

05  
**ЭПР-исследования влияния парциального давления кислорода в атмосфере роста на концентрацию центров хрома в синтетическом форстерите**

© Д.А. Ахметзянов<sup>1</sup>, В.Б. Дудникова<sup>2</sup>, Е.В. Жариков<sup>2</sup>, Е.Р. Житейцев<sup>1</sup>,  
О.Н. Зайцева<sup>2</sup>, А.А. Коновалов<sup>1</sup>, В.Ф. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: tarasov@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 3 сентября 2012 г.)

Методом многочастотной ЭПР-спектроскопии исследованы образцы синтетического форстерита, легированного хромом, выращенные в атмосфере аргона с различным содержанием кислорода (в диапазоне парциальных давлений кислорода от 0.03 до 0.78 кПа). Показано, как окислительные свойства атмосферы при выращивании кристаллов влияют на относительную концентрацию двух-, трех- и четырехвалентных ионов хрома в образцах. Обсуждается структура примесных центров трехвалентного хрома.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гос. контракт № 16.552.11.7008) и грантом НШ-5602.2012.2.

## 1. Введение

При выращивании лазерных кристаллов форстерита, легированного хромом, важной задачей является управление концентрацией примесных ионов  $\text{Cr}^{4+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ , на которых реализуется лазерная генерация в ИК-диапазоне [1,2]. В матрице форстерита одновременно могут присутствовать ионы  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  [3–6] и, вероятно,  $\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  [7]. Для увеличения эффективности хром-форстеритовых лазеров, работающих на ионах  $\text{Cr}^{4+}$ , необходимо минимизировать концентрацию остальных ионов, так как линии поглощения и люминесценции для ионов хрома различной валентности частично перекрываются, вследствие чего эффективность лазерной генерации уменьшается.

Задача увеличения концентрации лазерно-активных ионов  $\text{Cr}^{4+}$  является достаточно сложной. Среди предлагаемых методов увеличения концентрации  $\text{Cr}^{4+}$  можно назвать увеличение начального содержания хрома в расплаве [7,8], выращивание кристалла в окислительной атмосфере [9,10], а также проведение отжига в окислительной атмосфере [8]. Однако вопрос об эффективности этих методов остается дискуссионным.

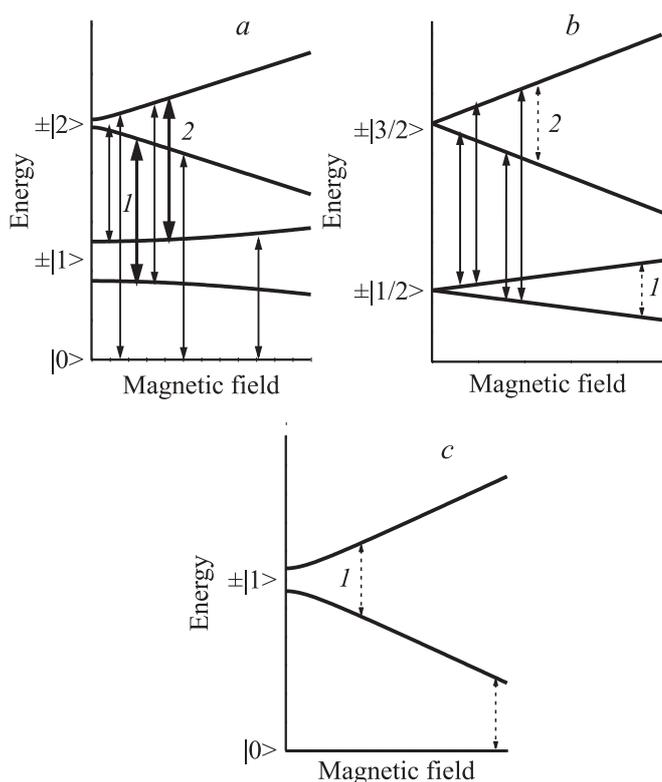
Влияние парциального давления кислорода на концентрацию ионов хрома разной валентности было изучено методом оптической спектроскопии в ряде работ [8,10,11], а также методом ЭПР-спектроскопии [9]. В работе [9] установлено, что значительное увеличение доли ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в общей концентрации хрома происходит при переходе от низких содержаний кислорода, соответствующих 100% аргону, к атмосфере выращивания с содержанием 20% кислорода. В [10] этот интервал был исследован более детально, и установлено, что

резкое увеличение концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  происходит при изменении парциального давления кислорода от 0.01 до 0.85 кПа. Дальнейшее увеличение  $P_{\text{O}_2}$  от 0.85 до 12 кПа концентрацию ионов  $\text{Cr}^{4+}$  практически не меняет, хотя доля их в общей концентрации хрома возрастает. При изменении концентрации кислорода от 0.01 до 12 кПа концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , ответственных за полосу поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ , уменьшается примерно в 3 раза, при этом коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом уменьшается примерно в 2 раза.

Достаточно эффективным, с точки зрения идентификации различных примесных центров хрома в форстерите, является метод ЭПР-спектроскопии. Этот метод дает информацию о величине спина иона хрома, которая однозначно связана с его зарядовым состоянием, а также информацию о симметрии кристаллического поля, действующего на примесный ион, что позволяет судить о положении примесного иона в кристаллической структуре.

В структуре форстерита ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Mg}^{2+}$ , находящиеся в двух структурно неэквивалентных кислородных октаэдрах  $M1$  и  $M2$  с инверсионной  $C_i$  и зеркальной  $C_s$  симметриями соответственно [3,4]. Ионы  $\text{Cr}^{4+}$  замещают ионы  $\text{Si}^{4+}$  [12], которые в структуре форстерита находятся в кислородном тетраэдре с зеркальной симметрией  $C_s$ .

Для примесных ионов хрома в ромбической структуре форстерита основным электронным уровнем является орбитальный синглет. Спин-орбитальное взаимодействие во втором порядке теории возмущения и спин-спиновое взаимодействие расщепляют основной орбитальный синглет на  $2S + 1$  спиновых подуровней, где  $S$  — величина электронного спина.



