

Спектроскопия ионов V^{4+} и V^{3+} в кристалле форстерита

Т.Ф.Веремейчик*, А.В.Гайстер**, Е.В.Жариков**, В.Н.Протопопов***, В.А.Смирнов****, К.А.Субботин*****

Исследованы спектры поглощения примесных ионов ванадия в кристаллах форстерита в диапазоне длин волн 600–2000 нм. Показано, что в кристаллах, выращенных методом Чохральского, тетраэдрически координированному иону V^{4+} соответствует интенсивное поглощение в диапазоне 600–1200 нм. Впервые для примесных d-ионов в кристаллах при температурах 300 и 77 К отмечены столь интенсивные электронно-колебательные прогрессии. По мнению авторов, это является следствием образования оксованадатного комплекса и особенностей искажения структурного тетраэдра. Весьма высокие поперечные сечения поглощения (до $2.1 \cdot 10^{-18}$ см²) и непрерывный, достаточно гладкий контур спектра поглощения позволяют считать кристалл форстерита, активированный ионом V^{4+} , перспективным для использования в качестве пассивных лазерных затворов в диапазоне 600–1200 нм. Вместе с тем высокая вероятность безызлучательной релаксации возбужденного состояния исключает возможность люминесценции в этом примесном центре. Показано, что люминесценция кристалла $V:Mg_2SiO_4$ связана с тетраэдрически координированным ионом V^{3+} .

Ключевые слова: спектры поглощения, электронно-колебательное взаимодействие, ионы ванадия.

Введение

Ион ванадия – перспективный активатор кристаллов, используемых в качестве материалов для квантовой электроники. Одним из таких кристаллов является форстерит. В структуре форстерита Mg_2SiO_4 есть два типа Mg-октаэдров и Si-тетраэдры, искаженные до симметрии C_s . В кремний-кислородном тетраэдре расстояние между одним из ионов кислорода O_1^{2-} и ионом Si^{4+} меньше, чем для остальных ионов O^{2-} . Это обусловлено нескомпенсированностью кулоновского отталкивания между ионом Si^{4+} и тройками ионов Mg^{2+} в вершине и основании тетраэдра. Длина наименьшей связи равна 1.615 Å при длинах трех других связей 1.635, 1.641 и 1.654 Å [1].

В настоящей работе детально исследованы оптические спектры поглощения ионов ванадия в кристаллах форстерита в диапазоне длин волн $\lambda = 600 - 2000$ нм при 300 и 77 К. Кристаллы выращивались из расплава методом Чохральского (подробности технологии выращивания см., напр., в [2]) на установке «Кристалл-2». Концентрации ионов в кристаллах измерялись методом рентгеноспектрального микроанализа на приборе Camebax-SX-50. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-20. Аппроксимация контуров спектров путем разложения на гауссовы составляющие выполне-

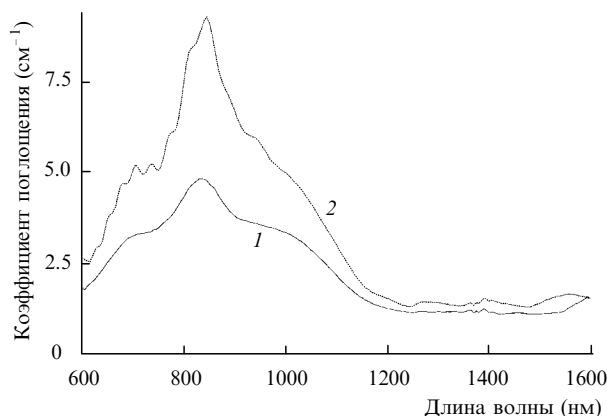


Рис.1. Спектры поглощения кристаллов $V:Mg_2SiO_4$, выращенных в нейтральной (1) и слабоокислительной (2) атмосфере.

на с помощью пакета оптимизации OPTIS [3]. Максимумы спектров поглощения и люминесценции сопоставлены с определенными типами примесных центров.

