

08,09

## Температурный сдвиг бесфононных $f - f$ -линий люминесценции $\text{Er}^{3+}$ в квантовом параэлектрике $\text{KTaO}_3$

© В.А. Трепаков<sup>1</sup>, А.П. Скворцов<sup>1,¶</sup>, Z. Potůček<sup>2,3</sup>, L. Jastrabík<sup>2</sup>, A. Dejneka<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

<sup>3</sup> Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Prague, Czech Republic

¶ E-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 25 декабря 2019 г.

Принята к публикации 27 декабря 2019 г.

В кристаллах  $\text{KTaO}_3:\text{Er}$  наблюдался необычный для оптики редкоземельных примесей температурный сдвиг узких бесфононных линий люминесценции, обусловленных переходами  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  в примесных ионах  $\text{Er}^{3+}$ . Величина сдвигов оказалась сопоставимой с большими сдвигами  $R$ -линий люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$  и  $\text{KTaO}_3:\text{Cr}$ , т.е. существенно большей обычно наблюдаемой в спектрах  $f - f$ -люминесценции трехзарядных редкоземельных ионов в ионных кристаллах.

**Ключевые слова:** квантовые  $\text{ABO}_3$  параэлектрики, редкоземельные примеси, люминесценция, бесфононные линии.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49252.663

### 1. Введение

Исследования допированных примесями квантовых параэлектриков  $\text{KTaO}_3$  (КТО) и  $\text{SrTiO}_3$  (СТО) — модельных представителей семейства высокополяризуемых перовскито-подобных  $\text{ABO}_3$  сегнетоэлектриков и родственных материалов, представляют большой прикладной и академический интерес. Целенаправленное введение примесей позволяет управлять свойствами этих важных „функциональных“ оксидов, широко применяемых в устройствах современной электроники, линейной и нелинейной оптики, приводит к появлению новых полезных свойств, возникновению разнообразных фазовых переходов [1–8]. С другой стороны, использование примесных ионов в качестве спектроскопических зондов позволяет применение информативных методов оптической и радиоспектроскопии для получения важных сведений о структуре исследуемых материалов, актуальных свойствах и микромеханизмах происходящих в них явлений (см., например, [9–11]).

В то же время, свойства примесных центров в высокополяризуемых  $\text{ABO}_3$  оксидах с фазовыми переходами и мягкими низкочастотными фононными модами зачастую оказываются весьма необычными. Одним из наиболее ярких примеров является обнаруженный Стоковским и Шавловым необычный по знаку большой „dielectric-related“ температурный и электрополевой сдвиг бесфононной  $R$ -линии люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  в СТО [12]. При этом, температурный сдвиг  $R$ -линии, связываемый с взаимодействием с мягкой ТО-модой, при  $T < 107$  К оказывается аналогичным поведению

обратной диэлектрической проницаемости

$$E(T) - E(4.2^\circ \text{K}) = \alpha \left( \frac{1}{\epsilon(T)} - \frac{1}{\epsilon(4.2^\circ \text{K})} \right),$$

где  $E(T)$  — энергия, отвечающая положению  $R$ -линии,  $\alpha = (1.83 \pm 0.05) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , а величина коэффициента температурного сдвига составила  $\eta = 0.19 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  и  $\eta = 0.34 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  ниже и выше 107 К соответственно. Позднее подобный сдвиг был обнаружен в  $\text{KTaO}_3:\text{Cr}$  [13,14]. В работах [13–15] предложена микроскопическая модельная теория явления, а температурный сдвиг  $R$ -линии  $\text{Cr}^{3+}$  использовался при изучении фазовых переходов [16–20].

В этой связи, большой интерес представляет изучение оптических свойств квантовых параэлектриков с примесями редкоземельных ионов. Их характеристические эмиссионные полосы простираются от УФ- до ИК-области, обуславливая возможность разнообразных применений в устройствах нелинейной и лазерной оптики. Однако до сих пор такие исследования проводились в весьма ограниченном объеме. В частности, нам известны только несколько работ [21–26], посвященных оптическим свойствам титаната стронция, допированного  $\text{Er}^{3+}$  (электронная конфигурация  $4f^{11}$ ).  $\text{Er}^{3+}$  является одним из наиболее популярных и эффективных ионов, используемых в ап-конверсионных фосфорах, ИК-детекторах, в качестве флуоресцентных меток детекции биомолекул. Оптические свойства КТО: $\text{Er}^{3+}$  стали исследоваться относительно недавно в наших работах [27–32]. Были получены спектры оптического поглощения [27–30,32],