**Рис. 1.** Схема спиновых подуровней основного электронного синглета ионов  $\text{Cr}^{2+}$  (a),  $\text{Cr}^{3+}$  (b) и  $\text{Cr}^{4+}$  (c). Пунктирными стрелками обозначены переходы, наблюдающиеся в ЭПР-спектроскопии X-диапазона, сплошными стрелками обозначены переходы в высокочастотном диапазоне.

Ионы  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  имеют электронный спин  $S = 2$ ,  $S = 3/2$  и  $S = 1$  соответственно. Схема спиновых подуровней для этих ионов показана на рис. 1.

Отметим, что для ионов хрома в форстерите, находящихся в позиции с локальной симметрией  $C_i$ , имеется четыре магнитно-неэквивалентных центра, и в спектрах ЭПР при произвольной ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла данным центрам соответствуют четыре линии. Для ионов хрома, находящихся в позиции с локальной симметрией  $C_s$ , имеются два магнитно-неэквивалентных центра и соответственно две линии в спектре ЭПР.

При направлении магнитного поля строго вдоль одной из кристаллографических осей для каждого из центров все линии, обремененные разным магнитно-неэквивалентным центром, сливаются в одну.

## 2. Методика эксперимента и исследуемые образцы

Ионы  $\text{Cr}^{2+}$  изовалентно замещают  $\text{Mg}^{2+}$  в кристаллографических позициях  $M1$  и  $M2$ . Спектры ЭПР центров  $\text{Cr}^{2+}$  измерялись на высокочастотном перестраиваемом ЭПР-спектрометре [13] в диапазоне частот 205–245 GHz при температуре образца 4.2 К. Внешнее

магнитное поле создавалось резистивным электромагнитом и изменялось в диапазоне — 0.03–1 Т с прохождением через нулевое значение.

Идентификация ионов  $\text{Cr}^{2+}$  проводилась по характерным зависимостям резонансной частоты от магнитного поля. Из схемы подуровней на рис. 1, a следует, что для ионов двухвалентного хрома должна наблюдаться система из трех квазидублетов с начальными расщеплениями, приведенными в [4].

Определение относительной концентрации  $\text{Cr}^{2+}$  проводилось по спектрам, записанным на частоте около 220 GHz. Для устранения возможной ошибки, связанной с изменением чувствительности спектрометра из-за изменения мощности СВЧ-генератора и условий прохождения излучения через квазиоптический тракт при смене образца, перед исследуемым образцом помещался реперный образец флюорита, легированного диспрозием, и система из двух кристаллов помещалась в СВЧ-тракт спектрометра, собранного по безрезонансной схеме. Относительная концентрация  $\text{Cr}^{2+}$  в исследуемых образцах определялась по отношению интегральных интенсивностей линий ЭПР  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  с учетом приведенных вероятностей переходов для разных центров и разных переходов ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . Интегральные интенсивности линий вычислялись двойным интегрированием сигналов ЭПР, соответствующих переходам 1 и 2 (рис. 1, a).

В исследованных нами кристаллах присутствуют несколько типов центров, образованных ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и различающихся способом компенсации избыточного катионного заряда при гетеровалентном замещении. Это центры с нелокальной компенсацией заряда: одиночные ионы трехвалентного хрома в позициях  $M1$  и  $M2$ , ассоциат трехвалентного хрома с магниевой вакансией  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$  и центр с локальной компенсацией избыточного заряда, димер  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$ , состоящий из двух трехвалентных ионов хрома и магниевой вакансии.

Измерение относительной концентрации димера  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$  в образцах проводилось на высокочастотном спектрометре в диапазоне частот 70–84 GHz по методике, описанной выше для двухвалентного хрома. Однако в качестве реперного образца использовался синтетический форстерит, легированный гольмием, и в качестве реперного сигнала использовались линии ЭПР иона  $\text{Ho}^{3+}$ .

Измерение относительной концентрации одиночных ионов  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  и  $\text{Cr}^{3+}(M2)$ , ассоциата  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$  и иона  $\text{Cr}^{4+}$  было проведено на спектрометре фирмы Varian E-12 в X-диапазоне при комнатной температуре. Внешнее магнитное поле изменялось в диапазоне 0–1.6 Т. Вращение образца осуществлялось одновременно в двух плоскостях, что позволяло выставлять образцы строго в одной ориентации —  $B_0 \parallel b$ . Идентификация примесных центров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  осуществлялась по ориентационным зависимостям, рассчитанным с использованием известных [3,6,14] параметров эффективного спинового гамильтониана.

**Таблица 1.** Параметры условий роста и содержания хрома в исследованных образцах

Образец	Парциальное давление кислорода, kPa	Содержание хрома в шихте, wt.%	Содержание хрома в образце, wt.%
571_2	0.03	0.14	0.030(3)
571_3	0.09	0.14	0.030(3)
571_4	0.23	0.14	0.029(3)
571_5	0.78	0.14	0.024(3)

Относительные концентрации центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  в исследуемых образцах оценивались по интегральной интенсивности перехода 1 (рис. 1, *b*), центров  $\text{Cr}^{3+}(M2)$  — по переходу 2 (рис. 1, *b*), центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$  — по переходу 1 (рис. 1, *b*) и центров  $\text{Cr}^{4+}$  — по переходу 1 (рис. 1, *c*) с учетом приведенных вероятностей переходов.

Спектрометр Varian E-12 был снабжен двумя резонаторами, в один из которых помещался исследуемый образец форстерита, а во второй — реперный образец, уголек. Как и в случае ионов двухвалентного хрома, интегральные интенсивности переходов ионов трехвалентного хрома находились нормированием на линию реперного образца.

Мы оцениваем погрешность наших измерений интегральной интенсивности линий в спектрах ЭПР  $\pm 30\%$ .

