

## ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФОРСТЕРИТА С АКТИВНЫМИ ИОНАМИ $\text{Cr}^{3+}$ И $\text{Cr}^{4+}$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2012 г. В. Ф. Лебедев\*, канд. техн. наук; С. Ю. Теняков\*\*, А. В. Гайстер\*\*\*, канд. хим. наук

\* Балтийский государственный технический университет “Военмех” им. Д.Ф. Устинова, Институт лазерной техники и технологии, Санкт-Петербург

\*\* Научно-исследовательская компания “Авеста-проект”, г. Троицк, Московская область

\*\*\* Производственная компания “ВТС”, Москва

E-mail: Lebedev@lsystems.ru

Исследовано изменение спектров поглощения монокристаллов форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в результате облучения пучком электронов с энергией 21 МэВ. Облучение приводит к появлению в кристаллах дополнительного поглощения в виде широкой полосы в диапазоне 350–800 нм с максимумом в области 430 нм (E||c). Интенсивность дополнительного поглощения в кристаллах, выращенных в окислительной атмосфере, как правило, существенно выше, чем в кристаллах, выращенных в нейтральной атмосфере, за исключением кристаллов, сильнолегированных хромом, для которых величина дополнительного поглощения практически не зависит от окислительного потенциала ростовой атмосферы. При дополнительном легировании литием кристаллов хромосодержащего форстерита, выращенных в окислительной атмосфере, в спектре поглощения появляется еще одна интенсивная поляризованная полоса с максимумом, в зависимости от поляризации, около 375 нм (E||b) или 400 нм (E||c).

*Ключевые слова:* дополнительное поглощение, облучение, монокристаллы форстерита с хромом.

Коды OCIS: 160.3220, 160.3380, 350.5610, 160.4760

Поступила в редакцию 01.06.2011

Монокристаллы форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ , легированные хромом, хорошо известны как активная среда перестраиваемых лазеров и лазеров ультракоротких импульсов в ближнем инфракрасном диапазоне 1,20–1,25 мкм [1, 2]. Роль активных центров в этих кристаллах играют ионы четырехвалентного хрома  $\text{Cr}^{4+}$ .

Недавно в результате более детального исследования свойств ионов хрома в форстерите (методами оптической спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)) было показано, что в роли активных центров лазерной среды более коротковолнового одномикрометрового спектрального диапазона могут выступать ионы трехвалентного хрома  $\text{Cr}^{3+}$  [3–5]. В этом случае кристаллы форстерита дополнительно легировались литием. Было установлено, что широкополосная люминесценция трехвалентного хрома в кристалле форстерита принадлежит активным центрам сложной структуры: в кристал-

лах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  – ассоциатам ионов  $\text{Cr}^{3+}(\text{M}2)$  и вакансий в позициях магния, в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr},\text{Li}$  – хром-литиевым ассоциатам  $\text{Cr}^{3+}(\text{M}2)-\text{Li}^+(\text{M}1)$  [5]. На кристаллах форстерита с активными центрами  $\text{Cr}^{3+}(\text{M}2)-\text{Li}^+(\text{M}1)$  впервые была получена импульсная и непрерывная лазерная генерация при комнатной температуре, перестраиваемая по длине волны в диапазонах 1030–1180 нм и 1080–1180 нм соответственно [6–8].

Возможности целенаправленного управления оптическими свойствами кристаллов форстерита с хромом в процессе роста и/или с помощью послеростового отжига существенно ограничены вследствие высокой температуры плавления форстерита ( $T_{\text{пл}} = 1890$  °C) и малой растворимости легирующих примесей в кристалле. Для дальнейшего совершенствования технологии получения лазерных сред на основе хромосодержащего форстерита необходимо привлекать дополнительные методы исследова-

ний, в частности, методы, позволяющие выявить закономерности образования в кристалле центров окраски. Одно из возможных направлений исследования – изучение воздействия пучков высокоэнергетических частиц и ионизирующих излучений на оптические свойства кристаллов форстерита с хромом.

Оптическим свойствам точечных дефектов, образующихся в оксидных кристаллах под воздействием ионизирующего излучения, посвящено значительное количество исследований (см., например, монографию [9] и более поздние работы с участием этих же авторов), но насколько известно авторам статьи, лишь в нескольких работах изучались оптические свойства монокристаллов форстерита, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения [10, 11].

Ранее авторами настоящей статьи уже исследовались изменения спектральных свойств монокристаллов форстерита как номинально чистых, так и легированных хромом, под воздействием ионизирующих излучений в виде пучка высокоэнергетических электронов или  $\gamma$ -квантов [12, 13].

Независимо от концентрации кислорода в ростовой атмосфере и содержания хрома в кристаллах облучение приводило к появлению в спектральном диапазоне 200–1300 нм дополнительного поглощения. Для спектра дополнительного поглощения, полученного как разность между спектрами поглощения после и до облучения, было характерно наличие пологого максимума в области 430 нм. Одновременно появлялось и интенсивное поглощение в ультрафиолетовой области спектра. Форма полосы дополнительного поглощения с максимумом в диапазоне 430 нм оставалась подобной для всех исследовавшихся кристаллов.

Было установлено, что интенсивность дополнительного поглощения существенно зависит от содержания хрома и лития в кристаллах и концентрации кислорода в ростовой атмосфере. Однако до настоящего времени не была ясна степень влияния каждого из этих факторов.

При облучении кристаллов пучками электронов с флюенсом от  $7 \times 10^{13}$  до  $2 \times 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$  интенсивность дополнительного поглощения выходила на насыщение при увеличении флюенса до  $1,4 \times 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$  и далее существенным образом не изменялась.

