

## Двух- и трехвалентный хром в форстерите по данным высокочастотной ЭПР-спектроскопии

© А.А. Коновалов, В.Ф. Тарасов, В.Б. Дудникова\*, Е.В. Жариков\*\*,\*\*\*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
Казань, Россия

\* Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,  
Москва, Россия

\*\* Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Москва, Россия

\*\*\* Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

E-mail: tarasov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2008 г.)

В кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$  и  $Mg_2SiO_4:Cr:Li$  исследованы ионы  $Cr^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ , замещающие магний в октаэдрических позициях. Измерения проводили методом субмиллиметровой ЭПР-спектроскопии в диапазоне частот 65–230 GHz. Кристаллы выращивали из расплава методом Чохральского.

Проведен анализ содержания разновалентных форм хрома в форстерите. Показано, что в кристаллах, выращенных в аргоне (парциальное давление кислорода  $P_{O_2} = 0.01$  kPa), около половины ионов хрома находится в двухвалентной форме. Установлено, что ионы  $Cr^{2+}$  распределяются по позициям  $M1$  и  $M2$  в соотношении примерно 2:1. Изменение  $P_{O_2}$ , концентрации хрома и дополнительное легирование литием не приводит к значительным изменениям в распределении двухвалентного хрома по позициям. Показано, что при увеличении  $P_{O_2}$  от 0.01 до 2 kPa коэффициент распределения двухвалентного хрома между кристаллом и расплавом уменьшается. Легирование литием также уменьшает концентрацию центров  $Cr^{2+}$ .

В кристаллах, выращенных без лития, около половины ионов трехвалентного хрома ассоциировано с магниевыми вакансиями. При добавлении лития эти ассоциаты разрушаются, возрастает концентрация изолированных центров  $Cr^{3+}$  и происходит формирование ассоциатов ионов трехвалентного хрома с литием. Оптимальные условия для создания ассоциатов трехвалентного хрома с ионами лития достигаются, когда в кристалле находятся примерно одинаковые количества ионов  $Cr^{3+}$  и  $Li^+$ . Легирование литием, увеличивая концентрацию ионов  $Cr^{3+}$ , уменьшает долю ионов  $Cr^{2+}$  и ионов  $Cr^{4+}$  в общем содержании хромовых центров.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 06-03-16662, 07-02-12249-офи, 08-02-01316 и грантом Президента РФ НШ-4531.2008.2.

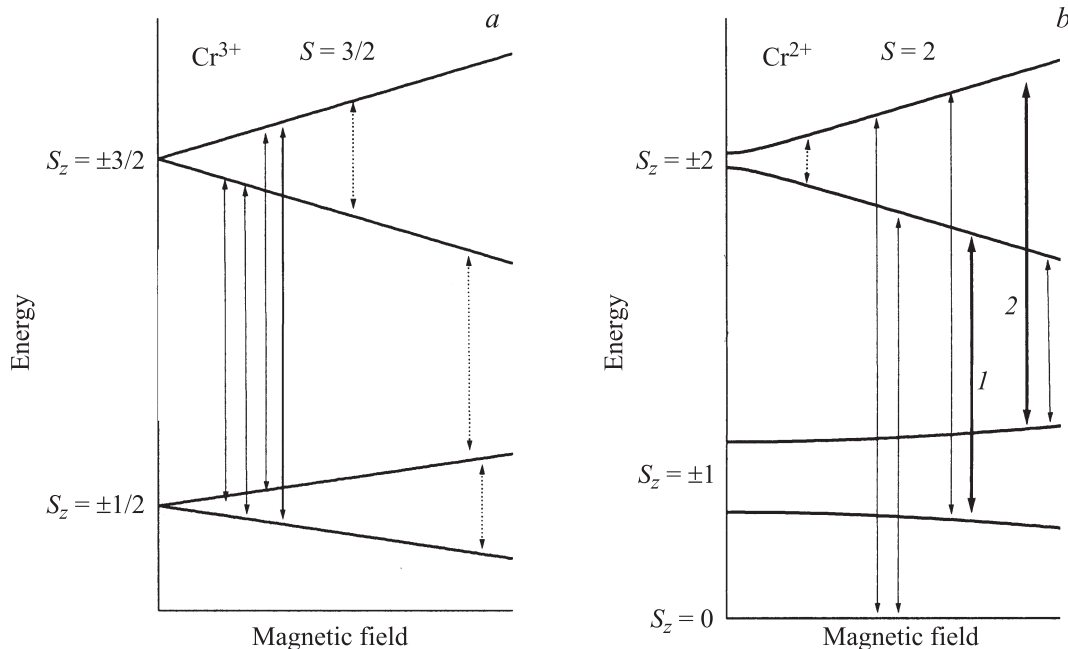
PACS: 61.72.sd, 76.30.Fc

### 1. Введение

В форстерите  $Mg_2SiO_4$  ионы хрома образуют целый ряд примесных центров, различающихся зарядовым состоянием иона хрома и его локализацией в кристаллической структуре [1–5]. Большой интерес к форстериту, легированному хромом, возник в конце 80-х годов, когда на ионах четырехвалентного хрома, замещающего кремний в тетраэдрических позициях, была получена перестраиваемая лазерная генерация в ближнем ИК-диапазоне [6]. Перестраиваемая по длине волны генерация на ионах  $Cr^{4+}$  была реализована в импульсном и непрерывном режимах в диапазонах 1.173–1.338 и 1.236–1.300  $\mu m$  соответственно [7]. Позже перестраиваемая лазерная генерация в диапазоне 1.03–1.18  $\mu m$  была получена на ионах  $Cr^{3+}$  в форстерите, солегированном хромом и литием [8]. В связи с этим управление зарядовым состоянием и концентрацией примесных ионов хрома в форстерите и контроль этих характеристик представляют большой интерес для рас-

ширения возможностей и улучшения параметров хром-форстеритовых лазеров.