Образцы были выращены в Центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН методом Чохральского из иридиевых тиглей на затравки, вырезанные параллельно кристаллографической оси *a* в установке *Pbnm*. Скорость вытягивания кристалла составляла 1 mm/h, скорость вращения 12 rev/min. В качестве ростовой атмосферы использовался чистый аргон или аргон с добавлением кислорода. Парциальное давление кислорода измерялось анализатором АКПМ-1. В шихте концентрация хрома поддерживалась постоянной и составляла 0.14 wt.%. Исследованные образцы имели форму кубиков с длиной ребра 3 mm с гранями, перпендикулярными кристаллографическим осям.

Для кристаллов форстерита с хромом наблюдается явление плеохроизма: вдоль оси *b* кристаллы имеют синий цвет, вдоль оси *a* — зеленый и вдоль оси *c* — красный. Первоначальная ориентация образцов проводилась по ростовой огранке и естественному плеохроизму кристаллов. Ориентация уточнялась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-13. Точность ориентации ребер образцов относительно кристаллографических осей была не хуже  $1-2^\circ$ .

Содержание хрома в кристаллах определялось с помощью рентгеноспектрального микроанализа, среднее значение концентрации для кристаллов являлось результатом 20 измерений. Параметры условий роста исследуемых образцов и данные по содержанию в них хрома представлены в табл. 1.

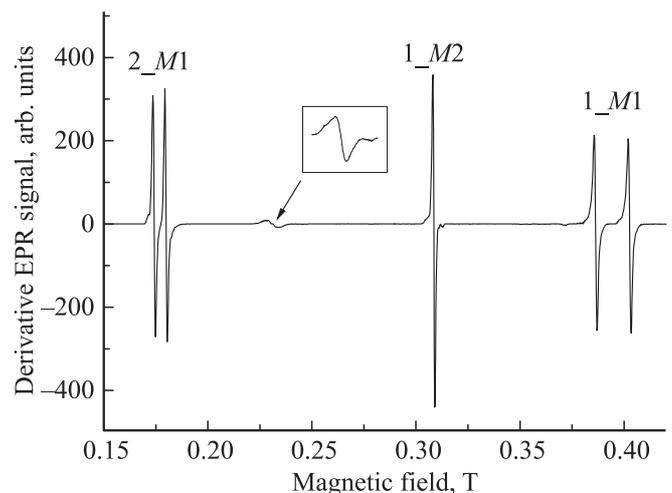
Для определения структуры примесно-вакансионных ассоциатов был выращен кристалл форстерита, леги-

рованный изотопом хрома  $^{53}\text{Cr}$  в атмосфере аргона при  $P_{\text{O}_2}$ , равном 0.02 kPa.

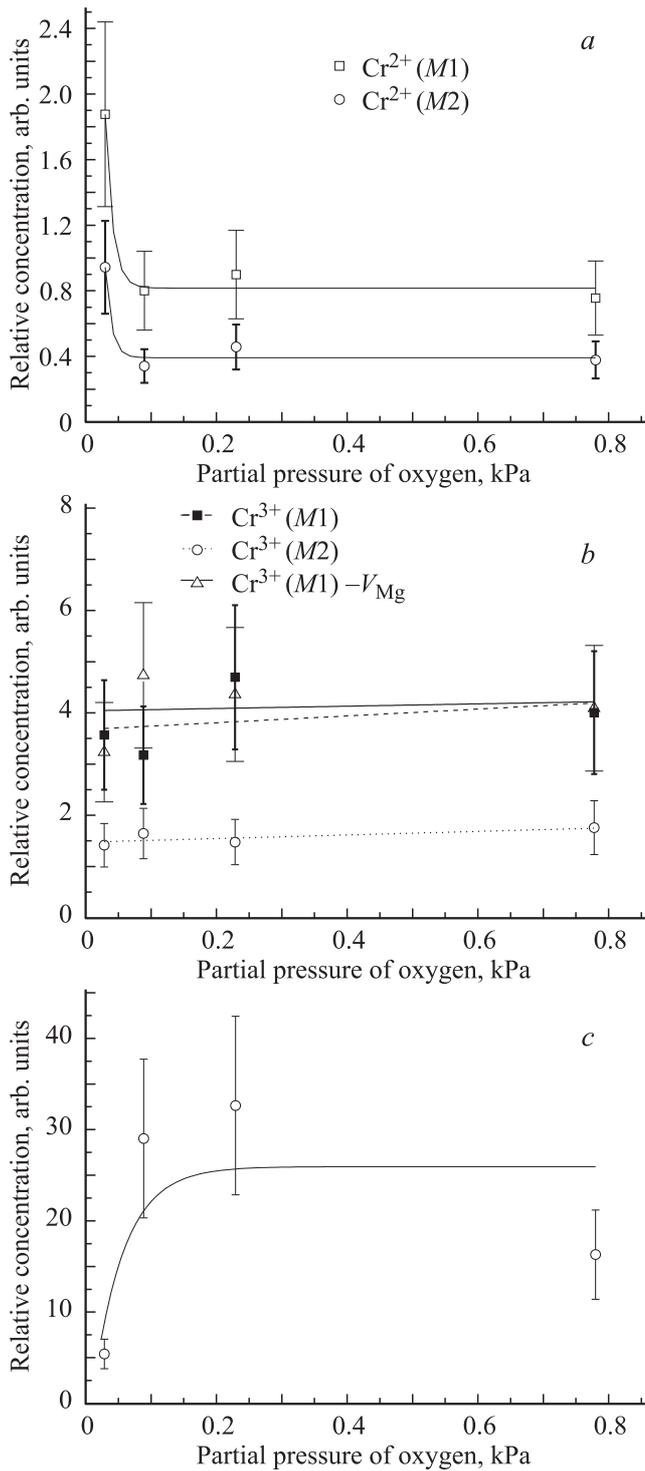
### 3. Экспериментальные результаты

Данные об общем содержании хрома в исследованных кристаллах, помещенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в исследуемом диапазоне  $P_{\text{O}_2}$  значительных изменений в концентрации хрома не наблюдается. Содержание хрома в образцах 571\_2–571\_4 практически одинаково, можно говорить лишь о тенденции уменьшения ее в образце 571\_5.

