

Монокристаллы пированадата свинца – новый материал для получения ВКР-генерации

Т.Т.Басиев, Ю.К.Воронько, В.А.Маслов, А.А.Соболь, В.Е.Шукшин

Получены монокристаллы пированадата свинца $Pb_2V_2O_7$ оптического качества, пригодные для проведения лазерных экспериментов. Колебательные моды идентифицированы на основе анализа поляризованных спектров комбинационного рассеяния света в монокристаллических образцах. Оценены основные параметры (ширина на полувысоте, пиковая и интегральная интенсивности) линий этих спектров, наиболее перспективных для осуществления ВКР-преобразования в указанном материале. Проведено сравнение с аналогичными параметрами наиболее часто используемых линий известных ВКР-материалов: ванадатов иттрия и гадолиния, вольфраматов кальция и свинца, а также молибдата свинца.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, пированадат свинца $Pb_2V_2O_7$, ВКР-лазеры.

1. Введение

Ранее была продемонстрирована высокая эффективность использования кристаллов ортованадатов иттрия и гадолиния в качестве активных сред ВКР-лазеров [1–5]. Представляет интерес оценить возможности применения для этой цели кристаллов других ванадатов, в частности пированадата свинца, известного как природный минерал шерветит (shervetite).

Исследование этого материала позволяет также оценить влияние катиона Pb^{2+} , обладающего значительной степенью ковалентности связи, на сечение комбинационного рассеяния света (КРС) на внутренних колебаниях комплекса $[V_2O_7]$. В работе [6] при исследовании вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света в монокристаллах MWO_4 и $MMoO_4$ структурного ряда шеелита с $M = Ba, Sr, Ca$ и Pb было зарегистрировано аномально большое сечение КРС на внутренних колебаниях комплексов $[WO_4]$ и $[MoO_4]$ именно для $PbWO_4$ и $PbMoO_4$.

В настоящей работе проведена сравнительная оценка сечений наиболее интенсивных линий КРС на внутренних колебаниях комплексов $[VO_4]$, $[V_2O_7]$, $[WO_4]$ и $[MoO_4]$ в монокристаллах $Pb_2V_2O_7$, YVO_4 , $GdVO_4$, $PbWO_4$, $PbMoO_4$ и $CaWO_4$. Поскольку в литературе отсутствуют данные о спектрах КРС кристаллов $Pb_2V_2O_7$, мы исследовали их в поляризованном свете и идентифицировали соответствующие колебательные спектры.

2. Исследуемые кристаллы и методика эксперимента

Кристаллизация монокристаллов $Pb_2V_2O_7$ проводилась из конгруэнтного расплава [7]. Исходные вещества (PbO и V_2O_5 марки «ОСЧ Ч2-3 для микроэлектроники») с

общей массой 60 г плавилась в платиновом стакане диаметром 40 мм. После гомогенизации расплава при температуре 750 °С в печи сопротивления проводилась спонтанная кристаллизация ванадата свинца на платиновый стержень диаметром 2 мм при охлаждении расплава со скоростью 0.8 °С/ч. Градиент температуры не превышал 2 °С/см. Для уменьшения количества образовавшихся центров держатель затравки вытягивался со скоростью 5 мм/ч. Монокристаллы $Pb_2V_2O_7$ уплощенной формы достигали размеров $3 \times 8 \times 1$ мм.

Размеры монокристаллов позволяли выполнять как надёжные исследования спектров КРС в поляризованном свете, так и оценку сечений рассеяния для отдельных линий. Исследовавшиеся ранее [1, 6, 8–10] монокристаллы YVO_4 , $GdVO_4$, $PbWO_4$, $PbMoO_4$ и $CaWO_4$ выращивались по методу Чохральского. Измерения относительных сечений рассеяния проводились на пластинах равной толщины при одинаковых условиях возбуждения и регистрации спектров КРС с использованием, как и в работах [6, 8–9], «180-градусной геометрии» рассеяния. Спектры регистрировались с помощью спектрометра SPEX Ramalog 1403 (разрешение лучше 1 см^{-1}) при возбуждении излучением линии аргонового лазера с $\lambda = 514.5 \text{ нм}$. Линия с $\lambda = 488 \text{ нм}$ не использовалась из-за сильного поглощения в кристалле $Pb_2V_2O_7$ на этой длине волны.

3. Экспериментальная часть

Согласно работам [11, 12] структура $Pb_2V_2O_7$ соответствует моноклинной пространственной группе $P2_1/a$ (C_{2h}^5) с четырьмя формульными единицами в примитивной ячейке. Структура содержит пированадатные анионы $[V_2O_7]^{4-}$. Выделены следующие позиции атомов в решётке: $Pb(1)$, $Pb(2)$, $V(1)$, $V(2)$ и $O(1-7)$. Все 11 атомных позиций имеют локальную симметрию C_1 . Исходя из этого, нами рассчитан колебательный спектр кристалла Γ для центра зоны Бриллюэна:

$$\Gamma = 33A_g + 33B_g + 33A_u + 33B_u.$$

Т.Т.Басиев, Ю.К.Воронько, В.А.Маслов, А.А.Соболь, В.Е.Шукшин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sobol@lst.gpi.ru, shukshinve@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 25 октября 2010 г.

В спектрах КРС активны колебания $33A_g + 33B_g$, а в спектрах ИК поглощения – колебания $32A_u + 31B_u$. Колебания A_g и B_g удалось разделить, исследуя поляризованные спектры КРС в различных геометриях рассеяния. Тензоры КРС для моноклинной структуры имеют вид

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \cdot & \alpha_{xz} \\ \cdot & \alpha_{yy} & \cdot \\ \alpha_{zx} & \cdot & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} \cdot & \alpha_{xy} & \cdot \\ \alpha_{yx} & \cdot & \alpha_{yz} \\ \cdot & \alpha_{zy} & \cdot \end{pmatrix}$$

для колебаний A_g и B_g соответственно.

Такой вид тензоров КРС отвечает случаю, когда ось второго порядка C_2 параллельна оси y декартовой системы координат и кристаллографической оси b . Оси монокристалла были ориентированы относительно осей декартовой системы координат следующим образом: $a||x, b||y, c'||z$. В данном случае ось c' была перпендикулярна плоскости ab . Исследования проводились в геометриях рассеяния (в обозначениях Порто) $x(zz)\bar{x}$, $x(yy)\bar{x}$, $z(xx)\bar{z}$ для идентификации A_g -колебаний и в геометриях $x(yz)\bar{x}$ и $z(xy)\bar{z}$ для идентификации колебаний типа B_g . Выбор таких геометрий позволял избежать эффектов двулучепреломления, характерных для моноклинных кристаллов, и давал возможность максимально разделить линии A_g - и B_g -колебаний. Поляризованные спектры КРС показаны на рис.1. Спектры в области 20–100 $см^{-1}$ приведены на рис.2. Результаты идентификации симметрии наблюдаемых колебаний представлены в табл.1. Нами надежно идентифицировано 29 колебаний A_g и 8 колебаний B_g . Причиной меньшего числа зарегистрированных B_g -колебаний по сравнению с набором, полученным из теоретико-группового анализа для структу-

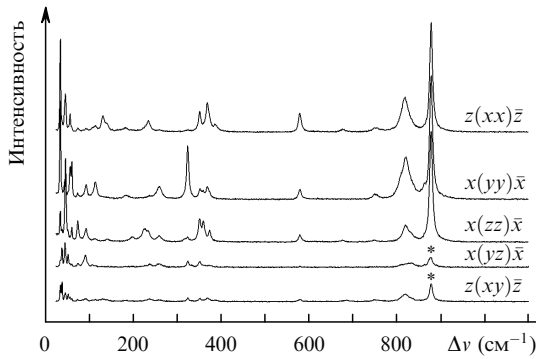


Рис.1. Поляризованные спектры КРС монокристалла пированадата свинца при температуре 300 К. Колебания типа A_g наблюдаются в геометриях рассеяния $x(zz)\bar{x}$, $x(yy)\bar{x}$ и $z(xx)\bar{z}$, а колебания типа B_g – в геометриях $x(yz)\bar{x}$ и $z(xy)\bar{z}$. Звёздочкой отмечены частоты колебаний, запрещённых в данной геометрии рассеяния.

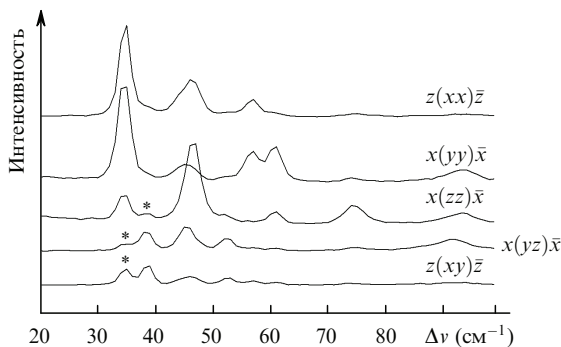


Рис.2. Область 20–100 $см^{-1}$ поляризованных спектров, приведенных на рис.1.

Табл.1. Частоты и симметрия колебаний в кристалле пированадата свинца при температуре 300 К.

Частота сдвига ($см^{-1}$)		Примечания
A_g	B_g	
34		
	38	
45		
	46	
47		
	53	
57		
61		
74		
	91	
94		
107		
114		
132		
141		
185		
201		
226		
236		
	240	
260		
314		
324		
	335	
352		
360		
369		
373		
387		
579		колебание ν_s (V–O–V)
678		
	685	
750		
810		крыло линии
820		
830		крыло линии
	833	
878		колебание ν_s (VO_3)

ры C_{2h}^5 , является крайне малая интенсивность большинства линий B_g -колебаний. В результате их трудно выделить на фоне интенсивных линий A_g -колебаний даже в поляризованных спектрах. Обращают на себя внимание наиболее интенсивные высокочастотные A_g -линия ($\Delta\nu = 878 \text{ см}^{-1}$) и линия с $\Delta\nu = 579 \text{ см}^{-1}$ той же симметрии. Согласно работе [13] эти линии можно отнести к симметричным внутренним колебаниям концевой (VO_3)-группы и мостиковой связи V–O–V пированадатного аниона соответственно.

В табл.2 приведены спектроскопические параметры наиболее интенсивных линий КРС в исследованных кристаллах при температуре 300 К. Особый интерес представляют полуширины линий $\delta_{1/2}$, времена поперечной релаксации T_2 , а также пиковые (σ_{peak}) и интегральные (σ_{int}) интенсивности линий, которые позволяют оценить перспективность использования материала в ВКР-лазерах [14–19]. Видно, что значение σ_{int} для линии с $\Delta\nu = 878 \text{ см}^{-1}$ колебания ν_s (VO_3) пированадатного аниона в $Pb_2V_2O_7$ оказывается больше, чем для линии полносим-

Табл.2. Спектроскопические параметры наиболее интенсивных линий в спектрах КРС исследованных кристаллов при температуре 300 К.

Кристалл	$\Delta\nu$ (см ⁻¹)	T_2 (пс)	$\delta_{1/2}$ (см ⁻¹)	σ_{peak}	σ_{int}
PbMoO ₄	871	1.8	6.0	6.7	7.5
PbWO ₄	904	2.6	4.1	5.4	3.3
Pb ₂ V ₂ O ₇	820*	0.5	20.0	0.3	0.7
Pb ₂ V ₂ O ₇	878	1.3	8.0	1.7	2.2
YVO ₄	891	4.1	2.6	4.5	1.9
CaWO ₄	911	1.8	5.9	1.0	1.0
GdVO ₄	884	3.5	3.0	3.9	1.7

Примечание. Интенсивности σ_{peak} и σ_{int} нормированы на их значения для линии с $\Delta\nu = 911$ см⁻¹ в CaWO₄ и приведены для геометрий, соответствующих максимальным интенсивностям рассеяния.

* Данные в этой строке приведены для суммарного контура с максимумом при $\Delta\nu = 820$ см⁻¹.

метричного колебания ν_1 [VO₄]-тетраэдра в GdVO₄ (на 30 %) и в YVO₄ (на 15 %). Малое время поперечной релаксации и большая ширина линии колебания ν_s (VO₃) (8 см⁻¹) по сравнению с колебанием ν_1 [VO₄] (2.6–2.9 см⁻¹) обуславливают меньшие значения σ_{peak} для исследуемой линии в пированадате свинца, чем для линий ν_1 в ортованадатах гадолиния и иттрия, однако эти параметры важны для реализации стационарного режима ВКР. Из табл.2 видно, что в исследованных ванадатных системах также наблюдается увеличение интегральной интенсивности линий КРС из-за присутствия атома Pb в качестве структурного элемента кристаллической решётки, хотя в структурах ортомолибдатов и ортовольфраматов такое увеличение является более существенным. Интенсивность σ_{int} для линии ν_1 в PbWO₄ и PbMoO₄ превышает таковую в CaWO₄ соответственно в 3.3 и 7.5 раза (табл.2).

Большие полуширины линий симметрии A_g в спектре КРС, $\delta_{1/2} = 8$ см⁻¹ ($\Delta\nu = 878$ см⁻¹) и 20 см⁻¹ ($\Delta\nu = 820$ см⁻¹), могут представлять специальный интерес для

квантовой электроники при реализации стационарного режима ВКР и параметрического рассеяния пико- и субпикосекундных импульсов лазерного излучения [14–18].

Работа выполнена при поддержке фонда Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (грант № МК-816.2010.2).

1. Basiev T.T., Zverev P.G., Karasik A.Ya., Vassiliev S.V., Sobol A.A., Chunaev D.S., Konjushkin V.A., Zagumennyi A.I., Zavartsev Y.D., Kutovoi S.A., Osiko V.V., Shcherbakov I.A. *Trends Opt. Photon.*, **94**, 298 (2004).
2. Chen Y.F. *Opt. Lett.*, **29**, 2172 (2004).
3. Chen Y.F., Ku M.L., Tsai L.Y., Chen Y.C. *Opt. Lett.*, **29**, 2279 (2004).
4. Chen Y.F. *Opt. Lett.*, **29**, 2632 (2004).
5. Wang B., Tan H., Peng J., Miao J., Gao L. *Opt. Commun.*, **271**, 555 (2007).
6. Басиев Т.Т., Зверев П.Г., Карасик А.Я., Осико В.В., Соболев А.А., Чунаев Д.С. *ЖЭТФ*, **125**, 5 (2004).
7. Витинг Л.М., Голубкова Г.П. *Вестник Моск. ун-та. Сер. Химия*, № 3, 88 (1964).
8. Basiev T.T., Sobol A.A., Voronko Yu.K., Zverev P.G. *Opt. Mater.*, **15**, 205 (2000).
9. Basiev T.T., Sobol A.A., Zverev P.G., Osiko V.V., Powell R.C. *Appl. Opt.*, **38**, 594 (1999).
10. Voronko Yu.K., Sobol A.A., Shukshin V.E., Zagumennyi A.I., Zavartsev Yu.D., Kutovoi S.A. *Phys. Solid State*, **51**, 1886 (2009).
11. Kawahara A. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, **90**, 279 (1967).
12. Shannon R.B., Calvo C. *Can. J. Chem.*, **51**, 70 (1973).
13. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукшин В.Е. *Неорганические материалы*, **41**, 1243 (2005).
14. Басиев Т.Т. *УФН*, **169**, 1149 (1999).
15. Зверев П.Г., Басиев Т.Т., Соболев А.А., Скорняков В.В., Ивлева Л.И., Полозков Н.М., Осико В.В. *Квантовая электроника*, **30**, 55 (2000).
16. Basiev T.T., Powell R.C., in *Handbook of Laser Technology and Applications* (Bristol, Philadelphia: IOP Publ., 2004, Ch. B 1.7, p. 469).
17. Basiev T.T., Powell R.C. *Opt. Mater.*, **11**, 301 (1999).
18. Basiev T.T., Sobol A.A., Zverev P.G., Ivleva L.I., Osiko V.V., Powell R.C. *Opt. Mater.*, **11**, 307 (1999).
19. Басиев Т.Т., Осико В.В. *Успехи химии*, **75**, 1 (2006).