

02

## Спектры люминесценции и необычный температурный сдвиг бесфононной эмиссионной линии $V^{3+}$ в $SrTiO_3$

© А.П. Скворцов<sup>1</sup>, Z. Potuček<sup>2,3</sup>, Z. Bryknař<sup>3</sup>, A. Dejneka<sup>2</sup>, В.А. Трепаков<sup>1</sup><sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences,  
182 21 Praha 8, Czech Republic<sup>3</sup> Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering,  
120 00 Praha 2, Czech Republic

e-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

В окончательной редакции 01.11.2022 г.

Принята к публикации 15.11.2022 г.

Представлено первое наблюдение спектров фотолюминесценции примеси  $V^{3+}$  в  $SrTiO_3$ . Широкая полоса наблюдаемой эмиссии расположена в ближней ИК области и при низких температурах состоит из выраженной бесфононной линии (БФЛ) с максимумом при 1157.1 nm, ( $8642\text{ cm}^{-1}$ ) при 77 K и развитым вибронным спектром, простирающимся до 1450 nm. Наблюдаемая БФЛ связывается с внутрицентровым эмиссионным  ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ - или близко лежащим  ${}^1E_g \rightarrow {}^3T_{1g}$ -переходом в ионах  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ), замещающих  $Ti^{4+}$ . Обнаружено, что температурный сдвиг бесфононной линии необычно велик, при этом её частота уменьшается с ростом температуры. В качестве возможного источника необычного температурного сдвига рассматривается локальная конфигурационная неустойчивость ионов  $V^{3+}$  в основном  ${}^3T_{1g}$ -состоянии, обусловленная наличием в  $SrTiO_3$  температурно зависимой мягкой фононной  $TO_1$ -моды.

**Ключевые слова:**  $ABO_3$  виртуальные сегнетоэлектрики, примесные ионы переходных металлов, люминесценция, бесфононные линии.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55555.63-22

### 1. Введение

Модельный представитель семейства  $ABO_3$  высокополяризуемых окислов титанат стронция ( $SrTiO_3$ , STO) является объектом повышенного внимания академических и прикладных исследований. Обладая относительно простой кубической перовскитоподобной структурой, при  $T_{AFD} = 105\text{ K}$  STO претерпевает модельный  $O_h^1 - D_{4h}^{18}$  антиферродисторсный (АФД) фазовый переход второго рода с конденсацией  $R_{25}$  фононной моды на границе зоны Бриллюэна. При дальнейшем понижении температуры диэлектрическая проницаемость, сопровождаемая смягчением слэтеровской полярной мягкой  $TO_1$ -фононной моды, нарастает (виртуальное сегнетоэлектричество), однако в области доминирующей квантовой статистики растущая нестабильность и стремление к сегнетоэлектрическому упорядочению подавляются (квантовое параэлектричество). Именно наличие мягких  $TO_1$ -мод и высокая восприимчивость обуславливают богатство и разнообразие свойств STO, среди которых видное место занимают эффекты допирования и разнообразные фазовые переходы, вызываемые примесями.

В свою очередь, необычные свойства квантовых параэлектриков и наличие температурно-зависимых мягких фононных мод существенно влияют на структуру и свойства примесных центров. В этой связи особо следует отметить необычный и большой для оптики примесных

центров „dielectric related“ температурный сдвиг бесфононных R-линий люминесценции  $3d^3$ -ионов переходных металлов  $Cr^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в  $SrTiO_3$  и  $KTaO_3$  [1–3], связываемый с локальной конфигурационной неустойчивостью вырожденных возбуждённых состояний примесных центров, обусловленной квадратичным мультимодовым эффектом Яна-Теллера на мягкой полярной  $TO_1$ -моды [3]. Крайне удивительно, что необычно большой, существенно больше обычно наблюдаемого в спектрах  $f - f$ -люминесценции трехзарядных редкоземельных ионов, температурный сдвиг бесфононных эмиссионных линий недавно был также обнаружен в спектрах фотолюминесценции ионов  $Er^{3+}$  ( $4f^{11}$ ) в родственном квантовом параэлектрике  $KTaO_3$  [4].

В настоящей работе представлены результаты первых исследований люминесценции монокристаллов STO, допированных ванадием, с целью получения сведений о температурном поведении БФЛ люминесценции примесных  $d^2$ -ионов  $V^{3+}$  в квантовом параэлектрике.

### 2. Образцы и методика эксперимента

В работе использовались слабо допированные ванадием монокристаллы STO:V ( $36.8 \pm 0.6\text{ ppm}$ ), выращенные методом Вернейля. Экспериментальные образцы изготавливались в виде прямоугольных  $4 \times 3 \times 1\text{ mm}$

параллелепипедов с полированными гранями, ориентированными нормально  $\langle 001 \rangle$  кубическим осям. Рентгеновский анализ (XRD Brucker D8 advance X-ray дифрактометр) показал однофазность перовскитоподобной  $O_h^1$  кубической структуры выращенных монокристаллов.