3.1. Ионы  $\text{Cr}^{2+}$ . Ионы  $\text{Cr}^{2+}$  являются некрамерсовыми ионами и имеют достаточно большое расщепление электронных спиновых подуровней в нулевом магнитном поле. Для них в *X*-диапазоне наблюдаются переходы между подуровнями  $\pm 2$ , но вероятность этих переходов крайне мала, так как они запрещены в соответствии с правилами отбора для магнитных дипольных переходов. Поэтому для измерения концентрации центров  $\text{Cr}^{2+}$  мы использовали высокочастотный ЭПР-спектрометр. Пример экспериментального спектра ионов  $\text{Cr}^{2+}$  показан на рис. 2. Цифры рядом с резонансными линиями соответствуют обозначениям переходов на рис. 1, *a*. Можно видеть, что для центра  $\text{Cr}^{2+}(M1)$  в спектре наблюдаются два перехода. Ширина линии ЭПР для ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  была значительно больше, а амплитуда значительно меньше, чем для ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в форстерите, поэтому сразу после записи общего спектра прописывался спектр ЭПР для ионов  $\text{Dy}^{3+}$  при большей амплитуде модуляции и большем коэффициенте усиления. Для уменьшения ошибки при нахождении интегральной интенсивности спектр  $\text{Dy}^{3+}$  прописывался несколько раз и усреднялся.



**Рис. 2.** Спектр ЭПР на частоте 220.5 GHz ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в образце 571\_3 при температуре 4.2 K, записанный при ориентации магнитного поля  $B_0 \parallel b$ , коэффициенте усиления 60 dB и напряжении на катушках модуляции магнитного поля 7 V. Вставка — спектр  $\text{Dy}^{3+}$  в реперном образце  $\text{CaF}_2$ , записанный при коэффициенте усиления 70 dB и напряжении модуляции 15 V.



**Рис. 3.** Зависимость относительной концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$  — (a),  $\text{Cr}^{3+}$  — (b) и  $\text{Cr}^{4+}$  — (c) от парциального давления кислорода в атмосфере роста.

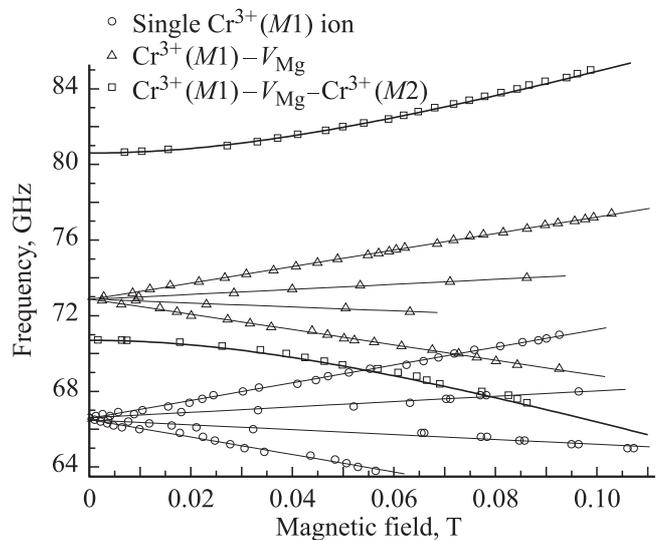
В табл. 2 приведены значения нормированных на линию реперного образца интегральных интенсивностей линий 1 и 2 (рис. 1, a) для  $\text{Cr}^{2+}$  в позиции M1 и линии 1 (рис. 1, a) для  $\text{Cr}^{2+}$  в позиции M2 и приведенные вероятности переходов, рассчитанные в соответствии

**Таблица 2.** Значения нормированных на линию репера интегральных интенсивностей и приведенных вероятностей переходов ионов  $\text{Cr}^{2+}(M1)$  и  $\text{Cr}^{2+}(M2)$  (линии 1 и 2 соответствуют переходам на рис. 1, a)

Образец/переход	$\text{Cr}^{2+}(M1)$ переход 2	$\text{Cr}^{2+}(M2)$ переход 1	$\text{Cr}^{2+}(M1)$ переход 1
Вероятность перехода	8	5.5	8.25
571_2	1.7704	0.6291	1.9273
571_3	0.8220	0.2277	0.7533
571_4	0.8949	0.3049	0.8739
571_5	0.9027	0.2523	0.5805

с [15] с учетом крутизны наклона зависимости частоты резонансного перехода от магнитного поля. На рис. 3, a представлена зависимость относительной концентрации ионов двухвалентного хрома в образцах от парциального давления кислорода в атмосфере роста. Как отмечено выше, для центра  $\text{Cr}^{2+}(M1)$  наблюдается два перехода, и относительная концентрация данных центров в образцах определялась средним от интегральных интенсивностей двух переходов с учетом их вероятности. Видно, что в образцах 571\_3–571\_5 в пределах погрешности измерений не происходит изменения относительной концентрации ионов двухвалентного хрома, а в образце 571\_2, который был выращен при парциальном давлении кислорода 0.03 kPa, относительная концентрация данных ионов в среднем в 2.5 раза выше. Таким образом, при изменении  $P_{O_2}$  в диапазоне от 0.03 до 0.09 kPa наблюдается резкое уменьшение концентрации ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , а затем концентрация стабилизируется.

