

УДК 535.343.2; 535.347
PACS number(s): 78.20.Ci, 33.55.+b

ЛІНІЙНИЙ ДИХРОЇЗМ У ЛЕГОВАНИХ ХРОМОМ І МАРГАНЦЕМ КРИСТАЛАХ ГАЛОГЕРМАНАТУ

Я. Шопа, Н. Фтомин

*Львівський національний університет ім. І.Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: shopa@physics.wups.lviv.ua*

Виміряні та проаналізовані спектри поляризованого поглинання та лінійного дихроїзму кристалів галогерманату активованих йонами хрому та марганцю ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$). Ідентифіковані основні електронні переходи та розраховані максимуми смуг, що їм відповідають. Проаналізовано основні причини появи дихроїзму в досліджуваних об'єктах. Отримані значення величини лінійного дихроїзму кристалів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ для довжини хвилі He-Ne лазера порівняли з результатами, одержаними поляриметричним методом.

Ключові слова: дихроїзм, поглинання, поляриметрія.

Вимірювання параметрів оптичної анізотропії кристалів є одним із найважливіших завдань кристалооптики. Закономірності їхньої температурної поведінки чи спектральні характеристики інформують про особливості кристалічної структури. Поляризовані спектри поглинання монокристалів дають змогу ідентифікувати електронні переходи [1].

Коли досліджуваний зразок має значну анізотропію двопронезаломлення, лінійного та циркулярного дихроїзму, оптичної активності, то завдання експериментальної поляриметрії ускладнюються [2, 3]. Такими об'єктами, зокрема є кристали тригонального галогерманату (точкова група симетрії 32). Унікальні за своїми оптико-фізичними властивостями, перспективні для практичного використання, вони привертають значну увагу дослідників [4].

Температурні залежності лінійного дихроїзму та приросту двопронезаломлення кристалів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ для фіксованої довжини хвилі 632,8 нм ми одержали раніше [5], використовуючи непрямі методи високоточної поляриметрії. Вимірювання пропускання світла проводили у системі поляризатор-кристал-аналізатор залежно від азимутів поляризатора та аналізатора, що відраховували відносно кристалофізичної системи координат. Приріст двопронезаломлення та параметр лінійного дихроїзму обчислювали на підставі аналізу температурних залежностей кутового коефіцієнта прямих для мінімізованих за азимут аналізатора інтенсивностей та HAUP-мап (HAUP – high-accuracy universal polarimeter) [5].

Прямі спектральні вимірювання дають змогу перевірити правильність поляриметричних методик та з'ясувати основні причини виникнення дихроїзму в

кристалах, активованих домішками, а також отримати інформацію щодо просторової структури досліджуваних об'єктів.

Експериментальне вимірювання лінійного дихроїзму полягає у точному визначенні величини поглинання світла двох станів поляризації. Відповідні прилади, дихрографи, використовують методи модуляції на основі електрооптичного чи магнітооптичного ефектів, що підвищують точність вимірювання [6]. Наявні також поляриметричні методики, які успішно використовують для вимірювання дихроїчного поглинання [2, 3, 5].

З метою розв'язання поставленої задачі визначали рівень пропускання світла кристалами $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$. Поляризацію падаючого світла змінювали шляхом повороту поляризатора (призма Аренса) на кут 90° відносно оптичної осі.

