электронных спектрах примесных ионов-зондов является одним из действенных спектроскопических методов изучения свойств ФП в кристаллах [1]. В настоящей работе экспериментально обнаружен новый вид расщепления чисто электронных спектральных линий примесных центров при сегнетоэлектрическом ФП. Это расщепление линий в спектре обусловлено тем, что физические эквивалентные в centrosимметричной парафазе безынверсионные (дипольные) центры, имеющие разную ориентацию в решетке, становятся при переходе в полярную сегнетофазу физически и энергетически неэквивалентными.

Опыты проводились на монокристаллах гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO), активированных ионами Cr^{3+} ($3d^3$). Кристаллы LGO орторомбические; в параэлектрической фазе ($T > T_c = 10^\circ\text{C}$) они относятся к centrosимметричному классу D_{2h} , а в сегнетофазе ($T < 10^\circ\text{C}$) — к 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). При этом как оптические спектры Cr^{3+} [4, 5], так и спектры ЭПР [6] указывают на существование в сегнетофазе ($T < T_c$) двух типов Cr^{3+} -центров. 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 $R_1 - 14\,360\text{ см}^{-1}$, $R_2 - 14\,423\text{ см}^{-1}$ и $R'_1 - 14\,375\text{ см}^{-1}$, $R'_2 - 14\,430\text{ см}^{-1}$; рис. 1), принадлежащих двум типам Cr^{3+} -центров (R и R') с несколько отличающимся положением нижнего \bar{E} и верхнего $2\bar{A}$ возбужденных подуровней 2E -дублета [4, 5].¹ Ширина (неоднородная) линий ${}^4A_2 - \bar{R}_1$ и R'_1 при 2 К составляет 1.5 см^{-1} ; линии ${}^4A_2 - 2\bar{A}$ R_2 и R'_2 обладают сильным однородным уширением (6 см^{-1}), что вызвано быстрой однофононной $2\bar{A} \rightarrow \bar{E}$ релаксацией.

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

Близкое спектральное положение линий $R_1-R'_1$ и $R_2-R'_2$, как и близость радиационных времен R - и R' -центров (5 и 6.5 мс соответственно [4, 5]), позволяло предполагать, что R - и R' -центры Cr^{3+} близки по микроскопической структуре, существование двух типов центров в сегнетофазе связано с ФП в LGO и при переходе кристалла при $T = 10^\circ\text{C}$ в парафазу эти два типа центров станут идентичными [7]. В настоящей работе (см. раздел 1) это предположение экспериментально подтвердилось при детальном исследовании температурного поведения R_1 - и R'_1 -линий люминесценции LGO : Cr^{3+} , которые, как было показано, действительно сливаются в одну линию при переходе в парафазу в точке $T = T_c$. Для понимания природы обнаруженной трансформации центров Cr^{3+} при сегнетоэлектрическом переходе в LGO очень важными оказались результаты изучения симметричных свойств R - и R' -центров в сегнетофазе LGO : Cr^{3+} по эффекту Штарка на линиях R_1 и R'_1 во внешнем электрическом поле (см. раздел 2). В разделе 3 производится общее обсуждение экспериментальных результатов.

1. Температурная зависимость R -линий в спектре люминесценции LGO : Cr^{3+}

В интервале 2—300 К исследовалась температурная зависимость частотного расстояния $\Delta(T)$ между длинноволновыми узкими линиями (R_1 и R'_1) в спектре люминесценции LGO : Cr^{3+} (рис. 1). Результаты представлены на рис. 2 (кривая 1). Точки соответствуют прямым измерениям $\Delta(T)$ в низкотемпературной области ($T < 190$ К), где R_1 - и R'_1 -линии спектрально разрешены. При $T > 190$ К из-за сильного температурного уширения линий контуры R_1 и R'_1 перекрываются и прямое измерение $\Delta(T)$ становится невозможным. Поэтому в этой области температур величина $\Delta(T)$ (кружки на кривой 1, рис. 2) определялась расчетным путем — с помощью представления измеряемого на опыте суммарного неразрешенного контура $R_1 + R'_1$ в виде суммы двух лоренцевых контуров R_1 и R'_1 , максимумы которых сдвинуты на величины Δ , с учетом температурного уширения контуров. Соответствующая однородная полуширина контуров $\delta\nu(T)$ находилась путем экстраполяции в область $T > 190$ К температурной зависимости полуширин R - и R'_1 -линий, непосредственно измеренной при низкой температуре $T < 190$ К в условиях спектрального разрешения R_1 и R'_1 . На рис. 2 (кривая 2) измеренная на опыте температурная зависимость полуширины $\delta\nu_{R_1}(T)$ контура линии R_1 при $T < 190$ К показана крестиками, а результат экстраполяции этой зависимости $\delta\nu_{R_1}(T)$ в область $T > 190$ К изображен штриховой линией. Треугольниками на кривой 2 показана экс-

