

На правах рукописи



**Санина Виктория Вячеславовна**

**Исследование зарядового состояния ионов хрома и  
возможных механизмов его формирования в  
кристаллах форстерита**

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,  
материалов и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2019**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель:

**Субботин Кирилл Анатольевич**

кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

**Балбашов Анатолий Михайлович**

Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

**Волкова Елена Александровна**

Кандидат технических наук, доцент ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»**

Защита состоится 1 июля 2019 года в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ имени Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<https://diss.muctr.ru/author/1096/>). Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.12, д.т.н.

Н. А. Макаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Твердотельные лазеры на кристаллах хром-форстерита  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  обладают целым рядом уникальных свойств: плавной перестройкой длины волны генерации в спектральном диапазоне 1170-1370 нм, так называемом втором телекоммуникационном окне, условно безопасном для глаз, а также способны генерировать лазерные импульсы фемтосекундной длительности в режиме синхронизации мод. Накачка этих лазеров может осуществляться различными источниками, включая доступные полупроводниковые InGaAs-лазеры, излучающие в районе 970 нм. Все это открывает широкие потенциальные возможности применений Cr-Fo-лазеров в различных областях, в том числе в системах оптической записи, хранения, передачи и обработки информации, в медицине (в первую очередь – в офтальмологии, лазерной хирургии, фототерапии рака, оптической когерентной томографии), в системах навигации, дальнометрии, фотохимии, фемтохимии и т.д.

Вместе с тем, применение хром-форстеритовых лазеров сдерживается из-за наличия нескольких проблем, среди которых сравнительно низкие концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , а также присутствием паразитных форм хрома,  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Решение данной проблемы уже на протяжении многих лет продолжает оставаться важной и актуальной научной задачей.

**Целью работы** является детальное исследование возможностей повышения концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и уменьшения содержания паразитных форм хрома в лазерных кристаллах хром-форстерита  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  путем применения особых технологических приемов, а также получение новых фундаментальных научных данных о механизмах формирования ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах хром-форстерита при использовании этих приемов. Для достижения этих целей в работе решались следующие **задачи**:

- Исследование влияния атмосфер выращивания кристаллов хром-форстерита и введения дополнительных гетеровалентных оптически неактивных примесей ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) в состав кристалла на соотношение концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах, на спектрально-люминесцентные и лазерные генерационные характеристики кристаллов.
- Исследование динамики эволюции концентраций ионов хрома различных валентностей в кристаллах хром-форстерита, выращенных в различных условиях, в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига.
- Исследование зависимости концентраций ионов хрома различных валентностей в кристаллах хром-форстерита от соотношения концентраций  $\text{MgO/SiO}_2$  в расплавах, из которых были выращены кристаллы.

### **Научная новизна.**

- Методами оптической абсорбционной спектроскопии с разложением спектров поглощения на элементарные гауссианы на концентрационных сериях образцов системно исследована зависимость концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах хром-форстерита от условий выращивания (атмосфера роста и введение дополнительных легирующих примесей ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ))

- Исследована зависимость концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах хром-форстерита, а также параметров элементарной ячейки, гидростатических плотностей и фактических молярных масс кристаллов от избыточного количества  $\text{MgO}$  в составе расплава.

- Исследованы динамики эволюции концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах хром-форстерита, выращенных в различных условиях, в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига. Предложены возможные объяснения полученных зависимостей.

- Получена лазерная генерация на кристаллах  $\text{Cr}$ -форстерита с дополнительной легирующей примесью  $\text{Sc}^{3+}$ . Полученные генерационные характеристики сопоставлены с аналогичными характеристиками, измеренными в аналогичных условиях для кристалла без скандия.

### **Практическая значимость.**

1. Показано, что введение в состав кристалла хром-форстерита ионов скандия резко снижает содержание трехвалентного хрома. Генерационные характеристики такого кристалла заметно превышают аналогичные характеристики кристалла без скандия.

2. Показано, что длительный высокотемпературный окислительный отжиг кристалла хром-форстерита, выращенного в стандартных, слабо-окислительных условиях повышает содержание четырехвалентного хрома в кристалле в 1,5 раза, снижает содержание трехвалентного хрома в 2 раза и практически полностью удаляет из него двухвалентный хром.

3. Показано, что рост монокристаллов хром-форстерита методом Чохральского из расплавов, обогащенных  $\text{MgO}$ , способствует увеличению содержания четырехвалентного хрома в кристаллах до 2 раз по сравнению с кристаллами, выращенными из стехиометрического расплава.

