

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА НА РАСТВОРИМОСТЬ ХРОМА И СООТНОШЕНИЕ ИОНОВ $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ В ФОРСТЕРИТЕ

Дудникова В.Б. (ГЕОХИ РАН), Гайстер А.В. (ИОФАН), Лебедев В.Ф. (ИОФАН),
Рябов И.Д. (ГИН РАН), Жариков Е.В. (ИОФАН), Урусов В.С. (ГЕОХИ РАН)

vdudnikova@mtu-net.ru

Ключевые слова: форстерит, коэффициент распределения, спектры поглощения, ЭПР, лазерные кристаллы

Форстерит (Mg_2SiO_4) – главный компонент важнейшего породообразующего минерала оливина. Кроме того, активированные хромом кристаллы форстерита являются хорошо известными лазерными кристаллами. В зависимости от условий роста кристаллов Cr может присутствовать в форстерите в различных валентных и структурных состояниях. Получена генерация лазерного излучения как на ионах Cr^{4+} , так и на ионах Cr^{3+} [1]. Проблема повышения концентрации оптически активных центров и их доли в общем содержании примеси хрома в форстерите является весьма актуальной для улучшения лазерных характеристик кристаллов. Одним из возможных способов воздействия на лазерные свойства Cr-содержащего форстерита является изменение фугитивности кислорода при выращивании кристалла. В работах [2,3] по результатам исследования оптических спектров поглощения сделан вывод о том, что с увеличением концентрации Cr в расплаве увеличивается доля центров Cr^{3+} в кристалле форстерита, что должно сказываться на его лазерных характеристиках. В настоящей работе исследовано влияние концентрации Cr в расплаве форстерита на его растворимость в кристалле и соотношение разновалентных составляющих ионов хрома.

Монокристаллы форстерита выращивали из расплава методом Чохральского при фугитивности кислорода $\lg f_{\text{O}_2} \cong -1,7$. Концентрацию хрома в расплаве (C_L) варьировали от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до 1,4 вес %. Распределение примеси хрома по длине кристалла определяли на электронном микроанализаторе. Информацию о валентном и структурном состоянии хрома получали из анализа оптических спектров поглощения и спектров ЭПР. Спектры поглощения исследовали в диапазоне 275-1250 нм. Центрам Cr^{3+} соответствуют полосы поглощения с максимумами 295 и 470 нм, центрам Cr^{4+} – полосы с максимумами 740 и 1085 нм. Изменение количества центров оценивали по изменению коэффициента поглощения соответствующих им полос.

На рис. 1 показана зависимость C_S от C_L , где C_S – начальная концентрация хрома в кристалле. В области низких концентраций хрома ($C_L \leq (1-2) \cdot 10^{-2}$ вес. %) коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом ($K = C_S/C_L$) можно считать постоянным и равным 0,2 (на рис.1. сплошной линией показана зависимость $C_S = 0,2 C_L$). В области более высоких содержания хрома (на рис. 1 показана пунктиром) наблюдается замедление темпов роста C_S , т.е. уменьшение K с ростом C_L .

Отклонение от закона Генри, по-видимому, связано с образованием в расплаве комплексов с участием ионов хрома, препятствующих вхождению хрома в кристалл.

Абсорбционная спектроскопия показала, что изменение коэффициентов поглощения в полосах, обусловленных центрами $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{Si}}^{4+}$, пропорционально изменению общего содержания примеси хрома в кристалле (рис. 2 а,б). Эти данные свидетельствуют о том, что соотношение центров $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{Si}}^{4+}$ не меняется при увеличении общей концентрации хрома в кристалле.

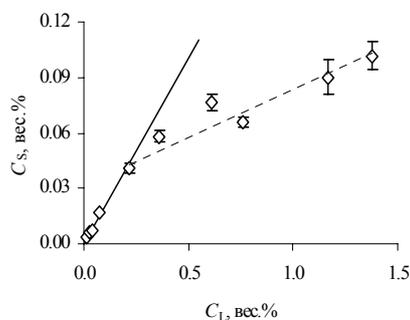


Рис.1. Зависимость концентрации примеси хрома в кристалле C_S от его концентрации в расплаве C_L