спектры отражения в дальней ИК-области [30,31], первые данные о спектрах фотолюминесценции (оптические переходы  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  $\rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) [30] и спектры ЭПР [31]. Выполненные исследования позволили определить систему энергетических уровней, ответственных за внутриконфигурационные электронные переходы между нижайшим крамерсовым дублетом основного состояния  ${}^4I_{15/2}$  и уровнями энергии возбужденных мультиплетов  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^2H_{9/2}$  и  ${}^4G_{11/2}$   $4f$ -электронной оболочки центров  $\text{Er}^{3+}$ . Сделан вывод о присутствии в КТО не менее двух примесных центров эрбия — доминирующих „основных“ некубических центров, проявляющихся интенсивными узкими бесфононными линиями оптического поглощения и люминесценции, и, в значительно меньшей концентрации, слабо оптически выраженных „неосновных“  $\text{Er}^{3+}$ -центров. При этом, учитывая  $n$ -тип проводимости кристаллов КТО:Er, установленный измерениями термо-ЭДС [29], полагалось, что основными примесными центрами являются ионы  $\text{Er}^{3+}$ , замещающие  $\text{K}^+$  в додекаэдрических позициях  $A$ -подрешетки КТО, где они имеют меньшие размеры, чем замещаемый ион (1.16 Å и 1.64 Å, соответственно, [33]). В качестве „неосновных“ рассматривались некубические центры ионов  $\text{Er}^{3+}$ , замещающих  $\text{Ta}^{5+}$  в октаэдрических позициях, где они имеют большие размеры, чем замещаемый ион (0.89 Å и 0.64 Å соответственно) с локальной компенсацией заряда дырочными поляронами, локализованными на соседних лигандах кислорода [30]. Полученные при 5 К  $X$ -band ЭПР спектры интерпретировались как отвечающие присутствию кубических, и некубических  $\text{Er}^{3+}$ -центров в решеточных позициях различной локальной симметрии [31].

Одним из наиболее интересных результатов [30] оказалось обнаружение большого температурного сдвига узких линий оптического поглощения, отвечающих бесфононным  $f-f$ -переходам  $\text{Er}^{3+}$  в КТО. Такое поведение весьма неожиданно для примесей  $RE^{3+}$ -ионов, в которых частично заполненная  $4f$ -электронная оболочка полностью экранирована внешними заполненными  $5s^25p^6$ -оболочками, что обычно приводит к весьма слабому взаимодействию  $f$ -электронов с решеткой и незначительной зависимости энергии бесфононных  $f-f$ -переходов от материала кристаллической матрицы и температуры. Однако, величина температурного сдвига бесфононных линий оптического поглощения в КТО:Er оказалась удивительно большой и вполне сопоставимой или даже большей, чем сдвиг бесфононных линий примесей переходных металлов с открытой  $d$ -оболочкой в модельных ионных кристаллах, таких как  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом сам сдвиг происходит в противоположную сторону. Так, например, величина сдвига бесфононных линий оптического  ${}^4I_{15} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ -перехода при нагреве от 2 до 77 К составила  $2.9 \text{ см}^{-1}$  ( $\eta \approx +0.039 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ ) [30]. Из табл. 1 видно, что этот сдвиг больше сдвигов наблюдавшихся, например, в оптических спектрах  $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$  [34] и  $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$  [35], величин температурного сдвига бесфононных  $R$ -линий примесей  $\text{Cr}^{3+}$  в

$\text{MgO}$  [36] и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [37], и хоть существенно меньше, чем для сдвига эмиссионной  $R$ -линии  $\text{Cr}^{3+}$  в квантовом параэлектрике  $\text{STO}$  [12,14]), но близко к сдвигу  $R$ -линии  $\text{Cr}^{3+}$  в КТО [13]. При этом, как отмечено в [29], нижайшие штарковские подуровни возбужденных состояний исследованных переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$  в КТО оказались расположенными в области больших энергий, чем соответствующие подуровни в кристаллах  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{GdAlO}_3$  [38].

Настоящая работа является естественным продолжением исследований оптических спектров  $\text{Er}^{3+}$ -центров в квантовом параэлектрике КТО [27–32]. Представлены результаты детального изучения узколинейчатых спектров люминесценции, обусловленных переходами между штарковскими подуровнями мультиплетов, вовлеченных в переходы  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в области 12–70 К. Установлено, что наблюдаемый температурный сдвиг узких эмиссионных линий  $\text{Er}^{3+}$  также необычайно велик. Сдвиг достигает величин типичных и даже больших, чем обычно наблюдается для спектров переходных металлов в ионных кристаллах. При этом знак сдвига для различных бесфононных линий оказывается различным.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исследования проводились на слегка синевато окрашенных монокристаллах  $\text{KTaO}_3:\text{Er}^{3+}$  выращенных на затравку методом Киропулоса из расплава с избытком  $\text{K}_2\text{O}$  и с добавлением эрбия ( $\approx 0.05 \text{ wt.}\%$  в шихте) в Osnabrueck University (Германия). Рентгеновский анализ, выполненный с помощью XRD Brucker D8 advance  $X$ -ray дифрактометра, показал однофазность перовскитоподобной  $O_h^1$  кубической структуры монокристаллов КТО:Er с постоянной решетки  $a = 3.985 \text{ Å}$ , что несколько меньше чем в кристаллах КТО ( $a = 3.989 \text{ Å}$  [3]). Согласно [31], добавка  $0.05 \text{ wt.}\%$  эрбия не приводит к возникновению структурных фазовых переходов и используемые монокристаллы сохраняют кубическую структуру перовскита при охлаждении до низких температур. Экспериментальные образцы изготавливались в виде прямоугольных параллелепипедов размерами  $6 \times 5 \times 2.5 \text{ mm}$  с наибольшими полированными плоскостями ориентированными перпендикулярно кристаллографическим  $\langle 100 \rangle$  кубическим направлениям. Спектры люминесценции регистрировались в спектральной области 350–865 nm в диапазоне температур 12–300 К в геометрии „на отражение“ от образцов, закрепленных на медном держателе гелиевого криостата замкнутого цикла на установке, построенной на базе McPherson 2061 решеточного монохроматора. В качестве детектора использовался охлаждаемый фотоумножитель RCA 31034 с GaAs фотокатодом, работающий в режиме счета фотонов. Регистрируемые спектры фотолюминесценции получены при возбуждении монохроматизированным излучением He–Cd-лазера на длине волны 441.6 nm и корректи-

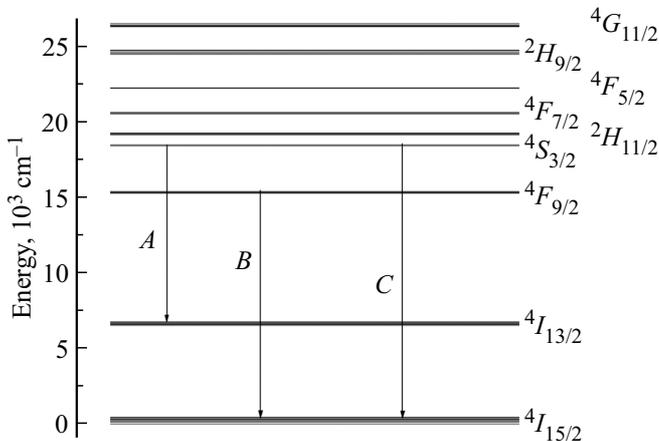
**Таблица 1.** Величины сдвигов и средние величины коэффициента температурного сдвига узких бесфононных линий люминесценции в диапазоне 4.2–77 К в ряде ионных кристаллов. (Неточность величин сдвига связана только с ошибкой их прочтения из опубликованных графиков)

Кристалл	Нулевая фононная линия	Величина температурного сдвига ( $\text{cm}^{-1}$ )	Средняя величина коэффициента температурного сдвига $\eta$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ )
MgO:Cr <sup>3+</sup>	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (R-line)	$-0.364 \pm 0.004$ [36]	$\approx -0.0050$
MgO:V <sup>2+</sup>	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (R-line)	$-0.195 \pm 0.002$ [36]	$\approx -0.0027$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup>	$\bar{E}({}^2E) \rightarrow {}^4A_2$ (R <sub>1</sub> -line)	$-0.289 \pm 0.003$ [37]	$\approx -0.0040$
SrTiO <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup>	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (R-line)	$+8.17 \pm 0.08$ [12]	$\approx +0.1122$
KTaO <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup>	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (R-line)	$+3.25 \pm 0.03$ [14]	$\approx +0.0446$
LaF <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup>	${}^3P_0 \rightarrow ({}^3F_4)_2$	$-0.19 \pm 0.02$ [35]	$\approx -0.0026$
	${}^3P_0 \rightarrow ({}^3F_2)_1$	$-0.33 \pm 0.02$ [35]	$\approx -0.0045$
	${}^3P_0 \rightarrow ({}^3F_2)_2$	$-0.23 \pm 0.02$ [35]	$\approx -0.0032$
	${}^3P_0 \rightarrow ({}^3F_2)_4$	$-0.1 \pm 0.02$ [35]	$\approx -0.0014$
LaF <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup>	$R_1({}^4F_{3/2}) \rightarrow Y_1({}^4I_{11/2})$	$-0.15 \pm 0.02$ [34]	$\approx -0.0021$
	$R_1({}^4F_{3/2}) \rightarrow Y_2({}^4I_{11/2})$	$-0.1 \pm 0.02$ [34]	$\approx -0.0014$
	$R_1({}^4F_{3/2}) \rightarrow Y_3({}^4I_{11/2})$	$-0.54 \pm 0.02$ [34]	$\approx -0.0074$
	$R_1({}^4F_{3/2}) \rightarrow Y_4({}^4I_{11/2})$	$-0.44 \pm 0.02$ [34]	$\approx -0.0060$
	$R_1({}^4F_{3/2}) \rightarrow Y_5({}^4I_{11/2})$	$-0.2 \pm 0.02$ [34]	$\approx -0.0027$
	$R_1({}^4F_{3/2}) \rightarrow Y_6({}^4I_{11/2})$	$-0.15 \pm 0.02$ [34]	$\approx -0.0021$