Таким образом, в работе показано три способа улучшения соотношения концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах хром-форстерита, которые могут

повысить эффективность хром-форстеритовых лазеров и расширить сферы их применения.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Атмосфера выращивания, а также введение дополнительных оптически неактивных гетеровалентных примесей ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) существенным образом влияют на перераспределение концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах. Структура оптического центра ионов  $\text{Cr}^{4+}$  при этом не меняется.
- Перспективным технологическим приемом, улучшающим соотношение концентраций четырех-, двух- и трехвалентного хрома в лазерных кристаллах хром-форстерита представляется введение дополнительной легирующей примеси скандия, что подтверждено генерационными измерениями.
- Длительный высокотемпературный окислительный отжиг кристалла хром-форстерита, выращенного в стандартных условиях, способен в полтора раза увеличить содержание ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , вдвое снизить содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и практически избавить кристалл от двухвалентного хрома. Оптимальная температура отжига на воздухе составляет  $1250^\circ\text{C}$ , при этом равновесное состояние достигается примерно за 1000 часов обработки.
- В кристаллах имеется сдерживающий фактор структурного или кристаллохимического плана, который препятствует дальнейшему превращению  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  в процессе отжига кристаллов хром-форстерита на воздухе. Он формируется уже на этапе роста кристалла и зависит от его условий. Вероятно, этим фактором является ограниченное количество кремниевых вакансий в кристалле.
- Дополнительная примесь лития стабилизирует трехвалентное состояние хрома в форстерите в процессе отжига кристаллов.
- Избыток  $\text{MgO}$  в расплаве, из которого выращиваются кристаллы хром-форстерита, приводит к улучшению вхождения четырехвалентного хрома. Вхождение трехвалентного хрома при этом также улучшается, но только вплоть до избытка  $\text{MgO}$  в расплаве 1 отн. %, затем этот процесс выходит на насыщение.
- С ростом избыточного количества  $\text{MgO}$  в расплаве параметры элементарной ячейки получаемых кристаллов, а также их фактическая молярная масса медленно и монотонно уменьшаются. Гидростатическая плотность на начальных участках зависимости, при малых избытках  $\text{MgO}$  немного уменьшается, а при значительных избытках  $\text{MgO}$  - растет синхронно с ростом рентгеновской плотности.

- Гидростатические плотности и фактические молярные массы всех кристаллов, выращенных из нестехиометрических расплавов, дефицитны по отношению к соответствующим номинальным величинам, что говорит о значительном количестве вакансий в кристаллах.

**Достоверность результатов** обеспечена использованием комплекса современных методов исследования, значительным количеством параллельных измерений, оценкой погрешности измерений и расчетов, воспроизводимостью и самосогласованностью результатов экспериментов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированного состояния», 13-19 сентября 2015 г., Краснодар, Россия; XVII international conference «Laser Optics-2016», June 27 - July 1 2016 Saint-Petersburg, Russia; The 18-th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy «ICCGE-18», August 7- 12 2016 Nagoya, Japan; XXII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» Краснодар, 18-24 сентября 2016 г; CLEO®/Europe-EQEC 2017 the Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe and the European Quantum Electronics Conference, Munich, Germany, 25-29 June 2017; 21st American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-21), July 30 - August 4, 2017, Santa Fe, New Mexico, USA; XXIII Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» 17-23 сентября 2017 г. , Краснодар, Россия; The 18-th International Conference on Laser Optics, June 4-8 2018, St.Petersburg, Russia; The 26th International Conference on Advanced Laser Technologies, September 09-14, 2018, Tarragona, Spain; XXIV Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 16-22 сентября 2018 г., Краснодар, Россия; Sixth European Conference on Crystal Growth (ECCG6), 16-20 September 2018, Varna, Bulgaria.

**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов, обработке, систематизации и анализе результатов, формулировании основных выводов, подготовке и оформлении материалов исследований для публикаций, а также их представлении на международных и всероссийских конференциях.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, по пунктам 1, 4 и 5.

**Публикации.** Основные научные результаты, полученные по итогам выполнения диссертации, отражены в 15 статьях в международных и российских журналах, из них 10 статей входят в перечень ВАК, 6 статей – в базу Scopus и 5 статей – в Web of Science. Результаты работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях; опубликовано 13 докладов в виде тезисов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты №15-02-07621, № 18-33-01200), РНФ (№ 18-12-00517), Грант Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-8503.2016.2.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и выводов, списка цитируемой литературы, включающего 116 наименования. Текст работы изложен на 159 печатных страницах, включает 7 таблиц, 39 рисунков, и 22 формулы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследования, цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** приведен обзор научно-технической литературы, в котором кратко изложена история развития лазерной генерации на монокристаллах форстерита, потенциальные возможности применения таких лазеров, а так же недостатки хром-форстерита, как лазерного кристалла, и опробованные на данный момент пути их устранения. Твердотельные лазеры на кристаллах  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  обладают плавной перестройкой длины волны излучения в диапазоне длин волн от 1167 до 1370 нм, а также способны эффективно генерировать фемтосекундные импульсы (до 14 фс) в режиме синхронизации мод. Среди недостатков данных кристаллов можно отметить невысокие доступные концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ; присутствие паразитных форм хрома,  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Эти недостатки потенциально устранимы, при помощи особых технологических приемов. На данный момент в той или иной степени изучена возможность применения таких приемов, как выращивание кристаллов в сильно-окислительных атмосферах, введение в кристалл

дополнительных оптически неактивных гетеровалентных примесей, применение высокотемпературного окислительного отжига кристаллов.

Так же в главе приведены данные о составе, структуре и физико-химических свойствах форстерита и точечных дефектах, характерных для данных кристаллов. Форстерит относится к группе оливинов. Сингония орторомбическая, пространственная группа  $R\bar{3}m$ . Структура форстерита содержит октаэдрически координированные магниевые позиции, в которых локализуется двух- и трехвалентный хром, а также тетраэдрические кремниевые позиции, в которые входит четырехвалентный хром.

Основными характерными точечными дефектами являются вакансии в подрешетке магния и кислорода, а так же магниевые интерстиции. Кремниевые вакансии в форстерите считаются маловероятными и энергетически невыгодными. Плавится кристалл конгруэнтно при температуре 1890 °С. В литературе имеются серьезные разночтения по поводу конгруэнтно плавящегося состава форстерита и области его гомогенности, а также возможности выращивания однофазных монокристаллов форстерита высокого качества из расплавов с различными отклонениями состава расплава от стехиометрии. При этом влияние нестехиометрии на валентное состояние ионов хрома в доступной литературе не изучалось.

**Во второй главе** описаны методы получения и исследования экспериментальных образцов, используемые при этом материалы. В работе применялись следующие методы синтеза и исследования образцов:

- Выращивание монокристаллов методом Чохральского в различных, контролируемых атмосферах;
- Длительный высокотемпературный окислительный отжиг кристаллов;
- Оптическая абсорбционная спектроскопия в поляризованном свете;
- Аппроксимация спектров поглощения суммой элементарных гауссиан;
- Люминесцентно-кинетический анализ;
- Измерение гидростатической плотности кристаллов;
- Рентгено-фазовый анализ, расчет параметров кристаллической решетки;
- Микрондовый рентгеноспектральный анализ;
- Лазерные генерационные эксперименты

**В третьей главе** приведены результаты исследований серии монокристаллов хром-форстерита  $Cr:Mg_2SiO_4$ , выращенных в различных атмосферах (стандартной слабо-окислительной, квази-инертной и сильно окислительной), а также с различными дополнительными гетеровалентными легирующими примесями ( $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ).



Для определения соотношения концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах на них были измерены поляризованные спектры оптического поглощения в спектральном диапазоне от 200 до 2000 нм. В кристаллах обнаружены характерные полосы поглощения трех различных степеней окисления хрома:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ . Интенсивности этих полос существенно отличаются от образца к образцу, вследствие весьма различных концентраций указанных форм хрома в образцах, выращенных в различных условиях. Все обнаруженные полосы поглощения имеют весьма значительные полуширины и сильно перекрываются друг с другом. Однако, применив разработанную в нашей лаборатории специально для хром-форстерита математическую модель, мы смогли разложить эти спектры на элементарные гауссианы и, тем самым, разделить вклады всех трех основных валентностей хрома. Пример поляризованного спектра поглощения монокристалла хром-форстерита с разложением на гауссианы приведен на рисунке 1.

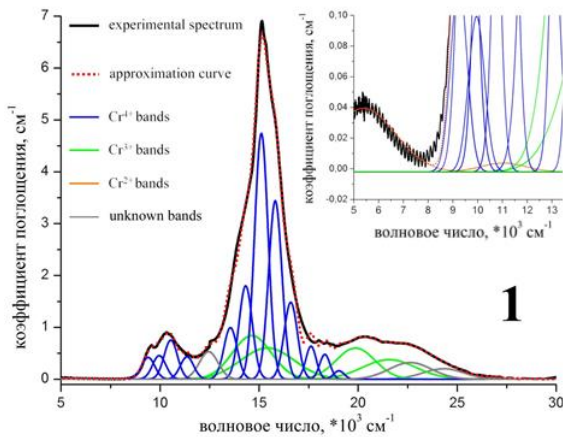


Рисунок 1. Пример аппроксимации спектра поглощения кристалла хром-форстерита (поляризация  $E||c$ ,  $T = 300$  К.

Чем более окислительной являлась ростовая атмосфера, тем большая концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и меньшая концентрация паразитных форм хрома были обнаружены в образцах. Дополнительные примеси также заметно влияют на перераспределение разновалентных форм хрома, даже будучи в весьма незначительных концентрациях. Наиболее интересным с практической точки зрения выглядит дополнительное легирование кристаллов ионами скандия, которое резко снижает долю ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в общем количестве хрома в кристаллах.

Из кристаллов, дополнительно легированных скандием и, для сравнения, легированных только хромом, были изготовлены активные лазерные элементы, и проведены лазерные генерационные эксперименты в непрерывном режиме, в режиме перестройки длины волны генерации и в режиме синхронизации мод.

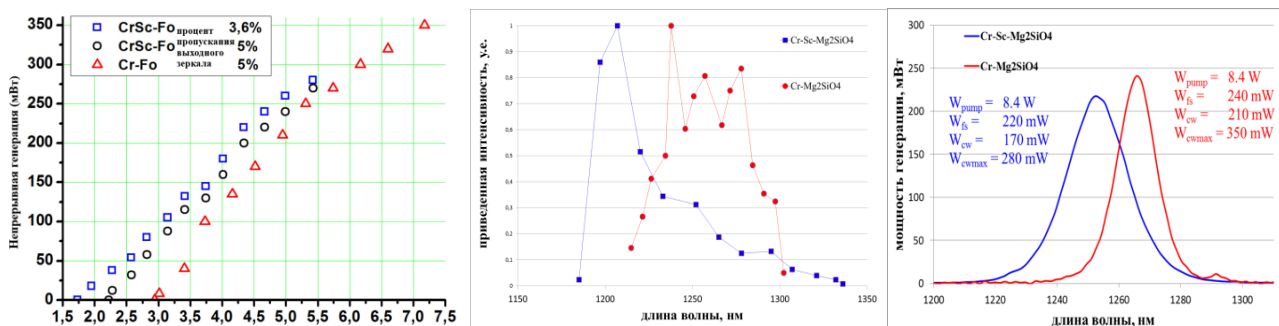


Рисунок 2. Сравнительные характеристики лазеров на кристаллах хром-форстерита со скандием и без него: мощность генерации от поглощенной мощности накачки (слева), диапазоны перестройки (середина) и спектры генерации в режиме синхронизации мод (справа).

Непрерывная генерация кристаллов со скандием имеет меньший порог, чем без него при сравнимом дифференциальном КПД. Диапазон перестройки генерации по частоте в кристалле со скандием шире, чем в кристалле без скандия. Спектр генерации в режиме синхронизации мод на кристалле со скандием также значительно шире, чем на кристалле сравнения, что означает при прочих равных условиях существенно меньшую продолжительность фемтосекундного импульса. Таким образом, в кристалле со скандием во всех трех режимах получено заметное улучшение параметров генерации, чем для стандартного кристалла хром-форстерита. Это улучшение, вероятно, обусловлено снижением негативного влияния паразитных ионов трехвалентного хрома.

Были измерены кинетики затухания люминесценции  $\text{Cr}^{4+}$  всех серий кристаллов, исследованных в работе. Кинетики во всех образцах оказались моноэкспоненциальными, а времена жизни - практически одинаковыми,  $\sim 3$  мкс. Это означает, что ни один из примененных в работе технологических приемов практически не меняет локальной структуры оптических центров,  $\text{Cr}^{4+}$ , а меняет только концентрацию этих центров.

**В четвертой главе** описаны результаты изучения динамики эволюции соотношений концентраций ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах хром-форстерита, выращенных в различных условиях, в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига. Мониторинг концентраций этих ионов на разных стадиях отжига осуществлялся по спектрам поглощения кристаллов. Оптимальная температура отжига оказалась равной  $1250$  °С. При меньших температурах статистически значимых изменений в кристаллах за разумное время отжига не происходило. Использование же температур  $1300$  °С и выше приводит к заметному селективному испарению  $\text{Cr}^{4+}$  с поверхности образцов.

Были проведены серии отжиговых экспериментов на образцах, выращенных в стандартной, в квази-инертной, в сильно-окислительной атмосфере, а также на образцах с ионами лития. На рисунке 3 приведены динамики изменения содержания разновалентных форм хрома в образце, выращенном в слабо-окислительной атмосфере.

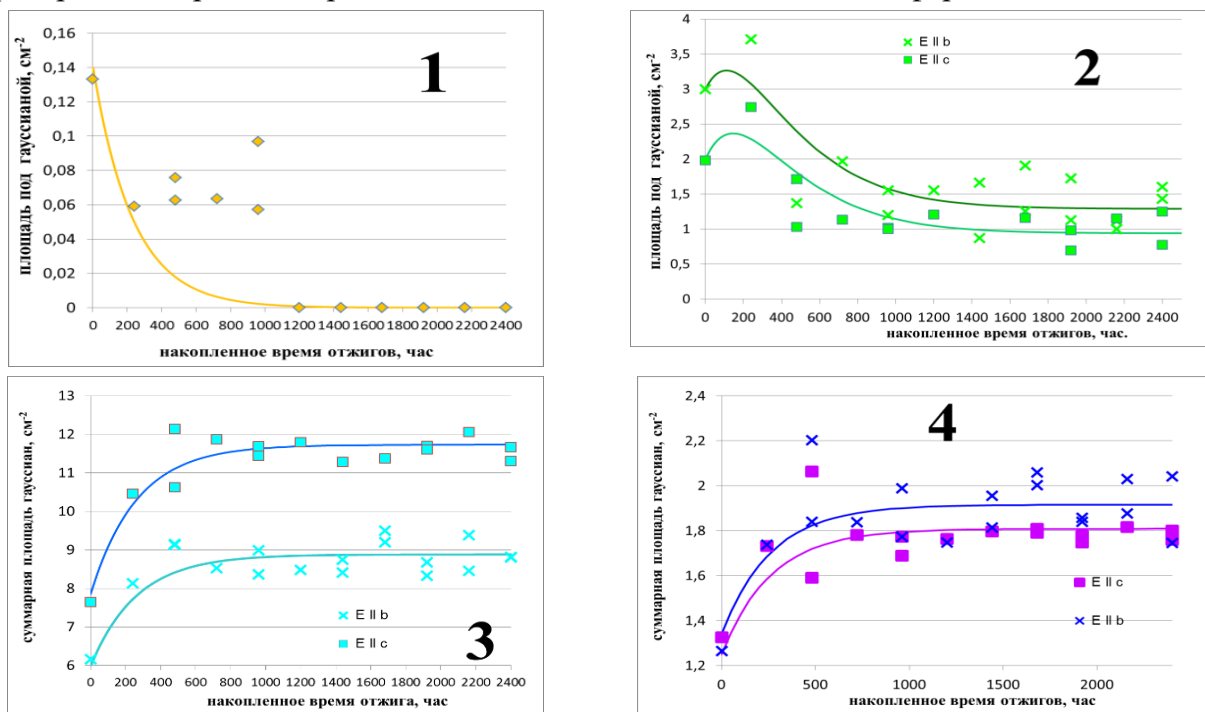


Рис. 3. Динамики изменения интенсивностей характерных полос поглощения разновалентных форм хрома в образце, выращенном в слабо-окислительной атмосфере, в процессе его окислительного отжига. (1) -  $Cr^{2+}$ , (2)  $Cr^{3+}$ , (3) -  $Cr^{4+}$ , переход  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$ , (4) -  $Cr^{4+}$ , переход  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$

Из представленных динамик видно, что содержание ионов  $Cr^{2+}$  монотонно падает с ростом накопленного времени отжига и, спустя ~1000 часов отжига, этот ион перестает определяться спектрально-абсорбционными методами, аналогичная ситуация наблюдается и для образца, выращенного в квази-инертной атмосфере.

Содержание ионов  $Cr^{4+}$  в образцах, выращенных в слабо-окислительной и в квази-инертной атмосфере, в течение первых 1000 часов отжига возрастает и далее выходит на насыщение. При этом уровень концентрации  $Cr^{4+}$ , при котором достигается это насыщение, в этих двух образцах кардинально различный, при том, что кристалл-матрица и условия отжига в обоих случаях одинаковы.

Для кристалла, выращенного в сильно-окислительной атмосфере, заметного увеличения содержания ионов  $Cr^{4+}$  при отжиге не наблюдалось. Вероятно, это связано с тем, что четырехвалентный хром доминирует в этом образце еще до отжигов.

Динамика изменения концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в образцах немонотонна: на начальном этапе отжига наблюдается некоторый рост его содержания, который затем сменяется падением. Однако, спустя 1000 часов отжига какие-либо изменения содержания этого иона в образце практически прекращаются несмотря на то, что еще остается некоторое количество трехвалентного хрома, который мог бы потенциально превратиться в  $\text{Cr}^{4+}$ . Мы считаем, что причиной этого является некое структурное или кристаллохимическое ограничение, закладываемое на этапе роста кристаллов и зависящее от его условий. Вероятно, это недостаток кремниевых вакансий, которые необходимы для образования четырехвалентного хрома.

Эксперименты по отжигу кристаллов с литием показали, что примесь лития в кристаллах хром-форстерита стабилизирует трехвалентный хром в кристаллах хром-форстерита не только во время роста (что было известно ранее), но также и при окислительном отжиге кристаллов, и это препятствует образованию четырехвалентного хрома в процессе такого отжига.

**В пятой главе** приведены результаты исследований влияния соотношения концентраций  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  в расплавах, из которых выращивались кристаллы хром-форстерита на концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в полученных образцах. В рамках данной главы методом Чохральского была выращена серия из 11 монокристаллов хром-форстерита из расплавов, содержащих избыток  $\text{MgO}$  над стехиометрией форстерита ( $\text{MgO}:\text{SiO}_2 = 2:1$ ). Содержание избыточного  $\text{MgO}$  в расплаве в пределах данной серии варьировалось от 0 до 2,1 мол. % (здесь и далее по тексту избыток  $\text{MgO}$  считается по отношению к содержанию  $\text{MgO}$  в строго стехиометрическом составе).

Атмосфера выращивания всех образцов серии была одинаковой, особо-чистый аргон + 1,2 об. % кислорода. Концентрация хрома во всех расплавах также была одинаковой и составляла 0,067 мол. %. По нашим оценкам, в кристалл при этом должно попадать примерно ~ 0,0135 мол.%. Столь малые концентрации хрома не позволили нам с разумной точностью и достоверностью отследить тенденцию изменения содержания ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в полученных образцах в зависимости от состава расплава, поскольку характерная полоса оптического поглощения данного иона имеет весьма малое сечение поглощения. Зато использование пониженных концентраций хрома дает нам определенную уверенность в том, что в данной серии экспериментов хром сам по себе не оказывает существенного влияния ни на соотношение концентраций  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  в расплаве и в кристалле, ни на параметры элементарной ячейки получаемых образцов, ни на их гидростатическую плотность, ни на фактическую молярную массу.

Кристаллы, выращенные, из строго стехиометрических расплавов, а также расплава, с избытком MgO в количестве 2,1 мол. %, т.е., представляющие собой крайние члены данной концентрационной серии, содержат заметные количества побочных фаз. Это нарушает оптическую прозрачность образцов. На РФА рентгенограмме образца с максимальным избытком оксида магния, как и ожидалось, присутствует значительное количество побочной фазы MgO.

Включения побочных фаз, обогащенных оксидом кремния, ожидаемые в случае образцов, выращенных из стехиометрических расплавов, по-видимому, являются рентгеноаморфными, так как РФА-рентгенограммах мы не видим соответствующих рефлексов, зато видим мощное диффузное гало, характерное для аморфных фаз. Остальные образцы данной серии, выращенные из расплавов с избыточным количеством MgO от 0,15 до 2,0 мол.%, оказались прозрачными и однофазными.

В работе были изучены поляризованные спектры оптического поглощения всех выращенных кристаллов. Из них были выявлены относительные концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах в зависимости от состава расплава, из которого они были выращены. Полученные зависимости представлены на рис 4.

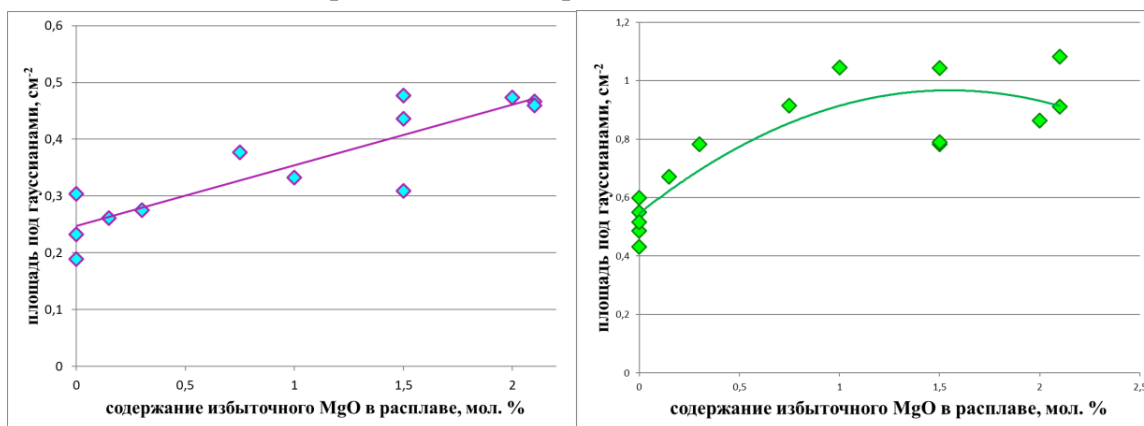


Рисунок 4. Амплитуды гауссиан характерной полосы поглощения иона  $\text{Cr}^{4+}$  в районе 1 мкм (слева) и характерной полосы поглощения иона  $\text{Cr}^{3+}$  в районе 450 нм (справа) в зависимости от избыточного содержания MgO в расплаве, из которого был выращен кристалл.

Видно, что концентрация  $\text{Cr}^{4+}$  постепенно растет с ростом избытка MgO в расплаве. Общий рост в пределах всей серии составляет примерно вдвое. Одновременно с этим, содержание  $\text{Cr}^{3+}$  при небольших отклонениях состава расплава от стехиометрии также растет, однако при более значительных отклонениях этот рост выходит на насыщение или даже проходит через максимум. Такое различие в поведении ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в данной серии дают возможность

выбрать оптимальный состав расплава, обеспечивающий получение кристаллов с наилучшим соотношением концентраций трех- и четырехвалентного хрома.

Рост концентрации  $Cr^{4+}$  в кристаллах с ростом содержания  $MgO$  в расплаве (и, очевидно, в кристалле) легко объяснить тем, что избыток  $MgO$  в кристаллах провоцирует образование кремниевых вакансий, которые необходимы для успешного вхождения в кристалл ионов четырехвалентного хрома. Улучшение вхождения  $Cr^{3+}$  в кристалл в этих условиях с позиций кристаллохимии объяснить невозможно. Вероятно, этому способствуют некие неравновесные процессы, происходящие на фронте кристаллизации в процессе выращивания кристаллов.