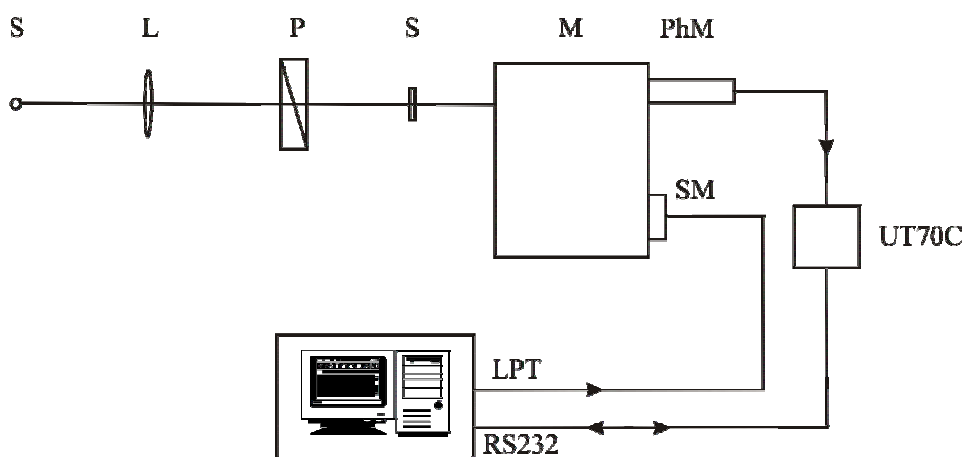


Рис. 1. Схема установки для вимірювання лінійного дихроїзму (S – джерело світла, L – лінза, P – поляризатор, S – кристал, M – монохроматор, PhM – фотопомножувач, UT70C – цифровий мультиметр, SM – кроковий двигун, RS232 – послідовний порт, LPT – паралельний порт)

Схема експериментальної установки зображена на рис. 1. Світло від джерела з неперервним спектром (лампа розжарення) потрапляло через фокусуючу систему, поляризатор, кристал в монохроматор МУМ (робочий діапазон довжин хвиль 200–800 нм, величина оберненої лінійної дисперсії 3–4 нм/мм, розмір входної щілини 0,05 мм). Кроковий двигун ДШИ-200 давав змогу програмно змінювати довжину хвилі з мінімальним кроком 0,1 нм. Сигнал реєстрували фотоелектронним помножувачем та цифровим вольтметром UT70C, зв'язаним через інтерфейс з персональним комп'ютером.

Значну увагу приділяли юстуванню системи. Кристалофізичні осі орієнтували під кутом 45° відносно входної щілини монохроматора, щоб мінімізувати вплив чутливості приладу до поляризації входного світла. Вимірювання спектрів проводили тричі (для кімнатної температури), після чого результати усереднювали. Вимірювали також інтенсивність падаючого світла без кристала, щоб уникнути можливих систематичних похибок. Повна автоматизація вимірювань сприяла підвищенню швидкодії таких вимірювань та давала змогу провести комп'ютерний аналіз даних.

Для експерименту використовували пластинки кристалів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} : \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$, вирізаних паралельно до оптичної осі завтовшки 0,72 і 1,53 мм, відповідно.

За наявності лінійного дихроїзму, коли коефіцієнти екстинції для двох напрямків коливань власних хвиль у кристалі відрізняються, параметр лінійного дихроїзму визначають за таким співвідношенням:

$$E = \frac{2\pi}{\lambda} d(m_z - m_y), \quad (1)$$

де λ – довжина світлової хвилі у вакуумі; d – товщина зразка; m_z, m_y – показники поглинання для z, y напрямів поляризації.

Вимірюючи спектри пропускання звичайної та незвичайної хвиль, легко обчислити, не враховуючи ефектів відбивання, спектральну залежність лінійного дихроїзму:

$$\Delta m = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left(\frac{I_y \cdot I_{0z}}{I_z \cdot I_{0y}} \right), \quad (2)$$

де I_{0y}, I_{0z} – інтенсивності падаючого світла, поляризованого паралельно до осей y та z , відповідно; I_y, I_z – інтенсивності світла після кристала за тих самих умов.

Як відомо, термом основного стану вільного йона Cr^{3+} (електронна конфігурація $3d^3$) є 4F , який в полі октаедричної симетрії розщеплюється на: ${}^4A_2, {}^4T_2, {}^4T_1$ [7, 8]. Тому найінтенсивнішими будуть два дозволені за спіном переходи: ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2, {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$. У спектрах поляризованого поглинання (рис. 3) простежуються смуги з максимумами 632 та 444 нм, які зачисляють до переходів ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ та ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, відповідно. Користуючись інформацією про положення цих смуг, можна обчислити параметри кристалічного поля за відомими співвідношеннями [9]:

$$Dq = \frac{E({}^4T_2) - E({}^4A_2)}{10}, \quad (3)$$

$$\begin{cases} x = \frac{E({}^4T_1) - E({}^4T_2)}{Dq} \\ \frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2 - 10x} \end{cases}, \quad (4)$$

де $E({}^4T_2) - E({}^4A_2)$ – енергія переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (розрахована як середнє значення максимумів смуг для двох спектрів); $E({}^4T_1) - E({}^4T_2)$ – різниця між енергіями переходів ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ та ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, відповідно.