1. Спектроскопические характеристики иона V^{4+}

Связать с ионом V^{4+} (d^1) в кислородном тетраэдре интенсивное непрерывное поглощение в диапазоне 600–1200 нм (рис.1) позволяют корреляция экспериментальных поляризационных зависимостей полос поглощения при $\lambda = 1000, 830$ и 700 нм с теоретическими (рис. 2, 3) и исключительно высокая интенсивность пиков электронно-колебательных прогрессий (рис.4, 5). Нам не известны аналогичные случаи столь яркого проявления электронно-колебательного взаимодействия при температурах $T = 300$ и 77 К в кристаллах, активированных ионами металлов переходной группы. Так, соотношения интенсивностей колебательных пиков и полосы поглощения

*Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Россия, 117333 Москва, Ленинский просп., 59; эл. почта: verin@rsa.crystal.msk.su

**Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Россия, 125090 Москва, Миусская пл., 9; эл. почта: gaw@lsk.gpi.ru; zharikov@lsk.gpi.ru

***Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН, Россия, 117924 Москва, ул. Вавилова, 38, кор.«Фианит»

****Научный центр лазерных материалов и технологий при Институте общей физики РАН, Россия, 117942 Москва, ул. Вавилова, 38, корп.Д; эл. почта: soubbot@lsk.gpi.ru

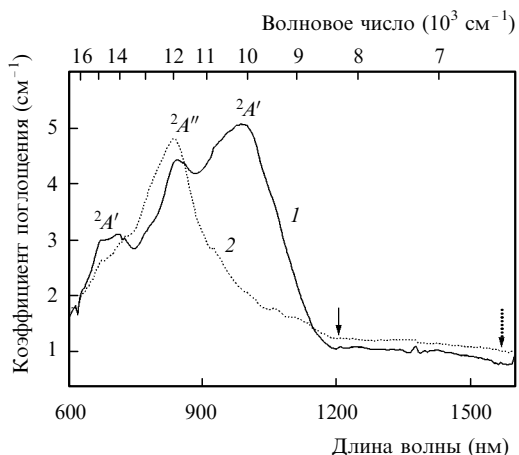


Рис.2. Поляризованные параллельно кристаллографическим осям *c* (1) и *b* (2) спектры поглощения V:Mg₂SiO₄ (сплошной стрелкой указан бесфононный переход на уровень ²A' иона V⁴⁺, пунктирной – бесфононный переход на уровень ³T₂ иона V³⁺).

при λ = 700 нм достигают 1:10 и 1:5 при 300 и 77 К соответственно (рис.4,б и 5,б).

Интенсивности колебательных пиков существенно возрастают при переходе от нейтральной к слабоокислительной атмосфере выращивания кристаллов (рис.1, 4). Особенно ярко эта тенденция проявляется в диапазоне 600 – 850 нм (ср. рис. 4,а и б). При этом интенсивность полосы поглощения в области 600–1200 нм увеличивается почти вдвое, хотя общая концентрация в кристаллах ионов ванадия всех валентностей остается приблизительно одинаковой – 4.2·10¹⁸ см⁻³. Эти факты также дают основания соотнести поглощение в данном диапазоне и колебательные прогрессии с ионом в высокой степени окисления.

Для выделения всех членов электронно-колебательных прогрессий применялся следующий подход. Экспериментальный спектр аппроксимировался суммами гауссовых функций. Разность аппроксимирующей кривой и экспериментального спектра давала полный набор членов прогрессий (рис.5). Прогрессия в диапазоне 900–1200 нм при криогенных температурах отмечена и в работе [4]. По нашим данным, полученным при T = 300 и 77 К, частота наиболее высокочастотной моды этой прогрессии равна 780 см⁻¹, присутствуют также колебательные моды с частотами 615, 360 и 130 см⁻¹. Бесфононный переход компоненты ²A' терма ²T₂ соответствует частоте 8264 см⁻¹ (1210 нм) (обозначен стрелкой на рис.2,5). Начало прогрессии смещено относительно этой частоты