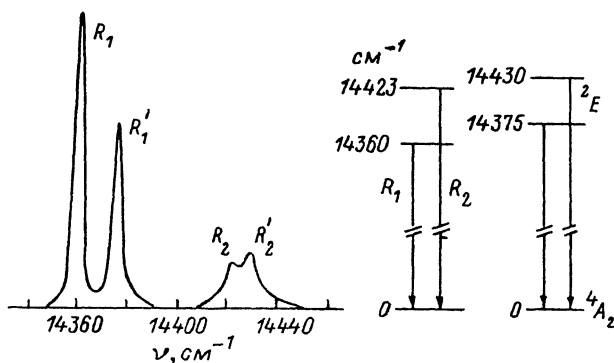


Рис. 1. Спектр люминесценции сегнетофазы LGO : Cr^{3+} ($T = 77$ К) и схема переходов в R - и R' -центрах.

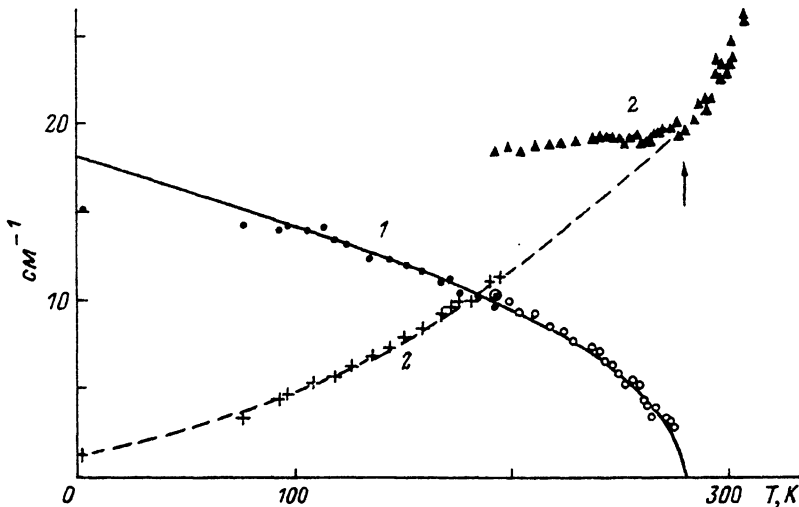


Рис. 2. Температурная зависимость интервала Δ между R_1 - и R'_1 -линиями люминесценции (1) и полуширины контура R -линий (2).

периментально измеренная при $T > 190$ К полуширина $\delta\nu_{R_1+R'_1}(T)$ суммарного спектрально-неразрешенного контура $R_1 + R'_1$.

Как видно из кривой 1 (рис. 2), при нагреве сегнетофазы LGO : Cr^{3+} от гелиевых температур частотный интервал Δ между R_1 и R'_1 монотонно уменьшается² 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 LGO : Cr^{3+} существует только одна R -линия.

Этот вывод наглядно подтверждается ходом экспериментально измеренной температурной зависимости полуширины $\delta\nu_{R_1+R'_1}(T)$ контура $R_1 + R'_1$ (точки кривой 2 при $T > 190$ К), которая испытывает резкий излом в точке T_c (см. стрелку). Действительно, наблюдаемый в парафазе при $T > T_c$ рост $\delta\nu$ обязан температурному уширению единственной линии спектра R_1 и ход $\delta\nu(T)$ в этой области, как видно из рис. 2, вообще говоря, хорошо совпадает с кривой температурного уширения $\delta\nu(T)$ отдельных R_1 -, R'_1 -линий в сегнетофазе при низких температурах ($T < 190$ К). Резкое замедление (излом) в точке T_c сужения R_1 -линий в сегнетофазе при охлаждении кристалла, очевидно, обязано вкладу дополнительного уширения измеряемого $\delta\nu$ за счет возникающего в T_c расщепления линий на $R_1 + R'_1$, величина которого Δ растет при дальнейшем охлаждении сегнетофазы ниже T_c .

Из описанных спектроскопических опытов 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.

2. Влияние внешнего электрического поля на R -линии в спектре люминесценции сегнетофазы LGO : Cr^{3+}

В опытах, проводимых при $T = 2$ К, использовались тонкие (~ 0.2 мм) пластинки LGO : Cr^{3+} , ориентированные перпендикулярно ромбическим осям a ,

² Заметим, что небольшое сближение линий $R_1-R'_1$ при нагреве кристаллов LGO : Cr^{3+} в области $T < 200$ К следует из рис. 3 работы [5].

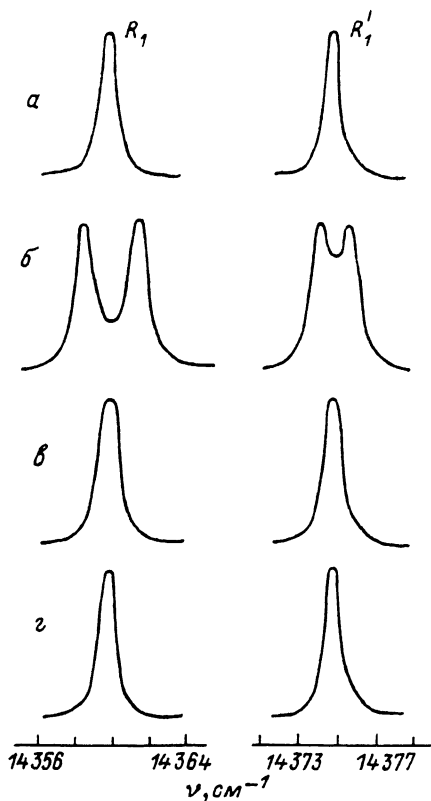


Рис. 3. R_1 и R'_1 -линии люминесценции в спектре сегнетофазы LGO : Cr^{3+} ($T = 2$ К) при $E = 0$ (а) и во внешнем электрическом поле $|E| = 350$ кВ/см: ||а (б), ||б (в), ||с (д).

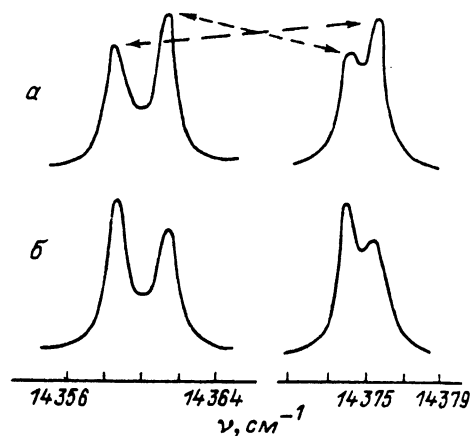


Рис. 4. Псевдоштарковское расщепление R_1 - и R'_1 -линий при $E \parallel a$ ($|E| = 350$ кВ/см) в спектрах образцов, охлажденных до $T = 2$ К в электрическом поле (а), и после обращения знака поля при 2 К (б).

б, с, с нанесенными на грани прозрачными электродами. К электродам прикладывалось постоянное напряжение, и через них светом Ag-лазера (514.5 нм) осуществлялось возбуждение люминесценции. Приложение внешнего поля к охлажденному до $T = 2$ К образцу в случае $E \parallel a$ вызывает обратимое симметричное дублетное расщепление линий R_1 и R'_1 , величина которого линейно зависит от поля и разная у R_1 и R'_1 (рис. 3): $2\Delta\nu_R$ (см^{-1}) = $0.7 \cdot 10^{-5} E$ (В/см); $2\Delta\nu_{R'}$ (см^{-1}) = $0.38 \cdot 10^{-5} E$ (В/см). При $E \parallel b$ в максимальном поле 350 кВ/см наблюдается лишь симметричное уширение линий R_1 , R'_1 , а при $E \parallel c$ (сегнетоось) заметного влияния поля на линии R_1 , R'_1 не обнаруживается (рис. 3).

Картина симметричного, линейного по внешнему полю E дублетного расщепления R_1 - и R'_1 -линий LGO : Cr^{3+} (рис. 3) типична для так называемого «псевдоштарковского расщепления» [8], которое первоначально было обнаружено в спектрах Cr^{3+} в центросимметричных тригональных кристаллах рубина [8], а затем у центросимметричных кристаллов других сингоний, в том числе ромбической (александрит $\text{BeAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ [9]). Псевдоштарковское расщепление наблюдается в спектрах примесных центров, у которых точечная группа симметрии не обладает инверсией. Такой центр имеет постоянный электрический дипольный момент, в общем случае разный в основном (d_0) и возбужденном (d^*) состояниях центра. Из-за этого во внешнем поле E происходит линейный по полю штар-

ковский сдвиг частоты оптического чисто электронного перехода в центре $\Delta\nu = (\mathbf{d} \cdot \mathbf{E})$, где $\mathbf{d} = \mathbf{d}^* - \mathbf{d}_0$ — некоторый эффективный «спектроскопический» дипольный момент. Поскольку дипольные центры обычно образуют в решетке несколько различным образом ориентированных групп («ориентационное вырождение»), проекции \mathbf{d} на \mathbf{E} для которых могут различаться, то в поле \mathbf{E} происходит расщепление спектральной линии на несколько компонент, при этом каждая из компонент отвечает оптическим переходам в отдельных группах центров с данной проекцией \mathbf{d} на направление внешнего поля \mathbf{E} .

Наблюдение дублетного псевдоштарковского расщепления в спектрах LGO: Cr^{3+} прямо указывает на безынверсионный характер локальной симметрии R - и R' -центров Cr^{3+} и на наличие у них постоянного дипольного момента. Двум симметрично смещенным компонентам псевдоштарковских дублетов R_1 и R'_1 при $\mathbf{E} \parallel a$ ($\mathbf{E} \parallel b$) отвечают, очевидно, переходы ${}^4A_2 - \bar{E}$ в Cr^{3+} -центрах, у которых проекции дипольных моментов \mathbf{d} на ось a (ось b) имеют противоположное направление. Из того факта, что у R_1 и R'_1 величина псевдоштарковского дублетного расщепления при $\mathbf{E} \parallel a$ на порядок больше этой величины при $\mathbf{E} \parallel b$, а при $\mathbf{E} \parallel c$ псевдоштарковское расщепление не фиксируется вовсе (рис. 3), следует, что соотношение проекций момента \mathbf{d} Cr^{3+} -центров на оси кристалла (a, b, c) имеет вид $d_a \gg d_b \gg d_c$. Таким образом, направления моментов \mathbf{d} у R - и R' -центров в решетке оказываются весьма близкими к направлению ромбической оси a .

Следует отметить, что симметричная картина «псевдоштарковского» расщепления наблюдается на опыте при 2 К в условиях, когда внешнее поле прикладывается к кристаллу после его охлаждения до 2 К. Однако если внешнее поле $\mathbf{E} \parallel a$ прикладывается к образцу уже при комнатной температуре, а последующее охлаждение образца до 2 К происходит в этом поле \mathbf{E} , то наблюдаемые при $T = 2$ К псевдоштарковские дублеты оказываются асимметричными. Асимметрия (разная у R_1 и R'_1) состоит в неравенстве интенсивностей компонент дублетов (длинноволновая компонента слабее; рис. 4, а). Если теперь при $T = 2$ К поменять знак приложенного поля, то знак асимметрии меняется (длинноволновая компонента становится сильнее; рис. 4, б).

3. Обсуждение результатов

В описанных выше спектроскопических экспериментах с LGO: Cr^{3+} наблюдались расщепления R -линий люминесценции ионов Cr^{3+} , индуцированные как температурным изменением внутрикристаллического поля при сегнетоэлектрическом ФП в LGO $D_{2h} - C_{2v}$ - (раздел 1), так и воздействием внешнего электрического поля (псевдоштарковское расщепление; раздел 2). Как будет показано ниже, оба эффекта тесно связаны между собой и оба они обусловлены специфической безынверсионной симметрией Cr^{3+} -центров, связанной с их сложной структурой.

Вывод о расщеплении единственного в парафазе LGO типа оптических Cr^{3+} -центров на два физически неэквивалентных типа при ФП LGO в сегнетофазу (раздел 1) согласуется с данными [6], где аналогичное превращение одного типа Cr^{3+} в два при ФП из пара- в сегнетофазу наблюдалось по температурной зависимости спектров ЭПР ионов Cr^{3+} . Естественно считать, что оптические спектры Cr^{3+} , изучаемые в данной работе, и спектры ЭПР Cr^{3+} , изученные в [6], принадлежат одним и тем же центрам Cr^{3+} в LGO: Cr^{3+} .³

1) Физическая структура и дипольный момент оптических центров в LGO: Cr^{3+} . На основе изучения спектров ЭПР LGO: Cr^{3+} в [6] была предложена физическая модель Cr^{3+} -центров в LGO (рис. 5, а). В этой модели в состав центра, кроме иона Cr^{3+} , замещающего в решетке LGO ион Ge^{4+} в октаэдриче-

³ В обеих работах использовались образцы LGO: Cr^{3+} , выращенные в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова в Москве.

ском окружении, виходит нестехиометрический ион Li^+ , находящийся в соседней октаэдрической пустоте, расположенной относительно Cr^{3+} на линии, параллельной оси a . Ион Li^+ локально компенсирует избыточный отрицательный заряд иона Cr^{3+} , замещающего Ge^{4+} . Указанная модель центра с локальной зарядовой компенсацией хорошо согласуется с опытными результатами настоящей работы.

Проанализируем сначала (для решетки парафазы D_{2b}) вопрос о направлении постоянного дипольного момента \mathbf{d} в модели центра (рис. 5, б), точечная симметрия которой описывается наиболее низкой (триклинной) безынверсионной группой C_1 и никак не ограничивает ориентацию \mathbf{d} в решетке [10]. В качестве исходного приближения примем сначала, что компенсирующий дефект (ион Li^+) в центре отсутствует. В этом случае симметрия центра отвечает симметрии позиции иона Cr^{3+} (Ge^{4+}). Последняя соответствует моноклинной точечной группе C_2 с единственной осью симметрии 2-го порядка C_2 , направленной в решетке D_{2b} вдоль ромбической оси b ($C_2 \parallel b$). В таком зарядово-нескомпенсированном моноклинном центре дипольный момент имеет по условиям симметрии [10] только одну направленную $\parallel C_2 \parallel b$ составляющую (d_b).