У нашому випадку, зокрема, сила кристалічного поля Dq становить 0,197 еВ, а параметр Рака $B = 0,085$ еВ. Слабко інтенсивну смугу з максимумом 487 нм можна зачислити до забороненого за спіном переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$. Використовуючи значення параметрів $C = 0,348$ еВ (взятий з [10] для аналогічного кристала), Dq та B , можна обчислити положення максимуму смуги для цього переходу, користуючись діаграмами Танабе–Сугано (рис. 2). Розраховане значення 496 нм найбільше відповідає експерименту. Смуга з максимумом 557 нм найімовірніше пов'язана з йоном Cr^{4+} (відомо, що Cr входить до кристалу у двох валентностях Cr^{3+} та Cr^{4+} [10]).

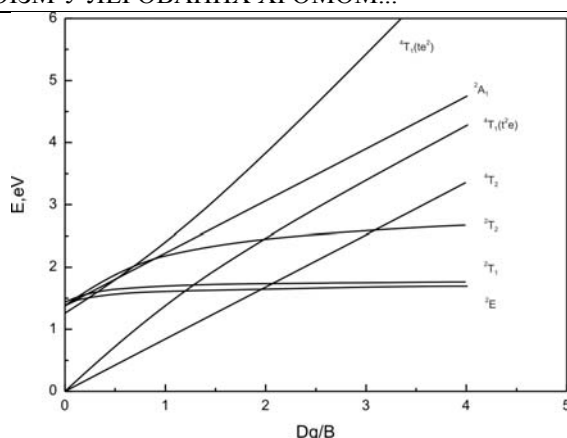


Рис. 2. Діаграма Танабе–Сугано для конфігурації d^3 , побудована з використанням параметрів кристалічного поля: $Dq=0,197$ eB, $B=0,085$ eB, $C=0,348$ eB

Як відомо, структура кристалів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ частково розупорядкована, що викликає флуктуацію кристалічного поля для Cr^{3+} [10]. Тому для цього кристала простежено дихроїзм, який виявляється у незначному зміщенні максимумів смуг найінтенсивніших переходів ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ у спектрах поглинання, а також у зміні їхньої інтенсивності, яка пов'язана із заборонаю з поляризації деяких переходів. Цей факт свідчить про пониження локальної симетрії оточення йона Cr^{3+} у кристалі (в кристалі $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ йон тривалентного хрому входить в октаедри, заміщаючи йони Ga^{3+} в позиції з локальною симетрією 32 [10]).

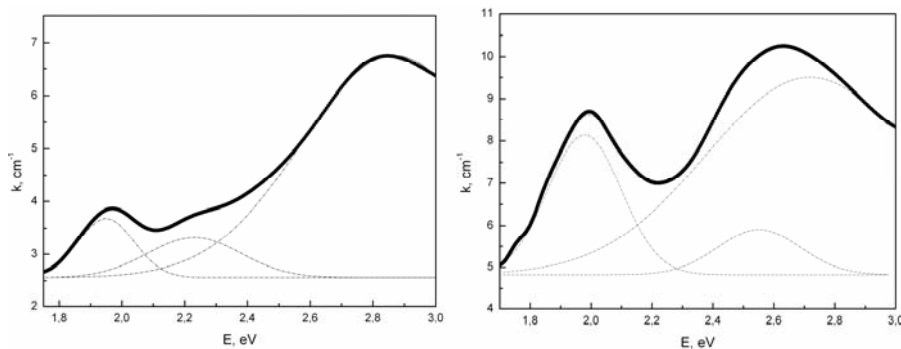


Рис. 3. Спектри поглинання у поляризованому світлі для кристала $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ для двох станів поляризації падаючого світла

У праці [5] поляриметричним методом отримано температурну залежність параметра лінійного дихроїзму для кристалів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$. Параметр E (визначається за формулою (1)) осцилював відносно середнього значення 0,13 на всьому інтервалі зміни температури, відповідна різниця коефіцієнтів екстинції $\Delta m = m_z - m_y = 0,018 \cdot 10^{-3}$. Спробуємо тепер порівняти отримані спектральним методом значення параметра лінійного дихроїзму з наведеними вище. Вимірювання проводилися з кроком зміни довжини хвилі 1 нм, тому для довжини хвилі 633 нм різниця коефіцієнтів екстинції $\Delta m = 0,023 \cdot 10^{-3}$. Як бачимо, цей результат свідчить про коректність непрямого вимірювання лінійного дихроїзму у [5], а незначне відхилення результатів двох

експериментів можна пояснити нижчою точністю спектральних досліджень. Спектр лінійного дихроїзму показано на рис 4.