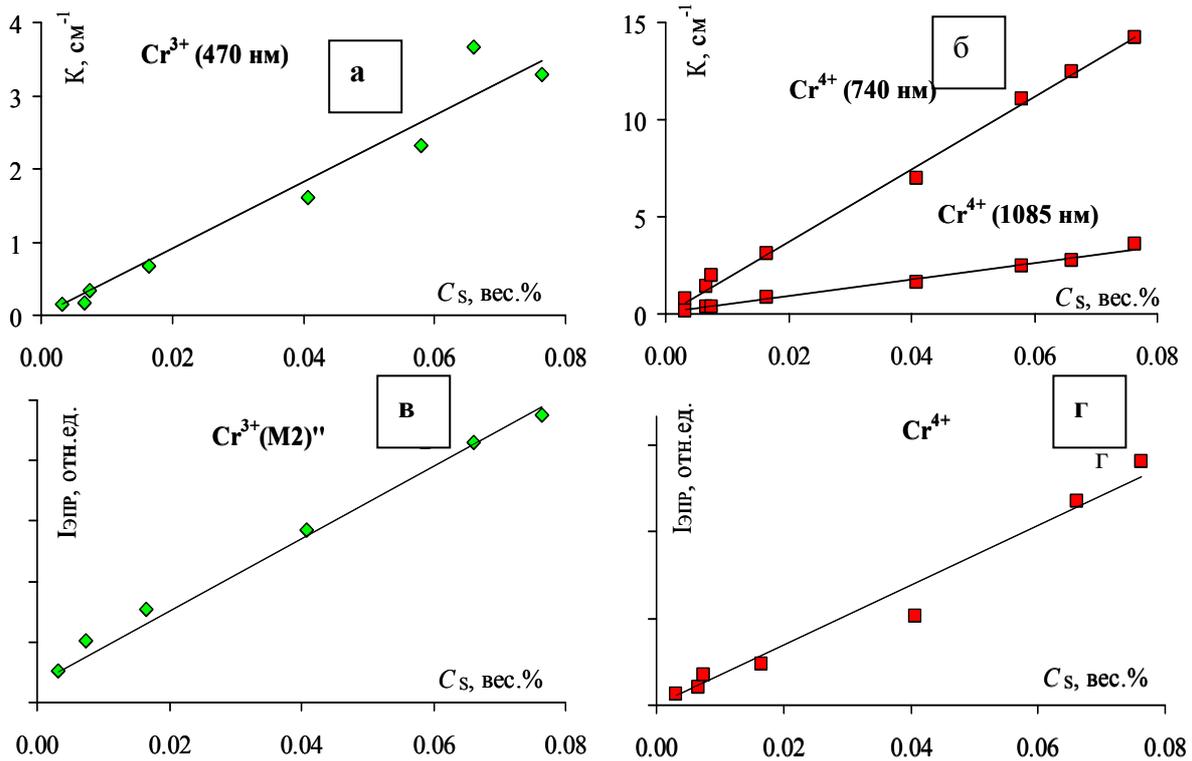


Рис.2. Зависимости величин коэффициентов оптического поглощения (а, б) и интегральной интенсивности сигнала ЭПР (в, г) для ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} от концентрации хрома в кристаллах форстерита

Концентрационные зависимости $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{Si}}^{4+}$ от содержания примеси в расплаве более или менее точно повторяют характер изменения C_S от C_L .

Анализ спектров ЭПР позволил выявить в кристаллах форстерита центры $\text{Cr}_{\text{Si}}^{4+}$ и различные виды центров ионов $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{3+}$, а именно, $\text{Cr}_{\text{Mg(M1)}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{Mg(M2)}}^{3+}$, представляющие собой ионы Cr^{3+} , локализованные в структурно неэквивалентных позициях магния М1 и М2, а также ассоциаты этих ионов с магниевыми вакансиями. Из данных, приведенных в работах [4, 5], следует, что оптическое поглощение трехвалентных ионов хрома обусловлено центрами $\text{Cr}^{3+}(\text{M2})''$ - ассоциатами двух ионов $\text{Cr}_{\text{Mg(M2)}}^{3+}$ и вакансии магния в (М1). Изменения концентрации центров $\text{Cr}^{3+}(\text{M2})''$ и $\text{Cr}_{\text{Si}}^{4+}$ от C_S по данным ЭПР описываются линейными зависимостями (рис. 2 в, г) и коррелируют с данными абсорбционной спектроскопии (рис. 2 а, б).

Таким образом, полученные результаты не подтверждают выводов работ [2,3] об увеличении соотношения центров $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ с ростом концентрации хрома в расплаве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 05-02-16750, 05-05-74082, 05-02-08199-офи -а) и гранта Минобрнауки № 9128.

Литература

1. Гайстер А.В. и др. // Кв. электроника. 2004. Т. 34. №8. СС. 693-694.
2. Yamaguchi Y. et al. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. PP. 996-1000.
3. Yamaguchi Y et al. // OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers. 1991. V. 10. PP. 52-56.
4. Лебедев В.Ф. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 8. СС. 1447-1449.
5. Lebedev V.F. et. al. // Proceedings of SPIE. 2004. V.5478. PP. 37-41.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006
*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии,
петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)*
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-19.pdf
Опубликовано 1 июля 2006 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006*
*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,
ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна*