

Фотоиндуцированное понижение валентности ионов ванадия в гранате $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

С.Л. Гнатченко, В.В. Еременко, И.С. Качур,
В.Г. Пирятинская, В.В. Славин, В.В. Шапиро

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: slavin@ilt.kharkov.ua*

М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2004 г.

В широком интервале длин волн проведены измерения спектрального распределения коэффициента поглощения света в гранате $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Исследовано влияние неполяризованного светового облучения кристалла на спектр поглощения света. При низких температурах обнаружен значительный долгоживущий фотоиндуцированный эффект, проявляющийся в изменении спектрального распределения коэффициента поглощения света и отражающий понижение валентности ионов ванадия под влиянием фотооблучения.

В широкому інтервалі довжин хвиль проведено вимірювання спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла в гранаті $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Досліджено вплив неполяризованого світлового опромінення кристала на спектр поглинання світла. При низьких температурах виявлено значний довгоживучий фотоіндукований ефект, який проявляється в зміні спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла і відображує пониження валентності іонів ванадію під впливом фотоопромінення.

PACS: 78.40.-q, 71.28.+d

Введение

Оптическое возбуждение является одним из наиболее эффективных методов генерации метастабильных состояний, в ряде случаев оказывающихся долгоживущими. При фотоиндуцированном переходе в метастабильные состояния изменяются многие микро- и макроскопические свойства соединений. Так, в некоторых высокотемпературных сверхпроводниках фотовозбуждение приводит к изменениям спектральных характеристик этих соединений [1,2], одновременно происходит стимуляция их проводящих свойств: увеличиваются температура сверхпроводящего перехода, проводимость в нормальной фазе, критический ток сверхпроводимости [3,4]. При низких температурах эти эффекты являются долгоживущими — времена релаксации порядка дней, а возможно, и месяцев. Однако при повыше-

нии температуры выше 120–150 К времена релаксации резко сокращаются (до минут, секунд и менее). Определяющая роль в формировании больших времен релаксации в высокотемпературных сверхпроводниках принадлежит кислородной подсистеме.

Во многих гранатах также обнаружены достаточно долгоживущие фотоиндуцированные эффекты [5–13], связанные, как и в предыдущем случае, с переносом заряда при оптическом возбуждении. Есть все основания предполагать [13], что, как и в высокотемпературных сверхпроводниках, большие времена релаксации в этих гранатах также обусловлены наличием кислородной подсистемы.

В кристаллической решетке большинства гранатов, в которых ранее был обнаружен фотоиндуцированный эффект, ионы переходных металлов могут частично присутствовать в валентном состоянии, отличном от основного для данного соединения (по-видимому, это

связано с наличием структурных неоднородностей, неизбежно возникающих при выращивании кристаллов). К тому же валентности ионов переходных металлов во многих случаях могут изменяться под влиянием внешних воздействий [11–14].

Основная конфигурация исследуемого граната $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ содержит ионы двухвалентного марганца Mn^{2+} и пятивалентного ванадия V^{5+} . В то же время в соединении $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, близком по стехиометрическому составу к $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, методом ЭПР было обнаружено наличие ионов V^{4+} , присутствующих в решетке наряду с ионами V^{5+} [15]. С высокой степенью вероятности можно предположить наличие ионов V^{4+} и в исходной структуре граната $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Более того, на том же основании можно сделать аналогичное предположение и относительно присутствия ионов Mn^{3+} .

Среди экспериментальных методов определения валентности ионов наиболее информативным представляется метод спектроскопии, в частности, оптической. Действительно, энергетический спектр достаточно отчетливо отражает индивидуальные особенности того или иного иона. Если ион меняет свою валентность, приобретая лишний электрон или, напротив, теряя его, это с необходимостью сказывается на его энергетическом спектре.

В настоящее время можно с полным основанием считать, что фотоиндуцированные эффекты в гранатах на основе ионов марганца связаны с изменением валентности этих ионов под влиянием фотооблучения [11–13]. Тем не менее в марганцевых гранатах могут присутствовать и другие оптически активные ионы (например, ионы иных переходных металлов), которые под влиянием фотооблучения также могут менять свою валентность, поэтому нет уверенности в том, что все фотоиндуцированные изменения в спектрах определяются изменением валентности исключительно ионов марганца.