Из РФА рассчитывали параметры ячейки кристаллов данной серии, из которых, в свою очередь, были рассчитаны рентгеновские плотности кристаллов. Также были измерены гидростатические плотности. Зависимость обеих видов плотностей от состава расплавов приведена на рис. 5 (слева). Из полученных объемов элементарной ячейки и гидростатических плотностей образцов были рассчитаны фактически молярные массы кристаллов (рис. 5, справа)

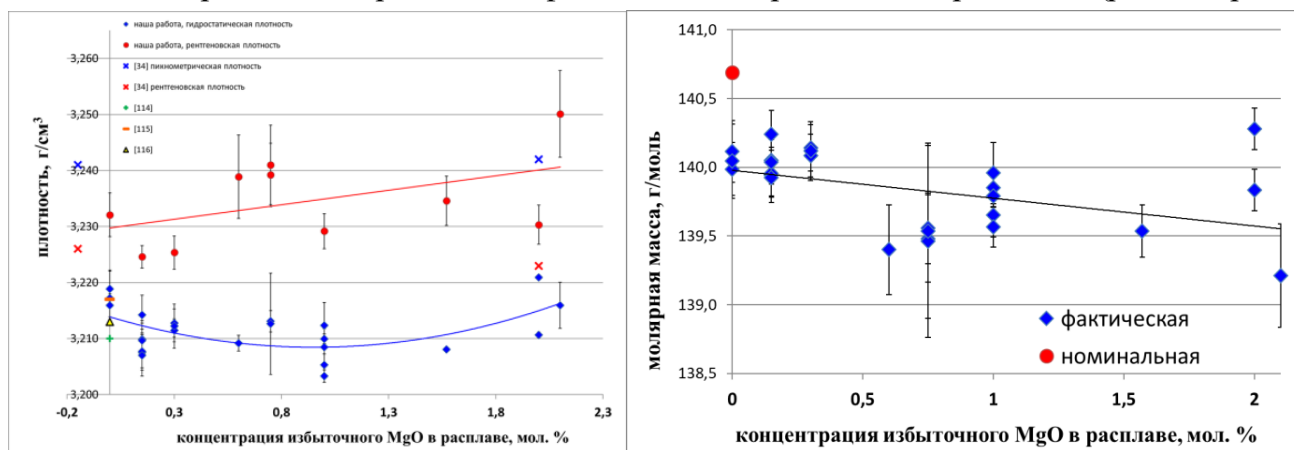


Рисунок 5. Гидростатические и рентгеновские плотности изученных кристаллов (слева), номинальная и фактические молярные массы изученных кристаллов (справа) в зависимости от состава расплавов.

Гидростатическая плотность и фактическая молярная масса меняются с изменением состава расплавов. Это является косвенным свидетельством того, что фактические составы кристаллов хром-форстерита, выращенных из расплавов различных составов, также различаются между собой. Отметим также, что гидростатическая плотность и фактическая молярная масса всех кристаллов меньше соответствующих номинальных значений (рентгеновской плотности и номинальной молярной массы, соответственно), что свидетельствует о наличии значительного количества вакансий в кристаллах.

## ВЫВОДЫ

В результате работы показано, что:

1. Атмосфера выращивания и введение дополнительных оптически неактивных гетеровалентных примесей ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) существенным образом влияют на перераспределение концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах. Структура оптического центра ионов  $\text{Cr}^{4+}$  при этом не меняется.

2. Перспективным технологическим приемом, улучшающим соотношение концентраций четырех-, двух- и трехвалентного хрома в лазерных кристаллах хром-форстерита представляется введение дополнительной легирующей примеси скандия, что подтверждено генерационными измерениями.

3. Длительный высокотемпературный окислительный отжиг кристалла хром-форстерита, выращенного в стандартных слабо-окислительных условиях, способен увеличить содержание ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в полтора раза, вдвое снизить содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и практически избавиться от двухвалентного хрома. Оптимальная температура отжига данных кристаллов на воздухе составляет  $1250^\circ\text{C}$ , при этом равновесное состояние достигается примерно за 1000 часов обработки.

4. В кристаллах имеется сдерживающий фактор структурного или кристаллохимического плана, который препятствует дальнейшему превращению  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  в процессе отжига кристаллов хром-форстерита на воздухе. Он формируется уже на этапе роста кристалла и зависит от его условий. Вероятно, это ограниченное количество кремниевых вакансий в кристалле.

5. Дополнительная примесь лития стабилизирует трехвалентное состояние хрома в форстерите в процессе отжига кристаллов.

6. Избыток  $\text{MgO}$  в расплаве, из которого выращиваются кристаллы хром-форстерита, приводит к улучшению вхождения четырехвалентного хрома. Вхождение трехвалентного хрома при этом также улучшается, но только вплоть до избытка  $\text{MgO}$  в расплаве 1 мол. %, затем этот процесс выходит на насыщение.