Важно отметить, что изменения концентраций ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  (явление перезаряд-

ки ионов хрома) в кристаллах хромосодержащего форстерита под воздействием ионизирующих излучений обнаружено не было.

Цель настоящей работы – получение более детальных данных о влиянии облучения на изменение спектров поглощения кристаллов форстерита с различной концентрацией хрома, выращенных в атмосферах с различным окислительным потенциалом.

## Эксперимент

Номинально чистые монокристаллы форстерита ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), а также легированные хромом или хромом и литием ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr,Li}$ ), выращивались методом Чохральского из иридиевых тиглей на затравки, вырезанные параллельно кристаллографической оси  $a$  (установка  $Pbnm$ ), в ростовой атмосфере с содержанием кислорода от 0,01 до 12 об% (таблица). Содержание кислорода контролировалось в режиме реального времени с помощью анализатора АКПМ-01. Полное давление газа в ростовой камере составляло  $1,01 \times 10^5$  Па.

Доля закристаллизованного расплава в процессе выращивания не превышала 10%, поэтому изменением концентраций легирующих примесей в расплаве можно пренебречь.

Из выращенных монокристаллов изготавливались ориентированные по кристаллографическим осям образцы сечением порядка  $3 \times 3$  мм или  $5 \times 5$  мм и толщиной 3–10 мм. Первоначальная ориентация образцов проводилась с учетом ориентации затравки и ростовой огранки, после чего ориентация уточнялась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-13.

Образцы облучались пучком электронов с энергией 21 МэВ и флюенсом  $5 \times 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$  на ускорителе “Микротрон СТ” при продолжительности одного облучения 40 мин. Более подробно условия облучения описаны в работе [12].

Поляризованные спектры пропускания кристаллов измерялись с помощью двулучевого спектрофотометра  $\text{Lambda 900}$  компании “Perkin Elmer” в спектральном диапазоне 200–3300 нм.

## Экспериментальные результаты

В результате облучения номинально чистых кристаллов форстерита в длинноволновой области спектра появляется широкая полоса с максимумом в районе 430 нм ( $E||c$ ) (рис. 1),

Условия выращивания кристаллов, исследованных в работе

| № образца | Массовое содержание хрома в расплаве $C_L(\text{Cr})$ , мас% | Массовое содержание лития в расплаве $C_L(\text{Li})$ , мас% | Объемное содержание кислорода в ростовой атмосфере $\text{O}_2$ , об% |
|-----------|--|--|---|
| 434       | 0,14   | 0,0  | 0,01  |
| 506       | 0,0  | 0,0  | 0,01  |
| 507       | 0,073  | 0,0  | 0,01  |
| 547       | 0,24   | 0,0  | 0,01  |
| 555       | 0,34   | 0,0  | 0,05  |
| 556       | 0,34   | 0,0  | 0,01  |
| 490       | 0,0  | 0,0  | 3   |
| 491       | 0,015  | 0,0  | 2   |
| 492       | 0,030  | 0,0  | 2   |
| 493       | 0,046  | 0,0  | 2   |
| 495       | 0,22   | 0,0  | 2   |
| 496       | 0,36   | 0,0  | 2   |
| 498       | 0,61   | 0,0  | 2   |
| 502       | 0,76   | 0,0  | 2   |
| 531       | 0,51   | 0,0  | 2   |
| 532       | 0,50   | 0,0074   | 2   |
| 533       | 0,50   | 0,011  | 2   |
| 534       | 0,51   | 0,015  | 2   |
| 535       | 0,50   | 0,023  | 2   |
| 536       | 0,52   | 0,047  | 2   |
| 537       | 0,50   | 0,057  | 2   |
| 538       | 0,50   | 0,079  | 2   |
| 481       | 0,14   | 0,0  | 0,85  |
| 483       | 0,13   | 0,0  | 2,2   |
| 484       | 0,12   | 0,0  | 2,6   |
| 485       | 0,12   | 0,0  | 3,2   |
| 486       | 0,12   | 0,0  | 3,9   |
| 487       | 0,11   | 0,0  | 12  |

благодаря которой кристаллы визуально приобретают коричневую окраску. Форма и положение этой полосы практически не зависят от атмосферы выращивания кристаллов. В поляризации  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  спектр поглощения менее структурирован, чем в поляризации  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ , хотя все отмеченные особенности спектров имеют место и для этой поляризации. Аналогичные изменения наблюдаются и в спектрах кристаллов форстерита, легированных только хромом. При дополнительном легировании литием кристаллов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$ , выращенных в окислительной атмосфере, в спектре дополнительного