**3.2. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$ .** Принципиальная разница в структуре резонансных переходов, принадлежащих одиночному иону  $\text{Cr}^{3+}$  и димеру  $\text{Cr}^{3+} - V_{Mg} - \text{Cr}^{3+}$ , хорошо видна



**Рис. 4.** Зависимости частоты резонансных переходов от магнитного поля для различных центров трехвалентного хрома.

**Таблица 3.** Значения нормированных на линию репера интегральных интенсивностей и приведенных вероятностей переходов ионов  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  и  $\text{Cr}^{3+}(M2)$  (соответствующие переходы отмечены на рис. 1, *b*), ассоциата  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$  (соответствующий переход — рис. 1, *b*) и иона  $\text{Cr}^{4+}$  (рис. 1, *c*)

Образец/ переход	$\text{Cr}^{3+}(M1)$ переход 1	$\text{Cr}^{3+}(M2)$ переход 2	$\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$ переход 1	$\text{Cr}^{4+}$ переход 1
Вероятность перехода	9.2	32.0	8.8	3.0
571_2	8.21	11.31	7.11	5.40
571_3	7.30	13.15	10.41	29.02
571_4	10.80	11.81	9.59	32.64
571_5	9.21	14.05	9.00	16.30

на рис. 4, где представлены зависимости частоты резонансных переходов от магнитного поля, полученные на высокочастотном ЭПР-спектрометре. Видно, что наблюдаются два квартета переходов с разными начальными расщеплениями (*HP*). В соответствии со схемой переходов, представленной на рис. 1, *b*, такие квартеты характерны для одиночных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Кроме этого нами наблюдалось большое количество переходов между синглетными подуровнями с величиной *HP* в диапазоне 70.7–80.6 GHz. Чтобы не загромождать рисунок, мы приводим только два наиболее интенсивных перехода. На рис. 4 для квартета переходов с начальными расщеплениями 66.6 и 72.9 GHz линии-аппроксимация экспериментальных данных прямыми линиями, для переходов между синглетными подуровнями линии-аппроксимации теоретическими зависимостями частоты  $\nu$  от резонансного магнитного поля  $B_0$  вида  $\nu = \Delta \pm \sqrt{\delta^2 + (g\beta B_0)^2}$ , где  $\Delta = 75.65$  GHz и  $\delta = 4.95$  GHz — параметры переходов,  $g$  — эффективный  $g$ -фактор,  $\beta$  — магнетон Бора, равный в единицах частоты 13.99 GHz/T.

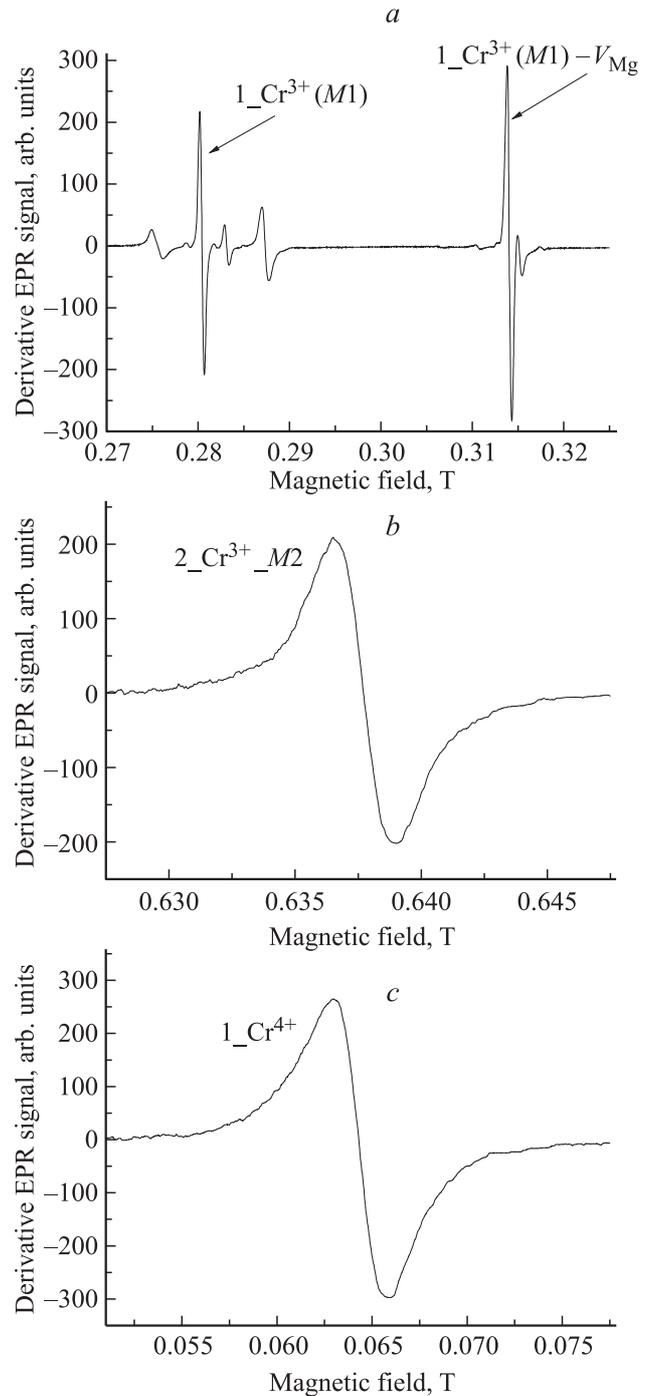
Отметим, что при анализе спектров ЭПР, записанных на высокочастотном спектрометре, было установлено, что интегральные интенсивности линий переходов между синглетными подуровнями сравнимы с интегральными интенсивностями линий переходов одиночного иона  $\text{Cr}^{3+}(M1)$ .

Относительная концентрация центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$ ,  $\text{Cr}^{3+}(M2)$  и  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$  в исследуемых образцах определялась по спектрам ЭПР, записанным в X-диапазоне. На рис. 5, *a* представлены экспериментальные спектры ЭПР центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  и  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$ , на рис. 5, *b* —  $\text{Cr}^{3+}(M2)$  в образце 571\_3. Значения нормированных на линию репера интегральных интенсивностей и приведенных вероятностей переходов одиночных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции *M1* и *M2* и ассоциатов  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$  представлены в табл. 3.