Заметим также, что разделение вкладов ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} в спектральное распределение фотоиндуцированного поглощения оказывается не всегда простым и однозначным. Причина заключается в следующем. Ион Mn^{2+} имеет *наполовину* заполненную $3d$ -оболочку (5 электронов). Из-за высоких максимально возможных значений полного орбитального L и спинового S моментов кратность вырождения $3d^5$ -состояния велика. Благодаря взаимодействию между $3d$ -электронами энергетическая структура ионов Mn^{2+} оказывается весьма развитой и множество электронных переходов приходится на ближнюю ИК, видимую и УФ области. Ион Mn^{3+} имеет электронную $3d$ -оболочку, близкую к полузаполненной ($n = 4$). Его энергетическая структура также хорошо развита. К тому же в Mn^{3+} имеется

разрешенный по спину электронный переход ${}^5E({}^5D) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$. В спектрах поглощения гранатов этому переходу соответствует очень широкая и интенсивная полоса вблизи частоты 19000 см^{-1} , перекрывающая большую часть спин-запрещенных полос как иона Mn^{3+} , так и Mn^{2+} . Следует иметь в виду и тот факт, что перенос заряда, сопровождающий в этих системах по меньшей мере часть электронных переходов, способствует значительному уширению полос поглощения электромагнитных волн, увеличению их интенсивности. Все это усложняет интерпретацию полос, связанных с электронными переходами в ионах марганца, и делает затруднительным их однозначное отнесение к ионам Mn^{2+} или Mn^{3+} .

Иная ситуация с ионами переходных металлов, имеющих малое число электронов на недостроенной $3d$ -оболочке (или, напротив, с почти заполненной оболочкой), в частности, с ионом ванадия. В состоянии V^{5+} $3d$ -оболочка иона ванадия пуста и $d-d$ -переходы вообще отсутствуют. В состоянии V^{4+} имеется всего один $3d$ -электрон, спектр такого иона является не очень развитым — он формируется в радио-, ИК и видимой областях переходами между состояниями, происходящими от расщепленного кристаллическим полем *единственного* термина 2D . Поэтому если под воздействием фотовозбуждения происходят переходы ванадия из состояния V^{5+} в V^{4+} , то такие переходы должны сопровождаться просто появлением новой полосы (или нескольких полос) поглощения, не существовавшей в исходном спектре [14]. Другими словами, интерпретация изменений в спектре поглощения в этом случае оказывается гораздо более простой, а главное — однозначной. Так, в работе [14] с помощью методов ЭПР и оптической спектроскопии авторы наблюдали за изменением валентности ионов ванадия в монокристалле $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, используя для перевода образца в метастабильное состояние термическую закалку (нагревание образца и его последующее быстрое охлаждение).

В настоящей работе представлены результаты наблюдения за изменениями валентности иона ванадия в гранате $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ под воздействием оптического возбуждения. В качестве инструмента наблюдения выбрана оптическая спектроскопия. При достаточно низкой температуре измерений (30 К) фотоиндуцированные изменения в спектрах поглощения велики, а времена их релаксации длинные. В то же время эта температура несколько выше температуры Нееля граната $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($T_N = 25 \text{ К}$ [16]), что позволяет при анализе не учитывать особенностей, связанных с антиферромагнитным упорядочением.

Эксперимент

Монокристаллы $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ выращивались методом спонтанной кристаллизации [17]. Образцы вырезались в форме плоскопараллельных пластин перпендикулярно кристаллографической оси [100]. Источником измерительного света служила кварцевая галогенная лампа, питающаяся от высокостабильного источника тока. Свет от лампы пропусклся через дифракционный монохроматор МДР-23, с помощью которого осуществлялось сканирование спектра, и направлялся на образец, помещенный в криостат. В образце свет распространялся вдоль оси [100]. Плотность потока монохроматического света на образце была низкой, так что фотоиндуцированный эффект от зондирующего источника находился ниже порога точности измерений. Интенсивность света на выходе образца регистрировалась с помощью фотоэлектронных умножителей.

На рис. 1 представлено спектральное распределение коэффициента поглощения света $K(\nu)$ в образце монокристалла $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ до его фотооблучения. Поглощение наблюдается во всем исследуемом интервале частот, однако существенный рост $K(\nu)$ начинается с частоты 14000 см^{-1} .