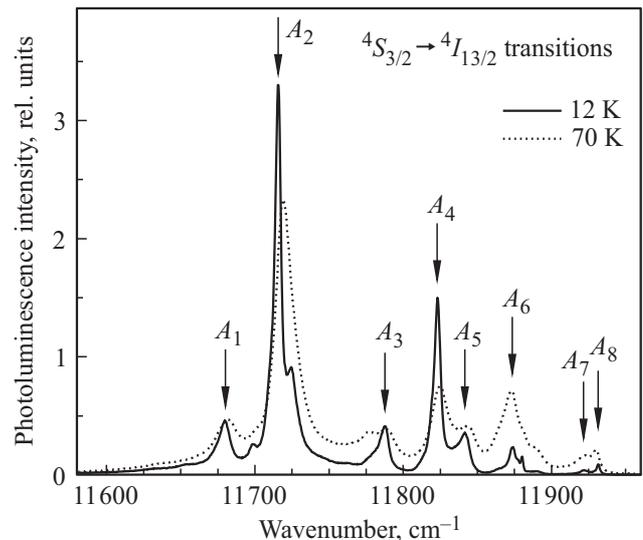
ровались с учетом спектральной зависимости отклика регистрирующей аппаратуры.

### 3. Результаты и обсуждение

Как показано в [27–30], легирование кристаллов КТО эрбием приводит к появлению множества узких неполяризованных линий в спектрах поглощения и люминесценции, обусловленных внутриконтинуальными  $f-f$ -переходами в  $4f^{11}$ -оболочке. На рис. 1 представлена „грубая“ энергетическая схема уровней мультиплетов Er<sup>3+</sup> в кристаллах КТО, построенная с использованием результатов работ [29,30]. На рис. 2–4 представлены спектры, полученные в области исследованных эмиссионных переходов при температурах 12 и 70 К. Для боль-



**Рис. 1.** Уровни энергии мультиплетов ионов Er<sup>3+</sup> в КТО. Стрелками обозначены переходы между мультиплетами.



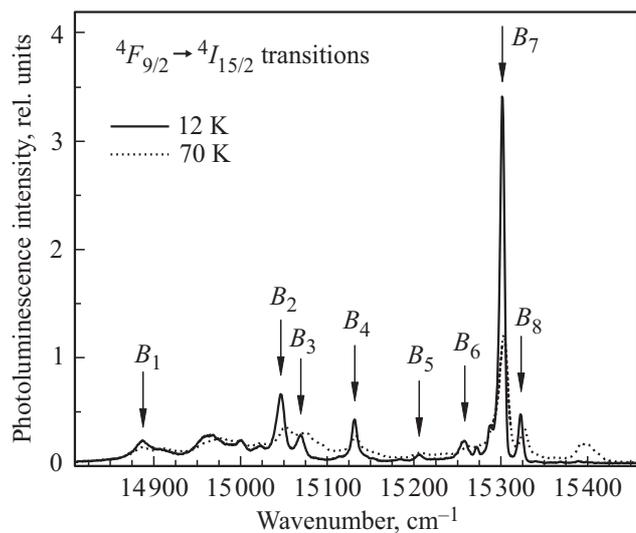
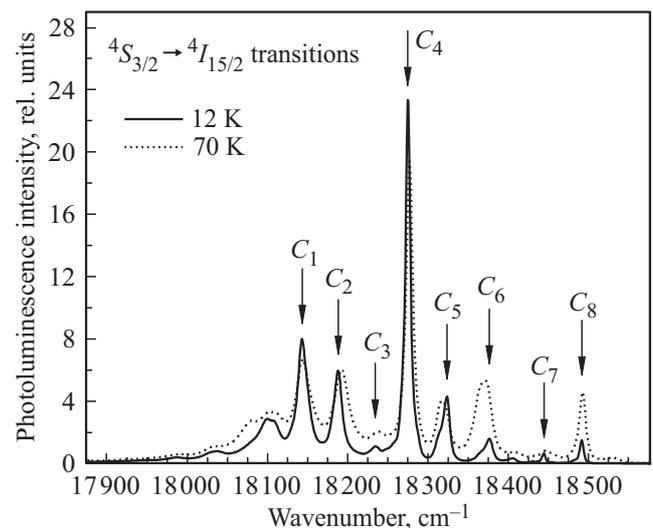
**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции ионов Er<sup>3+</sup> в КТО в области перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ . Возбуждение He–Cd-лазером с  $\lambda = 441.6 \text{ nm}$  ( $22647 \text{ cm}^{-1}$ ). Бесфононные линии, для которых температурный сдвиг определен, обозначены символами А.

