

Фототропный центр и распределение примеси хрома в кристаллах редкоземельного граната

© С.С. Колесников, Л.И. Щепина

Научно-исследовательский институт прикладной физики Иркутского государственного университета, 664003 Иркутск, Россия

E-mail: schepina@ari.isu.ru

Методом рентгеноструктурного анализа выполнены исследования двух типов кристаллов $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$, активированного ионами Ca^{2+} и Cr^{3+} , и $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, активированного ионами Nd^{3+} и Cr^{3+} . Для того чтобы определить, как встраивается примесь в решетку, изучалось ее влияние на распределение электронной плотности и на микронапряжения кристаллической решетки. Показано, что ионы хрома могут занимать узлы в решетке, находящиеся преимущественно в октаэдрическом окружении лигандов кислорода.

PACS: 61.72.Dd, 61.72.Ff

1. Введение

Интерес к фототропным центрам (ФЦ) в гранатах вызван тем, что их поглощение попадает в область генерационных переходов иона Nd^{3+} (одного из самых распространенных лазерных ионов). С помощью этих кристаллов осуществлены режимы пассивной синхронизации мод и пассивной модуляции добротности резонатора неодимового лазера, продемонстрирована возможность создания эффективных лазеров, перестраиваемых в области длин волн $1.4\text{--}1.6\ \mu\text{m}$ [1,2]. Большинство исследователей [3–5] считает, что ФЦ представляют собой ионы хрома с валентностью 4, замещающие в кристаллах с основой граната ионы Al^{3+} или Ga^{3+} и находящиеся в тетраэдрическом окружении лигандов кислорода. Эти центры $(Cr^{4+})_{\text{tet}}$ обуславливают поглощение кристалла с максимумом на $1.06\ \mu\text{m}$ и люминесценцию в области $1.52\text{--}1.56\ \mu\text{m}$ [6]. Ильичев с соавторами [7] предложил альтернативную модель ФЦ на основе иона хрома $(Cr^{3+})_{\text{oct}}$. Ранее методом оптической спектроскопии нами были получены следующие экспериментальные результаты [8].

1) Усиление люминесценции ($0.73\ \mu\text{m}$) иона Cr^{3+} под действием второй гармоники неодимового лазера при одновременной неизменной интенсивности свечения $1.54\ \mu\text{m}$ (Cr^{4+} -иона) в гадолиний-скандий-алюминиевом гранате с ионами Ca, Cr (ГСАГ–Ca, Cr) и уменьшение фотолюминесценции иона Cr^{3+} в гадолиний-скандий-галлиевом гранате с ионами Cr, Nd (ГСГГ–Cr, Nd). Тем самым поставлена под сомнение правильность интерпретации полос поглощения в области $0.775\text{--}1.26\ \mu\text{m}$ и люминесценции $1.103\text{--}1.67\ \mu\text{m}$ как электронных переходов в ионах Cr^{4+} , находящихся в тетраэдрических узлах кристалла редкоземельного граната (РЗГ).

2) Излучающий осциллятор направлен по оси (C_4) четвертого порядка. В кристаллах кубической симметрии, в которой кристаллизуются исследованные гранаты, имеются, как известно, три оси четвертого порядка, направленные параллельно ребрам куба. Вдоль этих направлений могут быть расположены три группы линейных осцилляторов, описывающих излучение

с $\lambda_m = 1.54\ \mu\text{m}$. Этим свойством в большей степени удовлетворяет ион хрома, находящийся в октаэдрическом окружении, чем Cr^{4+} в тетраэдре. Целью настоящей работы является получение дополнительной информации для определения координат хрома методом рентгеноструктурного анализа в решетке РЗГ.

2. Объекты исследования

Эксперименты были выполнены на кристаллах РЗГ двух типов: ГСАГ, активированных ионами Ca^{2+} и Cr^{3+} , и ГСГГ, активированных ионами Nd^{3+} и Cr^{3+} . Неконтролируемые в процессе роста примеси, содержащиеся в кристалле, были определены с помощью эмиссионного спектрального анализа. Результаты представлены в таблице.