В качестве источника оптического возбуждения использовалось неполяризованное свечение гелий-неонового лазера, длина волны излучения 633 нм , плотность излучения $0,13 \text{ Вт/см}^2$. Луч лазера направлялся под небольшим углом к оси [100].

Оптическое возбуждение приводит к фотоиндуцированному росту коэффициента поглощения света кристалла во всем исследуемом интервале частот. На рис. 2 представлены кинетики фотоиндуцированных изменений коэффициента поглощения света ΔK кристаллом, измеренные на двух длинах

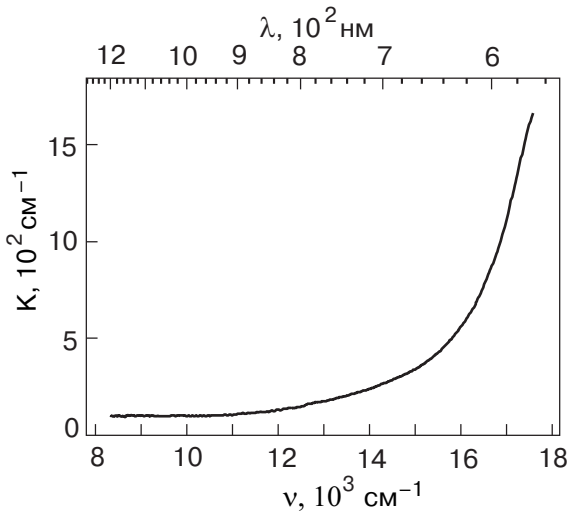


Рис. 1. Спектр поглощения света $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ в отсутствие оптического возбуждения; $d = 50 \text{ мкм}$, $T = 30 \text{ К}$.

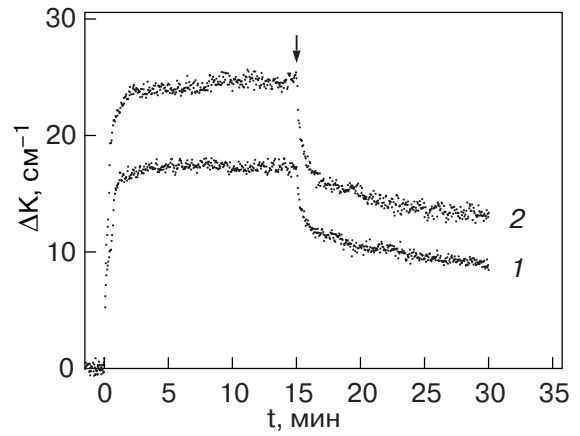


Рис. 2. Временная зависимость фотоиндуцированного поглощения света в $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$; $d = 50 \text{ мкм}$, $T = 30 \text{ К}$: $\lambda = 750 \text{ нм}$ (1), $\lambda = 575 \text{ нм}$ (2). Стрелкой отмечен момент выключения фотооблучения.

волн. Начальный резкий рост K соответствует моменту включения лазерного облучения, а спад вблизи $t = 15 \text{ мин}$ его выключению. За 15 мин облучения фотоиндуцированный эффект практически достигает своего насыщения, после чего спектральное распределение коэффициента поглощения облучаемого образца уже почти не изменяется.

С учетом сказанного, запись спектра поглощения света проводилась при включенном лазере через 15 мин после начала фотооблучения. Разница между двумя измерениями спектра поглощения образца, проведенными после фотооблучения и до его начала, дает спектральное распределение фотоиндуцированного эффекта (рис. 3). Пробел в записи спек-

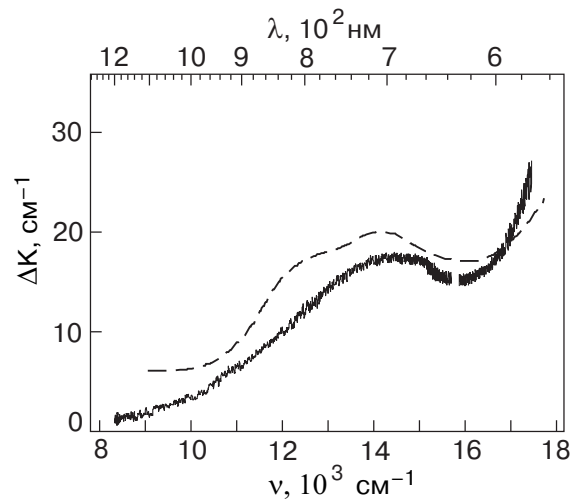


Рис. 3. Спектральное распределение фотоиндуцированного поглощения света в $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$; $d = 50 \text{ мкм}$, $T = 30 \text{ К}$. Для сравнения штриховой линией показан спектр поглощения света кристаллом $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ с оптически активным ионом V^{4+} [14] (в произвольном масштабе по оси ординат).

трального распределения фотоиндуцированного поглощения в образце в окрестности длины волны оптического возбуждения $\lambda = 633$ нм связан с подавлением рассеянного света лазера.

Помимо общего роста фотоиндуцированного поглощения во всем исследуемом интервале частот, под воздействием оптического возбуждения появляется новая полоса поглощения с максимумом вблизи $\nu_v = 14500$ см^{-1} и полушириной около 4000 см^{-1} . Эта новая полоса четко выделяется на фоне длинноволнового хвоста более сильного поглощения.

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось во Введении, наличие в исследуемом гранате кислородной подсистемы играет особую роль в формировании дырок с большими временами рекомбинации [13]. В настоящем случае можно выделить две основные возможности образования дырок в кислородной подсистеме (O^{2-}), способные приводить к долгоживущему фотоиндуцированному эффекту в $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Рассмотрим кратко эти возможности.

1. Световой квант лазерного облучения поглощается ионом Mn^{3+} . При этом энергия возбуждения расходуется на уход дырки из иона Mn^{3+} в подсистему кислородных ионов (O^{2-}) с полностью заполненной p -оболочкой. В результате ион Mn^{3+} превращается в Mn^{2+} , а в кислородной подсистеме образуется дырка (O^- ион). Большие времена релаксации в $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (рис. 2) свидетельствуют о том, что мы имеем дело с очень тяжелыми дырками, существующими в виде компактных, тесно связанных поляронов. Полярон представляет собой двухатомную молекулу $\text{O}^- - \text{O}^{2-}$, составные части которой O^{2-} и O^- имеют, соответственно, конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6$ (конфигурация неона) и $1s^2 2s^2 2p^5$ (конфигурация кислорода с p -дыркой). Такой сценарий подробно описан в [13]. Разумеется, эффективность данного механизма определяется количеством ионов Mn^{3+} в исходной структуре граната $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$.

2. Световой квант лазерного излучения поглощается ионом Mn^{2+} . Из начального полносимметричного 6S -состояния ион Mn^{2+} переходит в одно из более низкосимметричных состояний с орбитой, вытянутой по направлению к одному из кислородных ионов. Благодаря отталкиванию между электроном фотовозбужденного иона Mn^{2+} и электронами иона кислорода происходит общая деформация потенциала кислородной подсистемы. Тем самым создается благоприятная ситуация для ухода в кислородную подсистему дырки из иона V^{5+} , иными словами, ион ванадия, имеющий общего кислород-

ного соседа с фотовозбужденным ионом Mn^{2+} , переходит в состояние V^{4+} .

Таким образом, оба сценария приводят к совершенно идентичным изменениям в кислородной подсистеме, однако отличаются способом генерации дырки: в первом случае она приходит из иона Mn^{3+} , во втором из V^{5+} .

На рис. 3, где представлено спектральное распределение фотоиндуцированного эффекта в $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, прежде всего обращает на себя внимание появление новой полосы ν_v . Известно [18], что в спектре поглощения иона Mn^{2+} в октаэдрическом окружении ионов O^{2-} (близком к комплексу O^{2-} в $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$) нижайшая по энергии полоса имеет частоту порядка 16000 см^{-1} . В случае иона Mn^{3+} нижайшая полоса (спин-разрешенный переход) в гранатах расположена вблизи 19000 см^{-1} [19]. Следовательно, новую полосу нельзя отождествить с электронными переходами в ионах Mn^{2+} и Mn^{3+} . С другой стороны, контур фотоиндуцированной полосы ν_v достаточно хорошо совпадает с контуром полосы в спектре поглощения кристалла $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ [14] (рис. 3), в котором в упомянутой работе методом закалки удалось понизить начальную валентность иона ванадия (т.е. V^{5+} восстановлен в V^{4+}). Таким образом, появление новой полосы ν_v в спектре фотооблученного граната $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ с высокой степенью достоверности можно связать с появлением в решетке кристалла *дополнительных* ионов V^{4+} , возникающих при фотоиндуцированном эффекте благодаря переносу электронов из кислородной подсистемы O^{2-} к ионам V^{5+} (механизм 2).

Полученный результат является прямым экспериментальным доказательством понижения валентности иона ванадия в гранате $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ при фотооблучении. В то же время не утверждается, что все фотоиндуцированные изменения, обнаруженные в спектре поглощения граната в исследуемом диапазоне длин волн (рис. 3), обусловлены исключительно переходами $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ в ионе ванадия. Весьма вероятно, что ионы марганца также вносят свой вклад в наблюдаемый фотохромный эффект в высокочастотной области спектра.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.М. Ратнеру за плодотворное обсуждение результатов.

1. V.I. Kudinov, I.L. Chaplygin, A.I. Kirilyuk, N.M. Kreines, R. Laiho, E. Lahderanta, and C. Ayache, *Phys. Rev.* **B47**, 9017 (1993).
2. I. Fugol, V. Samovarov, A. Ratner, V. Zhuravlev, G. Saemann-Ischenko, M. Lippert, and B. Holzapfel, *Physica* **C216**, 391 (1993).

3. V.V. Eremenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, and V.V. Shapiro, *Physica* **C262**, 54 (1996).
4. В.М. Дмитриев, В.В. Еременко, И.С. Качур, В.Г. Пирятинская, О.Р. Приходько, А.М. Ратнер, Е.В. Христенко, В.В. Шапиро, *ФНТ* **21**, 219 (1995).
5. R.W. Teale and D.W. Temple, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 904 (1967).
6. R.F. Pearson, A.D. Annis, and P. Kompfner. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1805 (1968).
7. K. Hisatake, I. Matsubara, K. Maeda, H. Yasuoka, H. Mazaki, and K. Vematsu, *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 2127 (1995).
8. J.F. Dillon, E.M. Gyorgy, and J.P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 643 (1969).
9. H. Van der Heide, *Solid. State. Commun.* **6**, 347 (1968).
10. E.M. Gyorgy, J.F. Dillon, and J.P. Remeika, *J. Appl. Phys.* **42**, 1454 (1971).
11. V.V. Eremenko, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, and V.V. Shapiro, *Phys. Rev.* **B61**, 10670 (2000).
12. V.V. Eremenko, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, V.V. Shapiro, M. Fally, and R.A. Rupp, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 30 (2001).
13. V.V. Eremenko, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, and V.M. Puzikov, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4025 (2003).
14. G. Oversluizen and R. Metselaar. *J. Phys.* **C15**, 4869 (1982).
15. V. Havlicek, P. Novak, and M. Vichr, *Phys. Status Solidi* **B44**, K21 (1971).
16. К.П. Белов, В.И. Соколов, *УФН* **121**, 285 (1977).
17. V.V. Eremenko, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, V.V. Shapiro, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, and V.M. Puzikov, *Ukr. J. Phys.* **49**, 432 (2004).
18. D.R. Huffman, R.L. Wild, and M. Shinmei, *J. Chem. Phys.* **50**, 4092 (1969).
19. S. Kuck, S. Hartung, S. Hurling, K. Petermann, and G. Huber, *Phys. Rev.* **B57**, 2203 (1998).

Photoinduced lowering of valence of
vanadium ions in $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

S.L. Gnatchenko, V.V. Eremenko, I.S. Kachur,
V.G. Piryatinskaya, V.V. Slavin, V.V. Shapiro,
M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, and V.M. Puzikov

Spectral distribution of light absorption coefficient in the garnet $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ has been measured in a broad range of wavelengths. The influence of unpolarized optical irradiation on the light absorption spectrum was investigated. A strong persistent photoinduced effect was discovered at low temperatures, which manifests itself in changing the spectral distribution of the light absorption coefficient and in lowering the valency of the vanadium ion under photoirradiation.