

Концентрация примесных ионов Cr^{4+} и центров окраски как показатель насыщения кислородом кристаллов форстерита Mg_2SiO_4

© В.Б. Дудникова¹, Е.В. Жариков², В.С. Урусов¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2009 г.)

Исследовано влияние парциального давления кислорода в ростовой атмосфере P_{O_2} на коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита, содержание в кристаллах ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} , а также концентрацию возникающих после облучения центров окраски (ЦО). Установлено, что для кристаллов, выращенных при низких P_{O_2} (0.01–0.05 кПа), характерны низкие концентрации ионов Cr^{4+} и ЦО. При переходе к $P_{\text{O}_2} \sim 0.85$ кПа концентрация центров Cr^{4+} увеличивается \sim в 10 раз, а ЦО \sim в 5 раз. Дальнейшее возрастание P_{O_2} вплоть до 12 кПа практически не меняет концентрации этих центров. Предложена модель, согласно которой собственные дефекты кристалла, образующиеся в условиях относительного избытка кислорода, приводят к процессу самоокисления хрома, а также к появлению в кристаллах форстерита ЦО при воздействии облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-05-00403а и 08-02-01316а) и Программы поддержки ведущих научных школ НШ-1880.2008.5.

1. Введение

Форстерит Mg_2SiO_4 принадлежит к группе оливина, важнейшего пороодообразующего минерала, широко применяется в технике огнеупоров и является известным лазерным материалом. Большой интерес к форстериту, легированному хромом, возник около двадцати лет назад, когда на ионах четырехвалентного хрома была получена перестраиваемая лазерная генерация в ближнем ИК-диапазоне [1]. Известно, что хром может присутствовать в кристаллах синтетического форстерита в разных валентных состояниях: Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} . Существует также предположение о возможности присутствия хрома в виде ионов Cr^{5+} и Cr^{6+} [2]. Общая концентрация хрома в кристаллах форстерита невелика, она не превышает 0.1 mass.% и обычно составляет сотые доли массового процента [3]. Содержание ионов Cr^{4+} существенно ниже и, по-видимому, не превышает тысячных долей массового процента. Поэтому поиск путей повышения концентрации активных центров Cr^{4+} является весьма актуальным.

В ряде работ [4,5] для получения максимально высоких количеств ионов Cr^{4+} кристаллы выращивались при максимальном содержании кислорода в ростовой атмосфере, вплоть до использования чистого кислорода под давлением до 4 atm. Однако достигнутые при этом результаты оцениваются весьма противоречиво. Согласно [4], использование чистого кислорода позволяет увеличить содержание центров Cr^{4+} . По данным [6] увеличение концентрации кислорода в ростовой атмосфере с 20 до 100% практически не меняет доли ионов Cr^{4+} в общем содержании хрома. Оценки

абсолютного содержания ионов Cr^{4+} , проведенные нами по экспериментальным данным работы [6], показывают, что при одинаковой исходной концентрации хрома в расплаве абсолютная концентрация ионов Cr^{4+} в кристаллах, выращенных при 20% содержании кислорода, может быть даже выше ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mass.%), чем в кристаллах, полученных в атмосфере чистого кислорода ($9 \cdot 10^{-4}$ mass.%).

Другой важный и, на наш взгляд, недостаточно изученный вопрос — воздействие облучения на кристаллы форстерита, одним из результатов которого является образование центров окраски. Хотя этой проблеме посвящен ряд работ [7–10], однако единой и непротиворечивой картины происходящих при этом процессов пока не существует. Известно, что возникающие под действием облучения центры окраски во многих оксидных и силикатных системах имеют сходный характер. Предположительная структура этих центров — дырочные кислородные центры O^- , локализованные вблизи катионных вакансий [11].

Известно, что собственные дефекты в значительной мере определяют важнейшие свойства кристаллов, такие как оптические, электрические и механические. Собственные дефекты играют значительную роль в образовании центров захвата свободных зарядов и нередко входят в состав центров свечения. Взаимодействие примеси с собственными дефектами кристалла является причиной увеличения коэффициента распределения примеси между кристаллом и расплавом при кристаллизации в области микроконцентраций примеси, так называемого эффекта улавливания микропримеси [12–15].

В настоящей работе с позиции химии дефектов обсуждается природа образования в кристаллах форстерита центров Cr^{4+} , а также появления центров окраски под действием облучения электронами высоких энергий.

2. Собственные дефекты в кристаллах форстерита

Для структуры форстерита характерна близкая к гексагональной плотнейшая упаковка, которая образована подрешетками трех структурно-неэквивалентных атомов кислорода O1, O2, O3. Магний занимает 1/2 октаэдрических позиций двух неэквивалентных типов M1 и M2 с симметрией C_i и C_s соответственно. Кремний занимает 1/8 катионных тетраэдрических позиций. Анализ структуры позволяет сделать некоторые выводы о вероятности образования тех или иных собственных дефектов кристалла [16]. Вследствие плотнейшей упаковки анионной подрешетки в структуре форстерита мала вероятность образования интерстициальных атомов кислорода. В катионной подрешетке возникновение вакансий кремния маловероятно, поскольку их появление ведет к образованию кластеров, состоящих из четырех ионов кислорода без центрального катиона, что существенно нарушает локальный баланс заряда.

Более детальный анализ собственных дефектов кристалла может быть сделан на основе расчета их энергии [17,18]. Далее используются обозначения Крегера: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний — заряд избыточный положительный (\bullet), избыточный отрицательный ($'$) по отношению к заряду ненарушенной матрицы (\times), v — вакансия; i — интерстиция.

Энергии магниевых v''_{Mg} и кислородных v''_{O} вакансий примерно одинаковы (24–28 eV), энергия вакансии кремния v''_{Si} в 4 раза выше (103 eV). Поэтому концентрация кремниевых вакансий в стехиометрическом форстерите должна быть существенно более низкой. Вероятность электронно-дырочных переходов в форстерите мала вследствие большой ширины запрещенной зоны, которая составляет 8.8 eV [19].

Энергия образования собственных дефектов в форстерите по оценкам, сделанным в работе [12], составляет 3.4–3.7 eV. Наиболее вероятными собственными дефектами в стехиометрическом форстерите являются магниевые дефекты Френкеля: $Mg''_{Mg} \Leftrightarrow v''_{Mg} + Mg_i^{\bullet}$. Константа равновесия реакции их образования K_F может быть выражена следующим образом:

$$K_F = [v''_{Mg}][Mg_i^{\bullet}]/[Mg''_{Mg}] = \exp(-E_F/kT),$$

где $[v''_{Mg}]$, $[Mg_i^{\bullet}]$ и $[Mg''_{Mg}]$ — концентрации магниевых вакансий, интерстиций и общая концентрация ионов магния в форстерите соответственно, E_F — энергия образования дефектов, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Равновесная концентрация магниевых дефектов Френкеля в форстерите в атомных долях n/N может быть оценена как

$$n/N = (2/7)^{1/2} \exp(-E_F/2kT),$$

где n и N — число дефектов и общее число атомов в моле форстерита. При температуре плавления форстерита ($T = 2163$ K) их концентрация достаточно велика: $6 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$. Общая концентрация всех собственных дефектов в форстерите с учетом вакансий кислорода v''_{O} и кремния v''_{Si} и интерстициальных ионов кремния Si_i^{\bullet} будет несколько выше, но, вероятно, того же порядка величины, что и концентрация магниевых дефектов Френкеля.

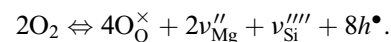
При рассмотрении катионной нестехиометрии следует учитывать, что получение избытка магния в кристаллах форстерита затруднено, так как связано с созданием дефектов v''_{Mg} , обладающих высокой энергией. С другой стороны, избыток кремния в кристаллах форстерита с позиции химии дефектов весьма вероятен [16]. Вместе с тем вопросы отклонения от катионной стехиометрии в кристаллах форстерита, выращенных из расплава, остаются дискуссионными.

В работе [16] проведен анализ поведения собственных дефектов форстерита при нарушении катион-анионной стехиометрии. Форстерит, имеющий стехиометрический катионный состав $Mg/Si = 2$, при изменении парциального давления кислорода (P_{O_2}) окружающей атмосферы при температуре равновесия достигает точной катион-анионной стехиометрии при некотором $P_{O_2}^0$, где выполняется следующее соотношение между числом анионов и катионов: $n_O = n_{Mg} + 2n_{Si}$.

При пониженном парциальном давлении кислорода в окружающей атмосфере $P_{O_2} < P_{O_2}^0$ кислород будет покидать кристалл, образуя кислородные вакансии, что будет сопровождаться появлением электронов в зоне проводимости $4O_O^{\times} \Leftrightarrow 2O_2 + 4v''_{O} + 8e'$.

Таким образом, повышенные концентрации вакансий кислорода v''_{O} и электронов e' характеризуют условия дефицита кислорода.

При повышенном парциальном давлении кислорода $P_{O_2} > P_{O_2}^0$ кислород мог бы входить по интерстициальному механизму: $2O_2 \Leftrightarrow 4O_i'' + 8h^{\bullet}$, однако, как обсуждалось выше, для этого нет подходящих позиций. Относительный избыток кислорода может быть получен за счет создания катионных вакансий



Из этого следует, что катионные вакансии v''_{Mg} , v''_{Si} и дырки в валентной зоне h^{\bullet} характеризуют условия относительного избытка кислорода.

В заключение этого раздела подчеркнем, что весьма высокие энергии кремниевых вакансий в форстерите свидетельствуют о том, что матрица форстерита накладывает серьезные ограничения на создание условий, характеризующихся относительным избытком кислорода. Таким образом, в форстерите нельзя ожидать широкой области избыточного кислорода.

Таблица 1. Характеристика образцов, полученных при разных P_{O_2} в ростовой атмосфере

Номер образца	C_L (Cr), mass.%	K_{Cr}	P_{O_2} , kPa	$\lg(P_{O_2}/P)$
506	0	–	0.01	–4.0
431	0.15	0.19	0.01	–4.0
432	0.14	0.19	0.01	–4.0
433	0.14	0.18	0.01	–4.0
434	0.14	0.17	0.01	–4.0
468	0.14	0.20	0.01	–4.0
507	0.073	0.22	0.01	–4.0
547	0.24	–	0.01	–4.0
556	0.34	–	0.02	–3.7
555	0.34	–	0.05	–3.3
490	0	–	2.8	–1.6
481	0.14	0.16	0.85	–2.1
482	0.13	0.15	1.40	–1.9
483	0.13	0.16	2.20	–1.7
484	0.12	0.13	2.60	–1.6
485	0.12	0.11	3.20	–1.5
486	0.12	0.09	3.90	–1.4
487	0.11	0.09	12.0	–0.9

3. Эксперимент

Кристаллы форстерита выращивались методом Чохральского из иридиевых тиглей на затравках, вырезанных параллельно кристаллографической оси a (установка $Pb3m$). Скорость вытягивания кристаллов составляла 3 mm/h. Более подробно условия роста описаны в [3]. Парциальное давление кислорода контролировалось анализатором кислорода АЛПМ-01. Концентрацию хрома в кристаллах определяли с помощью нейтронно-активационного анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Из выращенных монокристаллов изготавливались образцы, ориентированные по кристаллографическим осям, согласно данным, полученным на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-13.

Исследование состава кристаллов, выращенных из шихты с избытком MgO (до 1.3 mass.%) или с избытком SiO₂ (до 2.0 mass.%), проводилось с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Сравнивались между собой интенсивности сигналов Mg и Si в разных образцах по результатам 150–200 измерений (при относительной ошибке 0.35%). Однако избытка магния или кремния в однофазных кристаллах форстерита обнаружено не было; он наблюдался лишь в виде фаз, обогащенных этими компонентами, которые выделялись при сильном отклонении состава исходной шихты от стехиометрического. Таким образом, отклонение катионного состава монокристаллов форстерита, выращенных из расплава, от стехиометрического, не превосходит десятых долей процента, но, возможно, реализуется на уровне содержания собственных дефектов.

3.1. Влияние условий синтеза на распределение и зарядовое состояние хрома в форстерите. Изучалось влияние окислительно-восстановительных условий на вхождение хрома в кристалл при выращивании из расплава и содержание в кристалле центров Cr³⁺ и Cr⁴⁺. Парциальное давление кислорода P_{O_2} изменялось в диапазоне от 0.01 до 12 kPa. Содержание хрома в расплаве в большинстве опытов поддерживалось примерно постоянным (0.13 ± 0.02). Основные характеристики выращенных кристаллов представлены в табл. 1.

На рис. 1, *a* показана зависимость коэффициента распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита от парциального давления кислорода в ростовой атмосфере. Она отражает поведение совокупности всех разновалентных форм хрома при кристаллизации из расплава. Нужно подчеркнуть, что для $P_{O_2} = 0.01$ kPa приведены средние значения для шести кристаллов, полученных в этих условиях (образцы № 431–507, табл. 1). Из рис. 1, *a* видно, что в исследованном диапазоне изменения парциального давления кислорода коэффициент распределения хрома уменьшается с ростом P_{O_2} примерно в 2 раза. Для настоящей работы было проведено дополнительное исследование, и количество экспериментальных точек увеличено по сравнению с представленными ранее в работе [3].

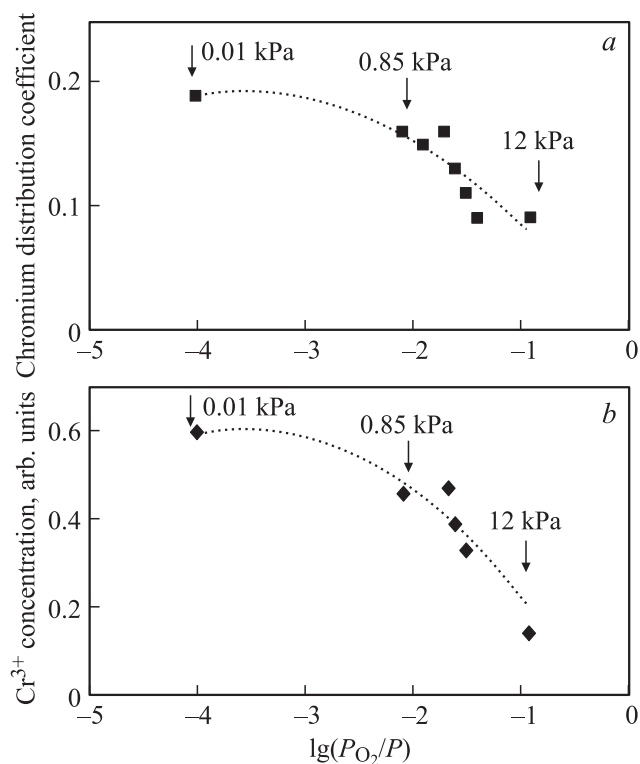


Рис. 1. Зависимости коэффициента распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита (*a*) и содержания трехвалентного хрома в кристаллах (*b*) от парциального давления кислорода в ростовой атмосфере. Около стрелок указаны значения P_{O_2} .

На рис. 1, *b* показана зависимость концентрации центров Cr^{3+} от парциального давления кислорода. Концентрация центров Cr^{3+} оценивалась по интенсивности полосы поглощения с максимумом 460 нм (поляризация $E\parallel b$), связанной с этими центрами. Идентификация полос поглощения разновалентных ионов хрома в форстерите, а также данные о влиянии окислительно-восстановительных условий на спектры поглощения кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ представлены в работах [20,21].

Из рис. 1, *b* видно, что содержание центров Cr^{3+} уменьшается с ростом P_{O_2} в исследованном диапазоне парциальных давлений кислорода, коррелируя с изменениями коэффициента распределения хрома. Эти выводы подтверждают полученные нами ранее результаты моделирования процесса кристаллизации хромосодержащего форстерита [3]. Концентрация ионов Cr^{3+} во всем исследованном диапазоне P_{O_2} уменьшается примерно в 3 раза, при этом основные изменения (~ 2.5 раза) приходится на интервал парциальных давлений кислорода 0.85–12 кПа.

Ионы Cr^{4+} ведут себя иначе. На рис. 2, *a* показана зависимость концентрации центров Cr^{4+} от парциального давления кислорода. Концентрация центров Cr^{4+} в кристаллах форстерита оценивалась по величине коэффициента поглощения полосы 1085 нм (поляризация $E\parallel b$), обусловленной этими центрами [21]. Данные для $P_{\text{O}_2} = 0.01$ кПа представлены средними значениями для семи кристаллов, выращенных в этих условиях. Из рис. 2, *a* видно, что в области низких P_{O_2} (0.01 кПа) концентрация центров Cr^{4+} сравнительно мала. При увеличении P_{O_2} до 0.85 кПа концентрация центров Cr^{4+} возрастает примерно в 10 раз. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода в ростовой атмосфере не приводит к изменениям концентрации ионов Cr^{4+} , превосходящим разброс экспериментальных данных.

3.2. Влияние облучения электронами высоких энергий на поглощение кристаллов форстерита и образование центров окраски. Воздействие облучения пучком электронов с энергией 21 MeV на кристаллы форстерита, как номинально чистые, так и легированные хромом, исследовалось на ускорителе „Микротрон СТ“ [9]. Облучение кристаллов форстерита электронами высоких энергий приводит к появлению широкополосного поляризованного дополнительного поглощения (ДП) с максимумом на длине волны 430–460 нм. Эта полоса связана с центрами окраски (ЦО), представляющими собой дырочные центры кислорода [10]; изменение концентрации ЦО оценивалось по изменению интенсивности полосы.

Изучение влияния окислительно-восстановительных условий, в которых был выращен кристалл, на величину его ДП проводилось на серии образцов, полученных при изменении P_{O_2} в ростовой атмосфере в диапазоне 0.01–12 кПа (табл. 1). На рис. 2, *b* показано изменение концентрации ЦО для номинально чистых кристаллов Mg_2SiO_4 (светлые ромбы) и легированных хромом кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ (темные ромбы) при изменении парциального давления кислорода. Видно, что концентрация

ЦО в номинально чистом форстерите и в большей степени в форстерите, легированном хромом, сильно возрастает с увеличением парциального давления кислорода при переходе от $P_{\text{O}_2} = 0.05$ кПа к $P_{\text{O}_2} = 0.85$ кПа.

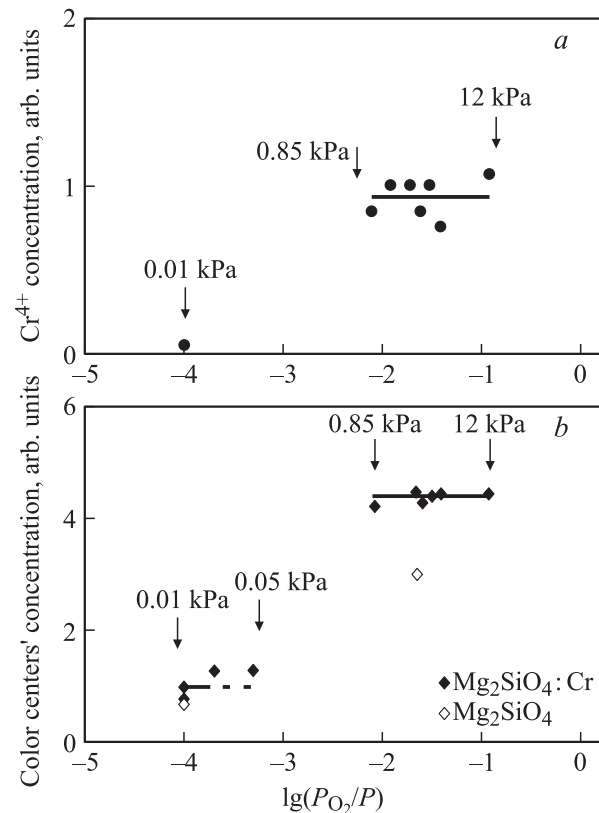


Рис. 2. Концентрация ионов Cr^{4+} в кристаллах форстерита (*a*) и центров окраски, возникших после облучения (*b*), в зависимости от парциального давления кислорода при росте кристаллов. Около стрелок указаны значения P_{O_2} .

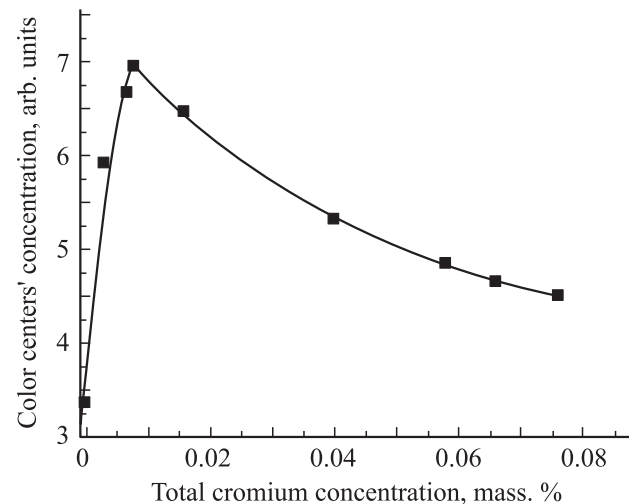


Рис. 3. Зависимость концентрации центров окраски, возникших после облучения кристаллов, от содержания хрома в кристаллах.

Таблица 2. Характеристика образцов для исследования зависимости дополнительного поглощения, возникающего после облучения, от концентрации хрома

Номер образца	C_L (Cr), mass.%	C_S (Cr), mass.%	P_{O_2} , kPa
490	0	0	2.80
491	0.015	0.003	2.25
492	0.030	0.007	2.20
493	0.046	0.008	2.10
494	0.070	0.016	2.40
495	0.220	0.040	2.05
496	0.360	0.058	2.05
498	0.610	0.076	2.05
502	0.760	0.066	2.10

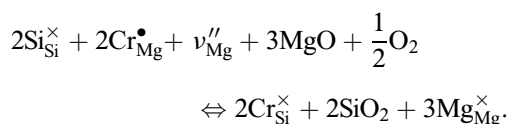
Дальнейшее увеличение P_{O_2} до 12 kPa величины ДП практически не меняет, что свидетельствует о постоянстве концентрации ЦО в кристалле.

Обращает на себя внимание то, что изменение уровня концентрации ЦО происходит примерно в том же диапазоне P_{O_2} , что и изменение концентрации центров Cr^{4+} (рис. 2, *a, b*).

Исследование влияния концентрации хрома на ДП кристаллов форстерита, подвергнутых облучению, проводилось на серии кристаллов, в которых содержание хрома в расплаве менялось в диапазоне 0.015–0.76 mass.%, а парциальное давление кислорода для большинства образцов оставалось примерно постоянным ($P_{O_2} \sim 2$ kPa) (табл. 2). На рис. 3 приведена зависимость концентрации ЦО от содержания хрома в кристалле. Как видно из этого рисунка, в области микроконцентраций хрома ($< 8 \cdot 10^{-3}$ mass.%) наблюдается резкое увеличение концентрации ЦО, при этом с дальнейшим увеличением содержания хрома концентрация ЦО плавно уменьшается. Таким образом, количество центров окраски проходит через максимум при концентрации хрома $8 \cdot 10^{-3}$ mass.%.

4. Обсуждение результатов

4.1. Природа центров Cr^{4+} . Валентное состояние примеси хрома в расплаве форстерита неизвестно. В ряде силикатных расплавов обнаружены ионы Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} [22]. Согласно [6], центры Cr^{4+} в кристаллах форстерита возникают в процессе установления равновесия кристалла, находящегося в контакте с расплавом и окружающей газовой атмосферой, по следующей схеме:



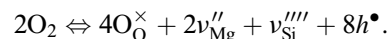
Однако эта модель не позволяет объяснить наблюдаемые в настоящей работе особенности поведения центров Cr^{4+} при изменении P_{O_2} .

В работе [2] обсуждалась модель образования ионов Cr^{4+} в кристаллах форстерита за счет окисления ионов Cr^{3+} при рекомбинации кислородных вакансий. Эта модель не свободна от ряда недостатков. В частности, положенное в ее основу предположение о полной компенсации избыточного положительного заряда ионов трехвалентного хрома Cr_{Mg}^{\bullet} , а кроме того, еще и кислородных вакансий $v_{O}^{\bullet\bullet}$ отрицательно заряженными вакансиями кремния $v_{Si}^{''''}$ представляется маловероятным из-за высокой энергии образования последних и связанного с этим недостаточного их количества.

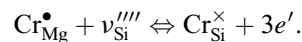
Ранее в работе [3] была предложена модель образования центров Cr^{4+} в результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих на границе раздела фаз по схеме $2Cr_L^{3+} + Cr_L^{6+} + 3Si_{Si}^{\times} \Leftrightarrow 3Cr_{Si}^{\times} + 3Si_L^{4+}$, где нижний индекс L означает нахождение элемента в расплаве.

Сходство в поведении центров Cr^{4+} и ЦО при изменении P_{O_2} (рис. 2, *a* и *b*) дает основание предположить, что появление тех и других центров обусловлено одними и теми же факторами. По-видимому, преодоление некоего барьера по концентрации кислорода в матрице форстерита является ключевым моментом, обуславливающим их появление. Ранее было обнаружено [23,24], что в алюминатных, галлатных и алюмосиликатных стеклах ионы Cr^{4+} существуют только в тех системах, где присутствуют избыточные кислородные дефекты, такие как радикалы O_2^- и связи $-O-O-$.

Напомним, что при наличии значительной концентрации кислорода в окружающей атмосфере ($P_{O_2} > P_{O_2}^0$) в кристалле форстерита образуются дефекты, которые условно можно назвать дефектами избыточного кислорода



Кремниевые вакансии $v_{Si}^{''''}$, которые при этом появляются, создают условия для образования в процессе самоокисления центров четырехвалентного хрома, локализованных в тетраэдрических позициях Cr_{Si}^{\times} . При этом часть ионов трехвалентного хрома, находящегося в октаэдрических позициях, переходит в тетраэдрические позиции, повышая свой заряд до четырех



Отметим, что расстояние между магниевой и кремниевой позициями меньше, чем до эквивалентной катионной позиции. В работе [25] показано, что хром может мигрировать между магниевыми и кремниевыми позициями. Согласно этим данным, диффузионный переход ионов хрома в форстерите из тетраэдрических позиций в октаэдрические в процессе отжига кристаллов происходит сравнительно легко. Вместе с тем при отжиге в кислороде лишь малое количество хрома диффундирует из магниевых позиций в кремниевые. Мы полагаем, что при высоких кристаллизационных температурах и при наличии кремниевых вакансий этот переход становится более вероятным. Появление локального отрицательного заряда кислородного тетраэдра в случае образования $v_{Si}^{''''}$ должно способствовать этому процессу. Кроме

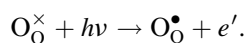
того, дырки h^\bullet , присутствующие в кристалле в условиях относительного избытка кислорода, аннигилируя с электронами, будут сдвигать реакцию образования ионов четырехвалентного хрома (см. последнее уравнение) вправо, способствуя образованию тетраэдрически координированных ионов Cr^{4+} . Таким образом, богатая кислородом ростовая атмосфера, создавая в кристалле форстерита дефекты избыточного кислорода v_{Si}'''' и дырки, способствует образованию центров Cr^{4+} .

Однако, как обсуждалось ранее, кислородная емкость кристалла форстерита ограничена из-за высоких значений энергии дефектов v_{Si}'''' . Поэтому с присутствием достаточного количества кислорода в окружающей атмосфере быстро происходит насыщение кристалла дефектами избыточного кислорода и, как следствие, ионами четырехвалентного хрома, и при дальнейшем увеличении P_{O_2} их концентрации не меняются.

В случае дефицита кислорода концентрация вакансий кремния v_{Si}'''' пренебрежимо мала, а повышенное содержание в кристалле электронов e' сдвигает равновесие реакции образования ионов четырехвалентного хрома влево. Поэтому в условиях низких P_{O_2} концентрация четырехвалентного хрома чрезвычайно мала.

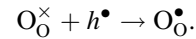
Таким образом, окружающая атмосфера непосредственно не участвует в создании окисленной формы хрома, но при достаточном парциальном давлении кислорода может создавать в кристалле форстерита дефекты избыточного кислорода, способствующие процессу самоокисления. Низкое содержание ионов четырехвалентного хрома в кристаллах форстерита обусловлено низким уровнем концентраций дефектов избыточного кислорода, который может быть реализован в этих кристаллах. Поэтому повышение P_{O_2} в ростовой атмосфере более 0.85 кПа не позволяет увеличить концентрации активных центров четырехвалентного хрома, усложняя при этом в значительной степени процесс выращивания кристаллов. Вместе с тем нужно отметить, что, хотя с увеличением P_{O_2} абсолютное содержание ионов Cr^{4+} возрастать не будет, относительное содержание ионов четырехвалентного хрома будет увеличиваться. Причиной увеличения доли ионов Cr^{4+} в общем содержании хрома в кристалле является уменьшение концентрации его менее окисленных форм — Cr^{3+} (рис. 1, *b*) и Cr^{2+} [26]. Последнее обстоятельство благоприятно с точки зрения получения лазерной генерации на ионах Cr^{4+} .

4.2. Дырочные центры кислорода. Образование ЦО под воздействием ионизирующего облучения в силикатных системах обычно связывают с кислородными дырочными центрами O^- (в принятой в настоящей работе системе обозначений $\text{O}_\text{O}^\bullet$), локализованными вблизи катионных дефектов [11]. Действие облучения может быть описано следующей реакцией:



Если кристалл был получен в условиях дефицита кислорода, наличие в нем электронов, по-видимому, препятствует образованию под действием облучения дырочных

центров кислорода. Наоборот, в кристаллах, выращенных при $P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2}^0$, присутствуют дырки h^\bullet , которые, аннигилируя с электронами, создают условия, благоприятные для образования центров окраски. Вероятно, возможен также прямой захват дырок ионами кислорода



Последнее обстоятельство объясняет существование центров окраски в некоторых кристаллах, не подвергавшихся облучению. Так, в работе [27] было показано, что дырочные центры кислорода возникают не только под действием облучения, но и существуют в необлученных природных оливинах. Согласно данным [27], дырки локализуются на каждом из трех структурно различных атомов кислорода O1, O2 и O3, чем объясняется трехкомпонентная структура полосы люминесценции (420–470 nm) дырочных центров кислорода в природных оливинах.

По-видимому, помимо дырок важную роль в процессе создания ЦО, как и в создании ионов четырехвалентного хрома, играют вакансии кремния. Тогда обсуждаемые центры окраски можно трактовать как дырочные центры кислорода, находящиеся вблизи кремниевых вакансий. Как указывалось ранее, кристаллы, выращенные при высоких парциальных давлениях кислорода, содержат повышенную концентрацию v_{Si}'''' . Ионы кислорода, находящиеся рядом с вакансией кремния, где созданы сильные возмущения однородности кристалла, вероятнее всего, будут наиболее активно взаимодействовать с излучением, теряя электрон и образуя центры окраски.

Таким образом, центры окраски в кристаллах форстерита образуются, по-видимому, при наличии в кристалле дефектов избыточного кислорода. Поскольку кислородная емкость форстерита ограничена, как обсуждалось выше, увеличение P_{O_2} при росте кристалла до величины > 850 Па не меняет концентрации дефектов избыточного кислорода, и поэтому при последующем облучении кристаллов не меняется концентрация центров окраски.

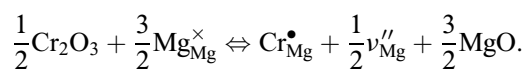
4.3. Влияние хрома на дырочные центры кислорода. Взаимодействие хрома с собственными дефектами кристалла может являться причиной его влияния на дополнительное поглощение, обусловленное центрами окраски. Значительное увеличение концентрации ЦО с ростом концентрации хрома в кристалле наблюдается до $8 \cdot 10^{-3}$ mass.% [$(n_{\text{Cr}}/N) \sim 3 \cdot 10^{-5}$] (рис. 3). Эти концентрации сопоставимы по порядку величины с концентрацией собственных дефектов в кристалле форстерита, которую мы оценивали выше $(3-6) \cdot 10^{-5}$.

Введение хрома меняет электрический баланс, существовавший ранее между собственными дефектами в кристалле. Это обусловлено тем, что ионы трехвалентного хрома, замещая двухвалентный магний, приносят в кристалл избыточный положительный заряд. Пока содержание хрома сопоставимо с концентрацией собственных дефектов, избыточный заряд, вносимый трехвалентным хромом, может быть скомпенсирован за

счет изменения соотношения количества собственных дефектов кристалла с разными зарядами. При этом количество отрицательно заряженных собственных дефектов ($v''_{\text{Mg}}, v''''_{\text{Si}}$) должно возрасти по сравнению с количеством положительно заряженных собственных дефектов ($\text{Mg}_i^{\bullet\bullet}, \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}, v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

Уменьшение содержания кислородных вакансий и интерстициальных катионов и повышение концентрации катионных вакансий с ростом концентрации хрома, которое имеет место в области низких его содержания ($C_{\text{Cr}} < 8 \cdot 10^{-3} \text{ mass.}\%$), способствуют увеличению относительного содержания кислорода в кристалле. Это в свою очередь создает условия для увеличения концентрации центров окраски под действием облучения с ростом концентрации хрома в этом диапазоне концентраций (рис. 3).

Когда содержание хрома превосходит концентрацию собственных дефектов, последующее увеличение его концентрации не меняет вклада хрома в баланс электронной нейтральности собственных дефектов кристалла. Дальнейшая компенсация создаваемого хромом избыточного положительного заряда происходит за счет создания новых структурных дефектов — магниевых вакансий



С изменением механизма растворения хрома в кристалле и связано, вероятно, изменение характера его влияния на концентрацию центров окраски облученных кристаллов. При $C_{\text{Cr}} > 8 \cdot 10^{-3} \text{ mass.}\%$ наблюдается не насыщение, а спад зависимости концентрации ЦО от концентрации хрома (рис. 3). Его можно объяснить возрастанием вклада заряженных ассоциатов $(\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\bullet} - v''_{\text{Mg}})'$, которые появляются в этих кристаллах, что регистрируется методом ЭПР [28]. Отрицательно заряженные ассоциаты, взаимодействуя с дырками, уменьшают концентрацию последних и понижают вероятность образования центров окраски.

Следует отметить, что концентрация магниевых вакансий возрастает во всем диапазоне изменения концентрации хрома. Отсутствие корреляции между изменением концентрации магниевых вакансий и зависимостью концентрации ЦО от содержания хрома свидетельствует в пользу предположения о локализации ЦО вблизи кремниевых вакансий.

Влияние хрома на концентрацию центров окраски различно для кристаллов, полученных в разных окислительно-восстановительных условиях. Как видно из рис. 2, *b*, оно значительно для кристаллов, выращенных в окислительных условиях, но становится пренебрежимо малым в условиях низких парциальных давлений кислорода. При $P_{\text{O}_2} = 0.01 \text{ kPa}$ количество центров окраски в чистом и легированном хромом кристаллах практически одинаково. По-видимому, значительный дефицит кислорода в кристалле, определяемый атмосферой роста, не может быть устранен за счет добавления хрома.

Рассмотренные процессы объясняют изменение концентрации образующихся при облучении центров окраски с изменением содержания хрома в кристалле: рост количества ЦО, наблюдаемый в области микроконцентраций хрома (рис. 3), и последующее его уменьшение. Такие воздействия, как изменение парциального давления кислорода, введение примеси хрома, влияют на концентрацию ЦО, если меняют соотношение собственных дефектов кристалла, обеспечивая образование дефектов избыточного кислорода.

Подводя итоги, следует отметить, что экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в кристаллах, полученных в условиях низких P_{O_2} , количество как ЦО, так и центров Cr^{4+} мало. Резкое увеличение концентрации ЦО и центров Cr^{4+} наблюдается в кристаллах, полученных в интервале изменения P_{O_2} от 0.05 до 0.85 кПа. Можно предположить, что в этом интервале находится значение $P_{\text{O}_2}^0$, соответствующее точному стехиометрическому катион-анионному соотношению. Дальнейшее увеличение P_{O_2} в атмосфере роста кристалла выше 0.85 кПа не приводит к заметным изменениям ЦО или концентрации центров Cr^{4+} . Это может быть связано с тем, что в кристаллах форстерита невозможно получить значительный избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим составом из-за необходимости создания в кристаллах таких энергоемких дефектов, как v''''_{Si} . Кислородная емкость структуры форстерита быстро достигает насыщения, и дальнейшее увеличение P_{O_2} не может ее увеличить.

В связи с этим можно полагать, что как центры Cr^{4+} , так и центры окраски, возникающие под действием облучения, являются своего рода индикатором, определяющим катион-анионную (кислородную) стехиометрию форстерита.

5. Заключение

Установлена аналогия в поведении ионов Cr^{4+} и ЦО в зависимости от парциального давления кислорода в ростовой атмосфере. Показано, что кислород ростовой атмосферы непосредственно не участвует в создании окисленной формы хрома. Однако, когда P_{O_2} превышает $P_{\text{O}_2}^0$, соответствующее точной катион-анионной стехиометрии, в кристалле появляются дефекты, характеризующие избыток кислорода (вакансии кремния и дырки в валентной зоне), которые способствуют процессу самоокисления хрома, а также появлению в кристаллах форстерита центров окраски при воздействии облучения. В связи с этим концентрацию ионов Cr^{4+} и ЦО можно рассматривать как индикатор катион-анионной стехиометрии.

Анализ энергии дефектов показывает, что в кристалле форстерита можно ожидать лишь очень малых отклонений от катион-анионной стехиометрии в сторону избытка кислорода. Этим объясняется сравнительно низкое содержание центров Cr^{4+} в форстерите и нечувствительность концентрации ионов Cr^{4+} и ЦО к возрастанию P_{O_2} сверх 0.85 кПа.

Авторы благодарят В.Ф. Лебедева и А.В. Головачева за предоставленные спектры поглощения кристаллов.

Список литературы

- [1] V. Petricevic, S.K. Gayen, R.R. Alfano. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 26, 2590 (1988).
- [2] W. Chen, G. Boulon. *Opt. Mater.* **24**, 163 (2003).
- [3] В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, В.Г. Сенин, В.С. Урусов. *Геохимия* **5**, 519 (2005).
- [4] M. Higuchi, R.F. Geray, R. Dieckmann, D.G. Park, J.M. Burlitch, D.B. Barber, C.R. Pollock. *J. Cryst. Growth* **148**, 140 (1995).
- [5] D.G. Park, J.M. Burlitch, R.F. Geray, R. Dieckmann, D.B. Barber, C.R. Pollock. *Chem. Mater.* **5**, 4, 518 (1993).
- [6] J.L. Mass, J.M. Burlitch, S.A. Markgraf, M. Huguchi, R. Dieckmann, D.B. Barber, C.R. Pollock. *J. Cryst. Growth* **165**, 250 (1996).
- [7] M. Kosmala, E. Mugenski, W. Streck. *J. Appl. Spectr.* **62**, 4, 164 (1995).
- [8] S.M. Kaczmarek, W. Chen, G. Boulon. *Cryst. Res. Technol.* **41**, 1, 41 (2006).
- [9] В.Ф. Лебедев, С.Ю. Теняков, Е.А. Ванина, И.В. Гопиенко, С.В. Симаков, Е.В. Жариков. *Перспектив. материалы* **3**, 36 (2005).
- [10] V.F. Lebedev, S.Yu. Tenyakov, E.A. Vanina, I.V. Gopienko, S.V. Simakov, K.A. Subbotin, E.V. Zharikov. *Proc. SPIE* **6054**, 605 406-1 (2006).
- [11] А.Н. Таращан. *Люминесценция минералов*. Наук. думка, Киев (1978). 296 с.
- [12] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов. *Геохимия* **4**, 483 (1992).
- [13] В.С. Урусов, В.Б. Дудникова. *Геохимия* **4**, 499 (1993).
- [14] В.Б. Дудникова, В.С. Русаков, Г.С. Хованский, В.С. Урусов. *Высокочист. вещ-ва* **6**, 39 (1993).
- [15] V.S. Urusov, V.B. Dudnikova. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 7, 1233 (1998).
- [16] D.M. Smyth, R.L. Stocker. *Phys. Earth Planet. Interiors* **10**, 183 (1975).
- [17] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов, Е.В. Жариков. *Неорганические материалы* **41**, 6, 720 (2005).
- [18] В.С. Урусов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *Геохимия* **1**, 23 (2006).
- [19] U. Nitsan, T.J. Shankland. *Geophys. J. Royal Astron. Soc.* **45**, 59 (1976).
- [20] V. Petricevic, A. Seas, R.R. Alfano. *Adv. Solid State Lasers. OSA Proc. V. 6 / Eds H.P. Jenssen, G. Dube. Washington, DC* (1991). P. 73.
- [21] В.Ф. Лебедев, А.В. Гайстер, С.Ю. Теняков, А.Е. Левченко, Е.М. Дианов, Е.В. Жариков. *Квантовая электроника* **33**, 3, 192 (2003).
- [22] H.D. Schreiber, L.A. Haskin. *Proc. of Seventh Lunar Science Conf. Pergamon Press Inc., N.Y.* (1976). V. 1. P. 1221.
- [23] T. Murata, M. Torisaka, H. Takebe, K. Morinaga. *J. Non-Cryst. Solids* **220**, 139 (1997).
- [24] X. Feng, S. Tanabe. *Opt. Mater.* **20**, 63 (2002).
- [25] Y. Yamaguchi, K. Yamagishi, Y. Nobe. *J. Cryst. Growth* **128**, 996 (1993).
- [26] А.А. Коновалов, В.Ф. Тарасов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *ФТТ* **51**, 1533 (2009).
- [27] А.И. Бахтин, И.Г. Денисов, О.Н. Лопатин. *Опт. и спектр.* **79**, 5, 773 (1995).
- [28] I.D. Ryabov, A.V. Gaister, E.V. Zharikov. *Modern development of magnetic resonance. Abstracts of Int. Conf. / Ed. K.M. Salikhov. Kazan* (2004). P. 157.