шей наглядности характера температурной зависимости, затрудняющие восприятие спектры при промежуточных температурах опущены.

В табл. 2 приведены величины тепловых сдвигов полученные в результате анализа экспериментальных спектров узких линий излучения в интервале температур 12–70 К (величины наибольших сдвигов выделены жирными цифрами). Сильное перекрытие некоторых соседних линий на рис. 2–4 затрудняло анализ во всем исследованном температурном диапазоне, поскольку они

**Таблица 2.** Положения максимумов эмиссионных линий  $\text{Er}^{3+}$  в КТО при  $T = 12$  и температурный сдвиг этих линий в диапазоне 12–70 К

${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$								
Положение, $\text{cm}^{-1}$	11679.8	11715.7	11787.7	11823.3	11841.5	11873.8	11922.0	11931.5
	A1	<u>A2</u>	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Сдвиг, $\text{cm}^{-1}$	2.0	3.5	1.7	1.6	2.1	-0.8	0.3	-1.5
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$								
	<u>B1</u>	<u>B2</u>	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Положение, $\text{cm}^{-1}$	14887.2	15046.6	15069.4	15131.5	15206.3	15257.9	15302.2	15323.3
Сдвиг, $\text{cm}^{-1}$	0.1	5.6	5.4	1.5	1.1	5.2	1.6	4.2
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$								
	C1	C2	C3	C4	<u>C5</u>	C6	C7	C8
Положение, $\text{cm}^{-1}$	18143.2	18188.1	18234.7	18275.0	18323.5	18376.2	18444.0	19491.0
Сдвиг, $\text{cm}^{-1}$	0.9	4.5	3.2	1.9	-5.8	-5.1	3.0	1.2

**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в КТО в области перехода  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Возбуждение He–Cd-лазером с  $\lambda = 441.6$  nm ( $22647$   $\text{cm}^{-1}$ ). Бесфононные линии, для которых температурный сдвиг определен, обозначены символами  $B$ .**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в КТО в области перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Возбуждение He–Cd-лазером с  $\lambda = 441.6$  nm ( $22647$   $\text{cm}^{-1}$ ). Узкие линии, для которых температурный сдвиг определен, обозначены символами  $C$ .

не были спектрально разрешены при более высоких температурах.

Из приведенных данных видно, что выраженные температурные сдвиги испытывают практически все линии люминесценции. При этом наиболее сильные узкие эмиссионные линии ( $A_2$ ,  $B_7$  и  $C_4$ ), как и большинство линий, сдвигаются с температурой в сторону больших энергий, а температурные коэффициенты сдвига очень близки и даже больше величин, полученных для линий оптического поглощения [30]. Так температурный коэффициент сдвига для  $B_2$  линии люминесценции

в области перехода  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  составил величину  $\eta \approx +0.097$   $\text{cm}^{-1}/\text{K}$  ( $\eta \approx +0.039$   $\text{cm}^{-1}/\text{K}$  в спектрах поглощения в области перехода  ${}^4I_{15} \rightarrow {}^4F_{7/2}$  [30]).

На рис. 5 представлены температурные зависимости положений максимумов наблюдавшихся линий излучения  $\text{Er}^{3+}$ , обнаруживших наибольшие величины сдвигов в интервале 12–70 К в спектральной области каждого из исследованных эмиссионных переходов. Следует отметить, что знак температурного сдвига для линий, испытывающих наибольший температурный сдвиг ( $C_5$ ,  $B_2$  и  $A_2$ ) оказывается зависимым от энергии оптического