Получить количественные данные о содержании в форстерите ионов хрома в разном валентном состоянии на основе измерения только оптических спектров довольно сложно. Не для всех центров хрома достаточно надежно проведена идентификация полос поглощения и люминесценции; кроме того, полосы поглощения и люминесценции ионов  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$  частично перекрываются. Для характеристики центров хрома очень эффективным оказался метод ЭПР. Этот метод дает информацию о величине спина примесного иона, которая однозначно связана с его зарядовым состоянием, а также представляет сведения о симметрии кристаллического поля, действующего на примесный ион, что позволяет судить о его положении в кристаллической структуре. Исторически первыми методом ЭПР в форстерите были идентифицированы ионы  $Cr^{3+}$ , замещающие ионы  $Mg^{2+}$  в двух кристаллографически различных позициях, обозначаемых как  $M1$  и  $M2$  и характеризующихся инверсионной (точечная группа



**Рис. 1.** Схема спиновых подуровней основного электронного синглета ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (a) и  $\text{Cr}^{2+}$  (b) в форстерите. Пунктирные и тонкие сплошные стрелки показывают резонансные переходы, регистрируемые стандартной ЭПР-спектроскопией и перестраиваемой высокочастотной ЭПР-спектроскопией соответственно. Жирные сплошные стрелки показывают переходы, использованные нами для определения концентрации примесных центров хрома.

симметрии  $C_i$ ) и зеркальной (точечная группа симметрии  $C_s$ ) симметрией соответственно [1,9]. Влияние ростовых условий и последующей термообработки на относительную концентрацию ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в синтетическом форстерите анализируется, например, в работах [10–12]. Значительно меньшее внимание уделено изучению иона  $\text{Cr}^{2+}$ , который замещает  $\text{Mg}^{2+}$  в позициях  $M1$  и  $M2$ , несмотря на то что присутствие в образце иона  $\text{Cr}^{2+}$  может негативным образом влиять на лазерные свойства кристаллов форстерита [13].

Ранее методами оптической спектрометрии было установлено, что изменение концентрации примесных ионов лития при неизменной концентрации хрома приводит к изменению оптических спектров поглощения и люминесценции кристаллов, которые в том числе свидетельствуют об изменении концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  [13,14]. С использованием методов ЭПР-спектроскопии [4,5,15], а также структурного компьютерного моделирования [16] было показано, что совместное легирование форстерита ионами хрома и лития приводит к образованию ассоциатов  $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ . В работе [4] были предложены две вероятные структуры таких ассоциатов, один из которых состоит из  $\text{Cr}^{3+}$  в магниевой позиции  $M1$  и  $\text{Li}^+$  в соседней магниевой позиции  $M2$ , т.е.  $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+(M2)$ , а в другом хром и литий занимают противоположные позиции, образуя ассоциат  $\text{Cr}^{3+}(M2)-\text{Li}^+(M1)$ .

Цель настоящей работы состояла в изучении методом перестраиваемой по частоте высокочастотной

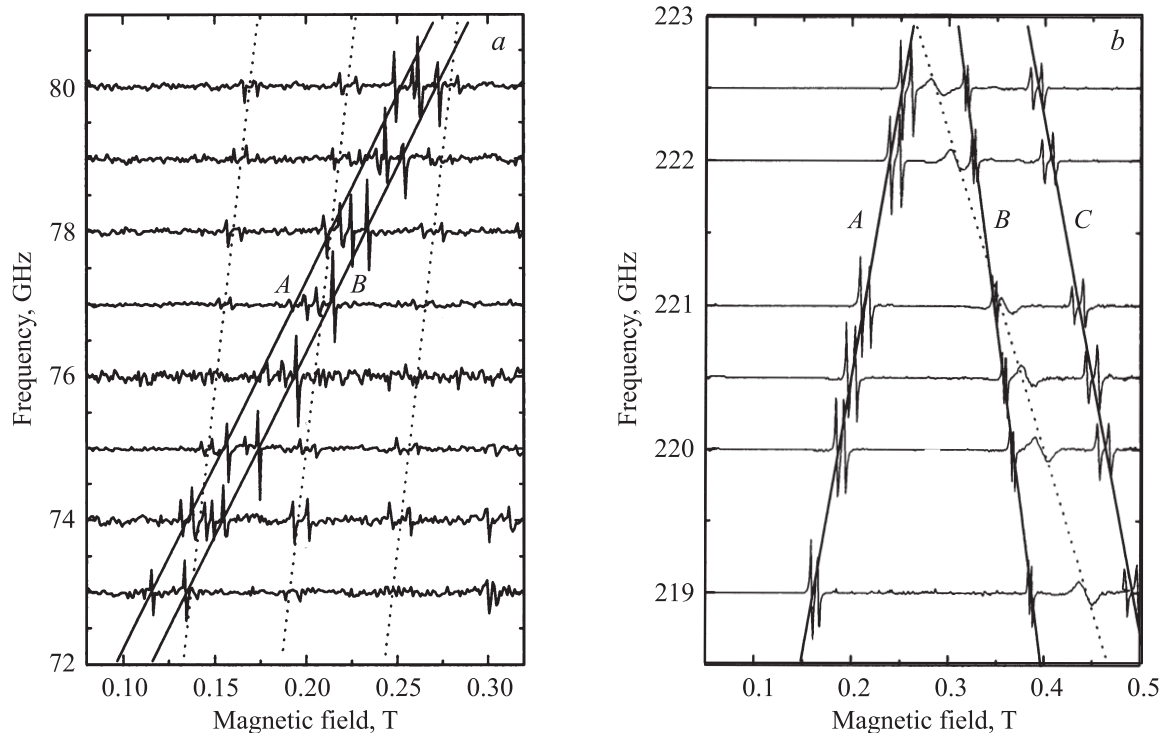
ЭПР-спектроскопии центров двух- и трехвалентного хрома и исследовании влияния концентрации хрома, а также парциального давления кислорода и дополнительного легирования литием на их содержание в кристалле форстерита.

## 2. Эксперимент

Ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  имеют электронный спин  $S = 2$  и  $S = 3/2$  соответственно. Для примесных ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающих  $\text{Mg}^{2+}$  в позициях  $M1$  и  $M2$ , основным электронным уровнем является орбитальный синглет, расщепленный на  $2S + 1$  спиновых подуровней. Схематически зависимость энергии спиновых подуровней ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  от магнитного поля показана на рис. 1, a, b.

Измерения проводились на высокочастотном перестраиваемом спектрометре ЭПР [17] в диапазоне частот 64–230 GHz при температуре образца 4.2 K в геометрии Фогта, соответствующей ортогональной ориентации волнового вектора микроволнового излучения относительно направления внешнего магнитного поля  $\mathbf{V}$ . Последнее создавалось резистивным электромагнитом в диапазоне 0–0.9 T. При записи спектров  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  использовалась ориентация вектора микроволнового магнитного поля  $\mathbf{V}_1 \perp \mathbf{V}$  или  $\mathbf{V}_1 \parallel \mathbf{V}$  соответственно.

При измерении интенсивности линий хрома в форстерите для уменьшения ошибки, связанной с нестабильностью чувствительности спектрометра, перед исследуе-



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры образца № 510 (сплошные и пунктирные линии — частотно-полевые зависимости резонансных линий ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  соответственно) (a) и образца № 515 (сплошные и пунктирные линии — частотно-полевые зависимости резонансных линий ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  соответственно) (b). Положение нулевой линии спектров соответствует частоте записи спектров, показанной на оси ординат.

мым образцом помещался реперный образец синтетического форстерита, легированного ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$ , имеющими резонансные переходы вблизи переходов ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  соответственно [18,19]. Идентификация резонансных линий проводилась по зависимости резонансной частоты от магнитного поля и по ширине линий, которые существенно различались для реперных и изучаемых линий. При записи спектров направление **B** не всегда точно совпадало с кристаллографической осью **b**. В связи с этим для каждого перехода наблюдалось несколько резонансных линий, соответствующих разным магнитно-неэквивалентным центрам. Примеры экспериментальных спектров приведены на рис. 2. На рис. 2, a буквами A и B отмечены переходы, обусловленные двумя разными центрами ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции M1. На рис. 2, b буквой A отмечен переход 2 иона  $\text{Cr}^{2+}$  в позиции M1 (рис. 1, b), буквами B и C — переходы 1 иона  $\text{Cr}^{2+}$  в позициях M2 и M1 соответственно.

Для центров  $\text{Cr}^{3+}$  экспериментальные спектры имели малое отношение сигнал/шум. Поэтому для определения интенсивности линии ЭПР сначала подбирались параметры симулирующей линии, наилучшим образом описывающей экспериментальный спектр, а затем проводилось двойное интегрирование этой симулирующей линии. Эта же методика применялась и для иона  $\text{Cr}^{2+}$ . По нашим оценкам, ошибка в определении

относительной концентрации ионов хрома в различных образцах может достигать 50%. Это связано с тем, что вероятность резонансных переходов ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (и в значительно большей степени реперных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$ ) сильно зависит от ориентации **B** относительно магнитных осей парамагнитных центров. Вторая возможная причина погрешности состоит в том, что размеры образцов различались примерно на 10% и были сравнимы с длиной волны микроволнового излучения. В результате стоячие волны, возникающие в исследуемом образце, приводят к перераспределению микроволновой мощности между исследуемым и реперным образцами. Пропорционально этому меняется относительная интенсивность сигналов от исследуемого и реперного образцов. Оба эти фактора не сказываются на относительной интенсивности линий разных центров в одном образце. Поэтому относительное содержание разных типов центров в одном образце определяется с точностью на хуже 10%.

Кристаллы выращивали методом Чохральского из иридиевых тиглей на ростовой установке Кристалл-2. Были выращены две серии кристаллов. Кристаллы первой серии (№ 507–522) были получены в атмосфере чистого аргона (парциальное давление кислорода  $P_{\text{O}_2} = 0.01$  kPa) из шихты с низкой концентрацией хрома (около 0.06 mass.%). Исследуемые образцы имели форму кубиков размером  $3 \times 3 \times 3$  mm.

**Таблица 1.** Концентрации хрома и лития в шихте при выращивании монокристаллов форстерита при  $P_{O_2} = 0.01$  кПа (первая серия), а также атомное отношение лития и хрома в этих кристаллах

Концентрация	Номер образца										
	507	520	522	509	521	510	512	514	515	517	519
$C_L(\text{Cr})$ , mass.%	0.073	0.070	0.074	0.064	0.074	0.061	0.058	0.055	0.052	0.049	0.045
$C_L(\text{Li})$ , mass.%	0	0.009	0.020	0.027	0.049	0.097	0.191	0.264	0.319	0.371	0.424
Атомное отношение Li/Cr в кристалле	0	0.09	0.17	0.26	—	0.83	1.28	1.35	1.81	2.23	2.91

**Таблица 2.** Концентрации хрома и лития в шихте при выращивании монокристаллов форстерита при  $P_{O_2} = 2$  кПа (вторая серия)

Концентрация	Номер образца						
	531	533	534	535	536	537	538
$C_L(\text{Cr})$ , mass.%	0.505	0.437	0.437	0.430	0.445	0.423	0.428
$C_L(\text{Li})$ , mass.%	0	0.011	0.015	0.023	0.047	0.057	0.079

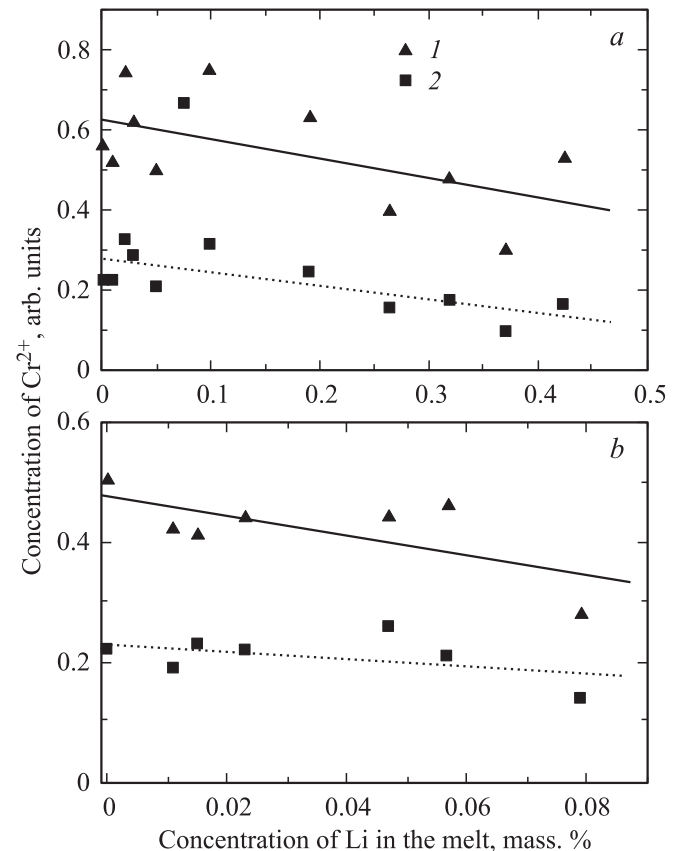
Кристаллы второй серии (№ 531–538) выращивали в более окислительной атмосфере ( $P_{O_2} = 2$  кПа) из шихты с высокой концентрацией хрома (около 0.5 mass.%). Образцы имели форму параллелепипедов размером  $2.5 \times 2.5 \times 5$  mm. Содержание хрома и лития в шихте при выращивании кристаллов приведено в табл. 1, 2. Кроме того, в табл. 1 дано отношение атомных концентраций лития и хрома в исследованных кристаллах. Концентрацию хрома в кристаллах измеряли с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Концентрацию лития оценивали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой или рассчитывали исходя из оценок коэффициента распределения лития в форстерите, сделанных в работе [16].

Чтобы исключить влияние различия исходной концентрации хрома в разных образцах каждой серии, была проведена нормировка величины ЭПР-сигналов на концентрацию хрома в расплаве при выращивании кристалла, не содержащего литий. Данные нормированы также на объем образцов.

### 3. Результаты

Для центров  $\text{Cr}^{2+}$ , ранее достоверно идентифицированных методом высокочастотной ЭПР-спектроскопии [2], измерения проводились для резонансных переходов 1 и 2 (рис. 1, b), соответствующих локализации ионов в позициях M1 и M2. На рис. 3, a, b представлены зависимости концентрации центров  $\text{Cr}^{2+}$  от содержания лития в исходном расплаве для первой и второй серий. Аппроксимация экспериментальных данных прямыми линиями свидетельствует о некотором уменьшении содержания ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристалле форстерита с возрастанием концентрации лития.

Для  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции M2 частоты всех возможных переходов оказываются ниже рабочего диапазона частот нашего спектрометра. Поэтому мы изучали только центры  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции M1. Нами было обнаружено три кристаллографически неэквивалентных центра  $\text{Cr}^{3+}$ (M1), различающихся расщеплением  $\Delta$  в кристаллическом поле между основным и возбужденным спиновыми дублетами. Первый центр  $\text{Cr}^{3+}$  с  $\Delta = 66.5$  GHz впервые был описан в [1]. О наличии этого центра сообщается во всех опубликованных работах по ЭПР-спектроскопии хрома в форстерите. По-видимому, этот центр не связан с каким-



**Рис. 3.** Зависимости относительной концентрации двухвалентного хрома по данным ЭПР от содержания лития для первой (a) и второй (b) серий. 1, 2 —  $\text{Cr}^{2+}$  в позициях M1 и M2 соответственно. Сплошная и пунктирная линии — аппроксимация экспериментальных данных прямой линией для  $\text{Cr}^{2+}$  в позициях M1 и M2 соответственно.

либо определенным типом компенсатора избыточного катионного заряда при гетеровалентном замещении иона  $Mg^{2+}$  ионом  $Cr^{3+}$ . Такой тип компенсации заряда, при котором наличие компенсатора не влияет на параметры кристаллического электрического поля, действующего на примесный ион, обычно связывают с нелокальной компенсацией. В дальнейшем будем обозначать этот центр  $Cr^{3+}(M1)$ . Второй центр с  $\Delta = 67.5$  GHz наблюдается в форстерите, солегированном хромом и литием, и, по всей видимости, является ассоциатом  $Cr^{3+}(M1)-Li^+$ , где в соответствии с трактовкой [4]  $Cr^{3+}$  занимает позицию  $M1$ , а  $Li^+$  — ближайшую позицию  $M2$ . Третий центр, характеризующийся  $\Delta = 73.0$  GHz, ранее нами был приписан ассоциату, состоящему из двух ионов  $Cr^{3+}$  с магниевой вакансией между ними [3]. По другой версии [20] это ассоциат одиночного иона  $Cr^{3+}$  с магниевой вакансией. Окончательная структура центра требует уточнения. В настоящей работе в дальнейшем будем называть этот центр  $Cr^{3+}(M1)-v$ , имея в виду, что такие центры представляют собой кластеры с участием ионов хрома и магниевых вакансий.

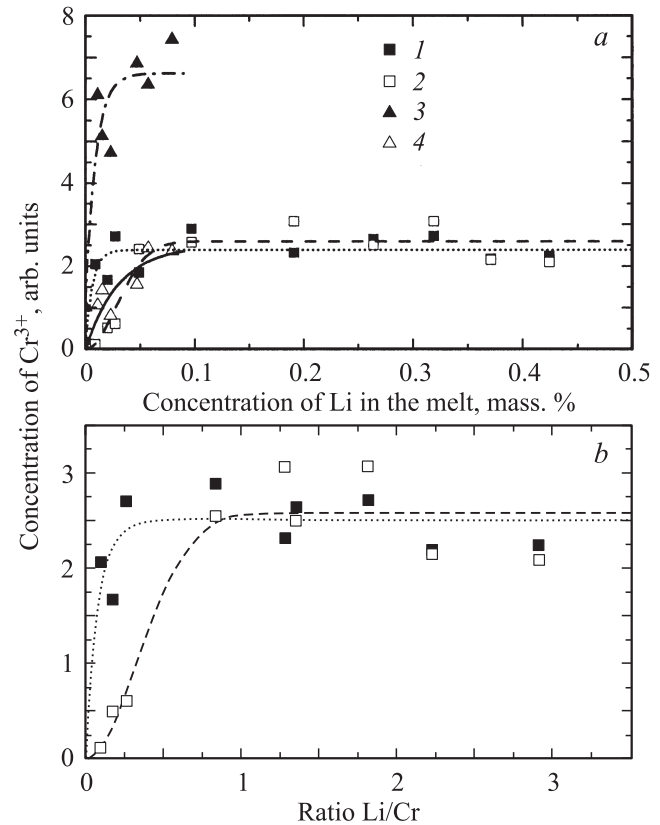
На рис. 4, *a* представлены зависимости относительной концентрации двух центров  $Cr^{3+}(M1)$  и  $Cr^{3+}(M1)-Li^+$  от концентрации лития в расплаве для двух серий образцов. На рис. 4, *b* показаны зависимости концентрации этих центров от атомного отношения лития и хрома для кристаллов первой серии. Центры  $Cr^{3+}(M1)-v$  имеют в образцах без лития примерно такую же концентрацию, как и центры  $Cr^{3+}(M1)$ , в то время как при добавлении в расплав небольшого количества лития концентрация центров  $Cr^{3+}(M1)-v$  резко падает и становится ниже предела обнаружения.

#### 4. Обсуждение

Полученные нами данные об уменьшении концентрации центров двухвалентного хрома при дополнительном легировании литием (рис. 3) согласуются с данными оптических измерений [13,14]. Уменьшение концентрации центров  $Cr^{2+}$  при легировании литием, по-видимому, должно уменьшать паразитное поглощение в полосе генерации лазеров  $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$ . Однако, с другой стороны, легирование литием приводит к уменьшению концентрации не только нежелательных ионов  $Cr^{2+}$ , но и самих лазерных ионов  $Cr^{4+}$  [15].

Концентрации центров  $Cr^{2+}$  в кристаллах обеих серий примерно одинаковы. Поскольку исходная концентрация хрома во второй серии была в 9 раз выше, чем в первой, это свидетельствует о значительном уменьшении коэффициента распределения двухвалентного хрома при изменении  $P_{O_2}$  от 0.01 до 2 кПа.

Из рис. 3 видно, что ионы  $Cr^{2+}$  предпочитают позицию  $M1$ . Соотношение ионов в позициях  $M1$  и  $M2$  составляет примерно 2:1. Изменение  $P_{O_2}$  от 0.01 до 2 кПа, увеличение общей концентрации хрома и добавление



**Рис. 4.** Зависимости относительной концентрации центров  $Cr^{3+}$  от содержания Li для кристаллов первой и второй серий (*a*) и от атомного отношения Li/Cr для кристаллов первой серии (*b*). 1, 2 — изолированные ионы  $Cr^{3+}$  и ассоциаты  $Cr^{3+}-Li$  для первой серии соответственно, 3, 4 — изолированные ионы  $Cr^{3+}$  и ассоциаты  $Cr^{3+}-Li$  для второй серии. Линии представляют феноменологические зависимости: пунктирная и штриховая —  $Cr^{3+}(M1)$  и  $Cr^{3+}(M1)-Li^+$  для первой серии, штрихпунктирная и сплошная —  $Cr^{3+}(M1)$  и  $Cr^{3+}(M1)-Li^+$  для второй серии.

лития не вызывают сильных изменений в упорядочении двухвалентного хрома по позициям.

Рассматривая влияние лития на концентрацию трехвалентного хрома, следует отметить, что резкое увеличение в кристалле концентрации центров  $Cr^{3+}[C_s(Cr^{3+})]$  в обеих сериях наблюдается уже при самых низких (из исследованных в наших опытах)  $C_L(Li)$  (рис. 4, *a*). Концентрация центров  $Cr^{3+}(M1)-Li^+[C_s(Cr^{3+}-Li^+)]$  в обеих сериях возрастает с увеличением концентрации лития заметно медленнее. Линии на рис. 4 представляют феноменологические функции вида

$$[C_s(Cr^{3+})] = P_1 + P_2 \left\{ 1 - \exp(-P_3[C_L(Li)]) \right\}, \quad (1)$$

$$[C_s(Cr^{3+} - Li^+)] = P_2 \left\{ 1 - \exp(-P_4[C_L(Li)]^2) \right\}, \quad (2)$$

описывающие зависимость относительной концентрации центров  $Cr^{3+}$  от  $C_{Li}$ . Параметры функций  $P_i$  подбирались методом наименьших квадратов для наилучшего описания экспериментальных данных.

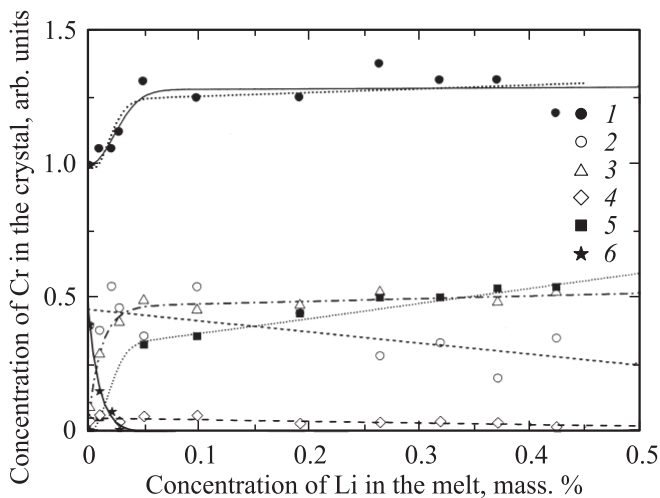
На примере первой серии проведем более детальное рассмотрение поведения центров трехвалентного хрома. На рис. 4, *b* показана зависимость концентрации центров трехвалентного хрома от соотношения числа ионов лития и хрома в кристалле. Для центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  параметры аппроксимирующей линии  $P_1 = 0.21$ ,  $P_2 = 2.3$ ,  $P_3 = 12.6$ . Для центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+$   $P_2 = 2.6$ ,  $P_4 = 4.5$ . Таким образом, при малых  $C_L(\text{Li})$  концентрация центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  растет линейно с ростом  $C_L(\text{Li})$ , а концентрация центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}$  растет квадратично. Резкое увеличение числа центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  происходит при  $C_L(\text{Li}) = 0.009 \text{ mass.}\%$ , что соответствует соотношению числа атомов лития и хрома в кристалле  $(\text{Li}/\text{Cr}) = 0.09$  (табл. 1). При этом центры, представляющие собой ассоциаты ионов хрома с вакансией магния  $\text{Cr}^{3+}(M1)-v$ , исчезают. Таким образом, происходит смена механизма зарядовой компенсации избыточного положительного заряда, вносимого в кристалл форстерита ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , с примесно-вакансионного на примесно-примесный. В кристаллах без лития зарядовая компенсация происходит за счет магниево-вакансий, при этом концентрация центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  с нелокальной компенсацией заряда примерно такая же, как и ассоциатов  $\text{Cr}^{3+}(M1)-v$ . В присутствии лития центры  $\text{Cr}^{3+}(M1)-v$  исчезают, и компенсация избыточного заряда хрома происходит за счет ионов лития. С дальнейшим ростом  $C_L(\text{Li})$  количество изолированных и ассоциированных с литием центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  для первой серии становится сопоставимым (рис. 4, *b*). Это наблюдается при сопоставимых количествах ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Li}^+[C_s(\text{Cr}^{3+})]$  и  $[C_s(\text{Li}^+)]$  соответственно. Поскольку ионы  $\text{Cr}^{3+}$  составляют лишь часть общей концентрации хрома, равенство концентраций ионов, образующих ассоциат, может быть достигнуто при отношении  $[C_s(\text{Li}^+)]/[C_s(\text{Cr})] < 1$ . Полученные результаты находятся в соответствии с оценками энергии растворения хрома в форстерите, сделанными с помощью структурного компьютерного моделирования [16]. Энергия растворения хрома при использовании разных зарядовых компенсаторов уменьшается в ряду  $(\text{Cr}^{3+}, v)$ ,  $(\text{Cr}^{3+}-v)$ ,  $(\text{Cr}^{3+}, \text{Li}^+)$ ,  $(\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+)$ ; здесь компоненты разделены запятой при нелокальной компенсации заряда и соединены дефисом при образовании ассоциатов. Последний механизм, когда примесь хрома ассоциирована с ионами лития, является энергетически наиболее выгодным.

Сравнение результатов, полученных для двух серий (рис. 4, *a*), показывает, что количество центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  в кристаллах второй серии с более высоким содержанием хрома существенно выше, чем в кристаллах первой серии, несмотря на то что с увеличением парциального давления кислорода коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом уменьшается [21]. Вместе с тем при одинаковых концентрациях лития количество ассоциированной примеси в виде  $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+$  примерно одинаково, т.е. концентрация лития является лимитирующим фактором, определяющим образование

этих ассоциатов. Обращает на себя внимание то, что если в первой серии при  $C_L(\text{Li}) = 0.1 \text{ mass.}\%$  концентрации изолированных  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  и ассоциированных  $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+$  центров примерно одинаковы, то во второй серии, полученной при существенно более высокой концентрации хрома, при  $C_L(\text{Li}) = 0.1 \text{ mass.}\%$  содержание ассоциированных центров ниже, чем изолированных, более чем в 2 раза. Таким образом, условия для создания ассоциатов  $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+$  во второй серии менее благоприятны. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для увеличения количества центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+$  недостаточно повышения общей концентрации хрома, а важно, чтобы в кристалле было примерно равное количество ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$ . Учитывая, что центры  $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+$  и активные лазерные центры  $\text{Cr}^{3+}(M2)-\text{Li}^+$  ведут себя при увеличении концентрации лития сходным образом [14], можно предположить, что оптимальная концентрация активных лазерных центров может быть достигнута при тех же условиях.

Образцы первой серии, которые мы исследовали в настоящей работе, ранее изучались методом ЭПР-спектроскопии в  $X$ -диапазоне [4,5,15,22]. Были получены оценки относительной концентрации различных центров хрома, в том числе центров трехвалентного хрома в виде изолированных ионов в позициях  $M1$  и  $M2$ , т.е.  $[\text{Cr}^{3+}(M1), \text{Cr}^{3+}(M2)]$ , ассоциатов хрома с магниево-вакансией  $[\text{Cr}^{3+}(M1)-v]$  и с ионами лития  $[\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+, \text{Cr}^{3+}(M2)-\text{Li}^+]$ , а также центров четырехвалентного хрома ( $\text{Cr}^{4+}$ ). Кроме этих центров наблюдались еще два вида ассоциатов ионов хрома с магниево-вакансией, концентрацию которых оценить пока не удалось. Полученные в настоящей работе данные об относительном содержании ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в значительной мере дополнили существовавшую картину. В сочетании с данными об абсолютном содержании хрома в исследованных образцах они позволили нам провести анализ соотношения разновалентных составляющих в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ .

Это можно сделать, сравнивая сумму концентраций всех центров с измеренной полной концентрацией хрома в образцах. Поскольку мы не могли измерить концентрацию центров  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции  $M2$  и ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и ассоциатов  $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$  в позициях  $M1$  и  $M2$ , а также для  $\text{Cr}^{4+}$  мы воспользовались экспериментальными данными, приведенными в [15], а для ассоциата  $\text{Cr}^{3+}-v$  — данными [22]. Вычисления проходили в два этапа. Сначала определялись параметры феноменологических кривых, описывающих зависимость концентрации примесных центров хрома от  $C_{\text{Li}}$ . Для  $\text{Cr}^{3+}$  это были выражения (1) и (2), дополненные линейным членом  $P_5 C_{\text{Li}}$ , учитывающим наблюдавшееся в [15] изменение концентрации центров  $\text{Cr}^{3+}(M2)$  с увеличением  $C_L(\text{Li})$  в области  $C_L(\text{Li}) > 0.05 \text{ mass.}\%$ . Для центров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  использовались линейные аппроксимационные зависимости, а для  $\text{Cr}^{3+}-v$  — экспоненциальный спад. При этом для хрома, замещающего  $\text{Mg}^{2+}$  в позициях  $M1$  и  $M2$ , анализировалось суммарное содержание хрома



**Рис. 5.** Зависимости концентрации примесных центров хрома в форстерите, солегиrowанном хромом и литием, от  $C_{Li}$  ( $P_{O_2} = 10$  Па). 1 — общая концентрация хрома в кристалле, 2 —  $Cr^{2+}$ , 3 — одиночный  $Cr^{3+}$ , 4 —  $Cr^{4+}$ , 5 —  $Cr^{3+}-Li^+$ , 6 —  $Cr^{3+}-v$ . Линии — аппроксимирующие феноменологические зависимости.

в обеих позициях. Для общей концентрации хрома в кристалле использовалось выражение

$$[C_s(Cr)] = P_1 + P_2 \left\{ 1 - \exp(-P_3[C_L(Li)] - P_4[C_L(Li)]^2) \right\}. \quad (3)$$

Затем с использованием полученных феноменологических зависимостей методом наименьших квадратов определялся относительный вклад разных центров хрома.

Подгоночными параметрами были коэффициенты пропорциональности для центров  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}-v$  и единый коэффициент для данных из работы [15]. За единицу принималась общая концентрация хрома в образце без лития. Полученные результаты представлены на рис. 5. Линии представляют феноменологические зависимости. Для общей концентрации хрома сплошная линия получена по экспериментальным данным, штриховая — вычисленная сумма концентраций всех центров хрома.

Из рис. 5 видно, что значительная часть ионов хрома находится в двухвалентной форме. В образце без лития, содержащем  $1.6 \cdot 10^{-2}$  mass.% хрома, доля  $Cr^{2+}$  составляет 46%, центров  $Cr^{3+}-v$  — 40%, а центров  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}-v$  — 9 и 5% соответственно. При добавлении лития в шихту происходит перераспределение относительных концентраций разновалентных ионов хрома. Здесь можно выделить две качественно различных области  $C_L(Li)$ . При  $C_L(Li) < 0.5$  mass.% исчезают центры  $Cr^{3+}-v$ , возрастает концентрация одиночных ионов  $Cr^{3+}$  и ассоциатов  $Cr^{3+}-Li^+$ . При этом происходит смена механизма компенсации избыточного катионного заряда при гетеровалентном замещении. Возрастает и общее содержание хрома в образце. При  $C_L(Li) > 0.05$  mass.% концентрация  $Cr^{2+}$  и  $Cr^{4+}$  медленно уменьшается, а

концентрация одиночных ионов  $Cr^{3+}$  и ассоциатов  $Cr^{3+}-Li^+$  растет.

Следует отметить, что полученные оценки являются приблизительными. Более полное изучение известных центров или обнаружение новых видов центров хрома в кристаллах форстерита, несомненно, должны будут внести свои коррективы в полученные результаты.

## 5. Заключение

Получены данные об относительном содержании разновалентного хрома в форстерите. Установлено, что ионы  $Cr^{2+}$  распределяются по позициям  $M1$  и  $M2$  в соотношении примерно 2 : 1. Сравнение результатов для серий, выращенных в разных окислительно-восстановительных условиях ( $P_{O_2} = 0.01$  и 2 кПа), свидетельствуют о том, что с ростом  $P_{O_2}$  коэффициент распределения двухвалентного хрома между кристаллом и расплавом форстерита сильно уменьшается.

Анализ данных о содержании разновалентных составляющих хрома в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$ , выращенных в аргоне ( $P_{O_2} = 0.01$  кПа), показал, что в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$  без добавки лития около половины ионов хрома находится в двухвалентной форме, а значительная часть трехвалентного хрома ассоциирована с магниевыми вакансиями. Легирование литием приводит к разрушению этих ассоциатов, при этом возрастает количество изолированных ионов  $Cr^{3+}$  и возникают новые ассоциаты  $Cr^{3+}-Li$ . В целом, легирование литием значительно увеличивает долю ионов  $Cr^{3+}$ , уменьшая долю ионов  $Cr^{2+}$  в общем содержании центров хрома. Доля центров  $Cr^{4+}$  при легировании литием также несколько уменьшается.

## Список литературы

- [1] H. Rager. Phys. Chem. Minerals **1**, 371 (1977).
- [2] В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров, А.Н. Гавриленко. ФТТ **37**, 499 (1995).
- [3] G.S. Shakurov, V.F. Tarasov. Appl. Magn. Res. **21**, 597 (2001).
- [4] И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков. ФТТ **45**, 51 (2003).
- [5] В.Ф. Лебедев, И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, А.С. Подставкин, Е.В. Жариков, А.В. Шестаков. ФТТ **47**, 1447 (2005).
- [6] V. Petricevic, S.K. Gayen, R.R. Alfano, K. Yamagishi, H. Anzai, Y. Yamaguchi. Appl. Phys. Lett. **52**, 1040 (1988).
- [7] S. Kueck. Appl. Phys. B **72**, 515 (2001).
- [8] А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, В.Ф. Лебедев, А.С. Подставкин, С.Ю. Теняков, А.В. Шестаков, А.И. Щербаков. Квантовая электрон. **34**, 693 (2004).
- [9] Л.В. Бершов, Р.М. Минеева, А.В. Сперанский, С. Хафнер. ДАН **260**, 191 (1981).
- [10] Y. Yamaguchi, K. Yamaguchi, Y. Nobe. J. Cryst. Growth **128**, 996 (1993).
- [11] J.L. Mass, J.M. Burlitch, S.A. Markgraf, M. Higuchi, R. Dieckman, D.B. Barber, C.R. Pollock. J. Cryst. Growth **165**, 250 (1996).
- [12] E.V. Zharikov, A.V. Gaister, V.B. Dudnikova, V.S. Urusov. J. Cryst. Growth **275**, 871 (2005).

- [13] A. Sugitomo, Y. Nobe, T. Yamazaki, Y. Yamaguchi, K. Yamagushi, Y. Segawa, H. Takei. *Phys. Chem. Minerals* **24**, 333 (1997).
- [14] V.F. Lebedev, A.V. Gaister, S.Yu. Tenyakov, E.V. Zharikov. In: *Laser optics-2003: solid state lasers and nonlinear frequency conversion* / Ed. V.I. Ustugov. Proc. SPIE **5478**, 37 (2004).
- [15] I.D. Ryabov, A.V. Gaister, O.N. Zaytseva, E.V. Zharikov. Abstracts of the Int. Conf. „Modern development of magnetic resonance“. Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan (2007). P. 229.
- [16] В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, Н.И. Гулько, В.Г. Сенин, В.С. Урусов. *Неорганические материалы* **39**, 985 (2003).
- [17] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. *Appl. Magn. Res.* **2**, 571 (1991).
- [18] В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров. *Оптика и спектр* **81**, 962 (1996).
- [19] А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, А.А. Коновалов, К.А. Субботин, В.Ф. Тарасов. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 753 (2003).
- [20] I.D. Ryabov, A.V. Gaister, E.V. Zharikov. Abstracts of the Int. Conf. „Modern development of magnetic resonance-2004“. Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan (2004). P. 157.
- [21] В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, В.Г. Сенин, В.С. Урусов. *Геохимия* **5**, 519 (2005).
- [22] Е.В. Жариков, В.Ф. Лебедев, В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, И.Д. Рябов. В сб.: *Мир минералов, кристаллов и наноструктур*. Геопринт. Сыктывкар (2008). С. 157.