

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Московский физико-
технический институт (государственный университет)»**

На правах рукописи

УДК 535.565+535.343.2+544.174.7

Алябьева Людмила Николаевна

**ИНДУЦИРОВАННЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛЕМ
КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ В ГИРОТРОПНОЙ МАТРИЦЕ
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ЛАНГАСИТОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Бурков Владимир Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Веремейчик Тамара Фёдоровна (ИК РАН)

доктор физико-математических наук, профессор Кустов Евгений Фёдорович (МЭИ)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН, г. Троицк)

Защита диссертации состоится «06» июня 2016 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 при ФИАН, расположенном по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН, а также на сайте www.lebedev.ru.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по вышеуказанному адресу.

Автореферат разослан марта 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.023.03
доктор физико-математических наук

Казарян М.А.

Общая характеристика работы

Изучение примесных центров кристаллических структур является немаловажной задачей, поскольку способствует получению и накоплению фундаментальной информации о структуре вещества. Научный базис, основанный на подобных фундаментальных исследованиях, позволяет в дальнейшем делать оценку возможности выращивания кристаллических структур, отвечающих требованиям современной науки и заданным параметрам для производства высокоточных приборов на их основе. Достижения науки последних лет, в частности в области физики конденсированного состояния, кристаллооптики, лазерной физики, базируются на накопленных ранее сведениях и не могут существовать в отрыве от результатов предыдущих исследований.

Уже несколько десятилетий подряд не ослабевает интерес к кристаллическим структурам с примесью переходных металлов, в частности к разупорядоченным структурам. На d-d переходах внешней электронной оболочки была получена лазерная генерация, например, на R-линиях Cr^{3+} ; разработаны перестраиваемые лазеры на ионах Ti^{3+} , Co^{2+} [1] и др., в том числе импульсные фемтосекундные лазеры; на основе кристаллов $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ производят голографические дифракционные решётки и т.д. Приборы, изготовленные на основе кристаллических сред с примесью ионов переходных металлов, весьма востребованы во многих сферах деятельности: химической кинетике, офтальмологии, биофизических исследованиях, оптоволоконном приборостроении, нанометрологии, спектроскопии высокого разрешения, изучении молекулярной динамики процессов сгорания и многих других.

Новые кристаллические среды могут открывать целый спектр возможных применений. Так, например, соединения со структурой кальций-галлогерманата ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$), спектральные характеристики отдельных представителей кристаллографического семейства которых изучены в данной работе, имеют значительное уширение линий в спектрах люминесценции, а также обладают отличными пьезосвойствами.

Примесные ионы переходных металлов могут находиться в кристалле одновременно в нескольких валентных состояниях [2-3], что может существенно повлиять на свойства материала и привести как к улучшению оптических характеристик, в частности к уширению диапазона перестройки частоты генерации или появлению дополнительных областей стимулированного излучения, так и к появлению нежелательных эффектов, например, поглощения (как с основного, так и с возбуждённых состояний) одними примесными центрами излучения других примесных центров. Это говорит о том, что определение всех валентных состояний и структурных позиций примесных ионов играет необычайно важную роль в изучении кристаллических структур.

Однако при анализе легированных сред необходимо тщательно выбирать метод исследования, поскольку такие важные параметры как правила отбора, диапазон эффективности, возможная получаемая информация, накладывают определённые ограничения на применимость выбранного подхода. Сравнивая спектроскопию поглощения и кругового дихроизма между собой, стоит отметить действующие разные правила отбора (проявление полосы в спектре поглощения накладывает условие ненулевого электрического дипольного момента, $\langle p \rangle \neq 0$, в то время как для кругового дихроизма, где интенсивность перехода определяется скалярным произведением электрического и магнитного дипольных моментов, к предыдущему требованию также добавляется наличие отличного от нуля магнитного дипольного момента, $\langle m \rangle \neq 0$; при этом, поскольку интенсивность полосы поглощения пропорциональна квадрату дипольного момента, очевидно, что интенсивности полос поглощения и КД не должны быть пропорциональны друг другу), что позволяет детектировать в одних спектрах переходы, которые практически не различимы в других. Из вышесказанного следует, что наиболее эффективным подходом к решению задачи определения оптических характеристик кристаллических сред является применение сразу нескольких методов исследований и их последующий совместный анализ.

В неорганической химии и кристаллооптике метод КД имеет менее обширное распространение, нежели, например, в биохимии полимеров, в том числе в силу ограничений, накладываемых на объекты исследования

условиями симметрии. Для существования оптической активности в кристалле группа симметрии, описывающая данную кристаллическую матрицу, не должна содержать плоскостей симметрии и центра инверсии. Тем не менее, имеющийся на сегодняшний день богатый опыт применения КД, весьма чувствительного к тонким структурным особенностям, в исследованиях неорганических гиротропных сред [4-13] безусловно доказывает его ценность и безоговорочную пользу.

Всё вышесказанное подчеркивает неоспоримую актуальность использования методов гиротропных матриц для исследования индуцированного кристаллическим полем кругового дихроизма на электронных переходах примесных ионов. Немаловажным результатом которого является получение ценной информации об изучаемых объектах, в частности о неупорядоченных кристаллических структурах, содержащих примеси ионов d-элементов. Факт, что глубокое и всестороннее исследование и последующий анализ новых кристаллических структур крайне актуальны на сегодня, не подвергается сомнению.

В данной работе приведены результаты исследования электронных переходов ионов примесей переходных металлов в различных гиротропных матрицах с разупорядоченной структурой. Проведено углублённое исследование целого ряда кристаллов семейства кальций-галлогерманата, легированных ионами хрома: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ (LGG), $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (SGG, 2 изоструктурных аналога) $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ (LTG), $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ (LNG), $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (CGG). Детально изучены образцы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, легированные ионами марганца, железа и кобальта. Кристаллы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Fe}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Co}$, описанные в данной работе, исследованы впервые, исследование свойств остальных вышеописанных кристаллов расширяет и углубляет уже имеющиеся сведения, а также выявляет ошибки толкования некоторых ранее полученных результатов.

Все перечисленные материалы являются оптически активными (т.е. имеется возможность изучать спектры КД), исследования проводились в широком диапазоне температур с использованием методов кругового дихроизма и поглощения. Также для лангаситов с примесью ионов переходных металлов изучены спектры люминесценции, а образцы LGS с

примесью марганца и железа дополнительно исследовались методом ЭПР совместно с коллегами из Курчатовского института. Все описанные в диссертационной работе результаты получены **лично автором** либо при непосредственном его участии.