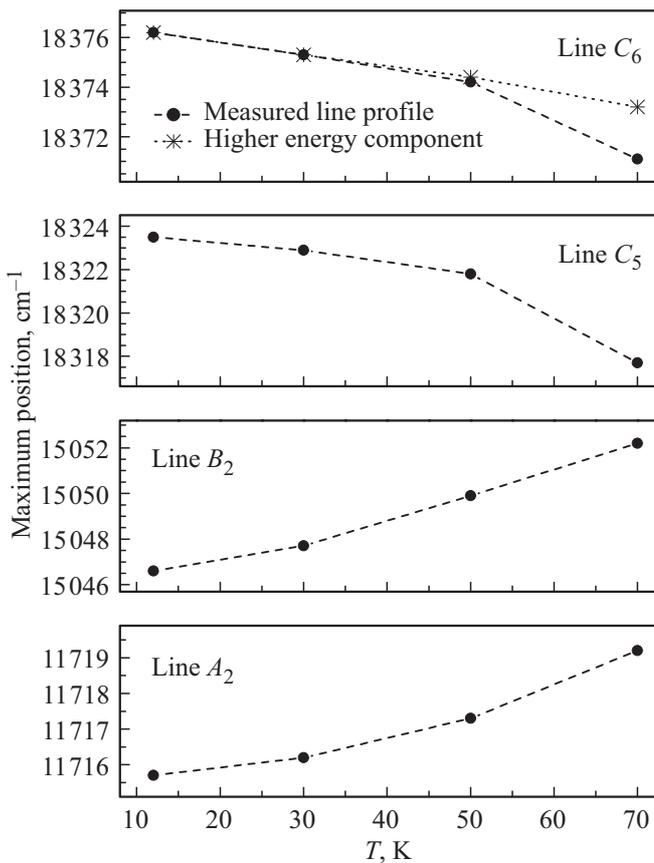


Рис. 5. Температурные зависимости положений максимумов линий излучения  $\text{Er}^{3+}$  в КТО, обнаруживших наибольшие величины сдвигов в интервале 12–70 К.

перехода, отвечающего этим линиям. С увеличением энергии сдвиг меняет знак. Обращает на себя внимание, что на рис. 4 при  $T = 70$  К можно заметить проявление высокоэнергетической компоненты линии  $C_6$  (см. также рис. 5).

В настоящий момент накопленные данные о свойствах  $\text{Er}^{3+}$ -центров в танталате калия не обладают необходимой полнотой и для установления механизма такого температурного поведения требуются дальнейшие исследования. Прежде всего, необходимы ревизия и определение позиции, структуры, и симметрии  $\text{Er}^{3+}$ -центров, а также набора параметров кристаллического поля. Необходимо достижение ясного понимания какие именно центры и в какой мере ответственны за наблюдаемые спектры поглощения и люминесценции, обуславливая необычный температурный сдвиг узких линий оптических переходов между штарковскими подуровнями актуальных мультиплетов. Из эксперимента следует, что в спектрах поглощения, отражающих при низких температурах структуру возбужденных мультиплетов, доминирует скорее всего один тип центров. Проведенная нами оценка, с учетом материальных данных КТО [40,41], показывает, что наблюдаемый сдвиг узких линий люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  не может быть описан как характерный для ионных

кристаллов результат взаимодействия электронов примесных ионов с акустическими фононами в дебаевском приближении [36,37]. Отсюда, наблюдаемый большой сдвиг может быть обусловлен взаимодействием электронов  $\text{Er}^{3+}$ -центров с температурно-зависимой низкоэнергетической мягкой Слэтеровской фононной  $\text{TO1}$  модой, наличие которой является характерной особенностью квантовых  $\text{ABO}_3$  сегнетоэлектриков. Учитывая запрет  $f-f$ -переходов по четности, можно полагать, что доминирующими центрами ответственными за наблюдаемые узколинейчатые спектры являются безинверсионные центры  $\text{Er}^{3+}$  в октаэдрических комплексах  $\text{ErO}_6$ , как это имеет место, например, в  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [42] и в кремнии [43]. То, что размер иона  $\text{Er}^{3+}$  в октаэдрической позиции несколько больше чем у  $\text{Ta}^{5+}$  не должно играть определяющей роли, делая невозможным такое замещение. Разница размеров не слишком велика и характер замещения в большей степени зависит от структуры дефектного комплекса и способа реализации необходимой зарядовой компенсации.

Спектры люминесценции, отражающие при низкой температуре структуру основного  $^4I_{15/2}$  шестнадцатикратно вырожденного состояния, которое в кристаллическом поле симметрии ниже кубической расщепляется на восемь крамеровских дублетов, показывают присутствие нескольких примесных  $\text{Er}^{3+}$ -центров. Нетрудно заметить, что в спектральной области эмиссионных  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ -переходов можно выделить восьмерки линий, отражающих структуру основного состояния доминирующих  $\text{Er}^{3+}$ -центров. При этом знак сдвига  $B$ -линий  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ -перехода, испытывающих наибольший температурный сдвиг, совпадает с таковым для эмиссионных  $R$ -линий  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$  [12–14], где он обусловлен взаимодействием электронов примесного центра с мягкой  $\text{TO1}$ -модой, локальной конфигурационной неустойчивостью и возможной перестройкой примесного центра благодаря эффекту Яна–Теллера с участием  $\text{TO1}$ -моды.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе определены спектры люминесценции доминирующих бесфононных линий, отвечающих  $f-f$ -электронным переходам в редкоземельных примесных ионах  $\text{Er}^{3+}$  в квантовом параэлектрике КТО и исследованы их температурные зависимости. Установлено, что обнаруженный температурный сдвиг линий оказывается необычным и большим, существенно отличаясь от обычно наблюдаемого в спектроскопии редкоземельных элементов в ионных кристаллах. Предполагается, что природа сдвига может быть связана с наличием в КТО слэтеровской мягкой  $\text{TO1}$  фононной моды, возможной локальной конфигурационной неустойчивостью и перестройкой примесного центра в возбужденных вырожденных состояниях благодаря эффекту Яна–Теллера с участием  $\text{TO1}$ -моды. Этому, в частности,