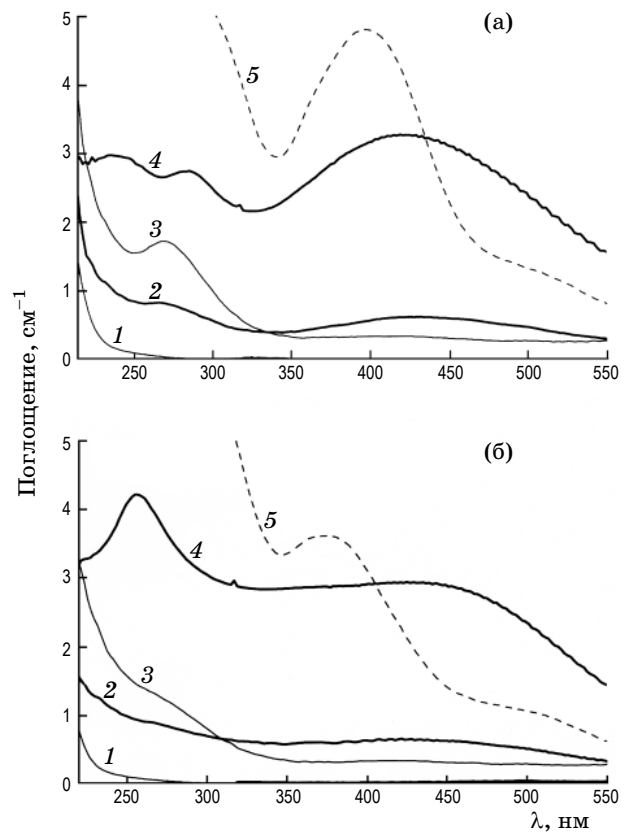


Рис. 1. Сравнение спектров поглощения кристаллов форстерита до (1, 3) и после (2, 4) облучения. 1, 2 – нейтральная и 3, 4 – окислительная атмосферы роста. 5 – спектр дополнительного поглощения кристалла, одновременно легированного хромом и литием (образец 536, таблица). а –  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ , б –  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$ .

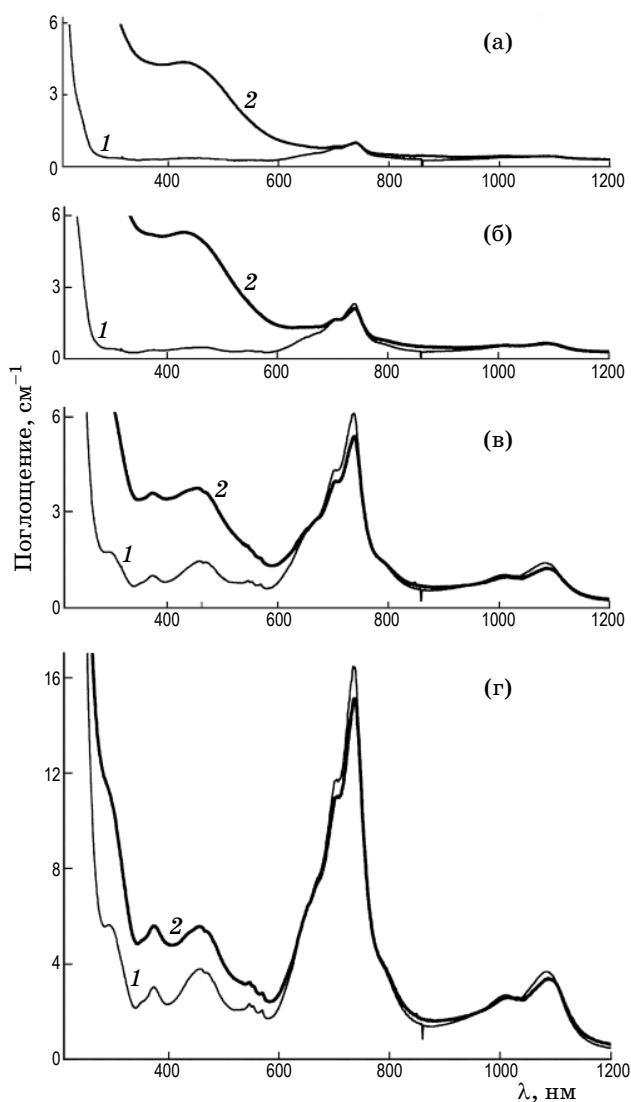
поглощения появляется новая интенсивная поляризованная полоса с максимумом в зависимости от поляризации около 375 нм ( $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$ ) или 400 нм ( $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ ) (рис. 1, кривая 5). Из рис. 1 видно, что поглощение в кристаллах, выращенных в окислительной атмосфере, существенно выше, чем в кристаллах, выращенных в нейтральной атмосфере (кривые 4 и 2, соответственно).

В более коротковолновой области спектра поглощения кристаллов, выращенных в нейтральной атмосфере, возникает поляризованная полоса поглощения с максимумом в области 275 нм (рис. 1, кривые 2). В спектрах кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере, интенсивная полоса поглощения с максимумом в этой же области присутствует изначально (рис. 1, кривые 3). В этом случае после облучения коротковолновая область спектра претерпевает изменение: вместо полосы с максимумом в районе 275 нм появляются

поляризованные полосы поглощения с максимумами 225 нм, 285 нм ( $E||c$ ) и 255 нм ( $E||b$ ).

В кристаллах форстерита с хромом полосы дополнительного поглощения в диапазоне 200–350 нм перекрываются значительно более интенсивными полосами поглощения ионов хрома. Поэтому для анализа зависимости дополнительного поглощения от изменения условий роста может быть использована только длинноволновая область спектра.

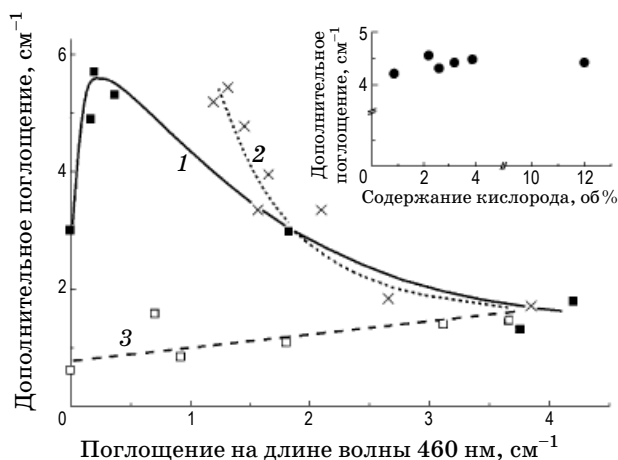
На рис. 2 приведены спектры поглощения серии монокристаллов, выращенных в окислительной атмосфере с постепенно увеличивающейся концентрацией хрома (кристаллы



**Рис. 2.** Спектры поглощения кристаллов ( $E||b$ ) с постепенно увеличивающейся концентрацией хрома (см. таблицу), выращенных в окислительной атмосфере, до (1) и после (2) облучения. а – образец 491 (см. таблицу), б – 493, в – 495, г – 498.