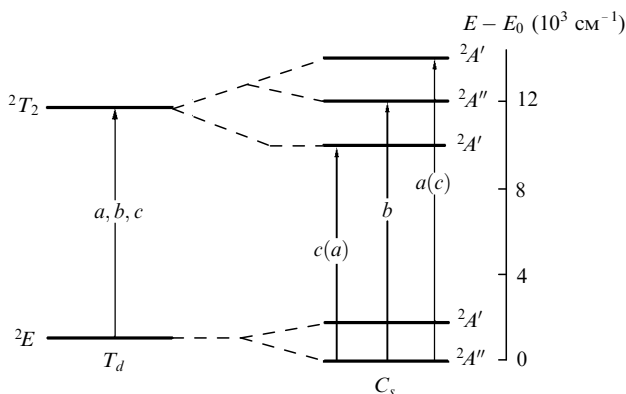


Рис.3. Расчетная схема уровней и разрешенные переходы для иона V⁴⁺ в тетраэдрическом окружении с локальными симметриями T_d и C_s.

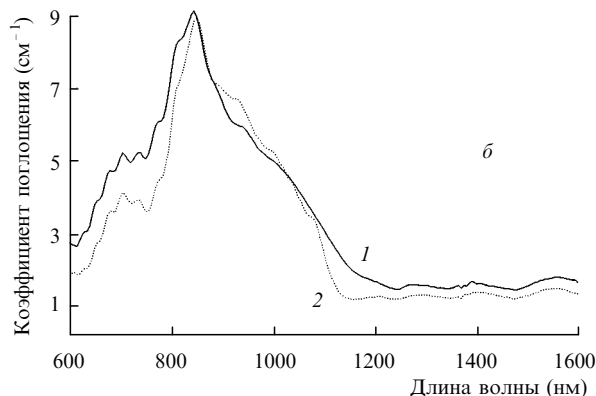
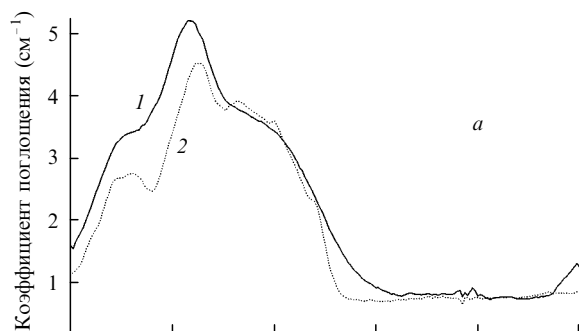


Рис.4. Спектры поглощения иона V⁴⁺ в кристалле Mg₂SiO₄ при температуре 300 (1) и 77 К (2) для кристаллов, выращенных в нейтральной (а) и слабоокислительной (б) атмосфере.

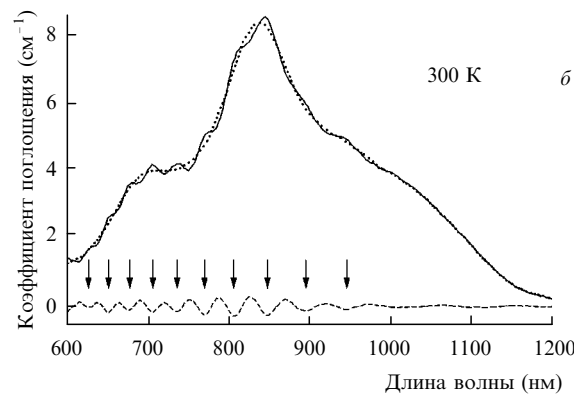
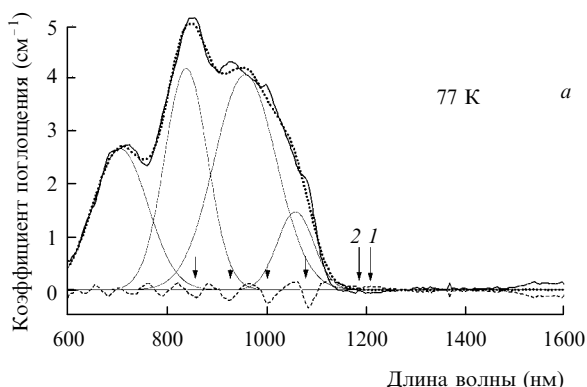