способствует мультиплетность основного и возбужденных состояний, участвующих в исследованных оптических переходах. Наблюдаемый температурный сдвиг также может быть обусловлен „переигрыванием“ интенсивностей перекрывающихся спектральных компонент, „перенаселением“ и перераспределением вкладов близкорасположенных спектральных сателлитов с температурой. Тем не менее мы полагаем, что температурные сдвиги приведенные в таб. 2 (за исключением линий  $C_2$ ,  $C_5$  и  $C_6$ ) принадлежат „индивидуальным“ бесфононным линиям, каждая из которых отвечает электронному переходу между одной парой штарковских подуровней  $Er^{3+}$ -центров одного типа. Более того, температурный сдвиг сложных структурированных линий, таких как  $C_2$ ,  $C_5$  и  $C_6$ , не обязательно является результатом изменения относительных интенсивностей включенных одиночных бесфононных линий в зависимости от температуры. Например, температурный сдвиг высокоэнергетичной компоненты линии  $C_6$  на рис. 5 показывает, что большой отрицательный температурный сдвиг также присущ некоторым одиночным бесфононным линиям, даже если он меньше, чем температурный сдвиг, наблюдаемый для максимума всей линии  $C_6$ . Для проверки этой возможности и достижения необходимого понимания механизма явления требуются дальнейшие исследования  $Er^{3+}$ -центров в КТО. Следует уточнить степень вовлеченности в формирование наблюдаемых бесфононных линий мультиплетов различных эрбиевых центров и переходов, происходящих между разными подуровнями мультиплетов. Обращает на себя внимание, что знак температурного сдвига эмиссионных линий испытывающих наибольший температурный сдвиг оказался зависимым от энергии оптических переходов отвечающих этим линиям. С увеличением энергии сдвиг меняет знак. Последнее требует детального анализа роли и характера электрон-фононного взаимодействия в температурных сдвигах верхних и нижних подуровней исследованных мультиплетов.