с активными ионами  $Cr^{4+}$ ; в спектрах ионам  $Cr^{4+}$  принадлежат интенсивные полосы поглощения с максимумами 740 нм и 1085 нм), до и после облучения. Видно, что интенсивность дополнительного поглощения существенно изменяется с ростом концентрации хрома в кристалле.

Вычисленные на основании этих спектров значения дополнительного поглощения ( $\lambda = 460$  нм,  $E||b$ ) приведены на рис. 3 (кривая 1). Здесь дополнительное поглощение представлено в виде зависимостей от интенсивности поглощения в полосе с максимумом 460 нм в необлученных кристаллах, которая принадлежит центрам сложной структуры на основе ассоциатов ионов  $Cr^{3+}$  и вакансий в позициях магния [3, 5]. Как показано в работе [14], по изменению поглощения в полосе с максимумом 460 нм можно судить об изменении содержания ионов  $Cr^{3+}$  в исследуемых образцах. Зависимости интенсивности дополнительного поглощения от поглощения ионов  $Cr^{4+}$  ( $\lambda = 1085$  нм,  $E||b$ ), а также от общего содержания хрома в кристалле имеют аналогичный вид. Кроме этого, на рис. 3 приведены аналогичные зависимости еще для двух серий кристаллов: для серии кристаллов с постепен-



**Рис. 3.** Дополнительное поглощение кристаллов, выращенных в слабоокислительной (1, 2) и нейтральной (3) атмосферах в зависимости от коэффициента поглощения на длине волны 460 нм, измеренного на кристаллах до их облучения. 1 – образцы 490–502, 2 – кристаллы дополнительно легированные литием (образцы 531–538), 3 – 434, 506, 507, 547, 555, 556. Вставка: зависимость дополнительного поглощения от содержания кислорода в ростовой атмосфере, образцы 481–487.

но увеличивающейся концентрацией хрома, но выращенных в нейтральной атмосфере (кривая 3), и для серии кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере и одновременно легированных хромом и литием (кривая 2).

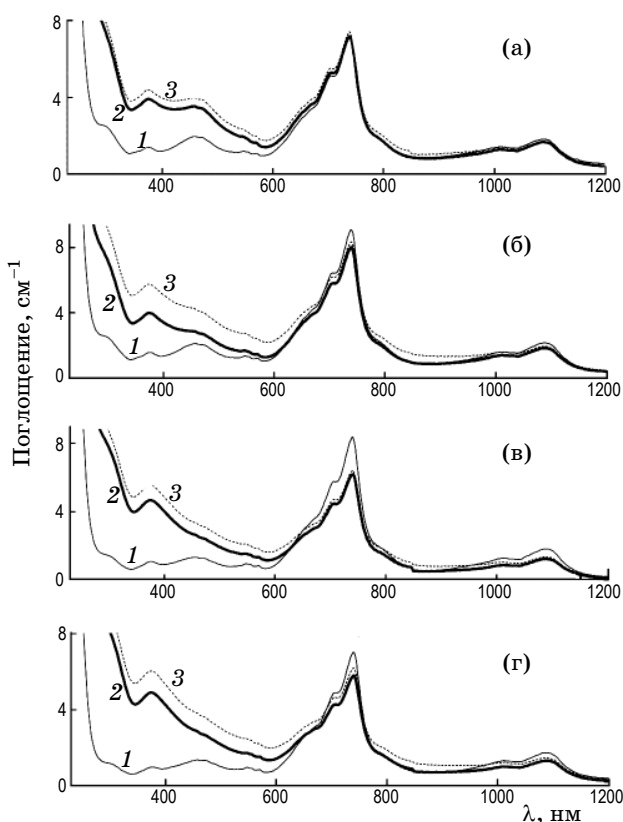
Для кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере, зависимость дополнительного поглощения проходит через максимум (образцы 492 и 493). Для серии кристаллов, выращенных в нейтральной атмосфере, дополнительное поглощение при малых концентрациях хрома существенно ниже, чем для кристаллов с теми же концентрациями хрома, но выращенных в окислительной атмосфере. В кристаллах с высоким содержанием хрома дополнительное поглощение находится на приблизительно одинаковом уровне, вне зависимости от окислительного потенциала ростовой атмосферы. Это означает, что наиболее востребованные для лазерных применений кристаллы форстерита с высокой концентрацией хрома малочувствительны к воздействию ионизирующего излучения.

Неожиданным оказался результат облучения серии кристаллов, выращенных в атмосфере с постепенно увеличивающимся окислительным потенциалом (таблица, образцы 481–487). Для всех кристаллов этой серии содержание хрома в расплаве было приблизительно одинаково, а концентрация кислорода в ростовой атмосфере изменялась в диапазоне от 0,85 до 12 об% [14]. Из проведенного ранее анализа спектров поглощения кристаллов этой серии следовало [14], что с увеличением окислительного потенциала ростовой атмосферы концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в них резко снижаются. Следствием этого является значительное уменьшение общего содержания хрома в кристаллах. Следует отметить, что концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$  при этом снижается незначительно.