Анализ состава, выполненный методом PIXE (Proton-Induced X-ray Emission), показал также присутствие примесей в количестве Cu — 35 ppm, Cr — 10 ppm, Mn — 5 ppm и Fe — 40 ppm. Заметим, что примеси Mn и Fe в отмеченных количествах зачастую присутствуют в недопированном STO, а Cr является в нём неустраняемой примесью [5]. Содержание ванадия определялось в [6] методом нейтронной спектрометрии с дискриминацией  $\gamma$ -фона (INAA Instrumental Neutron Activation Analysis with discriminating gamma-ray spectrometry).

Измерения спектров фотолюминесценции проводились при температурах 5–300 К на образцах, прикреплённых к медному держателю гелиевого холодильника замкнутого цикла на установке, собранной на базе Jarrell Ash решеточного монохроматора с фокусным расстоянием 1 м. Интенсивность фотолюминесценции, возбуждаемой линиями излучения  $\text{Ar}^+ - \text{Kr}^+$ -лазера, регистрировалась в области 350–850 nm, в режиме счёта фотонов с помощью охлаждаемого RCA 31034 фотоумножителя (GaAs photocathode). Для регистрации в спектральной области 800–1600 nm использовался охлаждаемый в жидком азоте Ge-детектор. Все эмиссионные спектры корректировались на спектральную зависимость отклика аппаратуры.

### 3. Результаты и обсуждение

Соотношение размеров эффективных радиусов  $3d^2$ -ионов  $\text{V}^{3+}$  и ионов  $\text{Ti}^{4+}$ , находящихся в кислородном октаэдре (0.64 и 0.605 Å соответственно [7]), позволяют полагать, что в STO примесные ионы ванадия могут замещать ионы титана, что, в частности, согласуется с данными [8]. При этом локальная и нелокальная компенсации заряда могут приводить как к нецентральному, так и центральному положению ионов  $\text{V}^{3+}$  в кислородном октаэдре, характерному, в частности, для примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $r = 0.615$  Å) в STO.

На рис. 1 представлен обзорный спектр фотолюминесценции монокристаллов  $\text{SrTiO}_3:\text{V}$ , полученный при  $T = 5$  К и возбуждении линией 514.5 nm  $\text{Ar}-\text{Kr}$ -лазера, на котором хорошо видны бесфонные линии и вибронные спектры люминесценции случайных примесей  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , а также спектр люминесценции, связываемый нами с эмиссионными переходами в ионах  $\text{V}^{3+}$ , находящихся в кислородном октаэдре. Видно, что спектр люминесценции ванадия состоит из узкой бесфонной линии с максимумом в окрестности 1155 nm и хорошо развитого вибронного спектра, простирающегося до 1450 nm. Хорошо выраженная БФЛ люминесценции, которая связывается нами с  ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ - или близко лежащим  ${}^1E_g \rightarrow {}^3T_{1g}$ -переходами в примесных

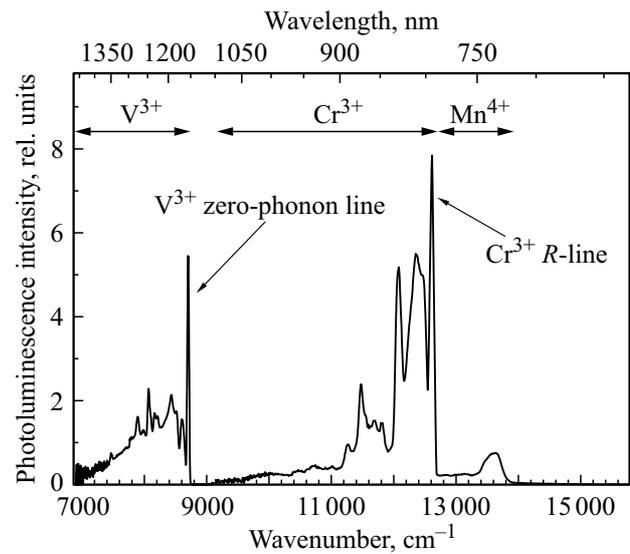


Рис. 1. Обзорный спектр фотолюминесценции монокристалла  $\text{SrTiO}_3:\text{V}$  ( $T = 5$  К). Возбуждение на длине волны 514.5 nm, линии излучения  $\text{Ar}-\text{Kr}$ -лазера.