### Финансирование работы

Настоящая работа была частично поддержана Программой „Operational Program Research, Development and Education“ поддержанной „European Structural and Investment Funds“ и „Czech Ministry of Education, Youth and Sports“ (Project SOLID21 (CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000760) и Center of Advanced Applied Sciences (CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000778). В.А.Т. благодарен финансовой поддержке ПП РАН „Физика конденсированных сред и материалы нового поколения“, а также Р. Юсупову и Б. Малкину за полезные дискуссии.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] D.M. Eagles. Phys. Rev. **178**, 668 (1969).
- [2] J.G. Bednorz, K.A. Mueller. Phys. Rev. B **52**, 2289 (1984).
- [3] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- [4] V.V. Lemanov. Ferroelectrics **226**, 133 (1999).
- [5] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, R. Kunze, M. Weihnacht, O.E. Kvyatkovskii, V.V. Lemanov. Solid State Commun. **133**, 421 (2005).
- [6] W. Kleemann, S. Bedanta, P. Borisov, V.V. Shvartsman, S. Miga, J. Dec, A. Tkach, P. M. Vilarinho. Eur. Phys. J. B **71**, 407 (2009).
- [7] J.M. Rondinelli, A.S. Eidelson, N.A. Spaldin. Phys. Rev. B **79**, 205119 (2009).
- [8] V. Trepakov, M. Makarova, O. Stupakov, E.A. Tereshina, J. Drahokoupil, M. Cernanský, Z. Potucek, F. Borodavka, V. Valvoda, A. Lynnyk, A. Jäger, L. Jastrabik, A. Dejneka. Mater. Chem. Phys. **143**, 570 (2014).
- [9] K.A. Mueller. Helf. Phys. Acta. **31**, 173 (1958).
- [10] K.A. Muller, W. Berlinger, E. Tosatti. Z. Phys. B Condens. Matter. **84**, 277 (1991).
- [11] В.А. Трепаков, А.В. Бабинский, В.В. Давыдов, П.П. Сырников, Л. Ястрабик. ФТТ **26**, 3131 (1984).
- [12] S.E. Stokowski, A.L. Schawlow. Phys. Rev. **178**, 464 (1969).
- [13] А.В. Бабинский, В.С. Вихнин, В.А. Трепаков. Письма в ЖТФ **13**, 1477 (1987).
- [14] V.A. Trepakov, A.V. Babinsky, V.S. Vikhnin, P.P. Syrnikov. Ferroelectrics **83**, 127 (1988).
- [15] V. Vikhnin, V. Trepakov, F. Smutny, L. Jastrabik. Ferroelectrics **176**, 7 (1996).
- [16] V. Trepakov, V. Vikhnin, T. Shaplygina, Z. Bryknar, Z. Potůček, M. Savinov, F. Smutny, L. Jastrabik, M. Jelinek, V. Třtik. Ferroelectrics **184**, 41 (1996).
- [17] V.A. Trepakov, V.S. Vikhnin, S. Kapphan, L. Jastrabik, J. Licher, P.P. Syrnikov. J. Lumin. **87**, 1126 (2000).
- [18] V.A. Trepakov, I.B. Kudyk, S.E. Kapphan, M.E. Savinov, A. Pashkin, L. Jastrabik, A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin. J. Lumn. **102**, 536 (2003).
- [19] V.A. Trepakov, M.E. Savinov, I.B. Kudyk, A. Pashkin, S.E. Kapphan, P.S. Vilarinho, A. Tkach, A.L. Kholkin, L. Jastrabik. Ferroelectrics **294**, 229 (2003).
- [20] V.A. Trepakov, S.A. Kapphan, G. Bednorz, I. Gregora, L. Jastrabik. Ferroelectrics **304**, 83 (2004).
- [21] T. Monteiro, M.J. Soares, C. Boemare, E. Alves, J.G. Correia. Rad. Eff. Defect Solids **157**, 1071 (2002).
- [22] H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou, S. Xia. J. Alloys Comp. **415**, 280 (2006).
- [23] H. Guo, Y-m. Qiao, J-f. Zheng, L-h. Zhao. Chin J. Chem. Phys. **21**, 233 (2008).
- [24] Y. Fu, X. Li, Ch. Sun, Zh. Ren, W. Weng, Ch. Mao, G. Han. ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, 25514 (2015).
- [25] Z. Potůček, A.P. Skvortsov, N.K. Poletaev, Z. Bryknar, L. Jastrabik, A. Dejneka, V.A. Trepakov. J. Lumin. **154**, 437 (2014).
- [26] A. Skvortsov, D. Savchenko, Z. Potůček, L. Jastrabik, V. Trepakov, A. Dejneka. Phys. Status Solidi B **251**, 2270 (2014).
- [27] А.П. Скворцов, В.А. Трепаков, З. Каппхан, А. Дейнека, Л. Ястрабик. Материалы XI Междунар. конф. „Диэлектрики“–2008, Санкт-Петербург, (3–7 июня 2008 г) Т. 2, 63-64.

- [28] А.П. Скворцов, В.А. Трепаков, З. Капхан, А. Дейнека, Л. Ястрабик. ФТТ **51**, 1389 (2009).
- [29] А.П. Скворцов, В.А. Трепаков, В.В. Криволапчук, Н.К. Полетаев, З. Капхан, А. Дейнека, Л. Ястрабик. Письма в ЖТФ **35**, 60 (2009).
- [30] V. Trepakov, A. Skvortsov, N. Poletaev, Z. Potůček, D. Nuzhnyi, L. Jastrabik, A. Dejneka. Phys. Status Solidi B **248**, 2908 (2011).
- [31] A. Skvortsov, V. Trepakov, D. Nuzhnyi, V. Laguta, L. Jastrabik. ФТТ **54**, 972 (2012).
- [32] А.П. Скворцов, Z. Potůček, Н.К. Полетаев, П.П. Сырников, Z. Врукнар, А. Dejneka, L. Jastrabik, В.А. Трепаков. Оптика и спектроскопия **121**, 586 (2016).
- [33] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32** 751 (1976).
- [34] S.A. Jonsen, H.G. Freie, A L. Schawlow, W.M. Yen. J. Opt. Soc. Am. **37**, 734 (1967).
- [35] W.M. Yen, W.C. Scott, A.L. Schawlow. Phys. Rev. **136**, A271 (1964)
- [36] G.F. Imbusch, W.M. Yen, A.L. Schawlow, D.E. McCumber, M.D. Sturge. Phys. Rev. **133**, A1029 (1964).
- [37] D.E. McCumber, M.D. Sturge. J. Appl. Phys. **34**, 1682 (1963).
- [38] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 256 с.
- [39] P. Vousden. Acta Crystallogr. **4**, 68 (1951).
- [40] G.K. White, S.J. Collocott. J. Phys. C **20**, L813 (1987).
- [41] Б.Ф. Струков, Е.Л. Соркин, Н.К. Юшин, С.А. Тараскин. ФТТ **28**, 3171 (1986).
- [42] K.M. Moon, W.C. Kochler, H.K. Child, I.J. Raubenheimer. Phys. Rev. **176**, 722 (1968).
- [43] Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров. ФТП **31**, 1037 (1997).

*Редактор Т.Н. Василевская*