3. Эксперимент

Рентгеноструктурный анализ проводился методом порошка. Дифракционные спектры измерялись на дифрактометре ДРОН-3М с гониометром ГУР-8, сфокусированным по Брэггу–Брентано. Съемка производилась от 15 до 135° . Определялись параметры кристаллической решетки, оценивались микронапряжения и рассчитывались электронные плотности в узлах кристаллической решетки по зависимости интенсивности рассеяния от угла дифракции.

4. Результаты измерений и обсуждение

Электронные плотности рассчитывались суммированием рядов Фурье

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \times \sum_{hkl=-15}^{15} \sum \sum F(hkl) \cos \left[\frac{2\pi}{a} (hx + ky + lz) \right],$$

Содержание примеси (в wt.%) в кристаллах граната по результатам эмиссии спектрального анализа

Кристалл	Mg	Ca	Cu	Ti	Si	Cr
Gd ₃ Sc ₂ Al ₃ O ₁₂ :Ca,Cr	$< 3 \cdot 10^{-4}$	1.0	$2 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4}$	—	$< 10^{-3}$	1.5
Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Cr,Nd	$< 10^{-3}$	—	$10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-3}$	$\approx 10^{-3}$	0.5

где $F(hkl)$ — структурные амплитуды, определяемые из интенсивностей дифракционных рефлексов. Знаки амплитуд находили из модельных построений, учитывая, что структура граната известна [9]. При индентировании полученных рентгенограмм для образцов ГСАГ было обнаружено наличие „запрещенных“ для данной симметрии пиков. Поскольку структура граната является кубической объемно центрированной, следует ожидать выполнения правила погасаний для данной симметрии. Именно, на рентгенограмме должны присутствовать только такие рефлексы, для которых сумма индексов hkl является четной величиной. Для образца ГСГГ это условие выполняется полностью. Однако на рентгенограмме ГСАГ присутствует несколько пиков, для которых оно не реализуется: индексы hkl для них определяются как для кубической решетки того же параметра, что и основная решетка, но сами по себе значения hkl являются „запрещенными“ для данной симметрии. Это можно объяснить наличием сверхструктуры в данном образце, т.е. примесь встраивается в основную решетку упорядоченно [10].

На основе экспериментальных данных были рассчитаны двумерные сечения электронных плотностей по координатам $z = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$. Из данных двумерных сечений мы выделяли такие одномерные сечения, на которых присутствовали электронные плотности интересующих нас ионов.

Описанную выше процедуру провели для электронной плотности, рассчитанной без учета и с учетом сверхструктурных линий, а также для модельной рентгенограммы, построенной с помощью программы PowerCell для решетки без примесей. Результаты данных построений приведены на рис. 1–4. Из анализа рис. 1, *a* следует, что электронная плотность в узлах скандия кристалла ГСАГ существенно меньше электронной плотности, рассчитанной для модельной рентгенограммы. Это может означать, что в узлы $(x, 0, 0)$ встраивается примесь с меньшим атомным номером; таковой является кальций. С другой стороны, обратная картина наблюдается на рис. 1, *b*. Примесь с большим атомным номером, а именно хром, встраивается по координатам $(0.25, 0.25, 0.25)$ в кристалле ГСАГ. Существенных отклонений расчетных значений, полученных из эксперимента, от значений для модельной рентгенограммы не наблюдается на всех зависимостях распределения электронной плотности для ионов Gd и Al (рис. 2), т.е. возможность появления примеси в этих узлах практически исключается. Можно предположить, что активируемые примеси Ca, Cr встраиваются в решетку, образуя сверхструктуру, поскольку

электронные плотности, построенные по данным без учета сверхструктурных линий, практически не отличаются (в пределах погрешности измерений) от таковых для модельной решетки.