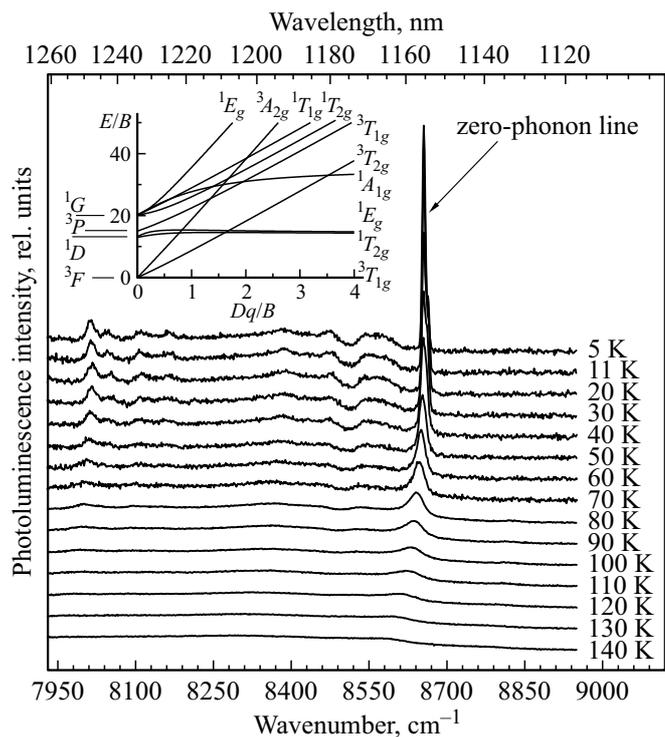
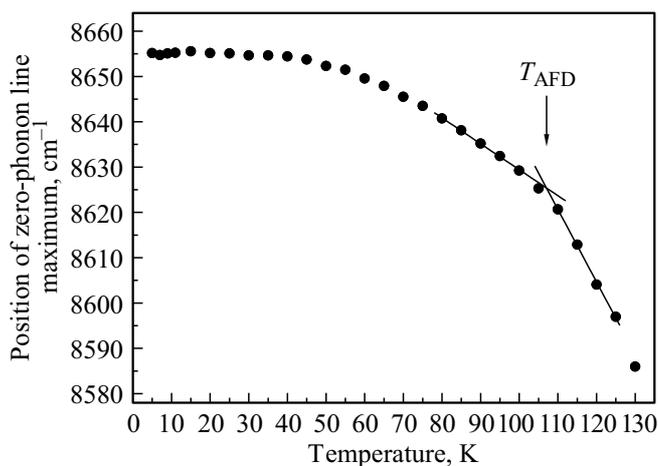


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции в области БФЛ примесей  $\text{V}^{3+}$  в  $\text{SrTiO}_3$  при  $T < 140$  К. Возбуждение на длине волны 647 nm, линии излучения  $\text{Ar}-\text{Kr}$ -лазера. Регистрация спектра с разрешением 0.8 nm. На вставке диаграмма Танабе-Сугано положения уровней  $d^2$ -конфигурации в октаэдрическом поле.

$\text{V}^{3+}$  ионах, хорошо разрешима ниже 140 К. На рис. 2 представлены диаграмма Танабе-Сугано уровней  $d^2$ -конфигурации в октаэдрическом поле и полученные

Температурный сдвиг БФЛ люминесценции примесных центров в ионных кристаллах ( $\text{cm}^{-1}$ )

MgO:Cr <sup>3+</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup>	SrTiO <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup>		SrTiO <sub>3</sub> :Mn <sup>4+</sup>	KTaO <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup>
4.2 → 200 K	4.2 → 200 K	4.2 → 200 K	4.2 → 77 K	4.2 → 77 K	4.2 → 77 K
-8.4 [9]	-6.6 [10]	+45 [1]	+8.2	-10 [1,2]	+4 [3]
SrTiO <sub>3</sub>					
5 → 77 K			5 → 130 K		
-13			-69		



**Рис. 3.** Температурная зависимость энергии максимума бесфононной линии люминесценции  $V^{3+}$  монокристаллов  $SrTiO_3:V$  (кружки) и ее линейные аппроксимации ниже и выше температуры структурного фазового перехода  $T_{AFD}$  (сплошные линии).

эмиссионные спектры люминесценции  $V^{3+}$ -центров в спектральной области БФЛ при температурах  $\leq 140$  К.

Ниже 50 К БФЛ асимметрична, и при очень низких температурах присутствие плеча явно просматривается на её высокоэнергетической стороне. С увеличением температуры интенсивность плеча относительно максимума БФЛ растёт, и её асимметрия уменьшается. Такое поведение свидетельствует о том, что БФЛ состоит, по крайней мере, из двух компонент, соотношение интенсивностей которых зависит от температуры.