Рис.5. Спектры поглощения кристаллов V:Mg₂SiO₄, выращенных в нейтральной (а) и слабоокислительной (б) атмосфере, и результаты обработки спектров: толстые линии – экспериментальные спектры, штриховые – выделенные прогрессии, тонкие – гауссовы компоненты разложения, пунктир – аппроксимирующие кривые (стрелками указаны бесфононный переход (1) и его повторение с частотой 130 см⁻¹ (2), а также вычисленные длины волн в пиках прогрессии).

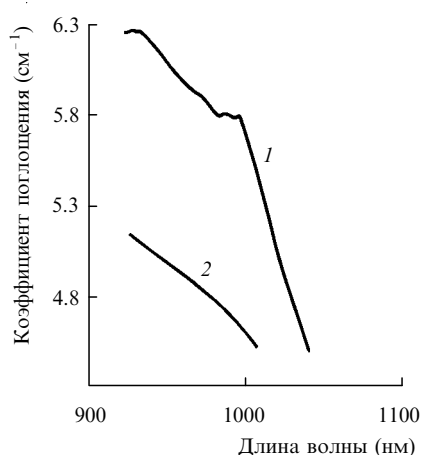


Рис.6. Фрагменты спектров поглощения в области $\lambda = 1000$ нм кристалла $V:Mg_2SiO_4$, выращенного в слабоокислительной атмосфере при $T = 77$ (1) и 300 К (2).

на энергию фонона колебания решетки, равную ~ 130 cm^{-1} . Начало прогрессии в диапазоне $\lambda = 600 - 1000$ нм соответствует частоте 9901 cm^{-1} (1010 нм) (рис.5) и сопоставлено с тонкой структурой спектра при $T = 77$ К (рис.6). По результатам разложения спектра начало этой прогрессии соответствует несмещенному бесфононному переходу полосы ${}^2A''$ (рис.5,a). Частота наиболее интенсивных колебаний в этой прогрессии равна 615 cm^{-1} , других колебаний – 360 и 130 cm^{-1} , число членов прогрессии – не менее 10.

Интенсивность колебательных пиков в спектре поглощения в диапазоне $600 - 1000$ нм объясняется свойствами иона V^{4+} и структурой кремний-кислородного тетраэдра. Ион Si^{4+} , как указано выше, смещен к иону O_1^{2-} . С другой стороны, известна склонность иона V^{4+} к образованию оксованадатного комплекса $V^{4+}-O^{2-}$ [5]. Перекрывание связывающих орбиталей при образовании комплекса должно приводить к смещению иона ванадия в плоскости симметрии к иону O_1^{2-} и дальнейшему уменьшению длины связи с ионом O_1^{2-} . Нельзя исключить и влияние псевдоэффекта Яна–Теллера, обусловленного малыми энергетическими интервалами между кислородными орбиталями и вырожденными компонентами основного состояния 2E иона V^{4+} . Известно, что этот эффект в искаженных тетраэдрах усиливает искажение в направлении одной из связей [6]. Возрастание нескомпенсированности зарядов в направлении связи $V^{4+} - O^{2-}$ при замещении иона Si^{4+} ионом V^{4+} приводит к увеличению дипольного момента ядер в примесных тетраэдрах.

Высокая дихроичность спектра (рис.2) свидетельствует о сильном аксиальном искажении поглощающего центра, а частоты $760 - 800$ cm^{-1} отождествляются с частотами валентных колебаний возбужденного состояния иона оксованадата [5].

Очевидно, что колебания в направлении укороченной связи максимально влияют на момент диполя и наиболее вероятны. В правильном тетраэдре таким колебаниям соответствуют только два t_2 -колебания с частотами ν_3 и ν_4 [7]. В спектре колебаний форстерита в области ~ 600 нм проявляются только компоненты t_2 -колебания с частотой ν_4 [8].