На рис. 3, *b* представлена зависимость относительной концентрации ионов трехвалентного хрома в образцах от парциального давления кислорода в атмосфере роста. Стоит отметить, что в данный рисунок не включе-

на зависимость относительной концентрации димеров  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$ , так как эксперименты по ее определению были проведены при других условиях. По нашим данным концентрация димеров в пределах погрешности измерений не зависит от  $P_{\text{O}_2}$ .

На рис. 3, *b* можно видеть, что концентрации центров  $\text{Cr}^{3+}(M1)$ ,  $\text{Cr}^{3+}(M2)$  и  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$  в пределах



**Рис. 5.** Спектры ЭПР ионов хрома в X-диапазоне при комнатной температуре в образце 571\_3: ионы  $\text{Cr}^{3+}(M1)$  и  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}$  — (*a*), ионы  $\text{Cr}^{3+}(M2)$  — (*b*), ионы  $\text{Cr}^{4+}$  — (*c*). Цифры соответствуют переходам на рис. 1, *b* и 1, *c*.

погрешности измерений не меняются с изменением парциального давления кислорода в атмосфере роста.

Таким образом, в диапазоне парциальных давлений кислорода от 0.03 до 0.78 кПа значимых изменений концентрации трехвалентного хрома в образцах не происходит.

3.3. Ионы  $\text{Cr}^{4+}$ . Измерение относительной концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  проводилось по спектрам ЭПР в  $X$ -диапазоне, на рис. 5, *c* представлен экспериментальный спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в образце 571\_3. Нормированные на линию репера интегральные интенсивности перехода 1 (рис. 1, *c*) ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и приведенная вероятность данного перехода представлены в табл. 3.

Зависимость относительной концентрации ионов четырехвалентного хрома от парциального давления кислорода показана на рис. 3, *c*. Видно, что при изменении  $P_{\text{O}_2}$  от 0.03 (образец 571\_2) до 0.09 кПа (образец 571\_3) происходит резкое возрастание концентрации центров  $\text{Cr}^{4+}$ . Уменьшение концентрации центров  $\text{Cr}^{4+}$  в образце 571\_5 мы связываем с пониженной общей концентрацией хрома (см. табл. 1).

## 4. Обсуждение

Ион  $\text{Cr}^{3+}$  имеет спин  $S = 3/2$  и является кramerсовым ионом. По теореме Крамерса подуровни энергии такого иона в нулевом магнитном поле должны быть по крайней мере двукратно вырождены (рис. 1, *b*). Наличие у примесного центра  $\text{Cr}^{3+}$  синглетных подуровней, невырожденных в отсутствие магнитного поля, говорит о том, что данный центр характеризуется целочисленным суммарным спином, то есть является димером  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$ .

Для проверки этого утверждения мы провели эксперименты с образцом форстерита, легированного изотопом  $^{53}\text{Cr}$ , имеющим ненулевой ядерный спин  $I = 3/2$ . В этом случае сверхтонкое взаимодействие расщепляет электронные спиновые подуровни одиночного иона на  $2I + 1 = 4$  сверхтонких компонент, и спектр ЭПР такого иона имеет четыре разрешенных перехода. Для димера  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$ , состоящего из двух примесных ионов, имеющих ненулевые ядерные спины, общее число сверхтонких подуровней для каждого электронного состояния равно  $(2I + 1)^2 = 16$ , и число разрешенных переходов между сверхтонкими подуровнями также равно 16. Однако не все переходы имеют разные значения резонансного магнитного поля. Часть переходов накладывается, и интенсивности отдельных компонент сверхтонкой структуры подчиняются биномиальному распределению [16]. Для димера  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$  сверхтонкая структура должна состоять из 7 компонент с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1.

На рис. 6 показаны экспериментальные спектры одного из переходов между синглетными подуровнями с  $HP = 80.6$  GHz. Образец был выставлен в произвольной ориентации, чтобы все четыре магнитно-неэквивалентных центра имели разные значения ре-

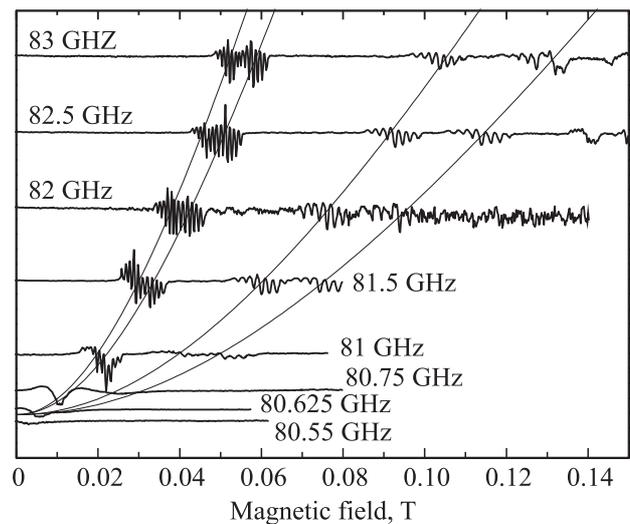


Рис. 6. Спектры ЭПР для перехода между синглетными подуровнями с начальным расщеплением 80.6 GHz, принадлежащие центру  $\text{Cr}^{3+}(M1)-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}(M2)$ . Линиями представлены теоретические зависимости частоты  $\nu$  от резонансного магнитного поля  $B_0$ .

зонансного магнитного поля. Как видно из рисунка, для каждого магнитно-неэквивалентного центра наблюдается семь переходов. Итак, данные исследования показывают, что в образце присутствуют димеры  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$ .