На рис. 3 приведена температурная зависимость энергии максимума БФЛ люминесценции ионов  $V^{3+}$ , а в таблице — величины сдвигов БФЛ в некоторых ионных кристаллах и в квантовых параэлектриках. Как следует из таблицы, температурный сдвиг БФЛ люминесценции  $V^{3+}$  оказывается существенно большим, чем сдвиг  $R$ -линии  $Cr^{3+}$  в MgO или  $Al_2O_3$  и, что особенно важно, чем в STO. При этом знак сдвига противоположен наблюдаемому в  $STO:Cr^{3+}$  и совпадает со сдвигом в  $STO:Mn^{4+}$ .

## 4. Заключение

В настоящей работе впервые сообщается об обнаружении фотолюминесценции, связываемой с примесями  $3d^2$ -ионов  $V^{3+}$ , замещающих находящиеся в октаэдрическом окружении ионы  $Ti^{4+}$ , в квантовом параэлектрике  $SrTiO_3$ . Актуальная эмиссия состоит из бесфононной линии, расположенной в ближней ИК области с максимумом излучения 1157.1 nm, ( $8642 \text{ cm}^{-1}$ ) при 77 К, отвечающей  ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ - или близко лежащему  ${}^1E_g \rightarrow {}^3T_{1g}$ -переходу, и сопровождается развитым вибронным спектром.

При этом величина температурного сдвига бесфононной линии люминесценции оказывается существенно больше сдвигов, характерных для оптических спектров примесей  $d^3$ -ионов в модельных ионных кристаллах и наблюдаемых в STO. Полагается, что наблюдаемое явление обусловлено наличием температурно-зависимой мягкой полярной  $TO_1$ -фононной моды и спецификой примесно-решеточного взаимодействия, характерных для квантовых параэлектриков. Выяснения физического механизма наблюдаемого явления требует уточнения структуры, симметрии, способов зарядовой компенсации  $V^{3+}$ -центров и детального теоретического анализа. Так как спектры люминесценции при низких температурах отражают структуру основного состояния, в качестве возможной причины явления следует рассмотреть вероятность локальной конфигурационной неустойчивости ионов  $V^{3+}$ . В этом случае в отличие от свойств  $Cr^{3+}$  в STO реализация квадратичного многомодового эффекта Яна–Теллера на мягкой  $TO_1$ -моды оказывается возможной в основном  ${}^3T_{1g}$ -состоянии, что обуславливает как необычную величину, так и знак наблюдаемого температурного сдвига бесфононной линии люминесценции.

## Благодарности

В.А.Т. признателен Р. Юсупову за полезные дискуссии.

## Финансирование

Настоящая работа частично поддержана Проектами „Centre of Advanced Applied Sciences“

(No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16-019/0000778) и „SOLID21“ (No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000760) of the Operational Program Research, Development and Education co-financed by the European Structural and Investment Funds and the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.E. Stokowski, A.L. Schawlow. *Phys. Rev.*, **178**, 464 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.178.464
- [2] Z. Bryknar, V. Trepakov, Z. Potuek, L. Jastrabik. *J. Lumin.*, **87–89**, 605 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00325-7
- [3] V.A. Trepakov, A.V. Babinsky, V.S. Vikhnin, P.P. Syrnikov. *Ferroelectrics*, **83**, 127 (1988). DOI: 10.1080/00150198808235460
- [4] V.A. Trepakov, A.P. Skvortsov, Z. Potuek, Z. Bryknar, D. Nuzhnyy, V. Laguta, V.G. Kuznetsov, A.A. Gavrikov, A. Dejneka. *Ferroelectrics*, **591**, 191 (2022). DOI: 10.1080/00150193.2022.2041938
- [5] V.A. Trepakov, S.A. Kapphan, G. Bednorz, I. Gregora, L. Jastrabik. *Ferroelectrics*, **304**, 83 (2004). DOI: 10.1080/00150190490454611
- [6] J. Kameník, K. Dragounová, J. Kučera, Z. Bryknar, V.A. Trepakov, V. Strunga. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **311**, 1333 (2017). DOI: 10.1007/s10967-016-5101-1
- [7] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [8] J. Wang, Y. Wang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Fan, Y. Liu, Zh. Yi. *Int. J. of Hydr. Energy*, **46**, 20492 (2021). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.147
- [9] D.E. McCumber, M.D. Sturge. *J. Appl. Phys.*, **34**, 1682 (1963). DOI: 10.1063/1.1702657
- [10] G.F. Imbusch, W.M. Yen, A.L. Schawlow, D.E. McCumber, M.D. Sturge. *Phys. Rev.*, **133**, A1029 (1964). DOI: 10.1103/PhysRev.133.A1029