Включение в состав центра иона-компенсатора Li^+ приводит к возникновению в Cr^{3+} -центре дополнительно к проекции d_b двух других составляющих \mathbf{d} , которые индуцируются в ионе Cr^{3+} (Ge^{4+}) кулоновским полем иона Li^+ . Эти компоненты имеют вид (в осях $x \parallel a$, $y \parallel c$, $z \parallel b$)

$$\begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где α_{ik} — компоненты тензора поляризуемости для группы C_2 , а ε — компоненты электрического поля от Li^+ в области иона Cr^{3+} . Поскольку поле от Li^+ направлено вдоль a (только $\varepsilon_x \neq 0$), то ненулевыми компонентами индуцированного момента являются d_x и d_y , лежащие в плоскости $\perp C_2$. При этом следует ожидать, что компонента d_a (d_x) (вдоль самой линии Cr^{3+} — Li^+) будет наибольшей, а ортогональная к ней d_c (d_y) — мала (рис. 5, б).

Характер наблюдаемого псевдоштарковского расщепления R -линий (раздел 2), в котором проявилось наличие нескольких (d_a , d_b) компонент момента Cr^{3+} -центров, соответствует C_1 -симметрии центров, не налагающей ограничений на направление \mathbf{d} в решетке [10]. Сильная анизотропия псевдоштарковского расщепления ($d_a \gg d_b \gg d_c$) также качественно согласуется с обсуждавшимся выше «генезисом» компонент \mathbf{d} , связанным как с позиционной симметрией Cr^{3+} (d_b), так и с ролью компенсирующего заряда иона Li^+ (d_a , d_c).

2) Трансформация центров Cr^{3+} при сегнетоэлектрическом переходе в LGO : Cr^{3+} . Рассмотрим весь ансамбль C_1 -центров в ромбической решетке LGO как в ее параэлектрической фазе (D_{2b}), так и после ФП в сегнетофазу (C_{2v}). В параэлектрической (ромбической) фазе D_{2b} число физически эквивалентных позиций C_1 -центров Cr^{3+} , отличающихся только ориентацией центров в решетке (ориентационное вырождение), равно $G/g = 8$, где $G = 8$ и $g = 1$ — порядок группы симметрии кристалла (D_{2b}) и группы симметрии центра (C_1) соответственно. На рис. 6 схематически показано расположение дипольных моментов \mathbf{d} (d_a , d_b , d_c) для этих 8 позиций центров, полученное применением операций симметрии группы D_{2b} .

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 $D_{2b} \rightarrow C_{2v}$ ансамбль из 8 позиций центров C_1 должен неизбежно распаться на два физически неэквивалентных ансамбля, каждый из которых содержит по 4 позиции, отличающиеся ориентацией. Этим объясняется, с точки зрения симметрии, возникновение в LGO : Cr^{3+} при $T < T_c$ двух типов Cr^{3+} -центров R и R' из одного типа, наблюдаемого в парафазе. Позиции, отвечающие R - и R' -центрам в сегнетофазе, схематически показаны на рис. 6 с помощью стрелок \mathbf{d} разной величины. Эти

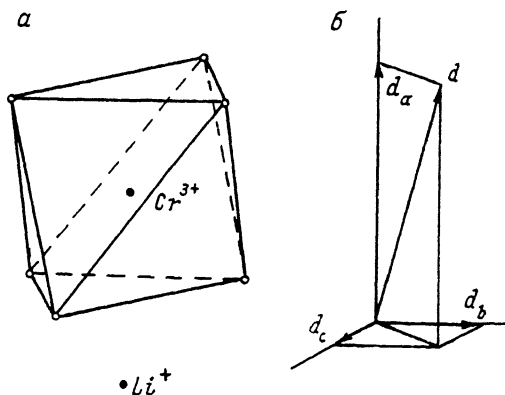


Рис. 5. Физическая модель центра в LGO : Cr^{3+} [6] (а) и схема его дипольного момента (б).

позиции установлены исходя из того, что физически неэквивалентными в сегнетофазе становятся Cr^{3+} -центры, отличающиеся знаком проекции дипольного момента на полярную сегнетоэлектрическую ось c (ось C_2 группы C_{2v} сегнетофазы). В соответствии с этим в сегнетофазе физически неэквивалентными становятся показанные на рис. 6 позиции (1, 2, 5, 6) и (3, 4, 7, 8), у которых проекции d_c имеют противоположное направление. Дополнительно следует учесть, что при ФП в образце образуются два сорта пространственных доменов, у которых полярная ось c направлена противоположным образом. Поэтому если в одном из доменов («положительном») R - и R' -центрам сопоставить соответственно группы (1⁺, 2⁺, 5⁺, 6⁺) и (3⁺, 4⁺, 7⁺, 8⁺), то в другом («отрицательном») домене R - и R' -центрам, наоборот, отвечают группы (3⁻, 4⁻, 7⁻, 8⁻) и (1⁻, 2⁻, 5⁻, 6⁻) соответственно (см. схематический рис. 6).

Физическую причину дублетного расщепления R_1 -линии при $T < T_c$ (рис. 2, кривая 1) мы видим в том, что у R - и R' -центров, имеющих противоположную по знаку проекцию d_c дипольного момента на полярную сегнетоэлектрическую

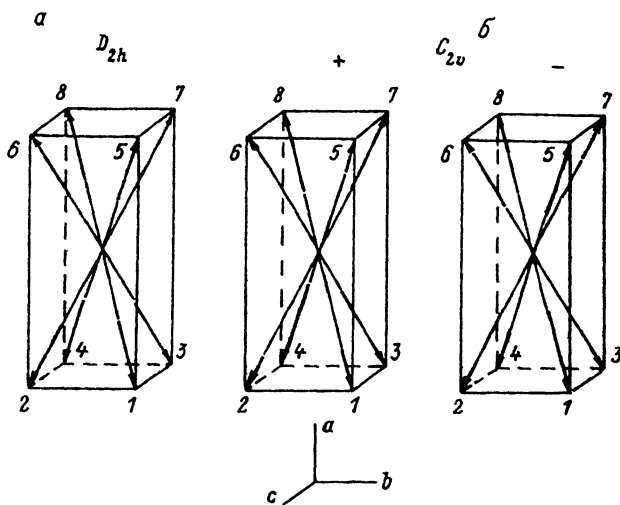


Рис. 6. Схема расположения дипольных моментов Cr^{3+} -центров в парафазе D_{2h} (а) и в сегнетофазе (б).

где домена, происходит противоположный по знаку линейный штарковский сдвиг электронных уровней и частот оптических переходов. Этот штарковский сдвиг вызван нечетным кристаллическим (электрическим) полем E_{loc} , которое индуцируется в месте расположения Cr^{3+} полярным параметром порядка η , которому в LGO отвечает слабо полярная оптическая мода в центре зоны Бриллюэна [12]. Поле E_{loc} в основном индуцировано происходящими при ФП смещениями атомных групп в непосредственном окружении иона Cr^{3+} . Феноменологически это поле может быть записано как

$$E_{loc} = \{\gamma_{ik}\} \eta, \quad i, k = x (\parallel a), \quad y (\parallel c), \quad z (\parallel b), \quad (2)$$

где γ_{ik} — компоненты симметричного тензора 2-го ранга, удовлетворяющие преобразованиям точечной группы симметрии позиции Cr^{3+} . В рассматриваемом случае зарядово-компенсированного центра Cr^{3+} с присутствием соседнего иона Li^+ эта симметрия отвечает триклинной C_1 и все 6 независимых компонент $\{\gamma_{ik}\}$ могут в принципе отличаться от нуля. Поскольку в векторе параметра порядка η ненулевой является лишь компонента η_y (вдоль сегнетоэлектрической оси c), то вектор E (E_x, E_y, E_z) имеет вид $E_{loc} (\gamma_{xy}\eta, \gamma_{yy}\eta, \gamma_{zy}\eta)$. Штарковский сдвиг уровней Cr^{3+} в таком поле имеет вид

$$\Delta\nu = (dE_{loc}) = (d_x\gamma_{xy} + d_y\gamma_{yy} + d_z\gamma_{zy}) \eta. \quad (3)$$

Рассматривая преобразование $(d_x\gamma_{xy} + d_y\gamma_{yy} + d_z\gamma_{zy})$ в выражении (3) при преобразованиях координат x, y, z элементами симметрии D_{2h} (переход между 8 ориентациями центров; рис. 6), легко получить, что величина $\Delta\nu$ одинакова для центров 1, 2, 5, 6, но меняет знак для центров 3, 4, 7, 8. Таким образом, расщепление имеет дублетный характер и величина расщепления R -линий в доменах сегнетофазы

$$\Delta = 2\Delta\nu = 2(d_x\gamma_{xy} + d_y\gamma_{yy} + d_z\gamma_{zy})|\eta|. \quad (4)$$

Следовательно, наблюдаемое дублетное расщепление R -линий в сегнетофазе (рис. 2) можно рассматривать как своеобразное «псевдоштарковское расщепление» линии в индуцируемом параметром порядка «внутреннем» электрическом поле сегнетофазы.

Измеренный температурный ход расщепления $R_1 - R'_1 \Delta(T)$ в широком интервале температур хорошо описывается корневой зависимостью $\Delta(T) = 1.05$ ($cm^{-1}/K^{1/2}$) $(T_c - T)^{1/2}$ (сплошная линия на рис. 2), где $T_c = 6^\circ C$. Величина $T_c = 6^\circ C$, полученная на наших образцах также при прямых измерениях диэлектрической аномалии $\epsilon(T)$, несколько отличается от $T_c = 10^\circ C$ для чистого LGO [2, 3], что связано, возможно, с ролью примеси Cr^{3+} [11]. Зависимость $(T_c - T)^{1/2}$ характерна для температурной зависимости параметра порядка у непрерывных ФП второго рода, к которым относятся и ФП в LGO [2, 3]. В соответствии с (4) можно считать, что величина линейного по внутреннему полю псевдоштарковского расщепления $\Delta \sim (d \cdot E_{loc}) \sim |\eta| \sim (T_c - T)^{1/2}$. Таким образом, вид опытной температурной зависимости $\Delta(T)$ также находит естественное объяснение в рамках представлений о псевдоштарковском расщеплении во внутреннем поле. Оценка величин внутренних полей в сегнетофазе, обеспечивающих наблюдаемое максимальное расщепление $\Delta(R_1 - R'_1) \approx 15 cm^{-1}$ (рис. 2), затруднена из-за незнания соотношения диагональных и недиагональных компонент γ_{ik} в (4).

3) Псевдоштарковское расщепление R -линий сегнетофазы LGO: Cr^{3+} во внешнем электрическом поле. Во внешнем поле $E \parallel a$ ($E \parallel b$) в образце сегнетофазы, состоящем из двух («+» и «-») доменов с противоположным направлением полярной (C_2) оси, ансамбли из четырех групп C_1 -центров в каждом домене попарно разделяются на два ансамбля, отличающиеся знаком проекции d_a (d_b) на E (рис. 6). Из-за противоположного штарковского сдвига частот перехода в этих ансамблях должно происходить расщепление R_1 и R'_1 в

симметричные дублеты с компонентами одинаковой интенсивности (поскольку число центров в каждой позиции статистически одинаково). Пользуясь рис. 6, легко установить центры из обоих доменов, дающие вклад в компоненты псевдоштарковских дублетов R_1 и R'_1 .

При $E \parallel a$ отдельным компонентам псевдоштарковского дублета R_1 отвечают переходы в центрах: $(1^+, 2^+, 3^-, 4^-)$ и $(5^+, 6^+, 7^-, 8^-)$, а дублета R'_1 — $(1^-, 2^-, 3^+, 4^+)$ и $(5^-, 6^-, 7^+, 8^+)$. При $E \parallel b$ отдельные компоненты дублета R_1 отвечают переходам в центрах $(2^+, 6^+, 4^-, 8^-)$ и $(1^+, 5^+, 3^-, 7^-)$, а дублета R'_1 — $(4^+, 8^+, 2^-, 6^-)$ и $(3^+, 7^+, 1^-, 5^-)$.

Во внешнем поле $E \parallel c$ в каждом сегнетоэлектрическом домене может происходить только сдвиг линий, одинаковый для всех четырех групп центров данного (R или R') типа. Поле $E \parallel c$ направлено параллельно или антипараллельно сегнетоэлектрической оси двух доменов. Поэтому в принципе должно происходить псевдоштарковское дублетное расщепление R_1 - и R'_1 -линий, обязанное противоположному сдвигу линий в доменах противоположной полярности. При этом каждая из компонент связана с переходами в центрах домена одного знака. Из рис. 6 легко получить, что компоненты дублета R_1 связаны с переходами $(1^+, 2^+, 5^+, 6^+)$ и $(3^-, 4^-, 7^-, 8^-)$, а дублета R'_1 — с переходами $(1^-, 2^-, 5^-, 6^-)$ и $(3^+, 4^+, 7^+, 8^+)$. На опыте указанное псевдоштарковское расщепление при $E \parallel c$ не наблюдается (рис. 3). Это можно объяснить только малостью величины $|d_c|$ ($< 5 \cdot 10^{-6}$ см $^{-1}$ /(В/см)), не позволяющей в достижимых полях ($E < 350$ кВ/см) заметить при $E \parallel c$ дублетное расщепление R_1 - и R'_1 -линий, имеющих ширину ~ 1 см $^{-1}$.

Асимметрия псевдоштарковских дублетов при $E \parallel a$, наблюдаемая в образцах, охлажденных во внешнем поле от комнатной температуры (рис. 4), однозначно свидетельствует о неравном распределении центров по различным позициям, возникающем при замораживании образца во внешнем поле $E \parallel a$. Эффект перераспределения центров по позициям естественно связать со специфической структурой центров LGO: Cr^{3+} (рис. 5). Действительно, структура центра допускает перескок легкого иона-компенсатора Li^+ около Cr^{3+} в эквивалентную октаэдрическую пустоту, которая находится в противоположном относительно иона Cr^{3+} направлении вдоль оси a (поворот на 180° вокруг оси $C_2 \parallel b$) и в поле $E \parallel a$ может быть энергетически более выгодной. Легко видеть, что при таком перескоке характерным образом меняется направление дипольного момента d : происходит одновременное изменение знака проекций d_a и d_c , а знак d_b сохраняется. В результате перескоков Li^+ вокруг Cr^{3+} возможны перемены позиций только внутри следующих пар: $1 \leftrightarrow 7$, $3 \leftrightarrow 5$, $2 \leftrightarrow 8$, $4 \leftrightarrow 6$. В сегнетофазе эти пары позиций, как видно из рис. 6, соответствуют разным (R и R') типам центров. Поэтому перераспределение при замораживании образца в поле $E \parallel a$ происходит по существу между коротковолновыми и длинноволновыми компонентами разных R_1 и R'_1 псевдоштарковских дублетов (стрелки на рис. 4). При этом наблюдаемая на опыте различная степень асимметрии псевдоштарковских дублетов R_1 и R'_1 естественным образом объясняется различием в энергии переориентации центров в противоположных направлениях ($R \rightarrow R'$ и $R' \rightarrow R$), имеющим место в кристалле во внешнем поле $E \parallel a$. Из знака асимметрии псевдоштарковского дублета в поле $E \parallel a$ (коротковолновая компонента сильнее) следует, что дипольный момент d_a иона Cr^{3+} в основном (4A_2) состоянии больше момента в возбужденном \bar{E} (2E) состоянии.

4) **З а к л ю ч и т е л ь н ы е з а м е ч а н и я.** Подчеркнем, что наблюдаемые псевдоштарковские расщепления R -линий в спектрах LGO: Cr^{3+} во внешнем поле и при фазовом переходе прямым образом связаны со сложной дипольной структурой Cr^{3+} -центра, в котором избыточный заряд Cr^{3+} (Ge^{4+}) локально скомпенсирован соседним ионом Li^+ и точечная симметрия центра описывается триклинной группой C_1 . Действительно, присутствие вблизи Cr^{3+} иона Li^+ определяет как характерное (близкое к a) направление дипольного момента Cr^{3+} -центров в решетке, так и воз-

возможность их переориентации в решетке, что прямо проявляется в наблюдаемых особенностях псевдоштарковского расщепления R -линий LGO : Cr^{3+} во внешнем поле. Только благодаря присутствию Li^+ -центры в сегнетофазе LGO : Cr^{3+} имеют проекцию дипольного момента на локальное поле E_{loc} , что необходимо для самого существования эффекта псевдоштарковского расщепления R -линий во внутреннем поле при переходе LGO : Cr^{3+} из пара- в сегнетофазу, отражающего расщепление единственного типа сложных Cr^{3+} -центров на два типа при $T < T_c$.

Интересно заметить, что при отсутствии локальной зарядовой компенсации ионами Li^+ Cr^{3+} -центры имели бы, как отмечалось выше, более высокую точечную симметрию (моноклинную C_2) с направлением дипольного момента строго вдоль оси b решетки. У таких C_2 -центров эффект псевдоштарковского расщепления на два типа центров при переходе в C_{2v} феррофазу должен из соображений симметрии существовать. Действительно, порядок моноклинной группы симметрии C_2 равен $g = 2$ и число физически эквивалентных, но отличающихся ориентацией позиций центров в парафазе D_{2h} ($G = 8$) равно $G/g = 4$. При переходе в сегнетофазу C_{2v} исходная (C_2) моноклинная группа локальной симметрии понижается до триклинной группы C_1 ($g = 1$). Это происходит потому, что вектор поляризации в C_{2v} -решетке, направленный по сегнетооси c , перпендикулярен оси центра $C_2 \parallel b$ и тем самым операция поворота вокруг C_2 на 180° перестает существовать в группе центра. Число физически эквивалентных, но отличающихся ориентацией позиций центров C_1 ($g = 1$) в решетке C_{2v} ($G = 4$) равно 4, т. е. сохраняется тем же, каким было для центров (C_2) в решетке парафазы D_{2h} . Следовательно, при фазовом переходе $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ все центры с исходной (в D_{2h}) симметрией C_2 остаются физически эквивалентными.

Наконец, отметим, что причина наблюдаемого расщепления линий при сегнетоэлектрическом ФП в LGO : Cr^{3+} , связанная со снятием «ориентационного» вырождения центров, 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 LGO : Cr^{3+} , В. С. Вихнину, Б. З. Малкину и А. К. Таганцеву за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Лайнс М. Е., Гласс А. М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. С. 455—518.
- [2] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 1. P. 193—199.
- [3] Iwata Y., Shibuya I., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1987. V. 56. N 7. P. 2420—2427.
- [4] Powell R. C. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 10. P. 4517—4521.
- [5] Powell R. C. // Phys. Rev. 1968. V. 173. N 2. P. 358—366.
- [6] Галеев А. А., Хасанова Н. М., Быков А. В., Винокуров В. М., Низамутдинов Н. М., Булка Г. Р. // Сб. «Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов». Казань, 1990. С. 77—92.
- [7] Basun S. A., Feofilov S. P., Kaplyanskii A. A., Bykov A. B., Sevastyanov V. K., Sharonov M. Yu. // J. Lumin. (Proc. of DPC-91, Leiden). 1992. V. 53. P. 24—27.
- [8] Kaiser W., Sugano S., Wood D. L. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. N 11. P. 605—607.
- [9] Басун С. А., Каплянский А. А., Матросов В. Н., Феофилов С. П., Чернышев А. А., Шкадаревич А. П. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. № 5. С. 1067—1069.
- [10] Каплянский А. А., Медведев В. Н. // Опт. и спектр. 1967. Т. 23. № 5. С. 743—755.
- [11] Stokowski S. E., Schawlow A. L. // Phys. Rev. 1969. V. 178. N 2. P. 457—464, 464—470.
- [12] Volkov A. A., Kozlov G. V., Goncharov Y. G., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. V. 54. N 2. P. 818—821.