Таким образом, для данного типа граната (ГСАГ) складывается следующая картина: Ca заменяет Sc по координатам $(0, 0, 0)$ и $(0.5, 0, 0)$, а Cr заменяет Sc по координатам $(0.25, 0.25, 0.25)$. Иными словами, ионы примеси встраиваются упорядоченно и образуют сверхструктуру, обусловленную, по-видимому, тем, что двухвалентный ион Ca заменяет трехвалентный ион Sc, а для компенсации заряда в ближайший соседний узел скандия встраивается ион Cr^{4+} . Возможность появления Cr^{4+}

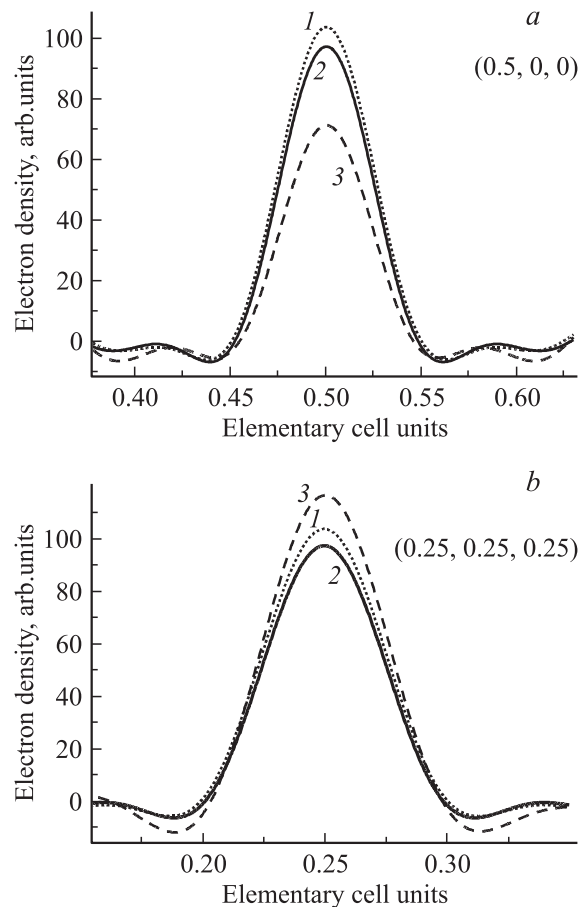


Рис. 1. Распределение электронной плотности в узлах ионов скандия в направлениях $(0.5, 0, 0)$ (*a*) и $(0.25, 0.25, 0.25)$ (*b*) в кристаллах ГСАГ. 1 — расчет для модельной рентгенограммы (решетка без примесей), 2, 3 — для экспериментальных рентгенограмм без учета и с учетом сверхструктурных линий соответственно.

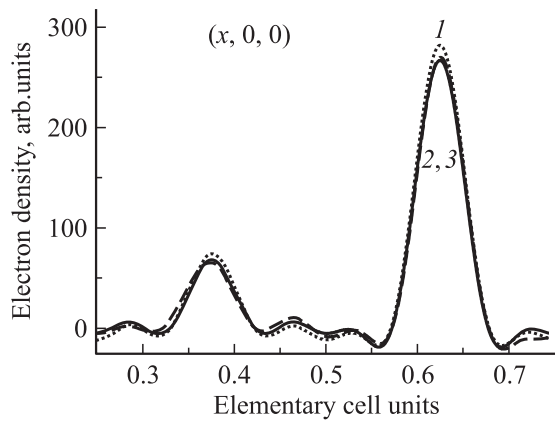


Рис. 2. Распределение электронной плотности в узлах Al и Gd в кристаллах ГСАГ. 1 — расчет для модельной рентгенограммы (решетка без примесей), 2, 3 — для экспериментальных рентгенограмм без учета и с учетом сверхструктурных линий соответственно.