Как и ожидалось, дополнительное поглощение у кристаллов с такими уровнями легирования и ростовыми атмосферами оказалось достаточно высоким (рис. 3, вставка). Однако, как видно из рис. 3, дальнейшего заметного изменения дополнительного поглощения с ростом окислительного потенциала ростовой атмосферы не наблюдается. По-видимому, в данном случае содержание кислорода в ростовой атмосфере явилось фактором, определяющим насыщение концентрации центров окраски. Уже в кристалле с максимальным содержанием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (образец 481) образуется

максимально возможное количество центров окраски.

Как отмечено выше, дополнительное легирование литием кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере (таблица, образцы 531–538), приводит к качественным и количественным изменениям в спектрах дополнительного поглощения. В отличие от номинально чистых или легированных только хромом кристаллов форстерита, интенсивность дополнительного поглощения в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr,Li}$  увеличивалась и после повторного облучения в тех же условиях. Судя по наблюдаемому уменьшению интенсивности поглощения в полосе 460 нм (рис. 4), концентрация хром-вакансионных ассоциатов [5] в кристаллах серии падает с ростом содержания лития. Зависимость дополнительного поглощения кристаллов серии в поляризации  $\text{E}\parallel\text{c}$  (в этом случае



**Рис. 4.** Спектры поглощения кристаллов ( $\text{E}\parallel\text{b}$ ) с постепенно увеличивающейся концентрацией лития (см. таблицу), выращенных в окислительной атмосфере. 1 – спектры до облучения, 2, 3 – после первого и второго облучений пучком электронов с флюенсом  $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . а – образец 533 (см. таблицу), б – 535, в – 536, г – 538.

меньше перекрытие полосы дополнительного поглощения на  $\lambda = 400$  нм с полосами дополнительного поглощения в более коротковолновой области спектра, рис. 1) приведена на рис. 3 (кривая 2). Видно, что здесь также имеет место зависимость дополнительного поглощения от интенсивности поглощения в полосе с максимумом 460 нм, похожая на таковую для кристаллов без лития. Близость абсолютных значений дополнительного поглощения, возможно, является случайной, но интересно, что в обоих случаях проявляется подобная зависимость дополнительного поглощения именно от поглощения центров сложной структуры – ассоциатов ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и магниевых вакансий.

### Обсуждение

Оценки показывают, что при прохождении через вещество электронов с энергией 20 МэВ ионизационные потери составляют примерно 80% от общих потерь [13]. Как упомянуто выше, в результате облучения кристаллы приобретали дополнительную коричневатую окраску различной интенсивности. Неизменность формы спектра дополнительного поглощения в спектральном диапазоне 350–800 нм в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  свидетельствует в пользу предположения о единой природе возникающих в процессе облучения ионизационных дефектов (центров окраски). Было обнаружено, что излучение непрерывного  $\text{Ar}^+$ -ионного лазера с длиной волны 514 нм приводит к постепенному обесцвечиванию коричневой окраски вплоть до ее полного исчезновения, в то время как под воздействием излучения аргон-криптонового лазера с длиной волны 647 нм подобного эффекта не наблюдалось. Следовательно, энергия активации центров окраски, отвечающих за дополнительное поглощение в видимой области спектра, невелика. С другой стороны, наблюдаемая интенсивность дополнительного поглощения может достигать нескольких обратных сантиметров, что свидетельствует о достаточно высокой концентрации таких центров.

В работах [10, 11] изменения в спектрах поглощения кристаллов хромсодержащего форстерита под воздействием  $\gamma$ -излучения связывались с явлением перезарядки ионов хрома.

Очевидно, что перезарядка ионов хрома в форстерите должна проявляться через разнонаправленное изменение интенсивностей извест-

ных полос поглощения, принадлежащих ионам хрома в различных степенях окисления (ионам  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в магниевых октаэдрах и ионам  $\text{Cr}^{4+}$  в кремниевых тетраэдрах). При этом процессы перезарядки  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  в октаэдрических позициях или  $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  в тетраэдрических позициях должны сопровождаться появлением в спектрах поглощения новых полос, например, принадлежащих ионам  $\text{Cr}^{3+}$  в тетраэдрическом окружении. На наличие процесса перезарядки  $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$  в октаэдрических позициях должно указывать изменение интенсивности полос поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  при неизменной интенсивности полос  $\text{Cr}^{4+}$ .

Однако, например, не совсем ясен вывод о наблюдении перезарядки ионов хрома, который сделан в работе [10] на основании рассмотренных абсолютно нехарактерных для легированного хромом кристалла форстерита спектров поглощения и люминесценции. Можно предположить, что этот вывод вытекает из анализа спектров люминесценции, а не поглощения (на представленных в этой работе рисунках 1 и 2 спектры поглощения и люминесценции перепутаны местами).

Исследовавшиеся в работе [11] кристаллы форстерита с активными ионами  $\text{Cr}^{4+}$ , в отличие от кристаллов, рассматриваемых в настоящей работе, выращены в существенно иных технологических условиях. Высокая концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$  достигалась в двухэтапном процессе, состоявшем из роста кристалла в атмосфере с низким содержанием кислорода и последующего высокотемпературного отжига [15]. Поэтому сравнительный анализ воздействия ионизирующего облучения на кристаллы форстерита на основе данных, представленных в работе [11], и данных настоящей работы требует детального сопоставления спектральных свойств как ионов хрома, так и собственных дефектов кристаллической матрицы в изучаемых кристаллах до облучения. Опубликованных в работах [11, 15] данных для такого анализа недостаточно. Кроме того, судя по приведенным в работе [11, рис. 1] спектрам, спектр дополнительного поглощения является разностью спектров, соответствующих различным поляризациям ( $E\parallel c$  до облучения и  $E\parallel b$  после облучения). Анализ такого спектра мог привести к последующим ошибочным выводам.