Таким образом, интенсивность пиков, соответствующих колебанию с частотой 615 cm^{-1} , обусловлена увеличением дипольного момента ядер в тетраэдре при образовании устойчивого комплекса $[VO]^{2+}$ в кластере

$[[VO]O_3]^{4-}$, высокой вероятностью колебаний в направлении связи $V^{4+}-O^{2-}$ и максимальными флуктуациями дипольного момента при возбуждении этих колебаний. Кроме того, может иметь значение и характерное для иона V^{4+} сильное электронно-колебательное взаимодействие (в данном случае $E - t_2$ -взаимодействие), обуславливающее псевдоэффект Яна – Теллера.

Еще одна характерная особенность исследованного спектра, говорящая о присутствии тетраэдрических ионов V^{4+} – это возрастание интенсивности поглощения в диапазоне $900 - 1100$ нм при снижении температуры до 77 К (рис.4). Эта аномалия также естественным образом объясняется увеличением поляризации ядер в примесном тетраэдре.

Очевидно, что при снижении температуры дипольный момент ядер в примесном тетраэдре возрастает из-за усиления ориентации диполя. Длины волн в максимумах, интенсивности которых аномально зависят от температуры, равны 1090 , 1005 , 930 и 870 нм, а частоты – 9174 , 9954 , 10753 и 11494 cm^{-1} (рис.4). Эти частоты отвечают пикам прогрессии с основной частотой 780 cm^{-1} . Как указано выше, частота 780 cm^{-1} , скорее всего, соответствует валентному колебанию возбужденного состояния оксованадатного комплекса, которое, так же как и колебание t_2 , приводит, очевидно, к наибольшему флуктуациям дипольного момента. Таким образом, аномальный ход температурной зависимости интенсивности связан с увеличением интенсивности первых четырех членов прогрессии в диапазоне $900 - 1200$ нм.

Это явление отчасти аналогично возрастанию интенсивности поглощения при сегнетоэлектрическом фазовом переходе типа порядок – беспорядок в кристаллах, которые также содержат в виде структурных единиц искаженные тетраэдры. Температурное упорядочение дипольных моментов в таких тетраэдрах влияет на локальное кристаллическое поле и приводит к возрастанию интенсивности колебательных максимумов [6].

Отметим, что аномальный ход температурной зависимости интенсивности отмечен для ряда соединений, содержащих ион оксованадата [5], что указывает на связь данного эффекта со значительным поляризующим воздействием этого иона.

2. Спектроскопические характеристики иона V^{3+}

Корреляция длин волн (см. таблицу) и поляризационных зависимостей интенсивностей (рис.2, 7) узких линий с $\lambda = 1570$ нм (6369 cm^{-1}) и 1380 нм (7246 cm^{-1}), а также широкой полосы в области 1550 нм (6450 cm^{-1}) с рас-

Расчетные и экспериментальные положения максимумов спектра поглощения из основного состояния 3A_2 ионов V^{3+} тетраэдрической координации в кристалле форстерита (параметр силы кристаллического поля $Dq = 645$ cm^{-1} , $B = 400$ cm^{-1} , $C = 2090$ cm^{-1}).

Уровень	ν_{exp} (cm^{-1})	λ_{exp} (нм)	ν_{calc} (cm^{-1})	λ_{calc} (нм)
${}^3T_2(t_2e)$	6450	1550	6450	1550
${}^1E(e^2)$	7246	1380	7237	1382
${}^3T_1(t_2e)$	–	–	9884	1012
${}^1A_1(e^2)$	–	–	12051	830
${}^1T_2(t_2e)$	–	–	13560	737
${}^3T_1(t_2^2)$	–	–	15466	647
${}^1T_1(t_2e)$	–	–	15430	648