Целью данной работы является исследование спектров поглощения, кругового дихроизма и люминесценции неупорядоченных кристаллов лангасита, легированных ионами переходных металлов (LGS:Mn, LGS:Co, LGS:Fe, LGS:Cr, LGG:Cr, SGG:Cr (2 изоструктурных аналога) LTG:Cr, LNG:Cr, CGG:Cr) с помощью различных методик оптической спектроскопии в широком диапазоне температур в видимой, ближней ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях, и получение в итоге информации о валентном состоянии и сайт-позиции примесных ионов.

Для достижения данной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Исследовать оптические спектры поглощения и кругового дихроизма рассматриваемых материалов при гелиевых и комнатных температурах.

2. Провести регистрацию спектров люминесценции неупорядоченных сред со структурой лангасита, легированных ионами переходных металлов, при гелиевой температуре.

3. Сопоставить полученные в результате применения различных спектроскопических методик экспериментальные данные друг с другом и с имеющимися результатами подобных исследований, описанными в литературе. Сделать вывод о степени окисления и координационном положении легирующих исследуемые структуры ионов переходных металлов.

4. Оценить параметры кристаллического поля и энергии некоторых электронных переходов для определённых в результате проведённого анализа конфигураций.

5. Сравнить оценочные значения энергий с полученными в ходе исследования экспериментальными данными.

6. Исходя из экспериментальных данных, рассчитать величины силы диполя D_{om} и силы вращения R_{om} для отдельных переходов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. При легировании неупорядоченного кристалла $La_3Ga_5SiO_{14}$ примесные ионы Mn встраиваются в октаэдрические позиции кристаллической решётки 1a в валентном состоянии Mn^{4+} (электронная конфигурация d^3), замещая ионы Ga^{3+} .

2. Примесные ионы Co занимают тетраэдрические позиции в структуре $La_3Ga_5SiO_{14}$, имеют валентность $2+$ (конфигурация d^7) и находятся в высокоспиновом состоянии.

3. Ионы железа, легирующие структуру $La_3Ga_5SiO_{14}$, имеют электронную конфигурацию d^5 (валентное состояние Fe^{3+}), находятся в высокоспиновом состоянии и встраиваются преимущественно в тетраэдрические позиции.

4. При легировании кристаллических сред со структурой кальциевого галлогерманата, LGS, LGG, LNG, LTG, ионы хрома встраиваются в решётку в состоянии Cr^{3+} (d^3) в октаэдрические структурные позиции 1a и в состоянии Cr^{4+} (d^2) в тетраэдрическое окружение, замещая ионы Ga^{3+} . В кристаллах CGG и SGG примесь ионов хрома находится преимущественно в трёхвалентном состоянии в шестерной координации.

Научная новизна работы заключена в следующих положениях:

1. Впервые исследованы спектры индуцированного кристаллическим полем кругового дихроизма кристаллов со структурой лангасита, легированных ионами d-элементов, при гелиевых температурах. При этом выяснены сайт-позиции примесных ионов в кристаллической решётке и их степени окисления.

2. Показано, что ионы железа встраиваются в тетраэдрические позиции кристаллической решётки LGS в трёхвалентном состоянии, в то время как примесные ионы кобальта, также предпочитающие тетраэдрическое окружение в LGS, находятся в валентном состоянии Co^{2+} .

3. Исходя из экспериментальных данных, проведена оценка параметров кристаллического поля для исследуемых материалов, при этом показано, что в кристаллической матрице LGS ионы Fe^{3+} и Co^{2+} находятся в высокоспиновом состоянии.

4. При исследовании температурной зависимости спектра люминесценции Co^{2+} определена температура тушения люминесценции с уровня ${}^2\text{E}({}^2\text{G})$. Показано, что в рассматриваемом диапазоне температур тушения люминесценции с уровня ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ не наблюдается.

5. Уточнено значение степени окисления ионов Mn в кристаллической решётке LGS. Показано, что марганец встраивается в октаэдрические позиции 1a в четырёхвалентном состоянии, замещая ионы Ga^{3+} .

6. Показано, что в гироторопные матрицы LGS, LGG, LNG, LTG ионы хрома входят не только в трёх-, но и в четырёхвалентном состоянии, в то время как в матрицы SGG, CGG примесь хрома встраивается преимущественно в состоянии $3+$.

Все результаты обладают хорошей повторяемостью. Выбор трёх различных спектроскопических методик позволяет путём сравнения полученных данных друг с другом убедиться в справедливости результатов каждого из исследований, кроме того, результаты подтверждаются сравнением с литературными данными об электронных переходах примесных ионов в других кристаллических матрицах. Исследования кристаллов LGS:Mn и LGS:Fe подкреплены результатами ЭПР. Истинность результатов низкотемпературных исследований кристаллов со структурой лангасита, легированных ионами хрома, проверена сравнением с исследованиями, проведёнными при комнатной температуре [13]. Всё вышесказанное, а также аккуратные проведение экспериментов и применение теории обеспечивают **достоверность приведённых в работе результатов.**

Теоретическая значимость данной работы определяется уникальностью проведённого фундаментального исследования. Результаты данной работы являются хорошей информационной базой для дальнейшего производства материалов и продуктов на основе исследованных кристаллических структур, в том числе лазеров с перестраиваемой частотой.

Тем не менее, в настоящее время трудно указать на практическое использование полученных результатов изучения кристаллических матриц, поскольку непосредственно проведённая работа является подробным фундаментальным исследованием, нацеленным не на производство конкретного продукта, а на накопление информации и создание научной базы, которая в свою очередь является заделом для последующих исследований в области пьезоэлектричества, лазерной оптики, физики наноразмерных объектов и других смежных областей, а также необходимым знанием для производства и возможных перспектив коммерциализации.

Апробация работы и публикации: Основные результаты исследования были доложены на конференции 16-го Международного Молодежного Форума «Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке» в 2012 году в городе Харьков; на XIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества в 2012 году в городе Екатеринбург; на семинаре отдела люминесценции в ФИАН в 2015 году, на заседаниях кафедры квантовой электроники МФТИ, а также изложены в статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы Web of Science и Scopus. Суммарно результаты опубликованы в 6 источниках.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. При этом общий объём работы составляет 117 листов и включает в себя 38 рисунков, 20 формул, 8 таблиц. Список использованных источников содержит 166 позиций.

Краткое содержание работы

Во введении даётся обоснование актуальности исследования примесных кристаллов, легированных ионами d-элементов, описывается выбор методов исследования, формулируются цели научной работы и ставятся задачи, выполнение которых необходимо для достижения этих целей. Приводятся теоретическая значимость и научная новизна исследования, а также подтверждается достоверность результатов работы.

Перечисляются выносимые на защиту научные положения. Также представляется апробация работы.

В первой главе подробно описана структура исследуемых кристаллов семейства кальциевого галлогерманата на примере лантангаллиевого силиката LGS, приводится таблица разупорядоченности кристаллических позиций для каждого из рассматриваемых в работе представителей семейства.

Структура LGS [14] представляет собой псевдокаркас из чередующихся слоев двух типов (рис. 1). Один слой образован кислородными октаэдрами (позиция 1a, симметрия 32) и искажёнными томсоновскими кубами (позиция 3e, симметрия 2).

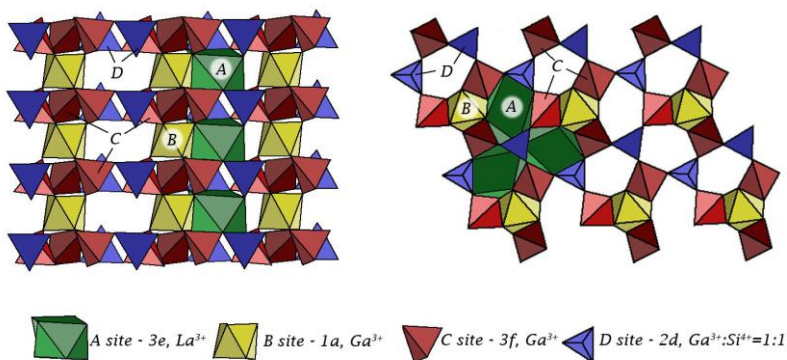


Рисунок 1. – Структура LGS в проекциях, параллельной и нормальной оси c

В центрах октаэдров располагаются ионы галлия, кубы представляют собой кислородное окружение крупных ионов La^{3+} . Другой слой составляют чередующиеся кислородные тетраэдры двух типов. Крупные тетраэдры 3f (симметрия 2) занимают ионы Ga^{3+} . Более мелкие тетраэдры 2d (симметрия 3) соосны с оптической осью кристалла и статистически заселены ионами Ga^{3+} и Si^{4+} в соотношении 1:1. При этом

любые два соседних 2d тетраэдра повернуты на 180 градусов относительно главной оптической оси. Наиболее характерная деталь строения кристаллов данного типа – элемент структуры, состоящий из кислородного октаэдра и окружающих его по закону тройной оси 3f-тетраэдров.

Помимо этого в этой главе описаны пьезоэлектрические свойства LGS, приведены значения некоторых пьезоэлектрических коэффициентов, дана краткая сравнительная характеристика лангасита и кварца.

Во второй главе даётся краткое описание использованного в работе оборудования, приводятся оптические схемы работы дихрографа, спектрофотометра и установки для регистрации люминесценции. Помимо этого дана краткая справка о принципе работы дихрографа, рассмотрено изменение светового потока при прохождении через дихроичный образец. Приведены формулы закона Бугера-Ламберта-Бера и десятичной оптической плотности, регистрируемой спектрофотометром. Основные характеристики спектрофотометра и монохроматора МДР-23 сведены в таблицы.

В третьей главе уделено внимание дефектной структуре нелегированных лангаситов, сделан обзор результатов исследований примесных кристаллов, легированных ионами переходных металлов.

Электронные переходы внутри d-оболочки запрещены по чётности, однако эффективное заимствование энергии из смешанных с ними разрешённых переходов частично снимает этот запрет, в итоге спектры ионов переходных металлов характеризуются сильным уширением линий, что вызывает интерес к возможности их использования в квантовой электронике. Помимо этого различные легированные материалы могут обладать пьезоэлектрическими, сегнетоэлектрическими, нелинейными оптическими, магнитными и прочими свойствами, делающими данные материалы объектами внимания специалистов. Переходные металлы группы железа (3d) характеризуются незаполненной внешней d-оболочкой, в результате чего у представителей группы наблюдается наличие устойчивых форм различных валентных состояний. Причём под воздействием излучения возможны фотохимические переходы из одних валентных состояний в

другие. Так в [3] железо находится в структурных позициях ниобата лития LiNbO_3 как в двух-, так и в трёхвалентном состояниях. Вуд и Ремейка [2] исследовали целый ряд кристаллов со структурой граната с примесью кобальта, причём было показано одновременное наличие в кристаллической решётке как Co^{2+} так и Co^{3+} . В данной работе изучены спектральные характеристики кристаллов семейства лангасита, содержащих одновременно трёх- и четырёхвалентный хром.

Упомянутая выше разупорядоченность представителей семейства лангасита по одной или нескольким кристаллическим позициям неизбежно приводит к образованию большого числа дефектов. Исследование спектральных характеристик неупорядоченных чистых кристаллов со структурой кальциевого галлогерманата выявило наличие целого ряда полос в спектрах КД в видимой и ближней ультрафиолетовой областях, являющихся проявлением электронных переходов на дефектных центрах. Концентрация дефектных и примесных центров непостоянна по объёму кристалла и, как показывают исследования [15], при регистрации спектров поглощения и кругового дихроизма образцов, вырезанных из разных частей одного кристалла, наблюдается расхождение результатов по интенсивности для одних и тех же переходов до 25%.

Также приведено рассмотрение спектроскопических характеристик различных легированных лангаситов. Описаны результаты исследования возможности получения лазерной генерации на кристаллах LTG, LNG, CGG, SGG с примесью Nd^{3+} . Однако в настоящее время лазеры на кристаллах лангаситов не нашли широкого применения.

Каминским и соавторами были исследованы легированные хромом кристаллы SGG, CGG, LGS, LNG, LTG, LGG [16-17]. Представленные в данной работе спектры находятся в качественном согласии со спектрами поглощения, представленными Каминским и соавторами. Однако при интерпретации результатов ими была полностью исключена возможность нахождения ионов примеси в кристаллической решётке в валентных состояниях, отличных от $3+$, несмотря на наличие ряда работ [18-19], указывающих на возможность наличия Cr^{4+} в данных кристаллах. Поэтому для объяснения некоторых особенностей спектров была использована

модель эффективного туннелирования между возбуждёнными уровнями 2E и 4T_2 , описанная Ямагой и соавторами [20] при исследовании легированных хромом кристаллов граната, согласно которой два близко расположенных уровня объединяются в один со сложной структурой. Такое же объяснение использовали Ян и соавторы [21] при изучении спектров LGG:Cr. Тем не менее, более подробное изучение спектров КД данных кристаллов показало, что полосы, не свойственные для электронных переходов Cr^{3+} , являются характерными для электронных переходов Cr^{4+} . В то время как изучение температурной зависимости люминесценции кристалла LGS:Co $^{2+}$, где ионы примеси имеют тетраэдрическое окружение и электронную конфигурацию такую же, как и Cr^{3+} в октаэдрическом окружении, ставит под сомнение справедливость применения модели Ямага. Люминесценция с уровня 2E затухает при повышении температуры и полностью нивелируется разменом с фононами решётки при 220 К, в то время как излучение с уровня 4T_1 от температуры практически не зависит.

Четвёртая глава посвящена обсуждению полученных результатов. Приведены сведения о методе выращивания кристаллов, толщинах и ориентации относительно оси с исследуемых образцов.

В частности, в ней рассмотрены спектроскопические характеристики кристаллов LGS, CGG, LGG, LNG, LTG, SGGg и SGGr, легированных ионами хрома. Обзорные спектры кругового дихроизма приведены на рисунке 2.

Узкие перегибы в области 700 нм в спектрах поглощения, а также люминесценция в красной области спектра являются характерным проявлением перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, так называемых R-линий Cr^{3+} . Интенсивная полоса КД 550-700 нм с максимумом при ~630 нм является проявлением первого разрешённого по спине перехода Cr^{3+} , ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Поскольку данный переход запрещён по симметрии в электрическом дипольном приближении, в спектре поглощения он имеет довольно слабую интенсивность. Второй разрешённый по спине переход трёхвалентного хрома, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, согласно литературным данным, как правило, находится в области ~450 нм. В приведённых спектрах лангаситов, легированных

ионами хрома, также наблюдается полоса в районе 420-450 нм, логично отнести её к разрешённым переходам Cr^{3+} .

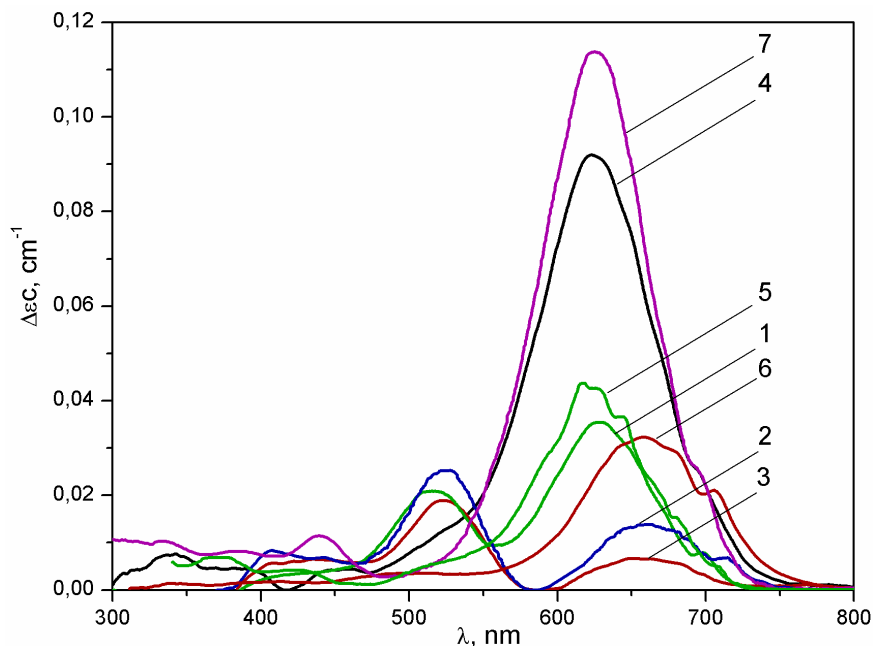


Рисунок 2. – Спектры КД кристаллов семейства лангасита с примесью ионов хрома при $T=8\text{ K}$, (1) – LGS, (2) – LNG, (3) – LGG, (4) – CGG, (5) – SGGr, (6) – LTG, (7) – SGGg

Помимо описанных полос в спектрах поглощения и КД кристаллов LGG, LGS, LNG, LTG наблюдается мощная полоса в области 500-530 нм. Учитывая интенсивность полосы, сложно отнести её к переходам Cr^{3+} , запрещённым по мультиплетности. В [13] из анализа спектров поглощения и кругового дихроизма сделан вывод о присутствии в перечисленных выше кристаллах, наряду с ионами Cr^{3+} , ионов хрома в степени окисления +4 в тетраэдрическом окружении. Поэтому естественно данную полосу связать разрешённым по спине переходом тетраэдрически координированного Cr^{4+} , ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$. Данную интерпретацию подтверждает также наличие

особенности в области ~ 340 нм, отнесённой автором к другому разрешённому по спине переходу Cr^{4+} , ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$, а в случае кристалла LGS – наличие характерной для четырёхвалентного хрома широкой полосы люминесценции в области 800-1200 нм, являющейся проявлением перехода ${}^3\text{T}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2$.

Что касается кристаллов CGG и SGG, полоса в области 520 нм представлена очень слабым перегибом в спектре КД на плече полосы с максимумом при 630 нм. Отсюда можно сделать вывод, что в этих кристаллах в четырёхвалентном состоянии находится лишь незначительная часть примеси, в то время как основной процент хрома имеет валентность $3+$ и координационное число КЧ=6.

Также в этой главе представлены результаты изучения спектров поглощения, кругового дихроизма и люминесценции кристаллов LGS:Mn (рис. 3).

Как известно, в неорганических комплексах ионы марганца встречаются в различных степенях окисления от двух до семи. При легировании различных кристаллов степень окисления ионов марганца меняется в таких же пределах.

По кристаллохимическим соображениям (основанным на результатах сравнения ионных радиусов атомов La, Ga и Si с радиусами ионов марганца в различной степени окисления и координации) в LGS из возможных замещений наиболее вероятны следующие: Mn^{3+} и Mn^{4+} могут замещать Ga^{3+} в октаэдрических позициях 1a, а Mn^{5+} может замещать Si^{4+} в тетраэдрических 2d позициях. Не исключена возможность замещения ионами Mn^{2+} ионов галлия в октаэдрических позициях.

Исходя из анализа спектров и литературных данных, а также из оценки, произведённой на основе диаграмм Танабе-Сугано, был сделан вывод, что марганец занимает октаэдрические позиции 1a, замещая в решётке ионы Ga^{3+} , и находится в валентном состоянии Mn^{4+} . Стоит отметить, что компенсаторов заряда при росте кристалла в шихту не добавлялось, в данном случае (и, как будет показано ниже, в случае легирования гиротропной матрицы LGS ионами Co), электронейтральность

решётки сохраняется благодаря большому числу дефектов. При этом полоса поглощения при 500 нм является проявлением перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (Mn^{4+}), а полоса в спектре поглощения (350 нм) и КД (355 нм) относится ко второму разрешённому по спину переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (Mn^{4+}), характерному для конфигурации d^3 . Несовпадение максимумов в указанных спектрах обусловлено проявлением в спектре КД полос положительного знака, связанных с дефектами структуры [15].

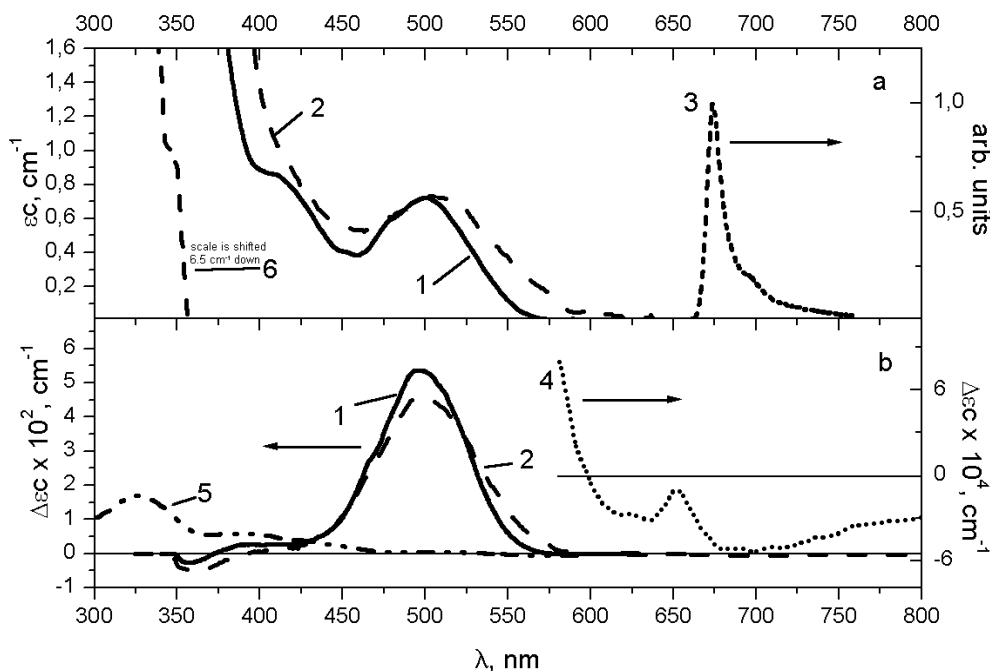


Рисунок 3. – Спектры поглощения (a1 – 8 К, a2, a6 – 300 К), КД (b1 – 8 К, b2,4 – 300 К) и люминесценции (a3) кристалла LGS:Mn, а также КД нелегированного LGS (b5)

Появление перегиба в области полосы при 500 нм, соответствующей разрешённому переходу, связано с расщеплением состояния ${}^4T_{2g}$ из-за влияния кристаллического поля симметрии 32. Особенно отчётливо расщепление этого состояния проявляется в различии положения максимумов полос в ортоаксиальных π - и σ - спектрах.

Из диаграммы Танабе-Сугано для конфигурации d^3 следует, что в интервале Δ_0/V от 20 до 33 между двумя Т-состояниями, переходы в которые разрешены по спине, лежит ${}^2T_{2g}$ состояние, переход в которое по спине запрещён. Стандартный расчёт показывает, что в нашем случае значение $\Delta_0/V \approx 24,5$, $Dq \approx 2000 \text{ см}^{-1}$, $V \approx 800 \text{ см}^{-1}$, и энергия состояния ${}^2T_{2g}$ равна $\sim 24600 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 406 \text{ нм}$). Поэтому естественно слабую полосу в области 400–430 нм отнести к переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$. Расчёт положения переходов ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ дал следующие значения $E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}) = 16800 \text{ см}^{-1}$ (595 нм) и $E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g) = 16200 \text{ см}^{-1}$ (615 нм). Разность энергий этих переходов $\Delta E = 600 \text{ см}^{-1}$ в качественном согласии с экспериментально наблюдаемым значением $\sim 470 \text{ см}^{-1}$.

Если весь марганец при легировании кристалла входит в решётку лангасита в степени окисления +4, и ионов марганца в других степенях окисления не выявлено, имеется возможность вычислить характеристические параметры полос поглощения и КД – силу диполя D_{om} , силу вращения R_{om} и фактор дисимметрии g_{om} для перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, разрешённого по симметрии в магнитном дипольном приближении. Используя выражения [22]:

$$D_{om} = \frac{3(2303)\hbar cn}{N4\pi^2\lambda_{\max}\beta^2} \int \epsilon d\lambda,$$

$$R_{om} = \frac{3(2303)\hbar c}{N16\pi^2\lambda_{\max}\beta} \int \Delta\epsilon d\lambda,$$

$$g_{om} = \frac{4n}{\beta} \frac{R_{om}}{D_{om}},$$

где n – коэффициент преломления кристалла, ε – десятичный молярный коэффициент поглощения, $\Delta\varepsilon$ – десятичный молярный коэффициент КД, $\beta=(n^2+2)/3$ – фактор Лоренца, N - число Авогадро. Получены следующие значения: $D_{\text{ом}}=488 \times 10^{-40}$ ед. CGSE; $R_{\text{ом}}=11,7 \times 10^{-40}$ ед. CGSE и $g_{\text{ом}}=0,095$, что характерно для переходов, разрешённых по симметрии в магнитном дипольном приближении.

Для проверки утверждения о присутствии Mn в степени окисления +4 в кристалле LGS:Mn было проведено исследование спектров ЭПР, результаты которого подтвердили выводы автора.

Далее в главе 4 описаны результаты исследования спектров КД, поглощения, люминесценции кристалла LGS:Co.

Переходы примесных ионов Co, лежащие в области 350–850 нм, активны в спектрах КД (рис. 4) и проявляются в виде полос положительного знака.

При 8 К в аксиальном спектре поглощения наблюдается слабая полоса при 400 нм; а при ~730 нм – полоса с малой интенсивностью. Справа и слева от максимума на полосе, расположенной в длинноволновой области спектра видны 2 плеча. Спектр поглощения в длинноволновой области, полученный на Фурье-спектрометре, показывает эти слабые полосы в виде отчётливо выраженных перегибов при 676 и 790 нм. В ИК области при $T=300$ К отмечены две очень слабые полосы при 1200 и 1452 нм. В интервале 1750–2000 нм поглощение отсутствует.

При $T=8$ К в спектре КД при ~730 нм, т.е. в области мало интенсивной полосы поглощения, лежит интенсивная полоса КД с большим фактором диссиметрии ($g=\Delta\varepsilon/\varepsilon=0.38$). В области 330–470 нм, т.е. в области первой интенсивной полосы поглощения, в спектре КД наблюдаются две полосы с максимумами при 334 нм и 397 нм.

В спектре люминесценции при комнатной температуре в области 700–1150 нм лежит широкая полоса с максимумом при ~910 нм и заметным перегибом при ~730 нм, совпадающим с положением максимума полосы в спектре КД. На коротковолновом крыле этой полосы при температурах

ниже ~ 220 К появляется сравнительно узкая полоса с максимумом при ~ 676 нм и фоновым крылом. Анализ экспериментальных данных, опубликованных в литературе и сравнение их с полученными автором спектрами, показывает, что полученные автором спектры характерны для иона Co^{2+} в тетраэдрическом окружении.

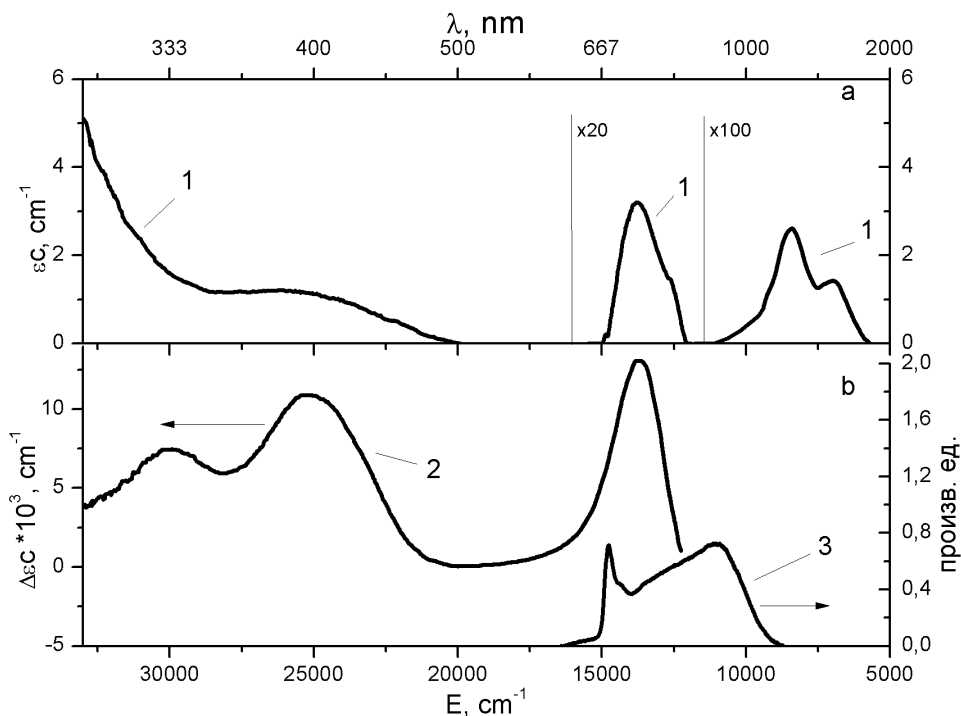


Рисунок 4. – Спектры поглощения (1), КД(2) и люминесценции (3) кристалла LGS:Co

Если сопоставить полученные спектры поглощения и КД с диаграммой Танабе-Сугано и сравнить их с экспериментальными данными для различных кристаллов, можно сделать вывод, что полоса в спектрах с максимумом при $\lambda=730$ нм характерна для тетраэдрически

координированного иона Co^{2+} (переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$), две полосы малой интенсивности в области 1000-1500 нм — проявление ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ перехода, расщеплённого в кристаллическом поле симметрии 2. Полоса при 676 нм является проявлением перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$, запрещённого по спину. Полоса с максимумом при 400 нм проявляется в области, где лежат слабые полосы поглощения, а в соответствующем спектре КД — полосы положительного знака, обусловленные дефектами структуры [15]. Предположительно эта полоса является проявлением переходов на T - и E - уровни от 2H и 2P термов свободного иона. Проведённый анализ спектров позволяет предположить, что значения Dq находятся в области 250-300 см^{-1} , однако более точная оценка затруднительна в силу значительного расщепления и переналожения уровней.

Помимо вышеописанных результатов представлено обсуждение исследования спектральных характеристик кристалла LGS:Fe. Все спектры записаны при температуре 8 К (рис. 5). В спектре люминесценции в области 650-750 нм наблюдается широкая полоса с максимумом при 676 нм (14900 см^{-1}) и плечом в длинноволновой части с пиком при ~ 710 нм (14100 см^{-1}).

Первый переход в спектре КД расположен в области 600-700 нм и имеет максимум при 640 нм (15600 см^{-1}), бесфононная линия при 676 нм в спектре КД не видна на уровне шума в силу значительного уширения линий из-за неупорядоченности структуры LGS. Помимо этого в спектре наблюдаются 5 слабых полос положительного знака с максимумами при 520 (19100 см^{-1}), 480 (20800 см^{-1}), 460 (21700 см^{-1}), 394 (25400 см^{-1}), 382 нм (26200 см^{-1}), мощная положительная полоса при 349 нм (28700 см^{-1}), а также мощная отрицательная полоса на крыле фундаментального поглощения при 324 нм (30900 см^{-1}). Спектр поглощения невыразителен, однако при гелиевой температуре видны слабые переходы при 520, 480, 460 нм, более коротковолновые перегибы неразличимы на крыле фундаментального поглощения.

Все наблюдаемые в спектрах полосы соотнесены с электронными $d-d$ переходами конфигурации d^5 , результаты соотнесения сведены в таблицу. Согласно литературным данным, слабо зависящий от величины

кристаллического поля переход ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ как правило лежит в области 440-480 нм ($20800-22700 \text{ см}^{-1}$), второй слабо зависящий от поля переход ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$ обычно располагается в области 380-395 нм ($25300-26300 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, полосы в спектрах КД и поглощения логично отнести именно к этим переходам.

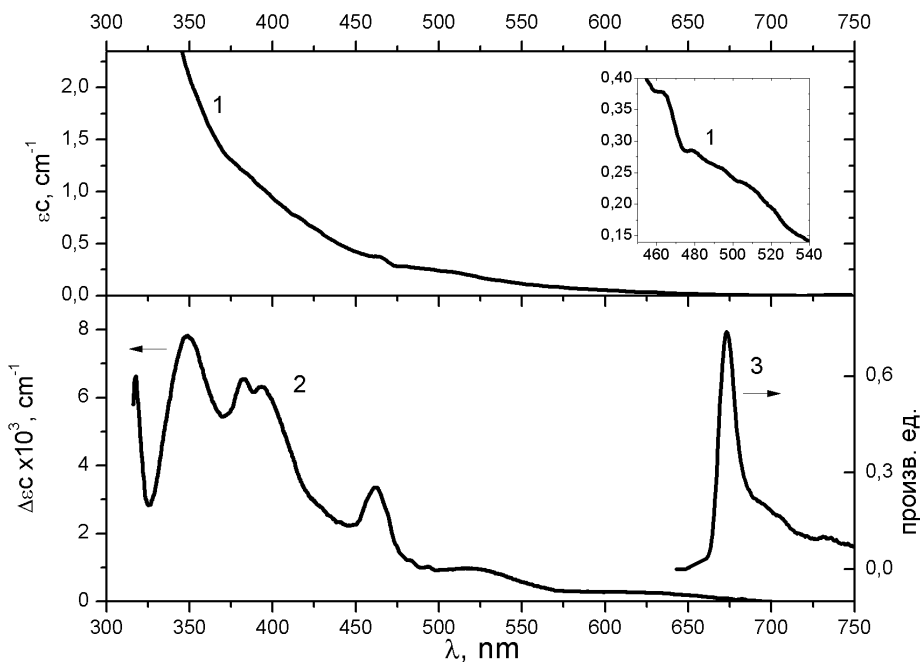


Рисунок 5. – Спектры поглощения (1), КД(2) и люминесценции (3) кристалла LGS:Fe

Полоса при 15600 см^{-1} является проявлением перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$ тетраэдрического Fe^{3+} , а полоса при 19100 см^{-1} — проявлением перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$, в то время как очень слабый перегиб

при 20800 см^{-1} однозначно соответствует переходу ${}^6A_1 \rightarrow {}^2T_2({}^2I)$. В пользу такой интерпретации говорит также малая интенсивность полосы при 20800 см^{-1} , обусловленная сильным различием мультиплетностей термов (6 у основного состояния и 2 у возбуждённого уровня).

В электронной конфигурации d^5 все переходы являются запрещёнными по спину. Это объясняет малую выразительность оптических спектров. Наблюдаемые в КД мощные полосы в ультрафиолетовой части спектра являются проявлениями переходов с переносом заряда. Исходя из определённых положений переходов, из диаграммы Танабе-Сугано сделана оценка величины параметров кристаллического поля $B \approx 640 \text{ см}^{-1}$, $Dq \approx 900 \text{ см}^{-1}$. Найденные значения находятся в качественном согласии с литературными данными.

В заключении перечислены результаты работы, выдвигаются перспективы дальнейших исследований.

В широком диапазоне температур были исследованы спектры поглощения, кругового дихроизма и люминесценции неупорядоченных кристаллов лангасита, легированных ионами переходных металлов (LGS:Mn, LGS:Co, LGS:Fe, LGS:Cr, LGG:Cr, SGG:Cr (2 изоструктурных аналога) LTG:Cr, LNG:Cr, CGG:Cr). Для всех исследуемых образцов определены сайт-позиции и валентные состояния примесных ионов.

Проведённое сравнительное исследование семейства кристаллов со структурой лангасита с примесью ионов хрома показало, что примесь встраивается в решётку преимущественно в двух степенях окисления: +3 и +4, при этом трёхвалентные ионы занимают шестикоординационные позиции, а четырёхвалентные – четырёхкоординационные. В кристаллах CGG:Cr, SGG:Cr, практически весь хром находится в трёхвалентном состоянии.

Показано, что в кристалле LGS:Mn примесь встраивается в октаэдрические позиции, замещая ионы Ga^{3+} и находится в состоянии Mn^{4+} . При этом введения компенсаторов заряда при росте кристалла не проводилось, однако благодаря большому числу дефектов по кислороду,

достигается электрическая нейтральность решётки. Вычисленные для перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ Mn^{4+} значения силы диполя, силы вращения и фактора анизотропии составляют $D_{om}=488 \times 10^{-40}$ ед. CGSE, $R_{om}=11,7 \times 10^{-40}$ ед. CGSE, $g_{om}=0,095$ и находятся в согласии с литературными данными. Оценочные значения параметров кристаллического поля соответствуют ожидаемым и составляют $\Delta_0/V \approx 24,5$, $Dq \approx 2000 \text{ см}^{-1}$, $V \approx 800 \text{ см}^{-1}$.

Определено, что в кристалле LGS:Co легирующая примесь встраивается в тетраэдрические позиции, замещая ионы Ga^{3+} , и находится в двухвалентном состоянии. Проведено исследование температурной зависимости люминесценции, в результате чего показано, что люминесценция в области 670-750 нм, происходящая с уровня ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ начинает затухать при температуре выше 80 К и полностью нивелируется разменом с фононами кристаллической решётки при температурах выше 220 К. В то же время другая полоса люминесценции с максимумом при 910 нм, соответствующая переходу ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$, от температуры зависит слабо. Оценочное значение величины кристаллического поля Dq соответствует величине 250-300 см^{-1} .

Выявлено, что в кристалле LGS:Fe примесные ионы железа находятся в состоянии Fe^{3+} и занимают преимущественно тетраэдрические позиции, замещая ионы Ga^{3+} . Оценка величины параметров кристаллического поля соответствует литературным данным и составляет $V \approx 640 \text{ см}^{-1}$, $Dq \approx 900 \text{ см}^{-1}$.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих источниках:

1. L.Alyabyeva, V.Burkov, B.Mill. “Optical spectroscopy of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ disordered crystals doped with Fe^{3+} ions” // Optical Materials 43 (2015) 55-58
2. V.I. Burkov, S.V. Gudenko, L.N. Alyabyeva “Optical and EPR Spectroscopy of a $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$ Crystal” // JETP V.119, No.4 (2014) 723-736
3. V.I. Burkov, L.N. Alyabyeva, Yu.V. Denisov, B.V. Mill “Optical Spectroscopy of a $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Co}^{2+}$ Crystal” // Inorganic Materials V.50. No.11 (2014) 1119-1124
4. Л.Н. Алябьева, В.И. Бурков, В.А. Котов «Люминесценция кристаллов с разупорядоченной структурой, легированных ионами хрома» // Радиотехника и электроника. Принято в печать.
5. Л.Н. Алябьева “Оптическая спектроскопия кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$ ” // Материалы 16-го Международного Молодежного Форума «Радиоэлектроника и молодёжь в XXI веке». - Харьков, Украина, 2012. – P.307
6. Л. Алябьева «Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, легированных ионами кобальта” // Тезисы докладов XIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС-13 – Екатеринбург, Россия (2012) 117, ISSN 2306-549

Цитируемая в автореферате литература:

1. German K.R., Dürr U., Künzel W. Tunable single-frequency continuous-wave laser action in Co^{2+} : KZnF_3 // Optics letters. 1986. V. 11. No. 1. P. 12-14.
2. Wood D.L., Remeika J.P. Optical absorption of tetrahedral Co^{3+} and Co^{2+} in garnets // The Journal of Chemical Physics. 1967. V. 46. No. 9. P. 3595-3602.
3. Basun S.A., Evans D.R., Bunning T.J., Guha S., Barnes J.O., Cook G., Meltzer R.S. Optical absorption spectroscopy of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in LiNbO_3 // Journal of applied physics. 2002. V. 92. No. 12. P. 7051-7055.
4. Каргин Ю.Ф, Бурков В.И., Марьин А.А, Егорышева А.В. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства, ISBN 580120016-9, 2004, С. 312.
5. Gailey K.D., Palmer R.A. Natural circular dichroism of $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ and $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in a chiral lattice. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 13. No. 2. P. 176-180.
6. Richardson F.S., Hilmes G. Theory of natural optical activity in crystalline $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Mol. Phys. 1975. V. 30. No. 1. P. 237-255.
7. Kato T., Tsujikawa I. Circular dichroism of Mn^{2+} ions in $\alpha\text{-Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SeO}_4$ crystal // Chem.Phys.Lett. 1974. V. 25. No. 3. P. 338-341.
8. Alyabyeva L., Burkov V., Lysenko O., and Mill B. Absorption and circular-dichroism spectra of LaBGeO_5 crystal doped with Pr^{3+} and Ho^{3+} ions // Optical Materials. 2012. V. 34. No. 5. P. 803-806.
9. Алябьева Л.Н. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристалла $\text{LaBGeO}_5:\text{Nd}^{3+}$ // Труды МФТИ. 2013. Т. 5. № 3. С. 134-138.
10. Krut'ko V.A., Burkov V.I., Alyabeva L.N., Komova M.G., and Bandurkin G.A.. Structure Effect on the Absorption and Circular Dichroism Spectra of $\text{Sm}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$ Crystals // Inorganic Materials. 2012. V. 48. No. 5. P. 507-511.
11. Kay D., Lehr D., Helgert Ch., Tünnermann A., Kley E.B.. Circular Dichroism from Chiral Nanomaterial Fabricated by On-Edge Lithography // Advanced Materials. 2012. V. 24. No. 44. P. OP321-OP325.

12. Decker M., Klein M.W., Wegener M., Linden S. Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials // *Optics letters*. 2007. V. 32. No. 7. P. 856-858.
13. Бурков В.И., Константинова А.Ф., Милль Б.В., и др. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов семейства лангасита, активированных ионами хрома // *Кристаллография*. 2009. Т. 54. № 4. С. 652-657.
14. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / А.А. Каминский, Л.К. Аминов, В.Л. Ермолаев, А.А. Каминский. – М.: Наука, 1986, С. 272.
15. Burkov V.I., Perederei E.P., Fedotov E.V., Mill B.V., Pisarevskii Yu.V. Circular dichroism spectra of langasite family crystals in the range of electronic transitions of structure defects // *Crystallography reports*. 2008. V. 53. No. 5. P. 843-846.
16. Voda M., Garcia Sole J., Jaque F., Vergara I., Kaminskii A., Mill B., and Butashin A. Fano antiresonances in the optical-absorption spectra of Cr³⁺-doped La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ and La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ crystals // *Physical Review B*. 1994. V. 49. No. 6. P. 3755-3759.
17. Casalboni M., Luci A., Grassano U.M., Mill B.V., and Kaminskii A.A. Optical spectroscopy of La₃Ga₅SiO₁₄:Cr³⁺ crystals // *Physical Review B*. 1994. V. 49. No. 6. P. 3781-3790.
18. Reinen D., Kesper U., Atanasov M., and Roos J. Cr⁴⁺ in tetrahedral coordination of oxidic solids: a spectroscopic and structural investigation // *Inorganic Chemistry*. 1995. V. 34. No. 1. P. 184-192.
19. Hazenkamp, M.F., Güdel H.U., Atanasov M., Kesper U., and Reinen D.. Optical spectroscopy of Cr⁴⁺-doped Ca₂GeO₄ and Mg₂SiO₄ // *Physical Review B*. 1996. V. 53. No. 5. P. 2367-2377.
20. Yamaga M., Henderson B., and O'Donnell K.P. Tunnelling between excited ⁴T₂ and ²E states of Cr³⁺ ions with small energy separation-the case of GSGG // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989. V. 1. No. 46. P. 9175-9182.
21. Yan W., Liu F., Lu Y.Y., Wang X.J, Yin M., and Pan Zh. Near infrared long-persistent phosphorescence in La₃Ga₅GeO₁₄:Cr³⁺ phosphor // *Optics express*. 2010. V. 18. No. 19. P. 20215-20221.
22. Schellman J.A. Circular dichroism and optical rotation // *Chem. Rev*. 1975. V. 75. No. 3. P. 323-331.