В экспериментах, проведенных авторами настоящей статьи, не отмечено значительного изменения интенсивностей полос поглощения ионов хрома различных валентностей

под воздействием ионизирующих излучений ни в кристаллах, выращенных в нейтральной атмосфере, ни в большинстве кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере [13]. Наблюдающиеся в отдельных случаях изменения интенсивностей поглощения в полосах, принадлежащих ионам хрома, следует рассматривать, скорее, как результат погрешности установки кристаллов в спектрофотометре при измерении сильно поляризованных спектров до и после облучения.

В некоторых кристаллах наблюдалось уменьшение интенсивности поглощения полосы с максимумом 1085 нм ( $E\parallel b$ ), принадлежащей ионам  $Cr^{4+}$  и полосы с максимумом 740 нм ( $E\parallel b$ ), которая является суперпозицией интенсивной полосы, принадлежащей ионам  $Cr^{4+}$ , и существенно более слабой полосы, принадлежащей ионам трехвалентного хрома [14]. Подобное изменение спектров наблюдалось у кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере, так как они в большей степени подвержены радиационному воздействию. Однако при этом не было обнаружено ни появления новых полос, принадлежащих ионам хрома, ни изменения поглощения в полосах, принадлежащих ионам  $Cr^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  в октаэдрических позициях.

Уменьшение интенсивности полос поглощения ионов  $Cr^{4+}$  менее значительно у кристаллов  $Mg_2SiO_4:Cr$  (рис. 2) и более существенно у кристаллов  $Mg_2SiO_4:Cr,Li$  (рис. 4). Кристаллы  $Mg_2SiO_4:Cr,Li$  отличались неоднородным распределением хрома, поэтому не удалось количественно оценить вклад в наблюдаемое изменение поглощения различий в установке кристалла в зондирующем луче спектрофотометра при измерении спектров пропускания до и после облучения.

Обнаружение явления перезарядки ионов хрома возможно и при исследовании люминесценции облученных кристаллов. Однако возбуждение люминесценции с помощью  $Ar^+$ -ионного лазера, длина волны излучения которого ( $\lambda = 514$  нм) ближе к максимуму полосы дополнительного поглощения, чем длина волны аргон-криптонового лазера ( $\lambda = 647$  нм), сопровождается обесцвечиванием кристаллов. При возбуждении люминесценции излучением аргон-криптонового лазера обнаружена немонотонная зависимость интенсивности люминесценции трехвалентного хрома от дозы облучения. Однако это изменение составляло не более 20% и находилось в пределах погрешности

примененной схемы измерения [12]. Поэтому, сделать какие-то определенные заключения по результатам исследования люминесценции облученных кристаллов не представилось возможным.

Суммируя вышесказанное, следует признать, что анализ всей совокупности экспериментальных данных не дает достаточных оснований для утверждения о наличии перезарядки ионов хрома в форстерите в описываемых экспериментах. Возникающие под воздействием ионизирующего излучения центры окраски, скорее всего, являются собственными дефектами кристаллической структуры форстерита.

Форстерит кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа –  $Pbnm$  ( $D_{2h}^{16}$ ). Кислородная подрешетка кристалла образована тремя структурно-неэквивалентными атомами кислорода в позициях O1, O2 и O3. Атомы магния занимают две структурно-неэквивалентные октаэдрические позиции: M1 с центром инверсии  $C_i$  и M2 с зеркальной симметрией  $C_s$ , атомы кремния – тетраэдры с зеркальной симметрией.

Упаковка атомов в кислородной подрешетке форстерита близка к плотнейшей гексагональной, т. е. образование интерстициальных кислородных дефектов (атомов внедрения) маловероятно. В структуре форстерита каждый атом кислорода связан с одним и только с одним атомом кремния, следовательно, образование кремниевых вакансий энергетически невыгодно, так как при этом должны были бы образовываться неустойчивые изолированные кластеры из четырех атомов кислорода, не связанных с центральным катионом. В то же время для кристалла форстерита отсутствуют структурные ограничения на образование вакансий в магниевой и кислородной подрешетках. Количественные оценки энергии образования собственных точечных дефектов методом компьютерного моделирования [16] показывают, что в магниевой подрешетке наиболее вероятно образование вакансий в позициях M1, в кислородной подрешетке – в позиции O3. При 1890 °C (температуре плавления форстерита) отношение концентраций вакансий в позициях M2/M1 и O2/O3 должно составить 0,01 и 0,03 соответственно.

Хром присутствует в кристаллах форстерита в виде ионов  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$  и  $Cr^{2+}$ . Ионы  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{2+}$  замещают ионы  $Mg^{2+}$  в октаэдрах M1 и M2, а ионы  $Cr^{4+}$  – ионы  $Si^{4+}$  в тетраэдрах. Причем, данные спектроскопии ЭПР свидетельствуют

о преимущественном заселении ионами  $\text{Cr}^{3+}$  позиции M1 [17].

Ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  являются изовалентными примесями, и их растворение в форстерите не приводит к появлению дополнительных собственных дефектов. Вхождение хрома в кристалл форстерита в виде неизовалентной примеси  $\text{Cr}^{3+}$  приводит к образованию центров с избыточным положительным зарядом. В отсутствие других примесей в роли зарядовых компенсаторов таких центров выступают отрицательно заряженные магниевые вакансии. Таким образом, растворение  $\text{Cr}^{3+}$  в форстерите ведет к увеличению концентрации магниевых вакансий в кристаллах, а последующее взаимодействие этих дефектов – к образованию хром-вакансионных ассоциатов. Компенсация избыточного положительного заряда, вносимого трехвалентным хромом при замещении иона  $\text{Mg}^{2+}$ , возможна также при сопряженном изоморфизме – сопутствующем растворении в кристалле иона меньшей валентности, чем замещаемый катион. Таким эффективным компенсатором могут выступать ионы лития в магниевой подрешетке [5, 18]. Концентрация магниевых вакансий в кристаллах хром-содержащего форстерита резко снижается с ростом содержания лития в образцах.

Авторы работы [19], исследовавшие воздействие ионизирующего излучения на особо чистые кристаллы галлиевых гранатов, пришли к выводу, что наиболее вероятным источником собственных дефектов в кристалле могут быть центры вида  $\text{O}^-$ , локализованные вблизи вакансий в катионной подрешетке. Именно этим центрам принадлежат полосы поглощения с максимумами 280 и 430 нм. Можно предположить, что подобного рода дефекты приводят к появлению в спектрах поглощения кристаллов форстерита полос с максимумами в областях 255–285 нм и 430 нм.

Авторы работы [19] так же отмечают, что поглощение в области 280 нм появлялось при окислительном воздействии на кристаллы особо чистых галлиевых гранатов. Отмечается и сходное поведение пиков поглощения при 280 нм и 430 нм.

Воздействие ионизирующего излучения на кристаллы лейкосапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) также привело к одновременному появлению полос поглощения в областях 220–240 нм и 400–480 нм [20]. Наиболее часто наблюдались полосы в районах 230 нм и 400 нм. Было обнаружено, что рубин ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) окрашивается значительно

интенсивнее, чем лейкосапфир. Обесцвечивание облученных кристаллов с возвращением оптической плотности к исходной достигалось при освещении светом определенных длин волн или в результате нагрева до относительно невысоких температур (400–500 °C). При этом оказалось, что зависимость радиационной стойкости рубина от концентрации хрома, как и в форстерите, имеет экстремум. С увеличением концентрации хрома интенсивность окраски растет, достигает максимума, а затем падает. Большое количество авторов полагают, что за различные полосы дополнительного поглощения у рубина ответственны не примеси, а ионы и дефекты основной решетки (*F*-центры, ионы  $\text{O}^-$  и др.). Однако, очевидно, что и ионы хрома причастны к образованию центров окраски. В то же время точные измерения магнитной восприимчивости и интенсивности поглощения в области *R*-линий показали, что изменение концентрации ионов трехвалентного хрома в  $\gamma$ -облученных до насыщения образцах изумруда лежала в пределах экспериментальной ошибки.

Наблюдаемые в описываемых экспериментах зависимости дополнительного поглощения от концентрации хром-вакансионных ассоциатов подтверждают предположение о связи дополнительного поглощения с собственными дефектами структуры кристаллов форстерита. Однако вся совокупность экспериментальных данных, в частности наличие максимума интенсивности дополнительного поглощения, а также характер зависимости от окислительного потенциала атмосферы роста только частично объясняются приведенными выше рассуждениями о роли магниевых вакансий и дефектов кислородной решетки. Возможно, что помимо хрома существенный вклад в дополнительное поглощение вносят неконтролируемые примеси переходных металлов в исходных оксидах, использовавшихся при синтезе кристаллов. Возможно существуют и другие механизмы образования наблюдаемых центров окраски. Поэтому необходимы дальнейшие исследования с целью объяснения природы наблюдаемого дополнительного поглощения. В частности, возможно, что затруднение в обнаружении перезарядки ионов хрома в спектрах поглощения связано с преимущественным участием в образовании центров окраски ионов хрома в позициях M1, которым соответствуют оптические переходы с малой силой осциллятора. В этом случае, пере-



зарядка ионов хрома может наблюдаться по изменению интенсивности люминесценции  $R$ -линий, характерных для центров  $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})$  и  $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})\text{-Li}^+$  [21].

### Заключение

В заключение важно отметить, что для подвергнутых облучению кристаллов форстерита характерным является воспроизводимость формы спектра дополнительного поглощения вне зависимости от технологических параметров роста и уровня легирования хромом. В случае дополнительного легирования литием кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере, в спектре поглощения появляется еще одна поляризованная полоса.

Интенсивность дополнительного поглощения кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере, существенно выше по сравнению с кристаллами, выращенными в нейтральной

атмосфере, однако при некоторой концентрации кислорода в ростовой атмосфере дополнительное поглощение достигает насыщения. У кристаллов, выращенных в окислительной атмосфере, зависимость дополнительного поглощения от концентрации хром-вакансионных ассоциатов проходит через максимум. Для сильнолегированных хромом кристаллов дополнительное поглощение заметно снижается и находится на приблизительно одинаковом уровне, который не зависит от окислительного потенциала ростовой атмосферы.

Явных свидетельств Perezарядки ионов хрома под воздействием ионизирующего излучения обнаружено не было. Поэтому, по аналогии с опубликованными данными для других оксидных кристаллов, можно предположить, что наблюдаемое дополнительное поглощение принадлежит собственным точечным дефектам кристаллической структуры форстерита, в частности,  $\text{O}^-$ -центрам.