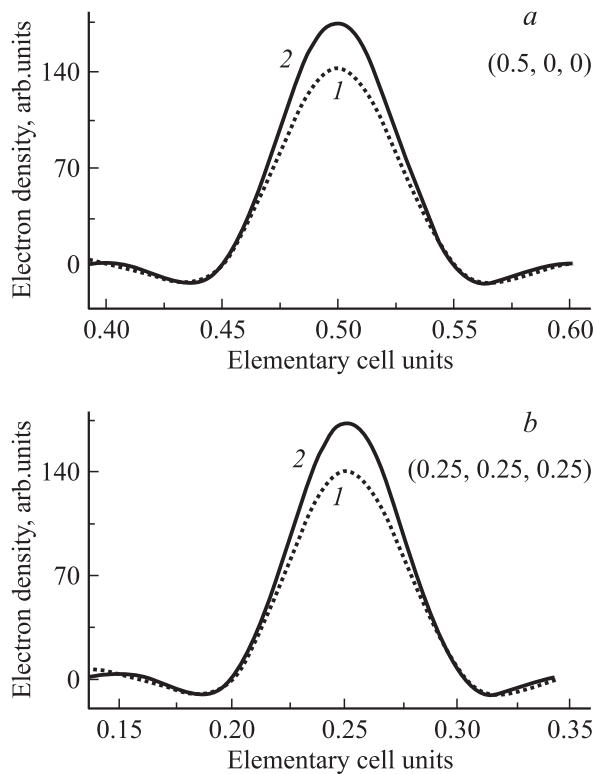


Рис. 3. Распределение электронной плотности в узлах ионов скандия в направлениях $(0.5, 0, 0)$ (a) и $(0.25, 0.25, 0.25)$ (b) в кристаллах ГСГГ. 1 — расчет для модельной рентгенограммы (решетка без примесей), 2 — экспериментальные данные.

в тетраэдрических узлах, где находятся ионы Al^{3+} , практически исключается.

Построение одномерных сечений электронных плотностей проводилось для второго типа кристаллов (ГСГГ) по тем же направлениям, что и в предыдущем случае. Были получены следующие результаты

(рис. 3, 4). Электронная плотность в узлах Sc, рассчитанная для модельной рентгенограммы, заметно меньше, чем электронная плотность для экспериментальной. Это следует из распределения электронной плотности, представленной на рис. 3, a и 3, b, т.е. примесь с большим атомным номером встраивается по данным координатам вместо Sc. Как уже указывалось, образцы второго типа (ГСГГ) были активированы примесью неодима и хрома. Обе эти примеси обладают большим атомным номером, поэтому можно предположить, что скандий заменяют либо обе эти примеси, либо одна из них. Следует обратить внимание на совершенно одинаковые изменения электронных плотностей по разным координатам Sc в отличие от предыдущего случая (ГСАГ). Примесь встраивается неупорядоченно и образует равновесный твердый раствор замещения в данных кристаллах (ГСГГ). Для распределения электронной плотности в узлах галлия и гадолиния никаких существенных отличий модельного построения от экспериментального не наблюдается ни для галлия, ни для гадолиния (рис. 4).

Представленные результаты согласуются с экспериментальными данными, полученными оптическими методами [8]. В частности, по фотопреобразованию дефектов под действием второй гармоники неодимового лазера, когда наблюдается усиление свечения Cr^{3+} ионов в ГСАГ(Ca, Cr) и ослабление свечения Cr^{3+} в кристаллах ГСГГ(Cr, Nd). Следующие реакции возможны: $Cr^{4+} + e \rightarrow (Cr^{3+})^* \rightarrow hv + Cr^{3+}$; $Cr^{3+} + hv \rightarrow Cr^{4+}$, если в решетку кристалла РЗГ в процессе выращивания встраиваются ионы Cr^{4+} и Ca^{2+} , образуя сверхструктуру. В результате одновременного протекания рассмотренных выше процессов наступает баланс в концентрации ионов Cr^{3+} . Равновесие может быть нарушено, если концентрация ионов хрома с валентностью 4+ в кристалле больше, чем с валентностью 3+. В этом случае наблюдается усиление свечения ионов Cr^{3+} , как это имеет место в образцах ГСАГ–Ca, Cr. И наоборот, наблюдается уменьшение интенсивности свечения ионов Cr^{3+} , если концентрация ионов Cr^{3+} много больше концентрации фотонаведенных ионов Cr^{4+} (образцы

