

# Об интерпретации оптического и ЭПР-спектров иона $\text{Cr}^{3+}$ в кристалле ниобата лития

© А.М. Леушин, Е.Н. Ириняков\*

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

\* Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

E-mail: Anatoly.Leushin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2004 г.)

Приведена интерпретация оптического и ЭПР-спектров  $\gamma$ -центра иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле ниобата лития. Получено описание положений уровней основного спинового квартета и всех экспериментально обнаруженных дублетных состояний. Найдены параметры гамильтониана кулоновского, спин-орбитального взаимодействия электронов и их взаимодействия с электростатическим полем кристалла. Кристаллическое поле, действующее на парамагнитный ион, оказалось сильным полем тригональной симметрии. Обнаружено, что у иона  $\text{Cr}^{3+}$ , внедренного в кристалл, существенному изменению подвергаются взаимодействия, обусловленные влиянием возбужденных конфигураций.

Кристаллы ниобата лития (НЛ),  $\text{LiNbO}_3$ , находят широкое практическое применение в голографии, электрооптике, устройствах обработки и передачи оптической информации, в нелинейной оптике и т.д. Они легко допируются резкоземельными ионами и ионами переходных металлов [1], что открывает широкие возможности для их использования в квантовой электронике [2]. В последнее время методами оптической спектроскопии [3–6] и ЭПР [7,8] интенсивно изучаются кристаллы НЛ с примесными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ .

Существенной особенностью НЛ является значительное отклонение его кристаллической структуры от стехиометрии, проявляющееся в дефиците ионов лития и приводящее к так называемому конгруэнтному составу [9]. Конгруэнтность кристаллов, а также необходимость компенсации избыточного заряда при допировании приводят к разнообразным дефектам кристаллической решетки и вследствие этого к возникновению многих типов примесных центров (ПЦ) ионов  $\text{Cr}^{3+}$  [4,8]. Если методом ЭПР они идентифицируются достаточно легко, то по оптическим спектрам их очень трудно различать. Однако в последние годы с появлением новых методов выращивания стехиометрических образцов НЛ число центров удалось существенно сократить и даже получить образцы, в которых обнаруживается всего один  $\gamma$ -центр, обусловленный ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающими ионы  $\text{Li}^+$ . При исследовании таких образцов появляется возможность интерпретировать наблюдаемые ЭПР- и оптические спектры и понять особенности взаимодействий примесного иона с кристаллом, проявляющиеся в модификации взаимодействий электронов свободного иона и формировании кристаллического поля (КП).

## 1. Экспериментальные данные об оптических и ЭПР-спектрах ПЦ

Ниже ферроэлектрической точки Кюри ( $T_C \sim 1480$  К) кристаллы НЛ обладают тригональной симметрией с

пространственной группой  $\mathbf{R3c}$  ( $\mathbf{C}_{3v}^6$ ) [9]. Кислородный каркас, построенный по мотиву плотнейшей гексагональной упаковки, создает в позиции иона  $\text{Li}^+$  локальное окружение с симметрией группы  $\mathbf{C}_3$ , слегка отличающейся от симметрии группы  $\mathbf{C}_{3v}$ . Несмотря на это, все экспериментальные данные, а также теоретические работы базируются в основном на использовании КП кубической симметрии, действующего на ПЦ.

В частности, по спектрам ЭПР изучаемых центров установлено, что расщепление основного кубического спинового квартета  $^4A_2$  (обозначения неприводимых представлений группы  $\mathbf{O}_h$ ) составляет  $0.773 \text{ cm}^{-1}$  [8], причем расположение двух крамеровских дублетов (внизу  $E_{1/2}^T$  и вверху  $E_{3/2}^T$ ,  $E_{1/2}^T$  и  $E_{3/2}^T$  — обозначения неприводимых представлений двойной группы  $\mathbf{C}_{3v}'$ ) противоположно имеющему место для иона  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине. В спектре люминесценции зафиксированы широкая  $\sigma$ -поляризованная полоса с максимумом на частоте  $11\,420 \text{ cm}^{-1}$  и шириной  $2285 \text{ cm}^{-1}$  [3] и две бесфонные линии [5], соответствующие переходам с уровней  $13\,544$  и  $13\,570 \text{ cm}^{-1}$ , принадлежащих кубическому представлению  $^4T_2$ , на основной спиновый квартет  $^4A_2$ . В спектрах возбуждения и люминесценции несколько выше по частоте наблюдаются две  $R$ -линии на частотах  $13\,772$  и  $13\,810 \text{ cm}^{-1}$  [5], соответствующие переходам с уровней  $^2E(E_{3/2}^T)$  и  $^2E(E_{1/2}^T)$ , порядок расположения которых противоположен наблюдаемому в рубине [1,3]. Далее в спектре возбуждения расположены две широкие полосы  $^4T_2$  и  $^4T_1$  с максимумами на частотах  $15\,263$  и  $20\,849 \text{ cm}^{-1}$  и шириной  $1561$  и  $2331 \text{ cm}^{-1}$  соответственно, причем обе полосы обнаруживают преимущественно  $\sigma$ -поляризацию [10]. На полосе  $^4T_2$  регистрируются две сравнительно узкие линии с частотами  $14\,053$  и  $14\,635 \text{ cm}^{-1}$ , которые приписываются переходам на уровни расщепленного кубического орбитального триплета  $^2T_1$  [5,10]. На полосе  $^4T_1$  присутствуют также две линии с частотами  $19\,238$  и  $20\,243 \text{ cm}^{-1}$ , предположительно обусловленные переходами на уров-

Таблица 1. Параметры (в  $\text{cm}^{-1}$ ) КП и внутриионных взаимодействий иона  $\text{Cr}^{3+}$  в НЛ

$B$	$C$	$\xi$	$\alpha$	$B_{20}$	$B_{40}$	$B_{43}$	$B_{4-3}$	$Dq$	$\nu$	$\nu'$
414	3054	155	214	-5106	-18475	-24631	24631	1471	-1511	1271

Таблица 2. Уровни энергии (в  $\text{cm}^{-1}$ ) иона  $\text{Cr}^{3+}$  в НЛ

Номер уровня	Свойства трансформации состояний			Теория	Эксперимент	Доминирующие состояния
1	${}^4A_2$	$A_2^T$	$E_{3/2}^T$	0	0	${}^4F$
2			$E_{1/2}^T$	0.772	0.773	${}^4F$
3	${}^4T_2$	$A_1^T$	$E_{3/2}^T$	13 525	13 544	${}^2GDH$
4			$E_{1/2}^T$	13 584	13 570	${}^2GDH$
5	${}^2E$	$E^T$	$E_{3/2}^T$	13 788	13 772	${}^2PGH$
6			$E_{1/2}^T$	13 796	13 810	${}^2PGH$
8	${}^2T_1$	$E^T$	$E_{3/2}^T$	14 057	14 053	${}^4F^2PH$
9			$E_{1/2}^T$	14 058	—	${}^4F^2PH$
12		$A_2^T$	$E_{3/2}^T$	14 632	14 635	${}^4F^2PH$
20	${}^2T_2$	$E^T$	$E_{3/2}^T$	19 238	19 238	${}^2DHGF$
21			$E_{1/2}^T$	19 251	—	${}^2DHGF$
22		$A_1^T$	$E_{1/2}^T$	20 244	20 243	${}^2DHGF$

ни расщепленного кубического орбитального триплета  ${}^2T_2$  [5,10].

Хорошо известно, что в происхождении широких полос, обусловленных переходами между квартетными по спину состояниями, существенную роль играет взаимодействие электронов ПЦ с колебаниями кристаллической решетки [11], в то время как в формировании бесфононных линий и линий, обусловленных переходами с основного квартета  ${}^4A_2$  на дублетные состояния, их роль не так велика. В связи с этим, если не претендовать на объяснение положений широких полос, можно попытаться все остальные черты наблюдаемых спектров интерпретировать в рамках теории чисто электронных переходов, учитывающей взаимодействия электронов центра друг с другом и с электростатическим полем кристалла.

## 2. Интерпретация спектров иона $\text{Cr}^{3+}$

Для описания наблюдаемых спектров иона  $\text{Cr}^{3+}$  в НЛ строилась матрица гамильтониана

$$H = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \xi \sum_{i=1}^3 (s_i l_i) + \alpha L(L+1) + \sum_{i=1}^3 [B_{20}C_0^{(2)} + B_{40}C_3^{(4)} + B_{43}C_3^{(4)} - B_{4-3}C_{-3}^{(4)}]_{(i)} \quad (1)$$

для всех 120 состояний конфигурации  $3d^3$ , представленных в схеме полного углового момента. Первый

член в (1) описывает электростатическое отталкивание электронов, характеризуемое параметрами Рака  $B$  и  $C$ , второй соответствует спин-орбитальному взаимодействию электронов, зависящему от одноэлектронного параметра  $\xi$ , далее следует поправочный оператор Триса ( $\alpha$  — его параметр,  $L$  — величина углового момента иона), учитывающий эффекты влияния возбужденных конфигураций и взаимодействия типа орбита-орбита [12,13]. Последнее слагаемое характеризует взаимодействие иона с КП симметрии группы  $C_{3v}$ , записанное в обозначениях Вайбурна [14], где  $B_{20}, B_{40}, B_{43}, B_{4-3} = -B_{43}$  — параметры, а  $C_q^{(k)}$  — операторы сферических функций. Матричные элементы операторов, зависящих от угловых переменных, вычислялись стандартными методами с использованием генеалогических коэффициентов и  $n-j$  символов [14,15], а величины  $B, C, \xi, \alpha$  и  $B_{kq}$  рассматривались как варьируемые параметры.

Для теоретического описания спектра нами была разработана программа, позволяющая производить самосогласованное сопоставление теоретических уровней энергии  $E^T$  с их экспериментальными значениями  $E^{\text{exp}}$  путем минимизации функции невязки  $F(x_1, \dots, x_n) = \sum_i W_i (E_i^T(x_1, \dots, x_n) - E_i^{\text{exp}})^2$ , где в качестве переменных выступают варьируемые параметры  $x_i$ ;  $E_i$  и  $W_i$  — энергия и весовой множитель  $i$ -го уровня. Разработанная программа позволяет наилучшим образом описывать экспериментальные положения уровней энергии и находить наилучший набор параметров

при условии однозначного сопоставления теоретических и экспериментальных уровней энергии. В рассматриваемой нами ситуации неизвестно, с какими из теоретически получаемых крамеровских дублетов необходимо отождествить экспериментальные положения уровней дублетных  ${}^2T_4$  и  ${}^2T_2$  групп. Неопределенность дополнительно осложняется отсутствием каких-либо сведений о свойствах трансформации состояний. В связи с этим приходилось сначала вручную находить наиболее подходящие по энергии теоретические уровни, а затем уже осуществлять самосогласованный расчет. Полученные в результате такой процедуры параметры КП и внутриионных взаимодействий представлены в табл. 1. Там же приведены и соответствующие параметры  $Dq$ ,  $\nu$  и  $\nu'$ , обычно используемые для описания спектров ионов группы железа в КП тригональной симметрии. О качестве соответствия теории эксперименту можно судить по табл. 2, где приведены полученные теоретически  $E_i^T$  и экспериментально  $E_i^{\text{exp}}$  положения уровней энергии. Вследствие того что в область прозрачности кристалла НЛ попадает 22 из 60 крамеровских дублетов конфигурации  $3d^3$  иона  $\text{Cr}^{3+}$ , в табл. 2 представлены сведения только для них.

Результаты выполненных расчетов спектра  $\gamma$ -центра иона  $\text{Cr}^{3+}$  в НЛ свидетельствуют о том, что ион  $\text{Cr}^{3+}$  подвержен влиянию очень сильного КП тригональной симметрии. Именно расщепление кубического уровня  ${}^4T_2$  сильным полем тригональной симметрии и приводит к появлению наблюдаемых бесфононных уровней. Волновые функции этих уровней, а также функции  ${}^2E$  уровней, приводящих к появлению  $R$ -линий, в результате комбинированных эффектов КП и спин-орбитального взаимодействия приобретают как квартетный, так и дублетный характер и сильно затрудняют интерпретацию экспериментального спектра. Поэтому попытки объяснения экспериментальных данных в приближении кубического поля [4] не могут привести к успеху. Кубическая составляющая КП в НЛ слабее, чем в рубине. Знак параметра тригонального поля  $\nu$  противоположен наблюдаемому в рубине. Расщепление кубического уровня  ${}^2T_1$  в тригональном поле кристалла оказалось очень небольшим. Увеличение параметра  $\alpha$  по сравнению с его значением в свободном ионе ( $70 \text{ cm}^{-1}$ ) свидетельствует о необходимости учета примешивания к основной  $3d^3$ -конфигурации состояний возбужденных конфигураций. Как показали оценки, выполненные в модели точечных зарядов, параметры нечетного потенциала КП, который и будет приводить к такому смешиванию, в кристалле НЛ достаточно велики.

Авторы благодарят Б.З. Малкина, А.А. Каплянского и С.А. Басуна за полезные дискуссии, а также Y.Y. Yeung из Hong Kong Polytechnic за любезно предоставленную программу „Computer Package for Crystal Field Analysis of  $3d^n$ -ions“, при помощи которой были проведены предварительные расчеты и протестирована разработанная нами программа.

## Список литературы

- [1] G. Burns, D.F. O'Kane, R.S. Title. Phys. Lett. **23**, 1, 56 (1966).
- [2] T.Y. Fan, A. Gordova-Plaza, R.L. Byer. Spectroscopy of Solid-State Laser-type Materials / Ed. B. Di Bartolo. Plenum Press, N.Y. (1987). 574 p.
- [3] A.M. Glass. J. Chem. Phys. **50**, 4, 1501 (1969).
- [4] P.I. Macfarlane, K. Hollyday, J.F.H. Nicholls, B. Henderson, J. Phys.: Cond. Matter **7**, 49, 9643 (1995).
- [5] G.M. Salley, S.A. Basun, A.A. Kaplyanskii, R.S. Meltzer, K. Polgar, U. Happek. J. Lumin. **87–89**, 1133 (2000).
- [6] S.A. Basun, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kutsenko, V. Dierolf, T. Troster, S.E. Kapphan, K. Polgar. ФТТ **43**, 6, 1010 (2001).
- [7] D.J. Rexford, Y.M. Kim, H.S. Story. J. Chem. Phys. **52**, 2, 860 (1970).
- [8] G. Malovichko, V. Grachev, E. Kokanyan, O. Schirmer. Phys. Rev. B **59**, 14, 9113 (1999).
- [9] S.C. Abrahams, P. Marsh. Acta Cryst. B **42**, 1, 61 (1986).
- [10] G.M. Salley. Частное сообщение (2000).
- [11] К.К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Наука, М. (1968). 232 с.
- [12] R.E. Trees. Phys. Rev. **85**, 2, 382 (1952).
- [13] B.G. Wybourne. J. Chem. Phys. **40**, 5, 1457 (1964).
- [14] B.G. Wybourne. Spectroscopic Properties of Rare-Earths. Interscience Publ., N.Y. (1965). 236 p.
- [15] B.R. Judd. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. McGraw-Hill, N.Y. (1963). 242 p.