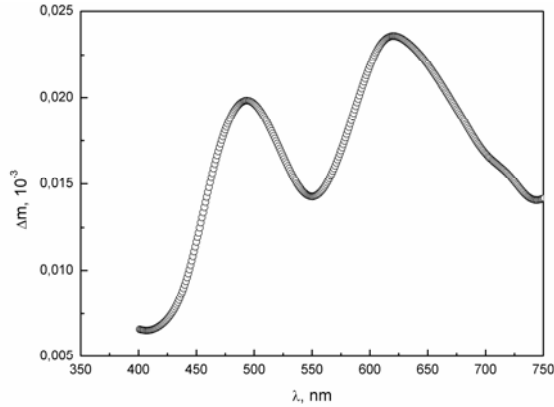


Рис. 4. Спектральна залежність лінійного дихроїзму кристала $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$

За такою самою методикою проведено спектральні дослідження кристала $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{3+}$ (рис. 5).

Як відомо, у кристалічному полі октаедричної симетрії для Mn^{3+} ($4d^4$, $5D$) спостерігатиметься один дозволений за спіном перехід ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ [11, 12]. Простежеться одна широка смуга, яку можна розкласти на дві складові (використовуючи методику похідної спектروفотометрії [13]), максимуми яких дорівнюють: 466, 530 нм відповідно (усереднене значення максимумів смуг). Як і для випадку кристалів, активованих хромом, для $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{3+}$ спостерігається зміна інтенсивності смуг в обох спектрах поляризованого поглинання, що свідчить про помітний дихроїзм, пов'язаний з неоктаедричним оточенням йона Mn^{3+} в кристалі.

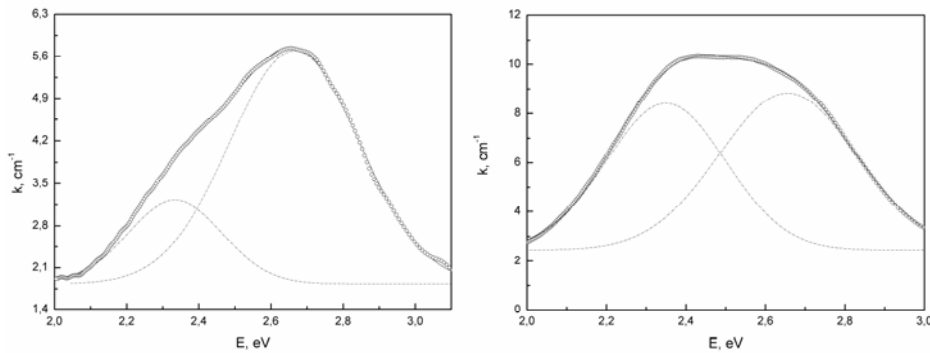


Рис. 5. Спектри поляризованого поглинання кристала $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{3+}$ для двох станів поляризації падаючого світла

Спектральну залежність Δm показано на рис. 6. Значення Δm для довжини хвилі He-Ne лазера дорівнює $0,003 \cdot 10^{-3}$, що на порядок менше від отриманої для $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$.

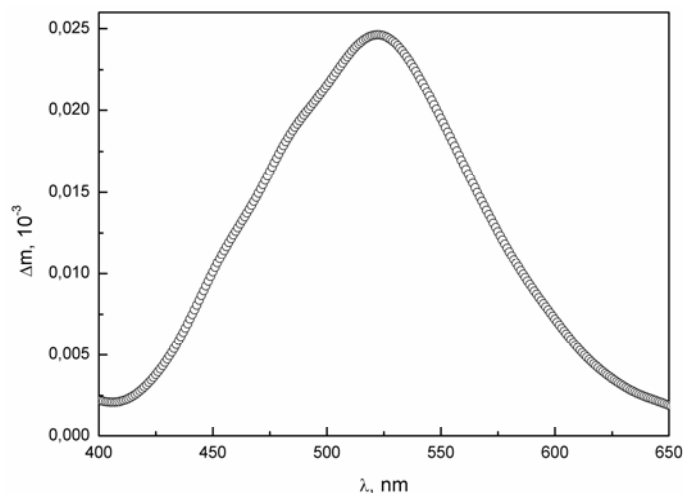


Рис. 6. Спектральна залежність лінійного дихроїзму кристала $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{3+}$

Користуючись спектральним методом, отримано спектри поляризованого поглинання та лінійного дихроїзму кристалів $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ та $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{3+}$.

