

07

## Спектры оптического поглощения и уровни энергии ионов $\text{Er}^{3+}$ в кристаллах $\text{KTaO}_3$

© А.П. Скворцов, В.А. Трепаков, В.В. Криволапчук,  
Н.К. Полетаев, З. Каппхан, А. Дейнека, Л. Ястрабик

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия  
Институт физики АН Чешской Республики, Прага, Чехия  
Отделение физики, Университет г. Оснабрюк, Германия  
E-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 февраля 2009 г.

Приведены результаты исследования спектров оптического поглощения кристаллов  $\text{KTaO}_3:\text{Er}$ . В области 350–660 nm обнаружены линии, отвечающие внутриконфигурационным электронным  $f-f$ -переходам из основного  $^4I_{15/2}$  состояния на уровни возбужденных состояний  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$  ( $^4F_{3/2}$ ),  $^2H_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . При 2К детально исследованы переходы на уровни  $^4F_{9/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{9/2}$ . Полученные данные позволяют предположить существование двух типов примесных центров  $\text{Er}^{3+}$ . Число наблюдавшихся линий для „основных“ центров соответствует теоретически возможному для ионов  $\text{Er}^{3+}$  в некубическом кристаллическом поле и локальной компенсации заряда примеси. Определены энергетические положения уровней возбужденных состояний для исследованных переходов.

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

Изучение природы примесно-решеточного взаимодействия является одной из центральных проблем современной физики сегнетоэлектриков. Введение примесей существенно влияет на характер протекания сегнетоэлектрических фазовых переходов и способно индуцировать таковые в виртуальных сегнетоэлектриках, например, в широко исследуемых модельных объектах сегнетоэлектричества  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$ . Существенно, что введением примесей удастся управлять и улучшать практические свойства этих важных для применений материалов. Вместе с тем, сведения об особенностях структуры и состоянии примесных центров в этих нелинейных высокополяризуемых материалах с фазовыми переходами и мягкими модами, а отсюда и о деталях механизмов влияния на их

практические свойства весьма ограничены. В этом контексте исследование оптических спектров легированного редкоземельными примесями виртуального сегнетоэлектрика со структурой типа перовскита — танталата калия  $\text{KTaO}_3$  (КТО) представляется особенно интересным.

В данной работе представлены результаты исследований оптических спектров поглощения КТО с примесью эрбия — одного из самых активно исследуемых и перспективных для приложений редкоземельных активаторов диэлектрических и полупроводниковых кристаллов. Используемые в работе монокристаллы  $\text{KTaO}_3:\text{Er}$  были выращены методом Киропулоса в Университете г. Оснабрюк (Германия) вытягиванием из расплава с избытком  $\text{K}_2\text{O}$  и добавлением эрбия (0.05 % wt. в шихте).

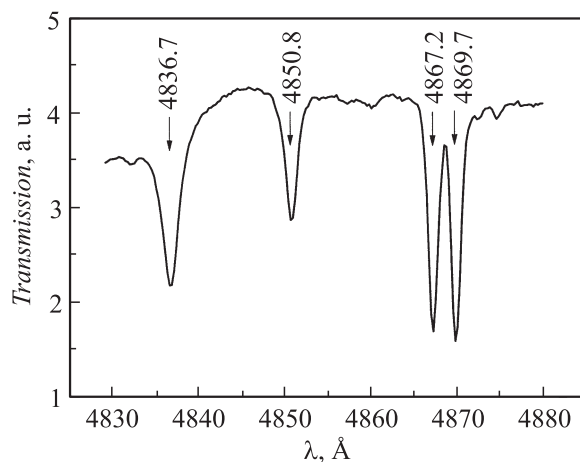
Примесные ионы эрбия входят в кристаллы обычно в форме  $\text{Er}^{3+}$  и, в принципе, могут замещать в кубических кристаллах КТО (симметрия  $O_h^1$ ) регулярные ионы  $\text{K}^+$  или  $\text{Ta}^{5+}$ , находящиеся в кристаллическом поле с кубической симметрией. Необходимость сохранения электронейтральности кристалла при таком гетерозарядном замещении требует зарядовой компенсации, которая может осуществляться как локально (например, с образованием соседних кислородных вакансий), так и нелокально. В первом случае следует ожидать понижения точечной симметрии примесного центра и, возможно, появления локального дипольного момента, что может существенно повлиять на свойства материала, во втором — кубическая симметрия примесного центра сохраняется.