\* \* \* \* \*

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Petricevic V., Gayen S.K., Alfano R.R.* Chromium-activated forsterite laser // OSA Proc. on tunable solid-state lasers. Washington: DC, 1989. V. 5. P. 77–84.
2. *Chudoba C., Fujimoto J.G., Ippen E.P., Haus H.A., Morgner U., Kärtner F.X., Scheuer V., Angelow G., Tschudi T.* All-solid-state Cr:forsterite laser generating 14-fs pulses at 1.3  $\mu\text{m}$  // Opt. Lett. 2001. V. 26. № 5. P. 292–294.
3. *Lebedev V.F., Gaister A.V., Tenyakov S.Yu., Zharikov E.V.*  $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  single crystal as promising active medium for one micron tunable solid state lasers // Proc. SPIE. Bellingham: WA, 2004. V. 5478. P. 37–41.
4. *Рябов И.Д., Гайстер А.В., Жариков Е.В.* ЭПР центров  $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$  в синтетическом форстерите  $\text{Cr}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 1. С. 51–55.
5. *Лебедев В.Ф., Рябов И.Д., Гайстер А.В., Подставкин А.С., Жариков Е.В., Шестаков А.В.* Спектральные и генерационные свойства нового лазерного кристалла  $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 8. С. 1447–1449.
6. *Гайстер А.В., Жариков Е.В., Лебедев В.Ф., Подставкин А.С., Теняков С.Ю., Шестаков А.В., Щербаков И.А.* Импульсная и непрерывная генерация на новом лазерном кристалле  $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 8. С. 693–694.
7. *Lebedev V.F., Tenyakov S.Yu., Podstavkin A.S., Shestakov A.V., Gaister A.V., Zharikov E.V., Scherbakov I.A.* CW and pulse laser action in new  $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  crystal // OSA Trends in Optics and Photonics. Washington: DC, 2005. V. 98. P. 7–12.
8. *Lebedev V.F., Tenyakov S.Yu., Gaister A.V., Podstavkin A.S., Shestakov A.V., Sorokin V.N.* Tunable continuous-wave operation of a  $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  laser // Opt. Lett. 2006. V. 31. P. 1438–1440.
9. *Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Узбиский С.Б., Шпотьок О.И., Черный Е.А., Вакив Н.М., Мокрицкий В.А.* Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники. Львов: Світ, 1994. 212 с.
10. *Kozmala M., Mugenski E., Strek W.* The effect of  $\gamma$ -irradiation on the optical properties of Cr-doped forsterite // ЖПС. 1995. Т. 62. № 4. С. 164–166.
11. *Kaczmarek S.M., Chen W., Boulon G.* Recharging processes of Cr ions in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals under influence of annealing and  $\gamma$ -irradiation // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. P. 41–47.

12. Лебедев В.Ф., Теняков С.Ю., Ванина Е.А., Гопащенко И.В., Симаков С.В., Жариков Е.В. Воздействие высокоэнергетичных электронов на спектрально-люминесцентные свойства легированных хромом лазерных монокристаллов форстерита  $Mg_2SiO_4:Cr$  // Перспективные материалы. 2005. № 3. С. 36–40.
13. Lebedev V.F., Tenyakov S.Yu., Vanina E.A., Gopienko I.V., Simakov S.V., Subbotin K. A., Zharikov E.V. Effect of high-energy electron irradiation on spectroscopic properties of forsterite single crystals // Proc. SPIE. 2006. V. 6054. Art. 605406.
14. Лебедев В.Ф., Гайстер А.В., Теняков С.Ю., Левченко А.Е., Дианов Е.М., Жариков Е.В. Спектрально-люминесцентные свойства сильнолегированных хромом монокристаллов форстерита. I. Спектры поглощения // Квант. электрон. 2003. Т. 33. С. 192–196.
15. Chen W., Boulon G. Growth mechanism of Cr:forsterite laser crystal with high Cr concentration // Opt. materials. 2003. V. 24. P. 163–168.
16. Jaoul O., Bertran-Alvarez Y., Liebermann R.C., Price G.D. Fe-Mg interdiffusion in olivine up to 9 GPa at  $T = 600\text{--}900$  °C; experimental data and comparison with defect calculations // Phys. Earth Planet. Interiors. 1995. V. 89. P. 199–218.
17. Mass J.L., Burlitch J.M., Markgraf S.A., Higuchi M., Dieckmann R., Barber D.B., Pollock C.R.J. Oxygen activity dependence of the chromium (IV) population in chromium-doped forsterite crystals grown by the floating zone technique // Cryst. Growth. 1996. V. 165. P. 250–257.
18. Дудникова В.Б., Гайстер А.В., Жариков Е.В., Гулько Н.И., Сенин В.Г., Урусов В.С. Влияние сопряженного изоморфизма на растворимость хрома в форстерите // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 8. С. 985–990.
19. Носенко А.Е., Костык Л.В. Радиационные центры окраски в галлиевых гранатах // УФЖ. 1986. Т. 31. № 1. С. 75–78.
20. Классен-Неклюдова М.В., Багдасаров Х.С. Рубин и сапфир. М.: Наука, 1974. 236 с.
21. Лебедев В.Ф., Теняков С.Ю., Рябов И.Д., Гайстер А.В., Жариков Е.В. Исследование центров  $Cr^{3+}(1)$  в лазерном кристалле  $Cr,Li:Mg_2SiO_4$  // XI Нац. конф. по росту кристаллов. Москва, 13–17 декабря 2004 г. Тезисы докладов. М.: ИКАН, 2004. С. 253.