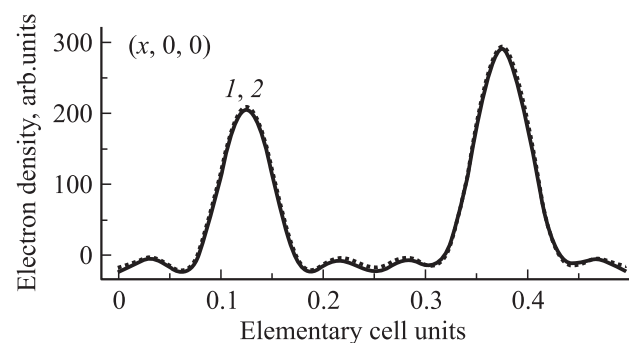


Рис. 4. Распределение электронной плотности в узлах ионов Ga и Gd в направлении $(x, 0, 0)$ в кристаллах ГСГГ. 1 — расчет для модельной рентгенограммы (решетка без примесей), 2 — экспериментальные данные.

ГСГГ–Cr, Nd, где ионы Cr^{3+} встраиваются, образуя равновесный раствор замещения).

5. Заключение

Таким образом, примесные ионы замещают ионы скандия в обоих образцах, но в ГСАГ Cr^{4+} и кальций встраиваются по разным координатам, образуя сверхструктуру, а в ГСГГ неодим и Cr^{3+} оба встраиваются с равной вероятностью по всем координатам Sc, образуя равновесный твердый раствор замещения. Возможность появления Cr^{4+} в тетраэдрических узлах, где находятся ионы Al^{3+} или Ga^{3+} , практически исключается.

Список литературы

- [1] Wang Su-Mei, Feng Bao-Hua, Zhang Qiu-Lin, Zhang Dong-Xiang, Zhang Shi-Wen. *Chin. Phys. Lett.* **22**, 877 (2005).
- [2] V.B. Tsvetkov, G.A. Bufetova, D.A. Nikolaev, V.F. Seregin, I.A. Shcherbakov, M.Yu. Gusev, I.A. Ivanov. *Laser Phys.* **15**, 579 (2005).
- [3] Л.И. Кругова, Н.А. Кулагин, В.А. Сандуленко. *ФТТ* **31**, 170 (1989).
- [4] В.И. Гармаш, В.А. Житнюк, А.Г. Охримчук. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **26**, 1700 (1990).
- [5] Л.Г. Попов. Автореф. канд. дис. ИГУ, Иркутск (1994). 20 с.
- [6] J.A. Caird, E.F. Krupke, M.D. Shinn. In: *Technical digest of conference on lasers and electro-optics*. Optical Soc. of America. Baltimore, Maryland, USA (1985). P. 232.
- [7] Н.Н. Ильичев, А.В. Кирьянов, П.П. Пашинин, С.Х. Шпуга. *ЖЭТФ* **105**, 1426 (1994).
- [8] Л.И. Щепина, О.В. Бородина, Л.И. Ружников. *Письма в ЖТФ* **31**, 6, 23 (2005).
- [9] S.A. Geiger, T. Armbruster. *Am. Mineral.* **82**, 740 (1997).
- [10] Я.С. Уманский. *Рентгенография металлов и полупроводников*. Металлургия, М. (1969). 496 с.