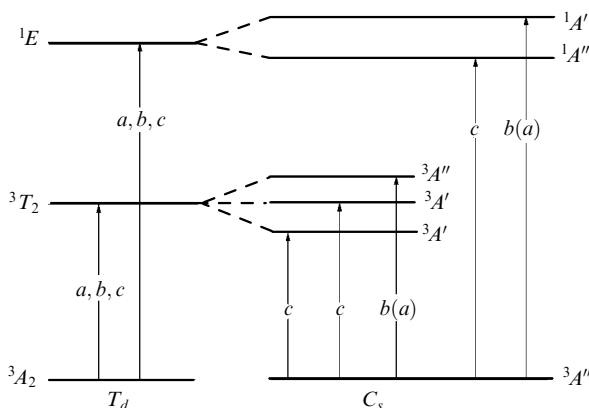


Рис.7. Схема уровней и разрешенные переходы для иона V^{3+} в тетраэдрическом окружении с локальными симметриями T_d и C_s .

четными величинами для тетраэдрически координированного иона V^{3+} (d^2) позволила связать вышеупомянутое поглощение с этим центром. Параметры кулоновского взаимодействия $B = 400 \text{ см}^{-1}$ и $C = 2090 \text{ см}^{-1}$ (см. таблицу) соответствуют частично ковалентному характеру химической связи в тетраэдре.

Схема уровней для этого центра существенно отличается от приведенной в работе [2] и вычислена на основе более широкого круга экспериментальных данных (образцы выращены в различных атмосферах, исследован более широкий, в том числе длинноволновый, диапазон).

3. Обсуждение результатов

3.1. Ион V^{4+} в тетраэдрической координации

Как видно из проведенных исследований, возбуждение электронного перехода в ионе V^{4+} вызывает значительные изменения его поляризующего воздействия на окружающие ионы. Зарегистрированы интенсивные внутренние колебания в тетраэдре с возбуждением до 10–12 фононов, валентные колебания возбужденного состояния оксованадатного комплекса с частотой 780 см^{-1} , кристаллические колебания.

Нам не удалось обнаружить в кристалле форстерита, легированного ванадием, люминесценцию, которую можно было бы соотнести с ионами V^{4+} ни при $T = 300 \text{ К}$ ни при $T = 77 \text{ К}$ (возбуждение осуществлялось первой и второй гармониками неодимового лазера, а также Ti:сапфировым лазером). Причиной этого, очевидно, являлся процесс многофононной безызлучательной релаксации.

Для люминесценции актуальны характеристики колебаний, взаимодействующих с нижней компонентой ${}^2A'$ терма 3T_2 . Из отношения интенсивностей I_m ($m = 1, 2, 3, 4$) первых пиков прогрессии с основной частотой 780 см^{-1} к интенсивности бесфононной линии I_0 могут быть получены оценки температурного множителя в выражении для вероятности безызлучательной релаксации W_{nr} при температуре T :

$$W_{nr}(T) = W_{nr}^{(0)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где

$$E = \frac{\hbar\omega^2}{2\Delta\Omega}; \quad (2)$$

$W_{nr}^{(0)}$ – вероятность безызлучательной релаксации при

абсолютном нуле; ω – частота активного колебания; $\Delta\Omega = a \sum_x \omega_x$ – стоксово смещение; a – параметр тепловыделения; суммирование проводится по всем активным колебаниям x . Известно, что

$$\frac{I_m}{I_0} = \frac{(a^2/2)^m}{m!}. \quad (3)$$

По нашим оценкам, $I_m/I_0 \approx 25, 20, 15, 15$ для $m = 1, 2, 3, 4$ соответственно. Грубая оценка с учетом только колебания с частотой 780 см^{-1} приводит к исключительно высокому (не менее 5000 см^{-1}) стоксову сдвигу $\Delta\Omega$. Таким образом, учет температурного множителя в (1) позволяет оценить вероятность излучательного перехода как близкую к нулю при $T = 300 \text{ К}$ и даже при $T = 77 \text{ К}$.

Вероятности $W_{nr}^{(0)}$ для ряда активаторов форстерита оценены в работе [8]:

$$W_{nr}^{(0)} = |P_{2 \rightarrow 1}|^2 (S^m/m!) \exp(-S). \quad (4)$$

Здесь $|P_{2 \rightarrow 1}|$ – матричный элемент на электронных функциях; S – параметр Хуанга–Риса; $m = (E_2 - E_1)/\hbar\omega$; E_2, E_1 – энергии исходного и конечного уровней. По оценке [8] вероятность $W_{nr}^{(0)}$ в $35 \cdot 10^3$ раз превышала аналогичную величину для кристалла $\text{BaSO}_4:\text{Mn}^{6+}$. По нашей оценке $W_{nr}^{(0)}$ несколько выше, поскольку использованные нами $\hbar\omega$ больше, а разность $E_2 - E_1$ меньше значений, приведенных в [8]: 780 и 8264 см^{-1} против 755 и 9038 см^{-1} соответственно. Таким образом, способность иона V^{4+} к люминесценции представляется маловероятной при криогенных температурах и исключена при более высоких температурах.

Влияние электронно-колебательного взаимодействия может также приводить к значительным при $T = 300$ и 77 К силам осцилляторов переходов в ионе V^{4+} (поперечное сечение поглощения на $\lambda = 830 \text{ нм}$ достигает $2.1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$), к уширению и перекрыванию переходов. Следствием этого является непрерывность и относительная гладкость огибающей спектра поглощения в диапазоне $600 - 1200 \text{ нм}$. Эти характеристики позволяют рассматривать кристалл форстерита, активированный ионом V^{4+} , как перспективный материал для пассивных оптических затворов.

3.2. Ион V^{3+} в тетраэдрической координации

Схема уровней, полученная для этого центра, объяснила поглощение в длинноволновой области спектра и все максимумы спектра люминесценции (рис.8) (данная люминесценция может быть использована для получения перестраиваемой лазерной генерации).

В пользу данной схемы свидетельствует и значительная относительно электронно-колебательного крыла интенсивность бесфононного перехода с $\lambda = 1570 \text{ нм}$ полосы 3T_2 . Такая эффективность является результатом малого смещения минимума конфигурационной поверхности состояния ${}^3T_2(t_2e)$ относительно аналогичного минимума для основного состояния ${}^3A_2(e^2)$ и естественным следствием малых энергетических интервалов между уровнями ${}^3T_2(t_2e)$ и ${}^1E(e^2)$, ${}^3A_2(e^2)$ и значительной примеси к собственным функциям первого состояния собственных функций двух последних состояний.

Объяснен максимум при $\lambda \sim 1550 \text{ нм}$ на длинноволновом крыле полосы люминесценции, проявляющийся при

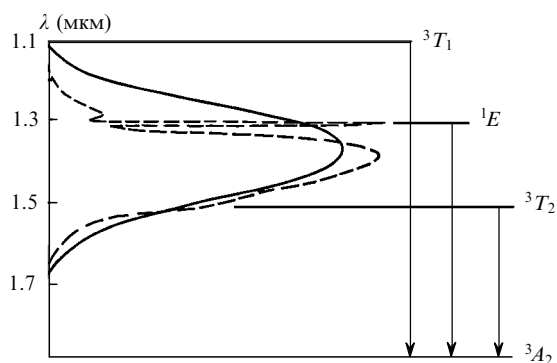


Рис.8. Сопоставление максимумов спектра люминесценции [2] с переходами в тетраэдрически координированном ионе V^{3+} в кристалле Mg_2SiO_4 при $T = 77$ (штриховая линия) и 300 К (сплошная линия).

$T = 77$ К (рис.8), который не описывается системой уровней, предложенной в работе [2]. По нашим данным, он соответствует переходу из первого возбужденного состояния 3T_2 иона V^{3+} . Таким образом, в спектре люминесценции проявляются широкие полосы, соответствующие переходам с уровней 3T_1 и 3T_2 , и узкая линия, соответствующая переходу с уровня 1E .

Анализ данных для иона V^{3+} тетраэдрической координации в большом числе соединений (см., напр., [5]) показал, что этот ион в форстерите имеет нетипично слабое кристаллическое поле в кислородном тетраэдре ($Dq = 645 \text{ см}^{-1}$, $Dq/B = 1.6$). Этот факт, по-видимому, объясняется значительным низкосимметричным искажением примесных тетраэдров.

Выводы

Исследование в диапазоне длин волн 600–2000 нм при $T = 300$ и 77 К спектров поглощения кристаллов форстерита, активированных ионами ванадия, дало следующие результаты:

1. Интенсивное поглощение кристалла в диапазоне 600–1200 нм связано с ионом V^{4+} в тетраэдрическом окружении. Непрерывный контур и высокие сечения поглощения (до $2.1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$), позволяющие говорить о перспективности кристалла $V:Mg_2SiO_4$ для пассивных лазерных затворов в указанном диапазоне, обусловлены исключительно сильным возбуждением фонной подсистемы при электронном переходе в ионе V^{4+} . Следствием этого возбуждения является также многофонная

безызлучательная релаксация возбужденного состояния, которая препятствует люминесценции данного иона.

2. Люминесценция кристалла в диапазоне $\lambda = 1.1–1.7$ мкм обусловлена ионом V^{3+} в кислородном тетраэдре. Максимумы спектра люминесценции соответствуют переходам с уровней 3T_2 , 1E и 3T_1 на основной уровень 3A_2 . Эта люминесценция открывает перспективы получения на данном кристалле перестраиваемой лазерной генерации в полуторамикронной области. Однако для этого необходимо существенное увеличение концентрации ионов V^{3+} по сравнению с концентрацией ионов V^{4+} , для чего требуется разработка соответствующих условий выращивания кристаллов.

Данная работа выполнена при поддержке Межведомственной подпрограммы «Лазерная физика» Министерства науки и технологий, а также РФФИ (гранты № 99-02-18456 и 00-02-16103).

1. Lam P.K., Yu R., Lee M.W., Sharma S.K. *Amer. Mineral.*, **75**, 109 (1990).
2. Аванесов А.Г., Дворникова В.Г., Жорин В.В. и др. *ЖИП*, **52**, 152 (1993).
3. Volkov V.V. *Appl. Spectroscopy*, **50**, 320 (1996).
4. Brunold T.C., Gudel H.U., Kaminskii A.A. *Chem. Phys. Letts*, **271**, 327 (1997).
5. Lever A.B.P. *Inorganic electronic spectroscopy* (Amsterdam, Elsevier, 1980, pt 2).
6. Берсукер И.Б., Вехтер Б.Г., Данильчук Г.С. *ФТТ*, **11**, 2452 (1969).
7. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra on inorganic and coordination compounds* (N.Y., Wiley-Inters. Publ., 1990).
8. Iishi K. *Amer. Mineral.*, **63**, 1198 (1978).

T.F.Verevichik, A.V.Gaister, E.V.Zharikov, V.N.Protopopov, V.A.Smirnov. *Spectroscopy of V^{4+} and V^{3+} ions in a forsterite crystal.*

The absorption spectra of impurity vanadium ions in forsterite crystals are studied in the wavelength range from 600 to 2000 nm. It is found that the V^{4+} ion in the tetrahedral coordination in crystals grown by the Czochralski technique exhibits strong absorption in the range from 600 to 1200 nm. The intense electron-vibrational progressions in the absorption spectra of impurity d -ions in crystals were observed for the first time at temperatures 300 and 77 K. In the authors' opinion, these progressions appear due to the formation of the oxovanadate complex and distortions of the structural tetrahedron. The forsterite crystal doped with V^{4+} ions have a rather high absorption cross section (up to $2.1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) and a continuous broad absorption band, which makes this crystal promising as a passive laser switch in the range between 600 and 1200 nm. At the same time, the V^{4+} ions in the forsterite crystal do not emit luminescence because of a high probability of the nonradiative relaxation of their excited state. It is shown that luminescence of a $V:Mg_2SiO_4$ crystal is related to the tetrahedral V^{3+} ion.