Как указано выше, нами были оценены интегральные интенсивности переходов с  $HP$  70.7 и 80.6 GHz, по которым мы можем судить об относительной концентрации данных центров. По спектрам в высокочастотном диапазоне было обнаружено, что интегральная интенсивность данных переходов одного порядка величины с интегральной интенсивностью линий одиночных ионов трехвалентного хрома  $\text{Cr}^{3+}(M1)$ . При строго статистическом распределении одинаковых примесных ионов по узлам решетки отношение концентраций димерных центров  $C_{\text{dimer}}$  и одиночных ионов  $C_{\text{single}}$  определяется соотношением [17]

$$C_{\text{single}}/C_{\text{dimer}} = 2c(1 - c)^2, \quad (1)$$

где  $c$  — общая мольная доля примесных ионов в кристалле по отношению к замещаемому ими основному компоненту матрицы. Примесные ионы хрома входят в разном валентном состоянии в различные кристаллографические позиции кристаллической решетки форстерита. Независимо от этого, при относительно небольших концентрациях ионов хрома в структуре форстерита (см. табл. 1) вероятность образования димеров ниже на четыре порядка, чем вероятность образования одиночных ионов. В нашем случае, очевидно, наблюдается самоорганизация примесных ионов в димеры, приводящая к существенному превышению концентрации димерных центров над уровнем, определяемым соотношением (1).

Причина, по которой возникает самоорганизация димеров, связана с понижением энергии данного ассоциата в структуре форстерита по сравнению с двумя ионами хрома с нелокальной компенсацией заряда. Согласно результатам структурного компьютерного моделирования [18] энергия растворения трехвалентного хрома значительно меняется при изменении механизма зарядовой компенсации. Так, в случае изолированных дефектов энергия растворения в расчете на один ион хрома составляет половину от суммы энергий растворения  $2\text{Cr}^{3+}$  и  $V_{\text{Mg}}$ . В этом случае, т.е. при нелокальной компенсации заряда, минимальная энергия растворения хрома составляет 1.97 eV [18]. При образовании заряженных ассоциатов  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$ , компенсация заряда которых осуществляется изолированными от них ионами трехвалентного хрома, энергия растворения хрома представляет собой половину от суммы энергий растворения ассоциата  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$  и изолированного иона  $\text{Cr}^{3+}$  и составляет 1.20 eV, а при полной локальной компенсации заряда в ассоциатах  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$  энергия растворения хрома в расчете на один ион составляет всего 0.67 eV. Присутствие отрицательно заряженной вакансии делает более вероятным сближение двух положительно заряженных ионов хрома.

Как обсуждалось выше, в структуре кристалла форстерита, легированного хромом, помимо центра  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$  образуется еще один сложный центр  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$ . На рис. 4 видно, что наблюдаются два квартета резонансных переходов с  $HP$  66.6 и 72.9 GHz. Квартет с  $HP$  66.6 GHz принадлежит простому центру: одиночному иону  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции  $M1$  [4]. Квартет с  $HP$  72.9 GHz принадлежит сложному центру: ассоциату  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$  [6, 19, 20].

Наличие магниевой вакансии вблизи одиночного иона  $\text{Cr}^{3+}$  не влияет на магнитные свойства иона хрома, но искажает кристаллическое поле, действующее на данный ион. Поэтому для такого ассоциата должен наблюдаться квартет резонансных переходов, как и для одиночного иона. Сверхтонкая структура спектров этого квартета, записанных для образца, легированного  $^{53}\text{Cr}$ , состоит из четырех компонент, как и для одиночного иона. Это свидетельствует о том, что магнитные свойства данного центра аналогичны свойствам одиночного иона.

С другой стороны, сверхтонкая структура синглетных переходов свидетельствует о том, что эти переходы принадлежат димеру, состоящему из двух ионов трехвалентного хрома. Ранее было установлено, что ассоциат двух ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в позиции  $M1$  и магниевой вакансии между ними характеризуется другой структурой подуровней [5]. Вероятно, в исследованных нами образцах синглетные подуровни принадлежат димеру, образованному двумя ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в разных кристаллографических позициях.

На рис. 3, а, 3, б, 3, в приведены графики зависимости относительных концентраций центров двух-, трех- и четырехвалентных ионов хрома от парциального давления кислорода в атмосфере роста.

Полученные результаты уточняют результаты работы [10], где с использованием данных оптической спек-

троскопии были исследованы зависимости концентрации центров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  в форстерите в области изменения парциального давления кислорода от 0.01 до 12 kPa. В работе [10] было найдено, что в интервале  $P_{\text{O}_2}$  от 0.01 до 12 kPa происходит значительное уменьшение содержания трехвалентного хрома, в то время как в диапазоне  $P_{\text{O}_2}$  от 0.01 до 0.85 kPa экспериментальные точки отсутствовали.

Данные настоящей работы свидетельствуют о том, что в диапазоне  $P_{\text{O}_2}$  от 0.03 до 0.78 kPa не происходит заметных изменений концентрации трехвалентного хрома.

Что касается изменений в концентрации ионов четырехвалентного хрома, то настоящая работа показывает, что скачок содержания  $\text{Cr}^{4+}$  лежит в значительно более узком диапазоне, чем  $0.01 < P_{\text{O}_2} < 0.85$  kPa [10], и происходит до достижения величины парциального давления кислорода 0.09 kPa.