Недавно в [1] нами были приведены результаты предварительных экспериментов по наблюдению спектров оптического поглощения  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$  при 293 и 77 К, где были обнаружены внутриконтинуальные оптические переходы из основного  $^4I_{15/2}$  состояния на уровни возбужденных состояний  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}(^4F_{3/2})$ ,  $^2H_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

В настоящей работе представлены данные детальных исследований оптических переходов с нижайшего подуровня основного  $^4I_{15/2}$  состояния на уровни возбужденных состояний  $^4F_{9/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{9/2}$  при температуре 2 К. Понижение температуры от комнатной до гелиевой сопровождалось длинноволновым сдвигом положений и существенным сужением спектральных линий. Последнее обстоятельство позволило выявить неразрешенную при 77 К структуру ряда линий и более надежно определить число компонентов отдельных переходов.

Энергетические положения уровней мультиплетов  $Eg^{3+}$  в  $KTaO_3$  при 2 К, теоретическое число компонентов расщепления исследованных мультиплетов и полное расщепление мультиплетов

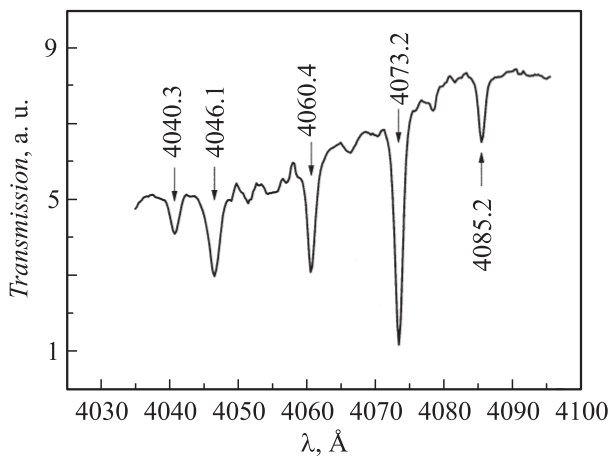
Мультиплет	Энергии итарковских подуровней, $cm^{-1}$	Число компонентов		Полное расщепление мультиплетов, $cm^{-1}$
		для кубического центра	для некубического центра	
$^4I_{15/2}$	0 (нижайший подуровень)	5	8	
$^4F_9/2$	15298, 15320, 15389, 15398, 15408	3	5	110
$^2H_{11/2}$	19160, 19169, 19171, 19227, 19253, 19287	4	6	127
$^4F_7/2$	20535, 20546, 20615, 20675	3	4	140
$^2H_9/2$	24479, 24551, 24628, 24715, 24750	3	5	271



**Рис. 1.** Спектр пропускания  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$  в области перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ .  $T = 2\text{ K}$ .

Количество уровней энергии электронных состояний ионов  $\text{Er}^{3+}$  решающим образом зависит от симметрии окружающего кристаллического поля. Для сравнения с экспериментом в таблице приведено теоретически возможное число компонентов расщепления мультиплетов ионов трехзарядного эрбия в кристаллическом поле кубической и некубической симметрии.

На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены спектры пропускания  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$  в области переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ,  ${}^2H_{9/2}$ . Как видно из рисунков, спектры состоят из интенсивных и слабых линий, что указывает на существование в исследованных кристаллах по крайней мере двух типов примесных центров  $\text{Er}^{3+}$ : „основных“ и, в значительно меньшей концентрации, „неосновных“ центров. Количество линий, наблюдавшихся при 2 К для „основных“ центров (соответственно 4 и 5 на рис. 1 и 2), точно соответствует теоретически возможному для электронных  $f-f$ -переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$ , находящихя в некубическом кристаллическом поле (см. таблицу). В случае гетерозарядного замещения такая ситуация реализуется лишь при локальной компенсации (компенсатор находится в ближайшем окружении ионов  $\text{Er}^{3+}$ ). Из анализа полученных спектров определены энергетические положения уровней возбужденных состояний для исследованных переходов в



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

основных центрах (см. таблицу). Там же приведены значения полного расщепления мультиплетов.

Таким образом, из эксперимента следует, что примесные ионы  $\text{Er}^{3+}$  (ионный радиус  $0.89\text{ \AA}$ ) замещают в 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  $0.62\text{ \AA}$ ) [2]. Для однозначного вывода о том, какую конкретную позицию замещают „основные“ и „неосновные“ центры  $\text{Er}^{3+}$ , об их симметрии и механизмах зарядовой компенсации необходимы дополнительные исследования. Вместе с тем  $n$ -тип проводимости, обнаруженный нами в измерениях термо-ЭДС, позволяет предположить, что основными центрами являются ионы  $\text{Er}^{3+}$ , замещающие  $\text{K}^+$ .

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 [3–5]. В кубическом перовските  $\text{KMgF}_3$  примесные ионы  $\text{Er}^{3+}$  замещают октаэдрический  $\text{Mg}^{2+}$ , образуя кубические центры [6]. В то же время в гексагональных кристаллах  $\text{GaN}:\text{Er}^{3+}$  ионы эрбия замещают главным образом одну позицию (с наибольшей вероятностью позицию  $\text{Ga}$ ) [7].

Как известно,  $RE^{3+}$  ионы имеют частично заполненную  $4f$ -оболочку, экранированную полностью заполненными  $5s^25p^6$  оболочками. Экранирующее действие наружных оболочек приводит к слабому взаимодействию внутрiconфигурационных переходов с окружающей кристаллической решеткой. Вследствие этого спектр конкретного  $RE^{3+}$  иона довольно слабо меняется при помещении его в различные кристаллические основы. Сравнительный анализ показывает, что низайшие штарковские подуровни исследованных переходов в ионах  $Er^{3+}$  в  $KTaO_3$  расположены в области больших энергий, чем соответствующие подуровни в кристаллах  $YAlO_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $LiNbO_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $CaWO_4$  и  $GdAlO_3$  [8].

Работа выполнена при частичной поддержке грантами: РФФИ 08-02-00642, НШ-1455.2008.2, НШ-2628.2008.2, AV CR AV0Z 10100522, 1M06002 MSMT CR, Программой президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

## Список литературы

- [1] Сворцов А.П., Трепаков В.А., Каппхан З. и др. // Материалы XI Международной конференции „Физика диэлектриков“, Санкт-Петербург, 3–7 июня 2008. Т. 2. С. 63–64; Сворцов А.П., Трепаков В.А., Каппхан З. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 7. С. 1389–1390.
- [2] Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751.
- [3] Полгар К., Сворцов А.П. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. С. 229.
- [4] Dierolf V., Koerdт V. // Phys. Rev. 2000. V. 61. P. 8043.
- [5] Каплянский А.А., Каппхан З., Куценко А.Б., Полгар К., Сворцов А.П. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. С. 46.
- [6] Abraham M.M., Finch C.D., Kolopus J.L., Lewis J.T. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 2855.
- [7] Krivolapchuk V.V., Mezdrogina M.M., Raevskii S.D., Skvortsov A.P., Yusu-pova Sh.A., Zhilyaev Yu.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. V. 195. P. 112.
- [8] Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М., 1975. 256 с.