Показано, що поява лінійного дихроїзму в кристалах галагерманату пов'язана зі зниженням октаедричної симетрії оточення йонів Cr^{3+} та Mn^{3+} .

Кореляція між результатами, отриманими спектральним (прямим) та поляриметричним (непрямим) методами, свідчить про коректність застосування принципів високоточної поляриметрії до вимірювання лінійного дихроїзму кристалів та їхню точність. Однак поляриметр працює зазвичай на фіксованій довжині хвилі, тому обидва методи можуть доповнювати один одного.

Для $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{3+}$ значення параметра лінійного дихроїзму для довжини хвилі He-Ne лазера може бути використано для подальшого опрацювання результатів, одержаних на поляриметрі для цього кристала.

1. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987.
2. Kobayashi J., Asahi T. et. al. Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 17. 11784 p.
3. Moxon J.R.L. and Renshaw A.R. J. Phys.: Condens. Matter. 1990. Vol. 2. 6807 p.
4. Каминский А.А. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986.
5. Shora Y., Ftomyn N. Ukr. J. Phys. Opt. 2006. Vol. 7. N 4. P. 183–188.
6. Волкова Е.А. Поляризационные измерения. М.: Изд-во стандартов, 1974. С. 110–119.
7. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.Л., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М: Наука, 1976.
8. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987.

9. *Casalboni M., Luci A., Crassano U. M., Mill B. V.* et al. Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 6. 3781 p.
10. *Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б.* Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. Москва: ISPIN, 2000. С. 223–255.
11. *Padlyak B., Vlokh O., Kuklinski, Sagoo K.* Ukr. J. Phys. Opt. 2006. Vol. 7. N 1. P. 1–10.
12. *Носенко А.Е., Лещук Р.Е. Падляк Б.В.* Журн. прикладной спектроскопии. 1993. Т. 59. № 1–2. 146 с.
13. *Капустяник В., Мокрий В.* Оптико-спектральні методи в науково-технічній експертизі. Львів. ун-ту. 2004.

LINEAR DICHROISM IN CHROMIUM AND MANGANESE DOPED GALLOGERMANATE CRYSTALS

Ya. Shopa, N. Ftomyn

*Ivan Franko Lviv National University, Physical Department
Kyrylo and Mefodiy Str., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: shopa@physics.wups.lviv.ua*

Polarized absorption and linear dichroism spectra of the chromium and manganese doped gallogermanate crystals $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$: Cr^{3+} , Mn^{3+} were measured and analysed. Main electronic transitions were identified and bands maximums are calculated. Principal reasons of dichroism appearance in the researge objects were analysed. The obtained for He-Ne laser wavelength values of linear dichroism were compared with polarimetric results.

Key words: dichroism, absorption, polarimetry.

ЛИНЕЙНЫЙ ДИХРОИЗМ В ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ И МАРГАНЦЕМ КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕРМАНАТА

Я. Шопа, Н. Фтомин

*Львовский национальный университет им. И.Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: shopa@physics.wups.lviv.ua*

Измерено и проанализировано спектры поляризованного поглощения и линейного дихроизма кристаллов галогерманата, активированных ионами хрома и марганца ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$: Cr^{3+} , Mn^{3+}). Идентифицированы основные электронные переходы и рассчитаны максимумы полос, которые им соответствуют. Проанализированы основные причины появления дихроизма в исследуемых объектах. Полученные значения величины линейного дихроизма кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$: Cr^{3+} для длины волны He-Ne лазера сравнили с результатами, полученными поляриметрическим методом.

Ключевые слова: дихроизм, поглощение, поляриметрия.

Стаття надійшла до редколегії 30.09.2008
Прийнята до друку 20.07.2009