Результаты наших измерений показывают, что небольшое присутствие кислорода в атмосфере при выращивании монокристаллов форстерита, легированного хромом, значительно влияет на концентрацию ионов двух- и четырехвалентного хрома. Поскольку присутствие четырехвалентного хрома нехарактерно для силикатных расплавов, можно предположить, что образование ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах форстерита является результатом окисления более восстановленных форм. Вполне вероятно, что двухвалентный хром является источником, обеспечивающим формирование ионов четырехвалентного хрома. В работе [20] оценено примерное соотношение разновалентных форм хрома в кристаллах, выращенных в атмосфере чистого аргона ( $P_{\text{O}_2} \sim 0.01$  kPa). По этим данным, значительная часть хрома находится в двухвалентной форме — 46%, а четырехвалентный хром составляет около 5%. Если допустить, что в кристаллах, выращенных в аргоне при остаточном давлении кислорода 0.03 kPa, это соотношение сохраняется, то при общем содержании хрома в 0.03 wt.% в кристаллах должно быть  $13.8 \cdot 10^{-3}$  wt.% ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $1.5 \cdot 10^{-3}$  wt.% ионов  $\text{Cr}^{4+}$ . При изменении  $P_{\text{O}_2}$  от 0.03 до 0.09 kPa содержание ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , увеличившись примерно в 6 раз, может быть оценено как  $9 \cdot 10^{-3}$  wt.%. Этот процесс сопровождается уменьшением содержания ионов  $\text{Cr}^{2+}$  до  $5.5 \cdot 10^{-3}$  wt.% (в 2.5 раза). Таким образом, изменения концентрации центров  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  при изменении  $P_{\text{O}_2}$  от 0.03 до 0.09 составляют  $8.3 \cdot 10^{-3}$  и  $7.5 \cdot 10^{-3}$  соответственно, т.е. вполне сопоставимы, что соответствует высказанному выше предположению об участии ионов двухвалентного хрома в образовании ионов четырехвалентного.

Здесь следует подчеркнуть, что ион двухвалентного хрома, как и трехвалентного, в структуре форстерита находится в октаэдрической позиции, а ион четырехвалентного хрома в тетраэдрической.

В работе [8] было отмечено, что во время отжига при высокой температуре в форстерите может происходить диффузия хрома из одних позиций в другие. Авторами был установлен процесс окисления ионов  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{4+}$  и диффузия последних в тетраэдрические позиции. Но этот процесс, как отмечается, очень малоэффективен.

В работе [10] предложена модель, согласно которой собственные дефекты кристалла форстерита, образующиеся в условиях относительного избытка кислорода, приводят к процессу самоокисления хрома. Наши измерения показывают, что, скорее всего, происходит процесс окисления ионов  $\text{Cr}^{2+}$  до  $\text{Cr}^{4+}$ , так как концентрация центров  $\text{Cr}^{3+}$  меняется мало. Возможно однако, что окисление ионов  $\text{Cr}^{2+}$  происходит в две стадии: сначала до трехвалентного состояния, а потом до  $\text{Cr}^{4+}$ . При этом в растущем кристалле должна происходить их диффузия из октаэдрических в тетраэдрические позиции, более энергетически выгодные для ионов  $\text{Cr}^{4+}$ .

## 5. Выводы

Исследовано влияние окислительного потенциала атмосферы в диапазоне  $0.03 < P_{\text{O}_2} < 0.78$  кПа при выращивании монокристаллов синтетического форстерита на содержание ионов хрома в разных зарядовых состояниях. Установлено, что содержание четырехвалентного хрома увеличивается почти в 6 раз при увеличении  $P_{\text{O}_2}$  от 0.03 до 0.09 кПа. При этом концентрация двухвалентного хрома уменьшается примерно в 2.5 раза.

Поскольку содержание трехвалентного хрома по данным ЭПР не уменьшается, можно сделать вывод о том, что увеличение концентрации четырехвалентного хрома происходит за счет окисления двухвалентного хрома.

## Список литературы

- [1] V. Petricevic, S.K. Gayen, R.R. Alfano. Appl. Phys. Lett. **53**, 26, 2590 (1988).
- [2] А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, В.Ф. Лебедев, А.С. Подставкин, С.Ю. Теняков, А.В. Шестаков, И.А. Щербаков. Квантовая электрон. **34**, 8, 693 (2004).
- [3] H. Rager. Phys. Chem. Minerals **1**, 371 (1977).
- [4] В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров, А.Н. Гавриленко. ФТТ **37**, 2, 499 (1995).
- [5] G.S. Shakurov, V.F. Tarasov. Appl. Magn. Res. **21**, 597 (2001).
- [6] I.D. Ryabov. Phys. Chem. Minerals **38**, 3, 177 (2010).
- [7] W. Chen, G. Boulon. Opt. Mater. **24**, 163 (2003).
- [8] Y. Yamaguchi, K. Yamagishi, Y. Nobe. J. Cryst. Growth **128**, 996 (1993).
- [9] J.L. Mass, J.M. Burlitch, S.A. Markgraf, M. Higuchi, R. Dieckmann, D.B. Barber, C.R. Pollock. J. Cryst. Growth **165**, 250 (1996).
- [10] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, В.С. Урусов. ФТТ **52**, 9, 1738 (2010).
- [11] В.Ф. Лебедев, А.В. Гайстер, С.Ю. Теняков, А.Е. Левченко, Е.М. Дианов, Е.В. Жариков. Квантовая электрон. **33**, 3, 192 (2003).
- [12] K.R. Hoffman, J. Gasas-Gonzalez, S.M. Jacobsen, W.M. Yen. Phys. Rev. B **44**, 22, 12 589 (1991).
- [13] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 571 (1991).
- [14] D.E. Budil, D.G. Park, J.M. Burlitch, R.F. Geray, R. Dieckmann, J.H. Freed. J. Chem. Phys. **101**, 5, 3538 (1994).
- [15] И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков. ФТТ **45**, 1, 51 (2003).
- [16] С. Гешвинд. В сб.: Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Под ред. А.Дж. Фриман, Р.Б. Франкел. Мир, М. (1970). 103 с.
- [17] M. Motokawa, H. Ohta, N. Makita, H. Ikeda. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1, 322 (1992).
- [18] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов, Е.В. Жариков. Неорган. материалы **41**, 6, 720 (2005).
- [19] I.D. Ryabov, A.V. Gaister, E.V. Zharikov. Modern Development of Magnetic Resonance. Abstracts of the Int. Conf. / Ed. K.M. Salikhov. Kazan (2004). P. 157.
- [20] А.А. Коновалов, В.Ф. Тарасов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. ФТТ, **51**, 8, 1533 (2009).