7. С ростом избыточного количества  $\text{MgO}$  в расплаве параметры элементарной ячейки получаемых кристаллов, а также их фактическая молярная масса медленно и монотонно уменьшаются. Гидростатическая плотность на начальных участках зависимости немного уменьшается, что можно объяснить только вхождением в кристалл сверх-стехиометрического  $\text{MgO}$  с образованием кремниевых вакансий. При значительных избытках  $\text{MgO}$  гидростатическая плотность растет синхронно с ростом рентгеновской плотности.

8. Гидростатическая плотность и фактическая молярная масса всех кристаллов, выращенных из нестехиометрических расплавов, дефицитны по отношению к соответствующим номинальным величинам, что говорит о значительном количестве вакансий в кристаллах.

## СПСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК РФ:*

1. Subbotin K.A., **Slavkina V.V.**, Lis D.A., Lis O.N. and Zharikov E.V. Evolution of  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{2+}$  Contents in Cr:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  Single Crystals During their Prolonged High-Temperature Oxidizing Annealing // J. Crystal Growth, vol. 468, 2017, pp. 718–723.

2. **Sanina V.V.**, Mitrokhin V.P., Subbotin K.A., Lis D.A., Lis O.N., Ivanov A.A. and Zharikov E.V. Tunable Mode-Locked Laser Action of Cr<sup>4+</sup> in codoped Forsterite Cr,Sc:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // Laser Physics, 2018, vol. 28, issue 1, 015803.
3. **Slavkina V.V.**, Mitrokhin V.P., Subbotin K.A., Lis D.A., Lis O.N. and Zharikov E.V. First Tunable and Mode-Locked Laser Action at Cr<sup>4+</sup> and Sc<sup>3+</sup> co-Doped Forsterite Cr,Sc:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Crystals // CLEO®/Europe-EQEC 2017 the Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe and the European Quantum Electronics Conference, Munich, Germany, 25-29 June 2017, Proceedings Paper (IEEE, NEW YORK, USA)
4. Subbotin K.A., **Slavkina V.V.**, Lis D.A., Lis O.N., Zharikov E.V. Evolution of Cr<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>2+</sup> contents in Cr:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystals during those oxidizing annealing // XVII international conference «Laser Optics-2016», June 27 - July 1 2016 Saint-Petersburg, Russia, Proceedings Paper (IEEE, NEW YORK, USA)
5. **Sanina V.V.**, Subbotin K.A., Lis D.A., Voronov V.V., Zharikov E.V. Spectroscopic characteristics of Cr:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> laser crystals grown from non-stoichiometric melts // The 18-th International Conference on Laser Optics, June 4-8 2018, St.Petersburg, Russia. Proceedings Paper (IEEE, NEW YORK, USA), p. 44
6. Subbotin K.A., **Sanina V.V.**, Lis D.A., Zharikov E.V. Affect of high-temperature oxidizing annealing on spectroscopic characteristics of Cr:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> laser crystals grown in different conditions // The 18-th International Conference on Laser Optics, June 4-8 2018, St.Petersburg, Russia. Proceedings Paper (IEEE, NEW YORK, USA), p. 45
7. Жариков Е.В., Субботин К.А., Лис Д.А., **Славкина В.В.**, Лис О.Н. Эволюция концентраций ионов Cr<sup>4+</sup>, Cr<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup> в монокристаллах Cr:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига // XXII международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» Краснодар, 18-24 сентября 2016 г. Материалы конференции, с. 287-291.
8. **Санина В.В.**, Субботин К.А., Лис Д.А., Жариков Е.В. Особенности спектральных свойств монокристаллов хром-форстерита, выращенных из расплавов различных составов // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIII Междунар. науч. конф. 17-23 сентября 2017 г., Краснодар (под науч. ред. Исаева В.А., Лебедева А.В.) Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. ISBN 978-5-8209-1376-1, с. 267-270.
9. Субботин К.А., **Санина В.В.** Математическая модель для аппроксимации поляризованных спектров оптического поглощения монокристаллов Cr:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIV Междунар. науч. конф. 16-22 сентября 2018 г., Краснодар (под науч. ред. Исаева В.А., Лебедева А.В.) Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2018. ISBN 978-5-6041274-0-7, с. 259-264.
10. **Санина В.В.**, Субботин К.А., Лис Д.А., Воронов В.В., Жариков Е.В. Влияние нестехиометрии на соотношение разновалентных форм хрома в монокристаллах хром-форстерита и на спектральные характеристики образцов // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIV Междунар. науч. конф. 16-22 сентября 2018 г., Краснодар (под науч. ред. Исаева В.А., Лебедева А.В.) Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2018. ISBN 978-5-6041274-0-7, с. 265-268.

Заказ №

Объем 1 п.л.

Тираж 100 экз.

---

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева