

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель

к.т.н., доцент

Субботин К.А.

**Москва – 2019 год**

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
1. Обзор литературы .....	11
1.1 Потенциальные области применения лазеров на кристаллах хром-форстерита .....	11
1.2 Генерационные характеристики хром-форстеритовых лазеров и история достижений этих характеристик .....	13
1.3 Состав, структура и физико-химические свойства форстерита ..	22
1.3.1 Точечные дефекты в кристаллах форстерита.....	28
1.3.2 Фазовая диаграмма. ....	30
1.4 Недостатки хром-форстерита как лазерного кристалла .....	36
1.4.1 Развитая безызлучательная многофононная релаксация .....	37
1.4.2 Малый стоксов сдвиг между поглощением и люминесценцией. ....	42
1.4.3 Технологически устранимые недостатки.....	44
1.5 Изученные пути устранения недостатков хром-форстерита.....	51
1.6 Выводы из обзора литературы .....	58
2. Материалы и методы исследования.....	60
2.1 Материалы и реактивы .....	60
2.2 Подготовка образцов .....	61
2.2.1 Рост.....	61
2.2.2 Ориентация .....	71
2.2.3 Резка .....	72
2.2.4 Шлифовка и полировка .....	74

2.3	Измерение спектров оптического поглощения в поляризованном свете .....	76
2.4	Разложение спектров поглощения на элементарные гауссианы.	78
2.5	Отжиг кристаллов .....	82
2.6	Рентгеноспектральный микроанализ .....	83
2.7	Измерение гидростатической плотности .....	84
2.8	Рентгено-фазовый анализ .....	86
2.9	Расчет параметров элементарной ячейки .....	87
2.10	Проведение лазерного генерационного эксперимента .....	87
2.11	Измерение кинетики затухания люминесценции. ....	91
3.	Выращивание кристаллов в различных атмосферах и с дополнительными примесями и их исследование .....	93
3.1	Рост и характеристика кристаллов .....	93
3.2	Исследование кристаллов Cr, Sc: Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	101
3.3	Измерение кинетики затухания кристаллов .....	106
4.	Длительный высокотемпературный окислительный отжиг кристаллов Cr: Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	109
5.	Кристаллы Cr:Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , выращенные из нестехиометрических расплавов .....	125
6.	Выводы работы .....	147
7.	Список используемой литературы .....	149

## **Введение**

### **Актуальность работы**

Твердотельные лазеры на кристаллах хром-форстерита  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  обладают целым рядом уникальных свойств: плавной перестройкой длины волны генерации 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 присутствие 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.

### **Цель исследования**

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**:

1. Исследование влияния окислительно-восстановительных условий 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 образцах, на спектрально-люминесцентные и лазерные генерационные характеристики кристаллов.

2. Исследование динамики эволюции концентраций ионов хрома различных валентностей в кристаллах хром-форстерита, выращенных в различных условиях, в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига.

3. Исследование зависимости концентраций ионов хрома различных валентностей в кристаллах хром-форстерита от соотношения концентраций  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  в расплавах, из которых они были выращены.

### **Объекты исследования**

Монокристаллы хром-форстерита, выращенные в различных атмосферах (стандартной слабо-окислительной, квази-инертной, сильно-окислительной), с различными дополнительными легирующими примесями ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), а также выращенные из расплавов нестехиометрических составов (содержащих избыток  $\text{MgO}$ ).

### **Научная новизна**

- Методами оптической абсорбционной спектроскопии с разложением спектров поглощения на элементарные гауссианы системно, на концентрационных сериях образцов, исследована зависимость содержания 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 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 Cr-форстерита с дополнительной легирующей примесью Sc<sup>3+</sup>. Полученные генерационные характеристики сопоставлены с аналогичными характеристиками, измеренными в аналогичных условиях для кристалла без скандия

### **Практическая значимость работы**

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 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.

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

**Положения, выносимые на защиту:**

1. 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.
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 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  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , 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, этим фактором является ограниченное количество кремниевых вакансий в кристалле.

5. Дополнительная примесь лития стабилизирует трехвалентное состояние хрома в форстерите в процессе отжига кристаллов.
6. Избыток 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 MgO в расплаве 1 отн. %, затем этот процесс выходит на насыщение.
7. С ростом избыточного количества 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 MgO немного уменьшается, а при значительных избытках MgO - растет синхронно с ростом рентгеновской плотности.
8. 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.

#### **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.

#### **Апробация результатов исследования**

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.

#### **Публикации по теме диссертации**

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), РФФИ (№ 18-12-00517), Грант Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-8503.2016.2.

#### **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.

# 1. Обзор литературы

## 1.1 Потенциальные области применения лазеров на кристаллах хром-форстерита

Монокристалл хром-форстерита – это один из двух лазерных кристаллов (наряду с кристаллом  $\text{Cr,Ca(Mg):Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), применяемых на сегодняшний день в качестве активной среды твердотельных лазеров на ионах  $\text{Cr}^{4+}$ . Твердотельные лазеры на кристаллах хром-форстерита обладают плавной перестройкой длины волны генерации спектральном диапазоне 1170-1370 нм, который входит в так называемое второе телекоммуникационное окно [1-3]. В данном спектральном диапазоне находится минимум хроматической дисперсии стандартного кварцевого оптоволокна, а также невысокий уровень оптических потерь на рассеяние в данном волокне, что позволяет излучению данных длин волн распространяться по такому волокну с минимальными потерями.

Это обстоятельство открывает широкие потенциальные возможности для применений хром-форстеритовых лазеров в системах оптической связи [1-2], записи, хранения, передачи и обработки информации [4-8], а также в исследовании и диагностике оптоволокон и приборов фотоники [9].

Оптические потери на рассеяние света в биологических тканях в спектральном диапазоне излучения хром-форстеритовых лазеров значительно меньше по сравнению с таковыми для излучения титан-сапфирового лазера (700 - 1000 нм) и  $\text{Nd-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Nd-ИАГ) лазера (1064 нм). Вместе с тем, оптические потери излучения с длинами волн 1200-1400 нм на поглощение в биологических тканях значительно ниже, чем для полуторамикронного излучения эрбиевых волоконных или  $\text{Cr}^{4+}$ :ИАГ лазеров. По этим причинам лазеры на кристаллах хром-форстерита, имеют значительный потенциал применения в медицине [6], в первую очередь, в оптической когерентной томографии [8, 10], в фототерапии рака [1, 2], в двумерной диафаноскопии [11],

в области неинвазивной биологической визуализации микроструктуры тканей [8, 9], в частности, при оптической биопсии [11, 12].

Следует отметить также, что излучение данного диапазона является условно безопасным для глаз [3, 13]. Это открывает потенциальные возможности применения хром-форстеритовых лазеров в офтальмологии, лазерной хирургии, а также, в системах навигации, дальнометрии [1, 2].

Большинство современных полупроводниковых материалов, таких как Si, GaAs и др., являются прозрачными для излучения с длинами волн более 1100 нм. Это делает возможным нелинейно-оптическое отображение через относительно толстые пластины этих материалов. Кроме того, эффективное параметрическое нелинейно-оптическое преобразование света в таких нелинейно-оптических полупроводниковых кристаллах как  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$  или  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  [14, 15] требует, чтобы длина волны накачки находилась в области прозрачности этих материалов, то есть превышала 1200 нм. Длины волн генерации хром-форстеритовых лазеров удовлетворяет этому требованию.

Наконец, в литературе отмечаются такие возможные области применения хром-форстеритовых лазеров, как фотохимия, фемтохимия, удаленный газоанализ [1], ИК-спектроскопия [5, 6], многофотонная микроскопия [8], а также генерация терагерцового излучения диапазона 0,3 - 7,5 ТГц путем генерации разностных частот [8] и т.д.

Таким образом, видно, что хром-форстеритовые лазеры имеют достаточно широкий диапазон потенциальных применений в самых различных областях науки и техники. Однако, широкое применение данных лазеров сдерживается целым рядом проблем, о которых пойдет речь ниже.

## 1.2 Генерационные характеристики хром-форстеритовых лазеров и история достижений этих характеристик

Впервые лазерная генерация ионов  $\text{Cr}^{4+}$  на кристаллах хром-форстерита в районе 1,2-1,4 мкм была получена в 1987 г. [16]. На том этапе исследователи еще полагали, что рабочими частицами изучаемого лазера являются ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , а полосу поглощения в районе 1 мкм, которую невозможно объяснить в рамках модели трехвалентного хрома в октаэдрическом окружении, объясняли присутствием неконтролируемой примеси железа. Соответственно, накачку проводили не в эту полосу, а в полосы поглощения, расположенные в видимой области, с помощью 2-й гармоники Nd-ИАГ лазера.

Схема генерационного эксперимента была далека от оптимальной. Так, активный элемент представлял собой пластинку с ортогональными торцами, толщиной всего  $9 \times 9 \times 4,5$  мм, при весьма небольшой концентрации хрома, 0,04 ат. % или  $6,9 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (это общая, валовая концентрация хрома, суммарная по всем его валентным формам). Перетяжка излучения накачки была очень большая, 600 мкм. Соответственно, полученные генерационные характеристики по меркам сегодняшнего дня вызывают снисходительную улыбку: режим генерации - свободные импульсы, дифференциальный КПД - всего 1,4%. Чуть позже лазерную генерацию на кристаллах хром-форстерита получили также и с использованием ламповой накачки [17, 18].

Первая непрерывная генерация на кристаллах хром-форстерита была получена в статье [19]. Строго говоря, она была квази-непрерывная, с использованием обтюлятора, который задавал временное соотношение продолжительности импульса и скважности между импульсами как 1:9. Это делалось для того, чтобы во время промежутков между импульсами кристалл успевал остыть. Без использования обтюлятора выходная мощность генерации составляла лишь 40% от средней мощности, выдаваемой при использовании обтюлятора. Активный элемент имел нереально большую длину, 3 см и по-прежнему имел ортогональные торцы. В качестве накачки использовалась уже

фундаментальная гармоника Nd-ИАГ лазера, которая, как правило, используется и на сегодняшний день. Порог генерации уже оказался вполне достойный 1,25 Вт, а вот дифференциальный КПД и максимальная достигнутая мощность были все еще весьма малы, 6,8% и 105 мВт, соответственно. В работе отмечается очень высокий уровень пассивных оптических потерь, составивший 9%. В том числе – потери на паразитное поглощение.

В работе [20] при квази-непрерывной генерации (с обтюратором) удалось достичь рекордного на сегодняшний день дифференциального КПД при комнатной температуре, 38%. Здесь также отмечаются высокие пассивные потери, оцениваемые в 6,5 %. Экстраполяция на нулевые пассивные потери дает дифференциальный КПД 65 %, в то время как теоретический предел для этого параметра, обусловленный квантовым дефектом, составляет 77%. Порог генерации в работе составил порядка 1,5 Вт. Накачка осуществлялась неодимовым лазером. Активный элемент не охлаждался.

В работе [21] при температуре 77К была продемонстрирована настоящая непрерывная (без обтюратора) одномодовая генерация кристалла хром-форстерита с максимальной мощностью 1,8 Вт. Для этого ортогональный активный элемент длиной 20 мм с антиотражающими покрытиями крепился к «холодному пальцу» замкнутого криогенного контура и находится в вакууме. Продольная накачка осуществлялась излучением неодимового лазера мощностью 7,3 Вт, в активном элементе поглощалось 77% от этой мощности. Дифференциальный КПД генерации составил 35%, а порог генерации ~ 0,5 Вт.

При комнатной температуре порог генерации в этой же работе удваивался, а максимальная достигнутая мощность падала до 420 мВт. Это, правда, по тем временам также было рекордом, поскольку другим авторам [19, 22] на кристаллах хром-форстерита к тому моменту удавалось достичь лишь мощности 200 мВт. Столь резкое падение мощности генерации при нагреве активного элемента от 77 до 300К авторы работы связывают с интенсивным тепловыделением, появляющимся в активном элементе при приближении его

температуры к комнатной. Кроме того, подобно работам [19] и [20], здесь также отмечаются существенные уровни пассивных оптических потерь, достигающих 6%. Называется и конкретный виновник этих потерь, ионы  $\text{Cr}^{2+}$ .

Позже в работе [23] при 77К на кристаллах хром-форстерита была получена непрерывная лазерная генерация мощностью 2,8 Вт, и этот рекорд по мощности не побит до сегодняшнего дня.

Что же касается температур, близких к комнатной, и потому более интересных с практической точки зрения, то в работе [24] была продемонстрирована непрерывная генерация с мощностью 900 мВт. Такой величины удалось достичь на весьма низколегированном кристалле с коэффициентом поглощения на длине волны накачки всего  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Кристалл имел длину 19 мм, его торцы были вырезаны под углом Брюстера. Кристалл охлаждался до температуры 3 °С. Накачка осуществлялась с помощью Nd-ИАГ лазера мощностью до 15 Вт. В работе также отмечаются проблемы с тепловыделением, ограничивающие мощность лазера. Введение обтюлятора или увеличение диаметра перетяжки резко уменьшали эти проблемы.

В работе [6] те же самые 900 мВт выходной мощности получили уже при температуре поверхности кристалла 15 °С, т.е., практически при комнатной температуре. Этот результат имеет большую практическую значимость, поскольку резко упрощает и удешевляет конструкцию лазера. Устройство имеет воздушное охлаждение и его торцы не обдуваются сухим газом.

В данной работе также, как и в [24], использовали слаболегированный кристалл с коэффициентом поглощения всего  $0,57 \text{ см}^{-1}$ , что резко снижает плотность тепловыделения. Поглощенная мощность составила всего 4,5 Вт. Порог генерации составил 1,2 Вт, а дифференциальный КПД - 29.5%. По утверждению автора, это были наилучшие характеристики для непрерывного режима генерации хром-форстеритового лазера при накачке неодимовым лазером, на момент написания статьи [24].

Активный элемент был вырезан вдоль оси «а», длина активного элемента составляла 20 мм, торцы были вырезаны под углом Брюстера. Важным параметром спектроскопического качества кристаллов хром-форстерита является так называемый FOM ('Figure of Merit') Этот критерий для хром-форстерита определяется как соотношение коэффициента оптических потерь на длинах волн накачки (~1000-1064 нм) к коэффициенту оптических потерь на длинах волн, отвечающих пику коэффициента усиления (~1235 нм), обычно в поляризации  $E \parallel b$ :

$$FOM = k_{\text{нак}}/k_{\text{ус}} \quad (1)$$

Чем выше величина этого параметра, тем кристалл лучше. В используемом в работе [24] кристалле FOM был довольно большим, 26. Накачка осуществлялась неодимовым лазером, поляризация излучения накачки была  $E \parallel b$ . Полученный диапазон плавной перестройки излучения составлял от 1198 до 1332 нм.

Рекордно высокая мощность непрерывного лазера на кристаллах хром-форстерита при температурах, близких к комнатной, 2 Вт, была получена в работе [8]. Активный элемент был изготовлен из кристалла с коэффициентом поглощения  $1,1 \text{ см}^{-1}$  и длиной 13.0 мм. Он охлаждался до  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Рекордную мощность генерации удалось получить за счет мощной накачки почти одномодовым иттербиевым волоконным лазером, мощностью 20 Вт. Кристалл поглотил 76% мощности накачки. Порог генерации составил 2,5 Вт.

В одной из первых работ по получению плавно перестраиваемой по частоте лазерной генерации на кристаллах хром-форстерита [1] была уже достигнута перестройка в диапазоне 1167 – 1370 нм. Правда, надо отметить, что это была псевдо-плавная перестройка: общий вышеуказанный профиль перестройки получался суммированием трех диапазонов перестройки с тремя разными выходными зеркалами. Кроме того, генерация проходила в импульсном режиме при импульсной же накачке Nd-ИАГ – лазером. Длительность импульсов

составляла 10 нс, а частота повторения импульсов 10 Гц. Таким образом, скважности между импульсами накачки были гигантские, что, по-видимому, и решало в значительной степени проблему тепловыделения в активном элементе.

В данной работе применяли также накачку на длинах волн 532 и 630 нм, правда источники и характеристики этой накачки в работе не указаны. При этом получили практически те же генерационные характеристики, что и при традиционной накачке основной гармоникой Nd-ИАГ лазера. Для эксперимента был выбран достаточно слабо легированный кристалл, вырезанный в виде ортогонального параллелепипеда с нанесенными на торцы антиотражающими покрытиями. Поглощенная энергия импульса накачки была 1900 мкДж, выходная энергия импульса была всего 125 мкДж на пике перестроечной кривой. Максимальный дифференциальный КПД составил вполне приличную по тем временам величину, 21%, но порог при этом был большой, 317 мкДж.

Первая лазерная генерация на кристаллах хром-форстерита в режиме *синхронизации мод* была продемонстрирована в работе [20]. Данный режим достигался двумя разными способами. Первый способ состоял в использовании синхронной короткоимпульсной накачки с помощью Nd-ИАГ лазера, также работавшего в режиме синхронизации мод. При этом глубина модуляции была очень небольшая, т.к. время жизни возбужденного состояния  $\text{Cr}^{4+}$  составляет 2,7 мкс – целая «вечность» по сравнению с продолжительностью импульсов накачки. Как результат – продолжительность полученных импульсов при таком способе была огромна, 260 пс, что по современным меркам, опять же, вызывает лишь снисходительную улыбку. При этом длина резонатора выверялась с субмикронной точностью, с тем чтобы время его обхода в точности соответствовало периодичности следования импульсов лазера накачки, иначе продолжительность импульсов генерации еще больше увеличивалось. Максимальная выходная мощность составляла при этом 175 мВт, порог генерации - 0,7 Вт, а дифференциальный КПД 12,5%.

Другим, более удачным способом достижения режима активной синхронизации мод, применявшимся в данной работе, было использование акустооптического модулятора. Вначале при таком способе была достигнута продолжительность импульса 50 пс. При этом спектральная полуширина импульса составляла всего 4,5 нм. Возможно, столь малая полуширина обусловлена тем, что авторы работы не проводили компенсацию дисперсии групповых скоростей. Но даже при такой малой полуширине спектра 50 пс – это очень далеко от теоретического предела. Формула, связывающая продолжительность импульса генерации  $\tau$  и спектральную полуширину импульса  $\Delta f$  при использовании акустооптического модулятора, без учета неоднородного уширения спектра люминесценции, приведена в работе [25]:

$$\tau = \frac{(\sqrt{2} \ln 2)^{\frac{1}{2}}}{\pi} \left(\frac{g}{\delta_1}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{1}{f_m \Delta f}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

где  $g$  – коэффициент усиления при полном обходе резонатора,  $f_m$  – управляющая частота акустооптического модулятора, а  $\delta_1$  – пиковая глубина модуляции. Согласно формуле (2), при спектральной полуширине импульса 4,5 нм теоретический предел продолжительности импульса составляет 5 пс.

Усовершенствование схемы резонатора несколько улучшило результаты – была достигнута продолжительность импульсов 31 пс, хотя и такая цифра весьма далека от предела возможностей хром-форстеритового лазера. Максимальная выходная мощность составляла при этом 120 мВт, порог генерации - 0,9 Вт, а дифференциальный КПД 9,1%. Эти параметры хуже, чем при первом способе из-за того, что дополнительный элемент резонатора – акустооптический модулятор – неизбежно вносит дополнительные потери.

Чуть позже, в работе [26] этой же группе авторов удалось снизить минимальную продолжительность импульсов в режиме синхронизации мод до 20 пс.

Более удачный опыт применения акустооптического модулятора был продемонстрирован в работе [2]. При этом, правда, данный модулятор использовался только для инициализации режима синхронизации мод, после чего модулятор выключался, и дальше синхронизация мод поддерживалась за счет Керровской нелинейности в кристалле. Здесь уже конфигурация генерационного эксперимента была гораздо более современна, чем в работах [20, 26]. В частности, торцы активного элемента были вырезаны под углом Брюстера,  $58^{\circ}30'$ , что позволило отказаться от дорогостоящих просветляющих покрытий. Длина элемента была укорочена до 0,85 см. Измеренный FOM кристалла составил около 15. Активный элемент в процессе работы лазера охлаждался, правда, до какой температуры – не сказано. Торцы обдувались осушенным азотом для предотвращения конденсации атмосферной влаги на торцах. Накачка осуществлялась непрерывным неодимовым лазером, поглощенная мощность накачки составила 1,9 Вт. Наконец, самое важное - здесь стала применяться система компенсации дисперсии групповых скоростей, состоявшая из двух антипараллельно расположенных стеклянных призм. Как результат - спектральная полуширина импульсов увеличилась до 19 нм, а длительность полученных импульсов рухнула до 90 фс, что близко к теоретическому пределу для указанной полуширины спектра генерации.

В работе [4] синхронизация мод иницировалась уже не акустооптическим модулятором, а полупроводниковым насыщающимся зеркалом (SEmiconductor SATurable Mirror, SESAM), которое было изготовлено самими авторами работы. Правда, надежда авторов на то, что после инициализации дальше режим синхронизации мод будет самоподдерживаться за счет Керровской нелинейности, не оправдалась: без SESAM синхронизация мод быстро исчезала, переходя в обычный непрерывный режим. Тем не менее, автором удалось получить весьма приличный результат по длительности импульса – 36 фс, что при спектральной полуширине импульса 50 нм близко к теоретическому пределу.

Накачка в работе осуществлялась с помощью Nd-YVO<sub>4</sub> лазера с мощностью 10 Вт. Авторы использовали достаточно высоколегированный кристалл хром-форстерита с коэффициентом поглощения 1.7 см<sup>-1</sup>, что позволило укоротить активный элемент до 7 мм, снизив, тем самым, дисперсию групповых скоростей. При такой длине с таким коэффициентом поглощения в кристалле поглощалось 58% энергии накачки. Торцы кристалла были вырезаны под углом Брюстера, кристалл охлаждался при помощи элемента Пельтье до +2°C. Максимальная средняя мощность генерации составила 150 мВт.

Сравнительно недавно в работе [27] получили первую генерацию в режиме синхронизации мод на кристаллах Cr:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> с насыщающимся поглотителем из углеродных нанотрубок. Правда результаты, полученные в работе, довольно сложно назвать многообещающими: длительность почти спектрально ограниченных импульсов составила 120 фс при средней мощности 202 мВт.

Самоиницирующийся и самоподдерживающийся режим синхронизации мод на Керровской нелинейности был впервые достигнут в работе [28]. Большим преимуществом такой схемы является простота конструкции и отсутствие в ней дополнительных элементов, вроде SESAM или акустооптического модулятора, снижающих надежность работы лазера, являющихся источниками дополнительных оптических потерь, и привносящих в себестоимость производства лазера весьма ощутимую прибавку.

Синхронная накачка осуществлялась Nd-ИАГ-лазером, мощность которого была 10 Вт. Правда, насыщение мощности генерации становится заметным уже, начиная с 5 Вт поглощенной мощности, а при мощности накачки 8,4 Вт выходная мощность генерации и вовсе начинает уменьшаться. Активный элемент из кристалла был вырезан вдоль кристаллографического направления [100], а вводимая накачка была поляризована вдоль направления [010]. Активный элемент имел длину 19 мм, на этой длине поглощалось 80% накачки. Торцы кристалла были вырезаны под углом Брюстера. Кристалл охлаждался до -15 °C.

В результате экспериментов была получена длительность импульса 30 фс, а средняя выходная мощность импульса составила 250 мВт. В непрерывном режиме генерации мощность составляла 400 мВт, порог генерации был 2 Вт.

В работе [7] был сделан упор на получение максимально высокой энергии фемтосекундных импульсов при весьма небольших длительностях импульса. Длина кристалла составляла 2 см, FOM равнялся 18. Накачка осуществлялась с помощью иттербиевого волоконного лазера, активный элемент поглощал 60% мощности накачки. Охлаждение варьировали в диапазоне от 0 до +15 °С. Наилучший достигнутый в работе дифференциальный КПД, составивший 20%, был получен при самой низкой из применявшихся температур.

Сначала провели генерационный эксперимент в обычном, коротком резонаторе, длиной примерно 1 м, получив длительность импульса 35 фс и среднюю мощность 350 мВт. Затем авторы существенно удлиннили резонатор до 11,3 м, что соответствует частоте следования импульсов 26,5 МГц и, остудив активный элемент до -6 °С получили среднюю мощность генерации 450 мВт, что при указанной частоте следования импульсов соответствует энергии импульса 17 нДж. Длительность импульса увеличилась при этом ненамного, до 40 фс. Типичные энергии импульса хром-форстеритовых лазеров, работающих в режиме синхронизации мод, составляют всего 1-2 нДж при частоте повторения импульсов порядка 100 МГц.

Рекордно короткая длительность импульсов на хром-форстеритовом лазере, 14 фс, была получена в статье [9]. Авторам работы удалось синхронизировать моды в спектральном диапазоне 250 нм (от 1230 до 1580 нм). Это было достигнуто за счет очень тщательной компенсации дисперсии групповых скоростей путем использования двойного чирпированного зеркала в сочетании со специфическими высокодисперсными компенсирующими призмами, сделанными из материала РВН71 (SF-58).

Проблема состоит в том, что диапазон генерации хром-форстеритового лазера характеризуется крайне малой дисперсией показателя преломления для

большинства материалов, из которых традиционно изготавливаются коммерчески доступные оптические элементы (кварцевое стекло,  $\text{CaF}_2$  и т.д.). Свет в таких призмах почти не разлагается в спектр, и компенсировать дисперсию групповых скоростей системой таких призм весьма сложно. У материала же SF-58 минимум дисперсии лежит в районе 2 мкм, а в более коротковолновом диапазоне излучения хром-форстеритового лазера дисперсия показателя преломления таких призм вполне подходящая.

Определенную роль сыграло также использование очень высоколегированного кристалла, с коэффициентом поглощения,  $2,4 \text{ см}^{-1}$ . Это позволило укоротить активный элемент до 5 мм. Активный элемент был вырезан под углом Брюстера и охлаждался до  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Накачка осуществлялась Nd-ИАГ-лазером, режим синхронизации мод осуществлялся целиком за счет Керровской нелинейности. Выходная мощность лазера составила 80 мВт, частота следования импульсов - 100 МГц. Порог для непрерывной генерации составил 0,8 Вт, для режима синхронизации мод на Керровской нелинейности – 4 Вт.

### **1.3 Состав, структура и физико-химические свойства форстерита**

Форстерит, ортосиликат магния  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  – это один из важнейших минералов, составляющих земную кору. Поэтому активное изучение структурных и кристаллохимических свойств данного соединения, а также соответствующих фазовых диаграмм началось сравнительно давно, почти сразу же после появления соответствующих экспериментальных методик в арсенале доступных человечеству способов исследования материи.

Форстерит относится к группе оливинов и является крайним членом оливинового ряда ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ ), образуя с фаялитом ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) непрерывный изоморфный ряд твердых растворов.

Структура оливина впервые была описана в работе [29]. В последующих работах [30, 31, 32 и др.] эта структура неоднократно уточнялась. Форстерит

кристаллизуется в орторомбической сингонии, класс симметрии – ромбодипирамидальный ( $mmm$ ,  $D_{2h}$ ), пространственная группа –  $Pbnm$  ( $D_{2h}^{16}$ ), Параметры элементарной ячейки  $Mg_2SiO_4$  по разным данным  $a=4,7535 \text{ \AA}$ ,  $b=10,1943 \text{ \AA}$ ,  $c=5,9807 \text{ \AA}$  [31];  $a=4,76 \text{ \AA}$ ,  $b=10,2 \text{ \AA}$ ,  $c=5,99 \text{ \AA}$  [33];  $a=4,756 \text{ \AA}$ ,  $b=10,195 \text{ \AA}$ ,  $c=5,981 \text{ \AA}$  [30];  $a=4,749 \text{ \AA}$ ,  $b=10,205 \text{ \AA}$ ,  $c=5,984 \text{ \AA}$  [34]. Оси «а», «b» и «с» в кристаллографической установке  $Pbnm$  направлены под  $90^\circ$  к плоскости скользящего отражения  $b$  и его диагональной плоскости  $n$ , а также к зеркальной плоскости  $m$ . В научной литературе вместо установки  $Pbnm$  иногда используются также установки  $Pnma$  и, чуть реже –  $Pmnb$ . В настоящей работе все данные переводились в установку  $Pbnm$ , которая и используется далее по тексту.

Для структуры форстерита (рис. 1), характерна гексагональная, близкая к плотнейшей, двухслойная упаковка из параллельно расположенных атомов кислорода в кристаллографической плоскости (100) [30]. Если рассматривать атомы кислорода как шары, то в такой упаковке на  $n$  атомов кислорода приходится  $n$  октаэдрических пустот между ними и  $2n$  тетраэдрических пустот. Половина из этих октаэдрических пустот занята атомами  $Mg^{2+}$  (на рис. 1 обозначены красным и коричневым), а  $1/8$  тетраэдрических пустот занята атомами  $Si$  (на рис. 1 обозначены голубым).

При этом в силу некоторого несоответствия равновесных размеров ионов  $Mg^{2+}$  и октаэдрических пустот, а также ионов  $Si^{4+}$  и тетраэдрических пустот, образованных ионами кислорода [35], все три упомянутых вида катионных позиций претерпевают некоторые искажения. Так, все магниевые позиции структуры форстерита делятся на два неэквивалентных вида, традиционно обозначаемые как M1 (показано красным рис. 1) и M2 (показано коричневым рис. 1) с локальными симметриями  $C_i$  и  $C_s$ , соответственно. Октаэдры M2 немного больше октаэдров M1: средняя длина связей  $Mg-O$  в октаэдрах M2 –  $2,135 \text{ \AA}$ , а в октаэдрах M1 составляет  $2,103 \text{ \AA}$ .

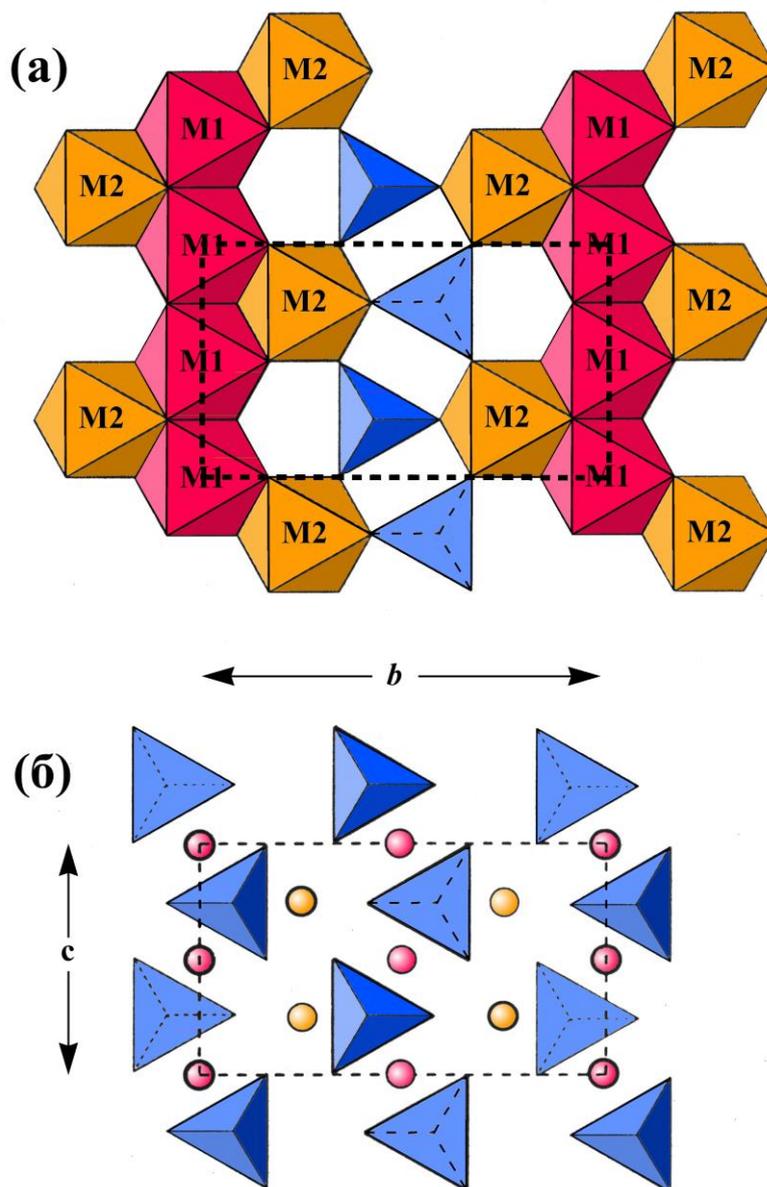


Рисунок 1. Структура форстерита [36]. (а) – обозначены магниевые координационные октаэдры, (б) – обозначены кремниевые координационные тетраэдры. Пунктирной линией обозначены границы элементарной ячейки форстерита.

Искаженный координационный октаэдр M1 приближенно можно рассматривать как тетрагональную антипризму, сжатую вдоль оси  $a$ , а

искаженные кремниевые тетраэдры - как тригональные пирамиды, вытянутые вдоль оси  $a$ . Описать простой геометрической моделью форму искаженных октаэдров  $M2$  не удастся [37].

Магниевые октаэдры образуют зигзагообразные цепочки, параллельные оси « $c$ », составляя основной структурный мотив форстерита. Цепочки магневых октаэдров в границах слоев (100) с шагом  $b/2$  чередуются с подобными цепочками из октаэдрических пустот. Смещение слоев октаэдров относительно друг друга составляет  $a/2$ , а заполненные магниевые цепочки поочередно размещаются под ними и над цепочками пустот предыдущего слоя. Соседствующие слои магневых октаэдров имеют общие вершины.

Тетраэдры  $SiO_4$  в структуре форстерита изолированы друг от друга, в связи с чем данный минерал относится к классу так называемых, островных силикатов. Эти тетраэдры связаны друг с другом только опосредованно, через ионы магния. При этом каждый ион кислорода связан с тремя ионами магния и с одним ионом кремния. Кремний-кислородные тетраэдры — это самые устойчивые элементы данной структуры. Рентгено-структурный анализ показал, что размеры тетраэдров  $SiO_4$  остаются почти неизменными в интервале температур от  $-196\text{ }^{\circ}C$  до  $1000\text{ }^{\circ}C$  и вплоть до давления до 50 кБар [31]. Изменение объема кремний-кислородных тетраэдров дает порядка 70 % вклада в общую величину термического расширения кристаллов форстерита. Изменение объема магневых октаэдров при этом носит вторичный характер.

Основные физико-химические и оптические характеристики кристаллов форстерита приведены в таблице 1.1.

**Таблица 1.1.** Основные оптические и физические характеристики кристаллов синтетического форстерита (по данным [38], если не указан иной источник).

<b>Структурные параметры</b>	
– структурный тип:	оливин
– сингония:	ромбическая
– пространственная группа:	<i>Pbnm</i>
– параметры элементарной ячейки при 23 °С и 1 атм [39] и коэффициенты теплового расширения при 600 °С [40]:	$a = 4,7535 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ , $c_a = 9,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $b = 10,1943 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ , $c_b = 1,46 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $c = 5,9807 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ , $c_c = 1,34 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
– объем элементарной ячейки [39]:	$V = 289,80 \pm 0,05 \text{ \AA}^3$
– число формульных ед. в ячейке:	$Z=4$
– спайность:	по (100) и (010), выраженная
– доминантная форма [41]:	{hk0}
<b>Основные константы</b>	
– температура плавления:	1890 °С
– плотность (рентгеновская) [39]:	3,226 г/см <sup>3</sup>
– плотность (измеренная):	3,241-3,242 г/см <sup>3</sup> [40], 3,2±0,1 г/см <sup>3</sup> [42]
– твердость по Моосу [42]:	7 [010], 6,5-7 [100] [001]
– коэф. теплопроводности:	15,5 Вт/м*К (  a), 7,5 Вт/м*К (  b), 12,2 Вт/м*К (  c) [81]

**Таблица 1.1. (продолжение).** Основные оптические и физические характеристики кристаллов синтетического форстерита (по данным [38], если не указан иной источник).

<b>Оптические характеристики</b>	
– оптический тип:	двуосный, положительный
– оптическая ориентировка:	$n_g=\mathbf{a}$ , $n_p=\mathbf{b}$ , $n_m=\mathbf{c}$
– плоскость оптических осей:	(001)
– угол $2V$ между оптическими осями:	82-90°, нередко различен в пределах одного шлифа и для разных участков одного кристалла.
– ширина запрещенной зоны:	8,4 эВ [16], $8,8\pm 0,1$ эВ [44]
– показатели преломления:	$n_g=1,6688$ $n_p=1,6507$ $n_m=1,6359$ [45] $n_g=1,6829$ $n_p=1,6645$ $n_m=1,6492$ ( $\lambda=431$ нм) $n_g=1,6650$ $n_p=1,6470$ $n_m=1,6324$ ( $\lambda=688$ нм)

### 1.3.1 Точечные дефекты в кристаллах форстерита

Для обозначения точечных дефектов кристаллической структуры в настоящей работе используются обозначения по Креггеру и Винку, в которой подстрочный индекс означает структурную позицию в кристалле. При этом подстрочный индекс «I» обозначает локализацию дефектного атома в междоузлии (дефект по Френкелю). Верхний индекс – избыточный заряд, положительный (•) или отрицательный ('), по отношению к заряду иона в данной кристаллографической позиции в случае идеальной решетки. Отсутствие избыточного заряда (совпадение реального формального заряда с таковым для идеальной решетки) обозначается надстрочным символом (×). Заглавной буквой «V» с тем или иными подстрочным и надстрочным символами обозначается вакансия в соответствующей подрешетке (структурной позиции) с соответствующим избыточным формальным зарядом.

В работах [46, 47, 48] представлены и проанализированы вероятные схемы образования собственных точечных дефектов нестехиометрии в кристаллах номинально чистого форстерита в зависимости от парциального давления кислорода и активности побочных фаз, с учетом особенностей вышеописанной структуры форстерита. Это позволило сделать следующие выводы [46]:

- ❖ Вероятность образования интерстициальных атомов кислорода  $O_I''$  в структуре форстерита исчезающе мала: ионы кислорода весьма крупны [35] и образуют в структуре кристалла упаковку, близкую к плотнейшей. В данной упаковке отсутствуют пустоты с размером, близким к ионному радиусу кислорода, где  $O_I''$  мог бы локализоваться без кардинального искажения в расположении ближайших узлов кристаллической решетки
- ❖ Каждый атом кислорода в структуре форстерита связан только с одним атомом кремния. В такой структуре образование кремниевых вакансий  $V_{Si}''''$  маловероятно и связано со значительным увеличением внутренней

энергии решетки, поскольку при этом должны образовываться нестабильные кластеры из четырех атомов кислорода, не связанные центральным катионом.

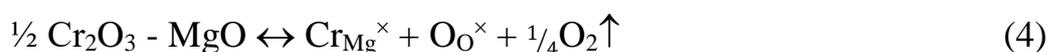
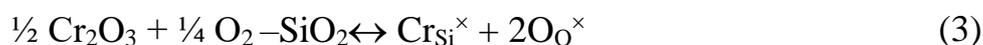
- ❖ Структура форстерита не накладывает больших ограничений на образование вакансий в магниевой  $V_{Mg}''$  и кислородной  $V_O^{\bullet\bullet}$  подрешетках.
- ❖ В стехиометрическом форстерите тепловой беспорядок обусловлен, скорее всего, так называемой, френкелевской парой дефектов в подрешетке магния ( $V_{Mg}'' + Mg_I^{\bullet\bullet}$ ), поскольку возникновение дефектов по Френкелю в подрешетке кремния и дефектов по Шоттки связано с образованием кремниевых вакансий, а френкелевский беспорядок в кислородной подрешетке – с возникновением кислородных интерстиций.

Методами компьютерного моделирования в работах [49-52] были получены количественные оценки энергии образования различных видов собственных точечных дефектов в форстерите. Расчеты демонстрируют, что энергия образования вакансий  $E_d$  (энергия, необходимая для удаления иона из соответствующей кристаллографической позиции структуры на бесконечность при 0 К) составляют:  $E_d(V_O^{\bullet\bullet}) \sim 26$  эВ (в зависимости от конкретного окружения),  $E_d(V_{M1}'') = 24,48$  эВ,  $E_d(V_{M2}'') = 26,40$  эВ [52]. Разница в энергиях образования вакансий в позициях магния различных видов составляет:  $E_d(V_{M2}'') - E_d(V_{M1}'') = 1,92$  эВ. По результатам расчетов работы [49] это различие выражено более слабо,  $E_d(V_{M2}'') - E_d(V_{M1}'') = 0,81$  эВ.

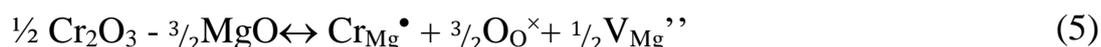
В кремниевой подрешетке энергия образования вакансии составляет  $E_d(V_{Si}''''') = 100,81$  эВ [52], что примерно вчетверо превышает энергию образования вакансий в кислородной и магниевой подрешетках. Этот результат хорошо согласуется с выводами теоретического анализа процессов дефектообразования

в кристаллах форстерита [46]. В магниевой подрешетке энергия образования Френкелевской пары оценена в 3,3 эВ [50].

Хром, вводится в расплав, в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В процессе плавления и последующей кристаллизации часть хрома меняет свое валентное состояние, входя в кристалл в трех основных валентных состояниях:  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ . Двухвалентный и трехвалентный хром входят в подрешетку  $\text{Mg}^{2+}$  структуры форстерита, а четырехвалентный хром локализуется в подрешетке тетраэдрического  $\text{Si}^{4+}$ . При этом  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  входят в соответствующие подрешетки изовалентно:



$\text{Cr}^{3+}$  входит гетеровалентно, с образованием избыточного положительного заряда. Если в структуру кристалла не вводить дополнительных компенсаторов заряда, то в качестве зарядового компенсатора выступают магниевые вакансии. [35, 53-56].



### 1.3.2 Фазовая диаграмма.

Фазовая диаграмма бинарной системы  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  впервые была построена в работе [58]; отдельные детали были конкретизированы в последующих работах, в частности, в [59]. Подробная фазовая диаграмма данной системы приведена на рисунке 2 [60].

## MgO - SiO<sub>2</sub>

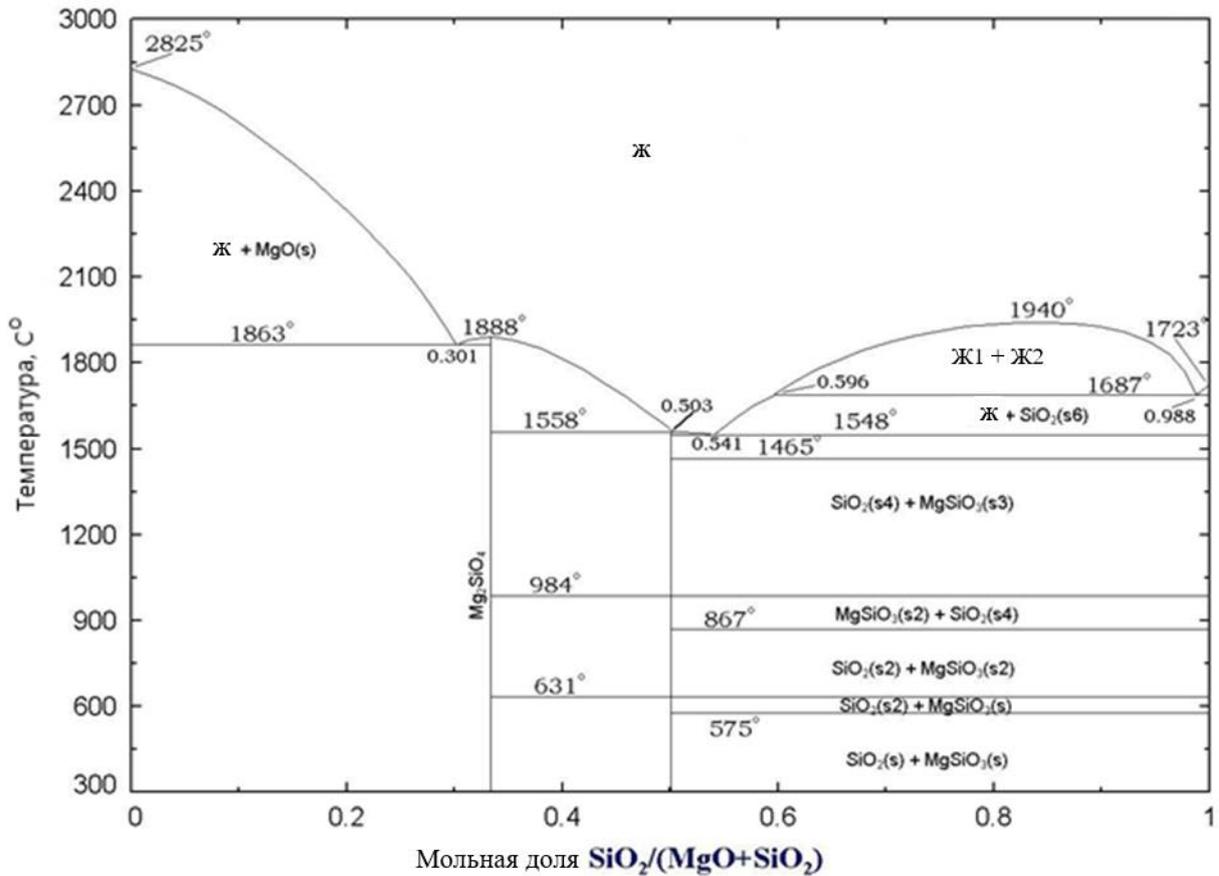


Рисунок 2. Фазовая диаграмма бинарной системы MgO-SiO<sub>2</sub> [60]

Из рисунка 2 видно, что в данной системе имеется два химических соединения:

1 – MgSiO<sub>3</sub> (MgO:SiO<sub>2</sub> = 1:1, метасиликат магния, энстатит), плавящийся инконгруэнтно при 1557 °С и имеющий три полиморфные модификации: высокотемпературный протоэнстатит, ромбический энстатит и метастабильный клиноэнстатит;

2 – Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (MgO:SiO<sub>2</sub> = 2:1, ортосиликат магния, форстерит), плавящийся конгруэнтно при 1890 °С и не претерпевающий полиморфных превращений в температурном диапазоне от точки плавления до комнатной температуры. Это дает возможность выращивания монокристаллов данного соединения напрямую из расплава.

В литературе имеются серьезные разночтения по поводу конгруэнтно плавящегося состава форстерита, его области гомогенности в сторону избытка или дефицита того или иного компонента и, соответственно, возможности выращивания однофазных монокристаллов форстерита из расплавов с различными отклонениями от стехиометрии.

В частности, согласно работам [45, 61-63], твердофазная растворимость избыточного, сверх-стехиометрического MgO в форстерите весьма невелика, в отличие от избытка SiO<sub>2</sub>, который входит в структуру данного кристалла весьма охотно. Так, по данным [61], основанным на измерениях электрической проводимости, твердофазная растворимость избыточного MgO в форстерите даже при весьма высоких температурах, в диапазоне 1300-1650 °С, составляет менее 0,1 мол.%. А рентгенофазовый анализ, проведенный в работе [62] при 1860 °С, показывает, что при этой температуре предел области гомогенности форстерита в сторону этого компонента составляет ~0,5 мол.%.

Что касается избытка SiO<sub>2</sub>, то согласно тем же результатам измерений электрической проводимости керамических образцов форстерита различного состава, проведенным в [61], составы, содержащие до 34,4 мол.% SiO<sub>2</sub> при 1400 °С и до 37,2 мол.% SiO<sub>2</sub> при 1500 °С (от 4,8 до 18,5 мол.% избытка SiO<sub>2</sub> по отношению к стехиометрическому составу), все еще соответствуют области гомогенности форстерита.

В работе [63] проводились измерения ЭДС концентрационной ячейки со специальным фторидным электролитом, в результате чего получены величины активностей оксида кремния в форстерите для различных температур и составов. Анализ результатов этих измерений показывает, что составы, содержащие до ~35,6 мол.% SiO<sub>2</sub> (10,6 мол.% избытка SiO<sub>2</sub> по отношению к стехиометрии форстерита) отвечают области гомогенности в диапазоне температур 1000-1500 °С. Проведенный в этой же работе рентгенофазовый и оптический анализ образцов, синтезированных при 1450° С, также показывает однофазность

образцов в диапазоне составов, содержащих 33,6-35,6 мол.%  $\text{SiO}_2$  (от 1,2 до 10,6 мол.% избытка  $\text{SiO}_2$  по отношению к стехиометрии форстерита).

Но это все касается керамических, твердофазно синтезированных образцов. Что же касается практического опыта выращивания монокристаллов форстерита из расплавов, то здесь картина несколько иная. В частности, в целом ряде работ [34, 38, 57, 64-67] имеются данные по конгруэнтно плавящемуся составу. В большинстве из них небольшой избыток  $\text{MgO}$  в расплаве рассматривается как желательное или даже необходимое условие для получения высококачественных однофазных монокристаллов форстерита.

Так, в работе [34] была выращена серия монокристаллов форстерита из нестехиометрических расплавов. Составы расплавов, пригодных для получения высококачественных однофазных образцов, варьируются в диапазоне от «небольшого» дефицита  $\text{MgO}$  (конкретная цифра этого дефицита не указывается) и вплоть до избытка  $\text{MgO}$  в 3 мол.% ( $v(\text{MgO})/v(\text{MgO}+\text{SiO}_2)$ ). При этом по данным химического анализа (методика которого не раскрывается), абсолютно все образцы, включая выращенные из  $\text{MgO}$ -дефицитных расплавов, содержат избыток магния в кристалле. В образце, выращенном из расплава с максимальным избытком  $\text{MgO}$ , содержание избыточного магния достигает 2,4 мол.%. На основании проведенных исследований состава выращенных кристаллов и остатков расплава в работе делается вывод, что конгруэнтно плавящийся состав форстерита расположен в диапазоне 0,7-2,4 мол. % избытка  $\text{MgO}$ .

В работе [38] высококачественное монокристаллическое волокно удалось вырастить даже из расплава с 6%-ным избытком  $\text{MgO}$ . Использование строго стехиометрического расплава в этой статье также увенчалось успехом. А вот попытка вырастить волокно из расплава с 6%-ным избытком  $\text{SiO}_2$  привело к получению мутных волокон с включениями побочных фаз. К сожалению, состав этих включений, равно как и состав основной форстеритовой фазы в статье не изучался.

Заметим, правда, что в данной статье для выращивания использовался весьма специфический метод мини-пьедестала с лазерным нагревом. Этот метод характеризуется крайне далекими от термодинамического равновесия условиями: высочайшие скорости вытягивания – несколько миллиметров в минуту; сильные перегревы локальных участков расплава и высочайшие температурные градиенты, достигающие нескольких сотен и даже тысячи градусов на сантиметр. Этим, отчасти, можно объяснить весьма значительные отличия полученных в работе результатов от результатов других работ.

В исследовании китайских ученых, результаты которого разной степенью подробности и с упором на освещение разных аспектов изложены в работах [65-67], описаны попытки вырастить методом Чохральского высококачественные однофазные монокристаллы хром-форстерита из расплавов нескольких составов, близких к стехиометрическому. В отличие от двух предыдущих статей, эти попытки потерпели неудачу не только при использовании строго стехиометрической шихты (не говоря уж о MgO-дефицитных), но и при использовании расплавов, избыток MgO в которых составлял менее 0.1 вес.%. Из этих результатов следует, что конгруэнтно плавящийся состав форстерита смещен в сторону избытка оксида магния.

Включения побочных фаз в выращенных образцах были сосредоточены, в основном, в центральной осевой части кристалла, и их количество монотонно падало с ростом избыточного количества MgO в расплаве, вплоть до избытка в 0.1 вес.%, при котором эти включения, наконец, исчезали вовсе. В работах методом рентгеноспектрального микроанализа был изучен химический состав как основной, так и побочных фаз. Анализ состава основной фазы проводился всего в двух точках и выявил следующие мольные соотношения MgO/SiO<sub>2</sub>: 2,0014:1 в 1-й точке и 2,026:1 – во второй.

К сожалению, в работе не приведено никаких погрешностей измерений. Поэтому достаточно сложно судить, являются ли выявленные величины избытка магния в кристаллах статистически значимыми, выходят ли они за пределы

погрешности измерений. Не указано даже, в каком из пяти кристаллов, выращенных в работе из расплавов пяти различных составов, проводились данные измерения.

Тем не менее, результаты анализа химического состава включений побочных фаз говорят в пользу того, что фактический состав основной фазы кристаллов, действительно, избыточен по магнию: выявленные составы включений близки к магний-дефицитным соединениям  $MgSiO_3$  и  $SiO_2$ . При этом в составе последних включений обнаружено нереально высокое для кристаллических фаз содержание растворенного  $MgO$ , порядка 10%. Из этого напрашивается вывод о том, что включения  $SiO_2$  в данных кристаллах аморфны.

«Небольшой избыток»  $MgO$  в кристаллах хром-форстерита, выращенных методом зонной плавки, выявлен также и в работе [64], методом рентгеноспектрального микроанализа. К сожалению, конкретная величина этого избытка в работе не указывается.

Наконец, авторам целого ряда работ (см. [68-71], и др.) с помощью химического анализа и рентгеноспектрального микроанализа так и не удалось выявить какие-либо статистически значимые (превышающие погрешность измерений) различия или смещения от стехиометрии в фактических составах кристаллов форстерита (номинально-чистого, либо легированного различными примесями), выращенных из нестехиометрических расплавов различных составов. В работах [68] и [70] указывается конкретная величина погрешности измерений,  $\sim 0,5\%$ . Не было выявлено отклонений от стехиометрии даже для основной фазы кристаллов, содержащих включения побочных фаз.

В работе [71] исследовали влияние концентрации примеси хрома на соотношение концентраций  $(Mg+Cr)/Si$  в кристаллах методом рентгеноспектрального микроанализа. Было выявлено, что в изученном концентрационном ряду  $(Mg_{1-x}Cr_{2+x})_2SiO_4$  это соотношение в пределах аналитической ошибки метода соответствует стехиометрии. Зафиксированные в

некоторых опытах незначительные отклонения от стехиометрии не зависят явным образом от изменений температуры, давления и соотношения  $\text{Cr}/(\text{Mg}+\text{Cr})$ .

Вместе с тем, нам не удалось найти в доступной литературе информации о влиянии нестехиометрии состава расплава или кристалла хром-форстерита на соотношение концентраций разновалентных форм хрома в данном кристалле.

#### **1.4 Недостатки хром-форстерита как лазерного кристалла**

Как уже отмечалось выше, широкое применение твердотельных лазеров на кристаллах хром-форстерита сдерживается наличием ряда проблем. Эти проблемы можно условно разделить на две группы: одна группа – это технологически неустраняемые проблемы, обусловленные теми или иными свойствами либо самого кристалла форстерита, либо активатора, четырехвалентного хрома, либо конкретного сочетания «матрица-активатор». Другая группа - технологически устранимые проблемы, относящиеся к конкретным образцам, синтезированным в конкретных технологических условиях, которые можно, по крайней мере, попытаться устранить, изменив условия синтеза образцов.

К неустраняемым проблемам можно отнести невысокое время жизни люминесценции, обусловленное малым квантовым выходом люминесценции кристаллов хром-форстерита в связи с развитой безызлучательной релаксацией энергии возбужденного состояния  $\text{Cr}^{4+}$ , что обуславливает интенсивное тепловыделение в активном элементе на фоне умеренной, как считают многие исследователи, теплопроводности кристалла. Также в эту группу можно включить относительно малый стоксов сдвиг между полосами поглощения и люминесценции кристалла.

Ко второй группе можно отнести невысокие концентрации рабочих частиц хром-форстеритовых лазеров – ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , на фоне не слишком высоких значений сечений оптического поглощения и стимулированной люминесценции

лазерного перехода в этом ионе, а также наличие паразитных форм хрома в кристаллах. Поговорим подробнее об этих проблемах.

#### 1.4.1 *Развитая безызлучательная многофононная релаксация*

Безызлучательная многофононная релаксация энергии возбужденного состояния заключается в трансформации энергии возбужденного состояния иона активатора в энергию некоторого количества фононов (колебаний кристаллической решетки) [72]. Данный процесс в большинстве случаев является вредным, т.к., конкурирует с процессом люминесценции. Действительно, суммарная вероятность депопуляции возбужденного состояния  $W_o$ , обратно пропорциональная наблюдаемому времени жизни люминесценции  $\tau$ , в самом простом случае складывается из вероятности излучательной релаксации  $W_u$  и вероятности безызлучательной многофононной релаксации возбужденного состояния  $W_b$ :

$$W_o = 1/\tau = W_u + W_b \quad (6)$$

Квантовый выход люминесценции  $\eta_{QE}$  – это отношение количества квантов света  $N_u$ , излучившихся из образца в единицу времени в результате люминесценции, к общему количеству активных центров, перешедших из возбужденного в основное состояние в данном образце за этот же период времени. Это общее количество складывается из возбужденных активных центров, перешедших в основное состояние в результате люминесценции (иными словами,  $N_u$ ) и количества возбужденных центров, перешедших в основное состояние в результате безызлучательной многофононной релаксации  $N_b$ . Очевидно, что  $N_u$  и  $N_b$  пропорциональны вероятностям соответствующих процессов:

$$\eta_{QE} = N_u/(N_u + N_b) = W_u/W_o \quad (7)$$

Из уравнений (6, 7) видно, что безызлучательная многофононная релаксация уменьшает и время жизни люминесценции, и квантовый выход люминесценции. При этом оба данных параметра имеют ключевое влияние на характеристики лазерной генерации. Более того, результатом безызлучательной релаксации является тепловыделение в активном элементе, что в случае недостаточно эффективного теплоотвода, например, по причине не слишком высокой теплопроводности кристалла приводит к росту температуры кристалла и к соответствующим дополнительным негативным явлениям.

В первом приближении, согласно феноменологической модели Ризенберга-Мооса [73] температурная зависимость вероятности безызлучательной релаксации описывается уравнением:

$$W_0(T) = W_0(0)(1+n)^p \quad (8)$$

$$n = 1/[\exp(h\omega/kT) - 1] \quad (9)$$

где  $h\omega$  - средняя энергия фононов, вовлеченных в процесс безызлучательной релаксации,  $p$  количество фононов с этой энергией, необходимых для покрытия энергетического зазора между основным и возбужденным состоянием. Анализ этих уравнений показывает, что при некоторых, не слишком высоких температурах вероятность безызлучательной релаксации держится на очень низком уровне  $W_0(T) \approx W_0(0)$ , однако, начиная с некоторых значений температуры, она начинает довольно быстро расти, а время жизни и квантовый выход, соответственно, достаточно быстро падать. Более того, тепловыделение в активном элементе, являющееся следствием безызлучательной релаксации, приводит к повышению температуры образца, что делает безызлучательную релаксацию еще более интенсивной, а люминесценцию, соответственно, еще менее интенсивной. Отсюда еще одно название вышеописанного процесса – термотушение люминесценции.

При прочих равных условиях, чем больше энергия вовлеченных в безызлучательную релаксацию фононов и чем меньше энергетический зазор

между основным и возбужденным состоянием, тем интенсивность безызлучательной релаксации больше.

Основным состоянием тетраэдрически координированного иона  $\text{Cr}^{4+}$  является высокоспиновый синглет  $^3\text{A}_2$ , а первым возбужденным состоянием – триплет  $^3\text{T}_2$ . Энергетический зазор между ними в кристаллах форстерита составляет  $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$  [74]. Энергии фононов, принимающих участие в безызлучательной многофононной релаксации возбужденного состояния ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах хром-форстерита, были выявлены в работе [75]. Они оказались равны 225, 335 и  $370 \text{ см}^{-1}$ . Это довольно низкоэнергетические фононы. Они соответствуют колебаниям валентных связей ионов магния, то есть непосредственных соседей хром-кислородного тетраэдра. Для покрытия энергетического зазора требуется порядка 30 таких фононов.

К счастью, колебания соседних  $[\text{SiO}_4]$  тетраэдров, имеющие в разы бóльшие энергии, непосредственного участия в безызлучательной релаксации, как оказалось, не принимают. Несмотря на это, безызлучательная релаксация в кристаллах хром-форстерита при комнатной температуре развита весьма сильно. По данным статьи [21], в интервале температур от 77 до 300К время жизни люминесценции  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах хром-форстерита падает на порядок, от 27 до 3,6 мкс. Интенсивность люминесценции и, очевидно, квантовый выход люминесценции при этом падает на аналогичную величину. Согласно [76], время жизни люминесценции  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах хром-форстерита при 300 К составляет всего 2,7 мкс, а квантовый выход люминесценции при этой температуре составляет по разным данным от 9 до 16% [1, 16, 77, 78].

Зависимость лазерных генерационных характеристик кристалла хром-форстерита от температуры была изучена в статье [21]. На рис. 3 приведена зависимость выходной мощности генерации данного кристалла от температуры.

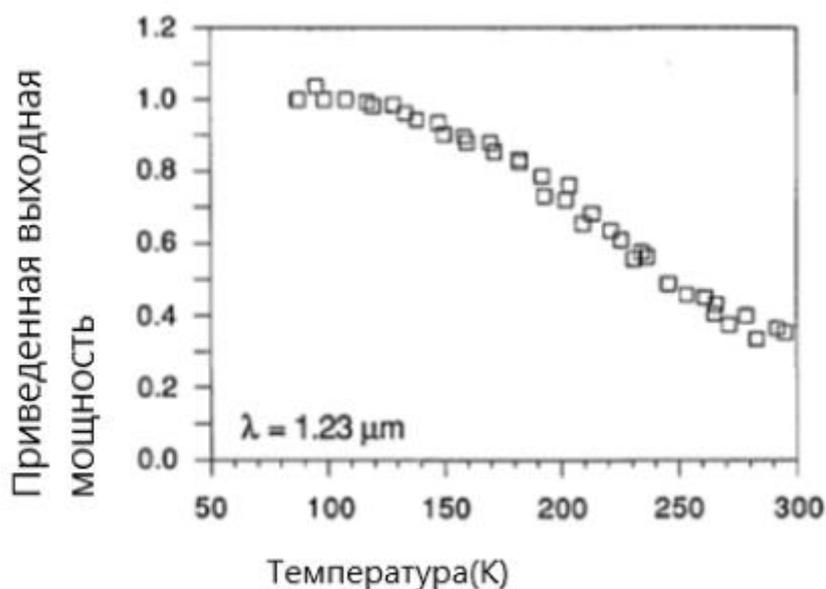


Рисунок 3. Приведенная выходная мощность в зависимости от температуры для хром-форстеритового лазера, работающего в режиме свободной генерации [21].

Видно, что с ростом температуры от 77 до 300 К мощность непрерывной генерации, достигнутой в работе [21] падает в разы. Если при 77 К авторам работы удалось достичь мощности в 1,8 Вт, то при комнатной температуре – всего 740 мВт. При этом порог генерации при 300 К вдвое выше, чем при 77 К.

Более того, в процессе работы из-за мощного тепловыделения в активном элементе на фоне недостаточного теплоотвода происходит дополнительный разогрев активного элемента, что еще сильнее подавляет генерацию. Так, спустя одну минуту работы лазера при комнатной температуре без принудительного охлаждения активного элемента мощность генерации падает до 500 мВт, а спустя примерно 3 минуты параметры генерации приходят к динамическому температурному равновесию, и мощность генерации устанавливается на уровне 420 мВт. Очевидно, такое падение мощности происходит в результате перегрева кристалла. Если выключить лазер и дать кристаллу остыть, то мощность генерации при следующем включении снова устанавливается на уровне 740 мВт в первый момент времени, а потом снова постепенно падает до 420 мВт.

В работе [28] приводится еще более удручающая картина зависимости мощности генерации хром-форстеритового лазера от температуры, рис. 4.

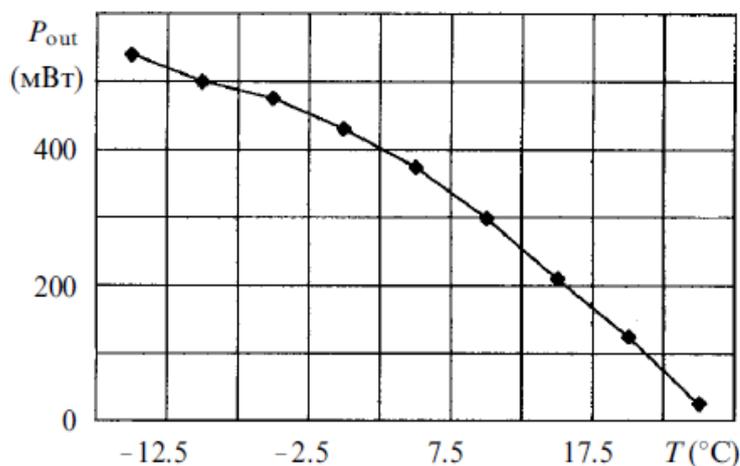


Рисунок 4. Зависимость выходной мощности  $P_{out}$  лазера на кристалле хром-форстерита от температуры активного элемента. Поглощенная мощность накачки 4,2 Вт. [28]

Из рисунка видно, что при прочих равных условиях мощность генерации при 20 °C впятеро меньше мощности при 0°C, а при температуре ~ 26°C лазерная генерация при применявшейся в работе [28] конфигурации генерационного эксперимента прекращается вовсе.

Ограниченная выходная мощность хром-форстеритового лазера в связи с высокой температурной чувствительностью времени жизни люминесценции на фоне мощного тепловыделения в кристалле и его нагрева в процессе работы при недостаточном теплоотводе по причине недостаточной теплопроводности кристалла отмечается также в работах [8, 79] и еще в целом ряде работ.

Что касается теплопроводности кристалла форстерита, то в литературе имеется много весьма противоречивых данных по этому вопросу. Многие исследователи, приводя величины теплопроводностей монокристаллов хром-форстерита напрочь забывают о том, что данный кристалл, будучи

орторомбическим, анизотропен по этому параметру. Так Сеннароглу, моделируя работу хром-форстеритового лазера при различных настраиваемых параметрах, использует явно заниженную величину теплопроводности 5 Вт/м\*К [43, 80].

Наиболее корректные с нашей точки зрения данные по теплопроводности монокристаллов хром-форстерита приводятся в [81] и составляют 15,5 Вт/м\*К, 7,5 Вт/м\*К и 12,2 Вт/м\*К для направлений а, b и с, соответственно (см. Табл. 1.1.). Это, на самом деле, не такая, уж, малая теплопроводность. Она превышает теплопроводность широко применяемых кристаллов ИАГ и YVO<sub>4</sub> (~ 10 Вт/м\*К), хотя и существенно меньше, чем у кристалла титан-сапфира (~ 30 Вт/м\*К). Тем не менее, как показывают многочисленные эксперименты, этого в данном случае оказывается недостаточно.

#### 1.4.2 *Малый стоксов сдвиг между поглощением и люминесценцией*

Для ионов Cr<sup>4+</sup> в кристаллах хром-форстерита характерно также такое негативное явление как заметное наложение полосы оптического поглощения и фотолюминесценции одноименного электронно-колебательного перехода  ${}^3A_2 \leftrightarrow {}^3T_2$ , который используется одновременно и для накачки, и для генерации. Это происходит из-за относительно малого стоксова сдвига между указанными уровнями Cr<sup>4+</sup> в данной матрице [20, 82]. На рис. 5 приведены спектры оптического поглощения и люминесценции кристалла в поляризации E||b.

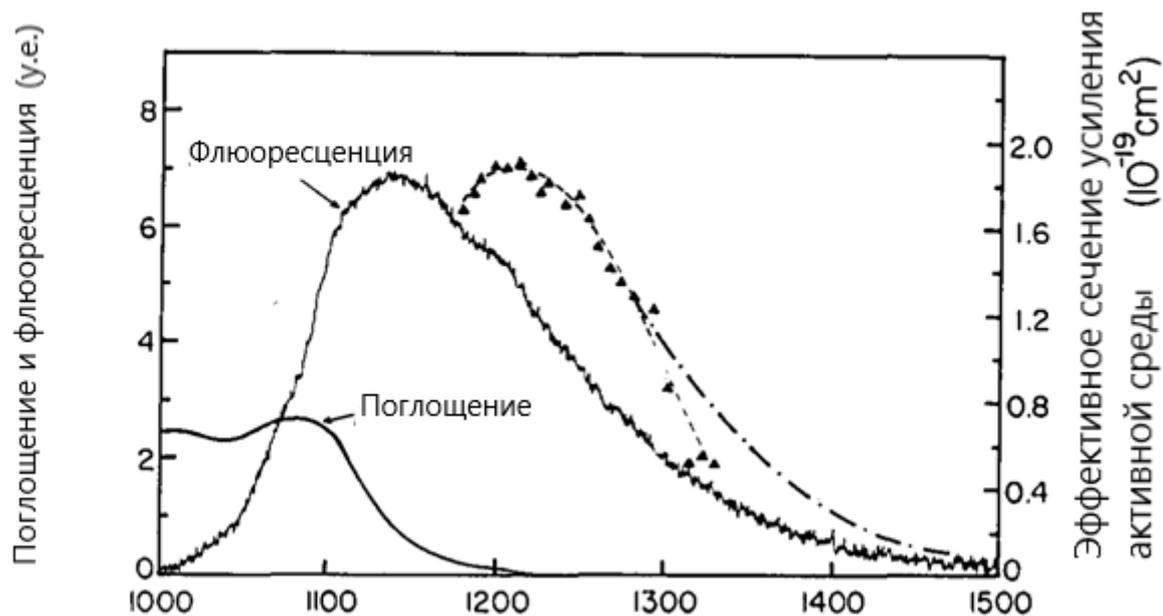


Рисунок 5. Спектр поглощения и люминесценции, а также эффективный спектр усиления кристалла хром-форстерита в поляризации E||b [20].

Видно, что оптическое поглощение «съедает» чуть ли не половину всего спектрального диапазона люминесценции кристалла и ставит крест на возможности получить на кристалле лазерную генерацию в диапазоне длин волн заметно короче 1200 нм.

Вышеописанные недостатки хром-форстерита как лазерного кристалла, как уже отмечалось, являются технологически неустранимыми. Они органически присущи кристаллу хром-форстерита как таковому. С этими недостатками можно только смириться и иметь их в виду при выборе оптимальной лазерной схемы, концентрации хрома в кристаллах, длине активного элемента и т.п., чему, собственно, и посвящено значительное количество работ, в частности [5, 80, 83 и т.д.].

Но, кроме того, у кристалла хром-форстерита имеются недостатки, которые можно попытаться устранить путем совершенствования технологии получения кристалла, применения специфических технологических приемов. О них пойдет речь в следующем разделе.

### 1.4.3 *Технологически устранимые недостатки*

Главным технологически устранимым недостатком кристаллов хром-форстерита, выращиваемых по стандартной методике (методом Чохральского в слабо-окислительной атмосфере из собственного стехиометрического расплава) является весьма низкий FOM (см. формулу (1)).

По данным работы [84], в стандартных промышленных кристаллах хром-форстерита FOM обычно составляет от 15 до 25, в работе [2] FOM исследованного образца составлял около 15, а в работе [85] - чуть ниже, около 13. Все эти цифры в разы меньше, чем, например, для кристаллов титан-сапфира.

Числитель в соотношении (1) в основном определяется коэффициентом поглощения ионов  $\text{Cr}^{4+}$  на электронно-колебательном переходе  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ . Величина этого коэффициента для кристаллов хром-форстерита обычно невелика и является, по мере возможности, одним из оптимизируемых параметров. Так, основоположник хром-форстеритовых лазеров, Петришевич с соавт. [2] использовали в своих экспериментах покупной кристалл с коэффициентом поглощения всего  $0,6 \text{ см}^{-1}$ . Это, безусловно, слишком низкий коэффициент, учитывая также и весьма малую длину активного элемента, вырезанного из этого кристалла. Это не позволило в данной и в некоторых других работах авторского коллектива получить высокие генерационные характеристики. В работе [5] говорится о коэффициенте поглощения, равном  $0,64 \text{ см}^{-1}$ , а в статье [21]  $k$ -т поглощения активного элемента на длине волны  $1,064 \text{ нм}$  составил  $0.69 \text{ см}^{-1}$ . В работе [28] использовали кристалл с коэффициентом поглощения  $0,78 \text{ см}^{-1}$  на длине волны  $1 \text{ мкм}$ , а в работе [8] генерационные эксперименты проводили на двух разных кристаллах с коэффициентами поглощения  $1,1 \text{ см}^{-1}$  и  $1,4 \text{ см}^{-1}$ . Иванов с соавторами [83] лазерные генерационные эксперименты проводил на активных элементах с достаточно солидным (по меркам хром-форстерита) коэффициентом поглощения,  $1,6 \text{ см}^{-1}$ . Коэффициент поглощения кристалла, исследованного авторами [4] составил  $1,7 \text{ см}^{-1}$ . Кристалл с очень высоким коэффициентом поглощения,  $2,4 \text{ см}^{-1}$  исследован в работе [9].

Наконец, максимальный достигнутый на сегодняшний день коэффициент поглощения  $\text{Cr}^{4+}$  в форстерите, полученный Лебедевым с соавт. [54], составил  $3.2 \text{ см}^{-1}$ . Чуть меньший коэффициент,  $3 \text{ см}^{-1}$  был достигнут в работе [57]. Правда лазерная генерация ни на одном из этих двух образцов не измерялась. Оба кристалла растили из расплава с концентрацией хрома около 1 вес. %. Эта концентрация, по-видимому, близка к пределу твердофазной растворимости хрома в кристалле форстерита, т.к. попытки вырастить кристалл из расплава, содержащего 1,5% хрома, предпринятые в [55] уже привели к получению непрозрачного образца, содержащего включения побочных фаз.

Как известно, коэффициент оптического поглощения является произведением концентрации поглощающих частиц и сечения поглощения. В простейшем случае, когда концентрация поглощающих частиц, подобно коэффициенту поглощения, доступна для прямого измерения, сечение поглощения вычисляется путем деления коэффициента поглощения на концентрацию. В случае кристалла хром-форстерита ситуация осложняется тем фактом, что  $\text{Cr}^{4+}$  - лишь одна из нескольких валентных форм хрома, входящих в кристалл, а большинство наиболее простых и доступных методов измерения концентраций примесей в кристаллах нечувствительно к конкретной валентности этих примесей и выдает общую, валовую концентрацию примеси, суммарную по всем ее валентным формам. В этом случае сечение поглощения напрямую посчитать нельзя.

Существуют, правда, косвенные методы определения этого параметра, в частности, из экспериментов по насыщению поглощения с дальнейшим пересчетом по уравнению Франца-Нодвика [86]. Однако получаемые при этом результаты имеют достаточно высокую погрешность. Так, в работе [5] называется цифра пикового сечения поглощения перехода  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ , составляющая  $1,36 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ . В другой работе [85] приводится вдвое большая величина,  $2,9 \pm 0,6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ .

В литературе имеется некоторая путаница и неоднозначность по концентрациям хрома в исследованных кристаллах. Так, в работе [87] достаточно голословно (без ссылок на литературные источники и без подкрепления результатами собственных измерений) декларируют, что содержание ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах хром-форстерита обычно не превышает тысячных долей весового процента. В работе [16], где уже приводятся результаты генерационных измерений, приведена только общая концентрация хрома в кристаллах, составившая 0,04 ат.% или  $6,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В работе [19] аналогичная величина составила  $2,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В статье [4] приводится концентрация хрома  $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При этом, является ли эта величина валовой концентрацией всего хрома или только  $\text{Cr}^{4+}$  - в статье не уточняется. Авторы статьи [21] ссылаются на слова стороннего поставщика кристаллов, согласно которым концентрация хрома в исследуемом кристалле составляет  $3-6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Идет ли речь об общей концентрации всего хрома или только о концентрации  $\text{Cr}^{4+}$  остается загадкой и в этом случае. Авторы статьи [28] более конкретны. Они утверждают, что приведенная в статье цифра  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  – это концентрация именно ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , правда откуда взялась эта цифра, как она была измерена – в статье не говорится. Наконец, в двух работах [85, 88] концентрация активных частиц была вычислена из лазерных генерационных характеристик (порога генерации и дифференциального КПД). В статье [85] она составила  $2-3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  или  $1,5-2,2 \cdot 10^{-2}$  ат. %, в статье [88] -  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Как видно из приведенных цифр, эти концентрации довольно малы, что и обуславливает низкие коэффициенты поглощения. Это приводит к необходимости использования лазерных элементов значительной длины. Так, в работе [8] активный элемент из кристалла хром-форстерита имел длину 10.4 мм, в работе [89] низкие концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах,  $\sim 3-7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  потребовали использования весьма длинных активных элементов (15–17 мм), а в работах [5] и [88], в которых также применялись слабо легированные

кристаллы, длина активного элемента была и вовсе 20 мм, что почти беспрецедентно для современных диодно-накачиваемых твердотельных лазеров.

Такие элементы непросты в изготовлении, они создают дополнительные проблемы, связанные с теплоотводом, формированием термолинзы. Они характеризуются увеличенной дисперсией групповых скоростей (что актуально в случае работы лазера в режиме синхронизации мод). Наконец, чем длиннее активный элемент, тем сложнее в нем согласовать моды накачки и моды генерации [9, 89].

Эффективность применения высоколегированных кристаллов хром-форстерита вместо низколегированных, по крайней мере, для работы в режиме синхронизации мод, была экспериментально продемонстрирована в [89]. Для этого исследования были выбраны пять кристаллов с разным содержанием  $\text{Cr}^{4+}$ . Наивысший FOM, 41, был получен в кристалле с высокой концентрации  $\text{Cr}^{4+}$   $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (0,1 ат. %). Такая впечатляющая величина FOM была достигнута за счет высокого значения коэффициента поглощения (числителя в соотношении (1)). Как результат - наиболее высокий дифференциальный КПД (12,9%) и самый низкий порог генерации (1,8 мДж) из всех испытанных в данной работе образцов были получены именно на этом кристалле.

В работах [54, 55, 57] так же подчеркивается, что для увеличения эффективности твердотельного лазера ближнего ИК диапазона, особенно в лазерах, работающих в режиме генерации сверхкоротких импульсов необходимы качественные кристаллы форстерита с высоким уровнем легирования.

В работе [85] отмечается, что для оптимизации работы лазера на хром-форстерите необходимо найти баланс между коэффициентом усиления лазера и пассивными оптическими потерями, которые, к сожалению, также растут с введением высоких концентраций хрома в кристалл. В этой работе провели математическое моделирование параметров генерации и размеров активного элемента в зависимости от концентрации хрома. Было показано, что

оптимальная длина кристалла уменьшается при увеличении коэффициента поглощения в ближней инфракрасной области спектра вплоть до  $2 \text{ см}^{-1}$ , а затем данная зависимость выходит на насыщение и в диапазоне увеличения коэффициента поглощения от 2 до  $4 \text{ см}^{-1}$  [85] оптимальная длина уже практически не меняется. Более короткий кристалл Cr: форстерита с более высокой концентрацией  $\text{Cr}^{4+}$  привнесет меньшую дисперсию групповой скорости и астигматизм пучка, что полезно для сверхбыстрых лазеров, однако, как считают в [85], при таких концентрациях хрома резко возрастут пассивные оптические потери в диапазоне генерации (знаменатель в соотношении (1)) что снижает FOM и нивелирует все положительные моменты. Этот тезис, правда, противоречит результатам работы [89], обсуждавшимся чуть выше.

Помимо проблем с появлением центров рассеяния, актуализирующихся при приближении концентрации хрома в кристаллах форстерита к пределу его твердофазной растворимости, основным источником пассивных потерь в данных кристаллах в области длин волн, превышающих 1220 нм (см. рис. 3), являются паразитные формы хрома, в избытке присутствующие в кристаллах, выращенных в стандартных условиях. В первую очередь, это  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  [53-55, 57 и др.], хотя в некоторых работах [57, 90] более-менее голословно говорится также и про  $\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ , а в работе [91] с помощью ЭПР обнаружили даже  $\text{Cr}^{1+}$ .

О том, какова доля  $\text{Cr}^{4+}$  в общем количестве хрома в кристаллах хром-форстерита, напрямую в литературе говорится достаточно редко и неохотно, а обрывочные сведения весьма противоречивы. Так, в работе [57] и некоторых работах Дудниковой с соавт., например, [90] говорится о доле всего в несколько процентов. В работе [28] приведена фактическая концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в исследованном кристалле, составившая  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В этой же работе приведен коэффициент поглощения ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в этом же кристалле на длине волны 1 мкм, составивший  $0,78 \text{ см}^{-1}$ . Если воспользоваться опубликованной в статье [54] зависимостью коэффициента поглощения кристалла на указанной длине волны от концентрации хрома в расплаве, из которого был выращен кристалл, то

окажется, что кристалл, изученный в работе [28], был выращен из расплава, содержавшего  $\sim 0,07$  вес % хрома. Если эту цифру умножить на валовой коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита, составляющий, по мнению авторов работы [53] примерно 0,2 при стандартной слабоокислительной атмосфере роста и умеренных концентрациях хрома в расплаве, то получится, что общая концентрация хрома всех валентностей в кристалле должна быть  $\sim 0,014$  вес % или  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Сопоставив эту концентрацию с декларируемой в [28] концентрацией ионов Cr<sup>4+</sup> в кристалле, получим, что доля этого иона в общем количестве хрома составляет  $\sim 8\%$ .

Если косвенные результаты, приведенные в работах [56, 92], таким же образом сопоставить с данными других работ и с логикой здравого смысла, то получится, что доля четырехвалентного хрома в стандартных кристаллах хром-форстерита доходит до 50%.

Наиболее неприятной паразитной валентной формой считается двухвалентный хром, локализованный в магниевой позиции. Он привносит в кристалл широкую малоинтенсивную полосу поглощения с максимумом в районе 1,8 мкм, распространяющуюся на весь диапазон генерации Cr<sup>4+</sup> и поглощающую заметную часть излучения, генерируемого ионами Cr<sup>4+</sup> [55, 82, 89], рис. 6. По мнению Кюка [93], эта полоса отвечает переходу между компонентами Ян-Теллеровского расщепления основного состояния <sup>5</sup>E, а согласно [82] – запрещенному по спину переходу <sup>5</sup>E → <sup>3</sup>T<sub>1</sub>.

В статье [82] приводится концентрация ионов Cr<sup>2+</sup> в образце хром-форстерита, выращенного в восстановительной атмосфере,  $6 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, хотя как именно была получена эта цифра, из статьи неясно. При этом в статье приводится также спектр поглощения кристалла, из которого видно, что в поляризации E||c коэффициент поглощения Cr<sup>2+</sup> в районе 1,8 мкм составляет 2 см<sup>-1</sup>. Отсюда можно рассчитать пиковую величину сечения поглощения данной полосы, составляющую  $3,3 \cdot 10^{-19}$  см<sup>-3</sup>.

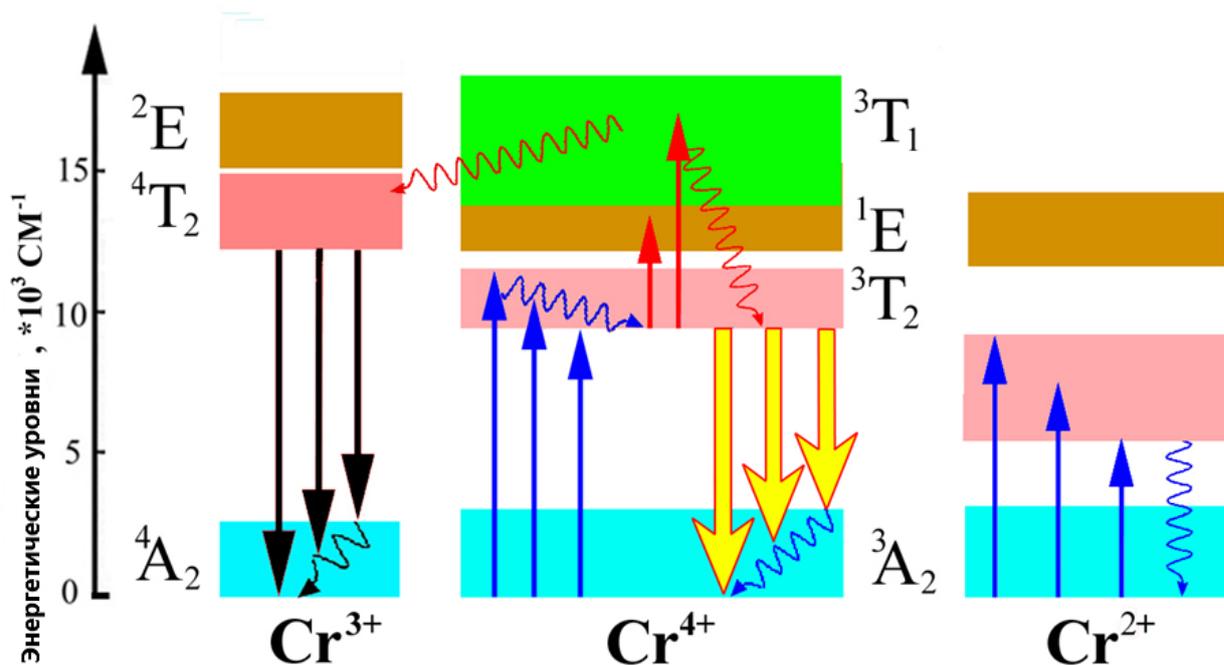


Рисунок 6. Влияние паразитных форм хрома,  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  на лазерную генерацию ионов  $\text{Cr}^{4+}$ . Синие стрелки – оптическое поглощение, красные стрелки – заброс возбуждения на верхние возбужденные состояния за счет нелинейных процессов, желтые стрелки – генерация ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , черные стрелки – люминесценция ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , волнистые стрелки – безызлучательная многофононная релаксация.

Пагубное влияние ионов  $\text{Cr}^{3+}$  является не столь очевидным и обсуждается в научной литературе гораздо реже. Первое возбужденное состояние  $^4\text{T}_2$  этого иона имеет гораздо более высокую энергию, чем верхний лазерный уровень  $^3\text{T}_2$  иона  $\text{Cr}^{4+}$ , см. рис. 6. Поэтому прямой перенос энергии возбужденного состояния по схеме  $^3\text{T}_2(\text{Cr}^{4+}) \rightarrow ^4\text{T}_2(\text{Cr}^{3+})$  невозможен. Но это только при невысоких мощностях возбуждения. Если же речь идет о лазерной накачке мощностью в несколько ватт (плотность мощности составляет десятки  $\text{кВт}/\text{см}^2$ ), в кристаллах включаются различные нелинейно-оптические процессы, в результате которых заселение вышележащих возбужденных состояний иона  $\text{Cr}^{4+}$  ( $^3\text{T}_1$  и др., рис. 6) становится заметным. А с этих уровней перенос энергии возбуждения на ион  $\text{Cr}^{3+}$

уже становится возможным, что может приводить к потерям части энергии возбуждения [94].

Таким образом, для лазерных кристаллов хром-форстерита характерны две проблемы: малая концентрация  $\text{Cr}^{4+}$  и наличие паразитных форм хрома,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ . Концентрация всех этих ионов в кристаллах зависит от технологии получения кристаллов. Следовательно, имеется принципиальная возможность подобрать такие технологические условия или специфические технологические приемы получения образцов, которые способствовали бы повышению содержания  $\text{Cr}^{4+}$  и сводили бы к минимуму содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах.

### **1.5 Изученные пути устранения недостатков хром-форстерита**

Для оптимизации соотношения концентраций ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах хром-форстерита и, следовательно, для улучшения спектрально-люминесцентных свойств кристаллов на сегодняшний день испробованы следующие технологические приемы:

*1. Выращивание кристаллов в сильно-окислительных атмосферах* [38, 53, 55, 56, 77, 82, 95 и др.]; Применение этого, наиболее очевидного приема позволило достичь абсолютного доминирования ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в общем количестве хрома в кристаллах и практически избавиться от  $\text{Cr}^{2+}$ . Однако для реализации этой идеи пришлось применять специфические методы выращивания кристаллов, такие, как бестигельная вертикальная зонная плавка [55, 56, 95] или бестигельный же метод мини-пьедестала с лазерным нагревом [38, 77], либо допускать серьезный угар иридиевого тигля при выращивании кристаллов методом Чохральского [53, 82]. Эти методы достаточно проблематичны для внедрения в промышленность и мало конкурентноспособны. Действительно, метод мини-пьедестала позволяет выращивать лишь монокристаллические

волокна с диаметром не более 1 мм, а вертикальная зонная плавка с оптическим нагревом дает сильно напряженные кристаллы, нередко – с трещинами и, опять же, диаметр выращиваемых кристаллов ограничен. Кроме того, данный метод с трудом поддается автоматизации ростового процесса.

В ряде работ [53, 55, 56, 66, 77] замечено также, что зависимость абсолютной концентрации  $\text{Cr}^{4+}$  в выращенных кристаллах от парциального давления кислорода в ростовой атмосфере  $P_{\text{O}_2}$  вовсе не линейна. В частности, в статье [77] делается вывод, что концентрация  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах зависит от  $P_{\text{O}_2}$  в ростовой атмосфере как корень 4-й степени. В работе [56] к аналогичному выводу пришли путем построения кристаллохимических моделей образования  $\text{Cr}^{4+}$  в кристалле, однако экспериментальные результаты данной работы показали заметно более сильную зависимость. Авторы [55] утверждают, что рост содержания  $\text{Cr}^{4+}$  насыщается при приближении  $P_{\text{O}_2}$  к 1 атм., а в работе [66] утверждается, что содержание  $\text{Cr}^{4+}$  в кристалле перестает расти уже при концентрации кислорода в ростовой атмосфере выше 8%. Дальше всего пошли авторы работы [53], утверждая, что зависимость абсолютной концентрации четырехвалентного хрома от окислительного потенциала ростовой атмосферы вообще проходит через очень пологий максимум, расположенный в районе  $P_{\text{O}_2} \sim 0,1$  атм.

В некоторых работах [53, 56] предлагаются кристаллохимические модели, с той или иной степенью адекватности описывающие экспериментальные результаты. В частности, модели, предложенные в [53], объясняют наблюдаемую картину тем, что при очень высоких окислительных потенциалах ростовой атмосферы в расплаве присутствуют более высокоокисленные формы хрома, чем  $\text{Cr}^{4+}$ , в частности,  $\text{Cr}^{6+}$ . Против данной версии, однако, говорит тот факт, что в выращенных кристаллах хром-форстерита ионы  $\text{Cr}^{6+}$  удается обнаружить достаточно редко и в крайне ограниченных количествах, напр. [97].

Другое, более простое и очевидное объяснение неудач в достижении высоких концентраций ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах путем их выращивания методом

вертикальной зонной плавки или мини-пьедестала в сильно окислительных атмосферах состоит в повышенном испарении хрома из расплава в процессе выращивания. На это указывается, в частности, в работах [77, 98]. Известно, что указанные методы связаны с сильными локальными перегревами расплава. Кроме того, высокоокисленные формы хрома, доля которых в расплаве, очевидно, увеличивается с ростом окислительного потенциала ростовой атмосферы, характеризуются на порядки более высокими упругостями паров, чем низкоокисленные формы. На данный аспект обращается внимание, в частности, в работе [56].

Наконец, еще одна версия, объясняющая вялый темп роста концентрации  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах хром-форстерита при увеличении окислительного потенциала ростовой атмосферы, была озвучена в работах [90, 99, 100]. Она исходит из предположения, что  $\text{Cr}^{4+}$  возникает уже в кристалле в результате доокисления ионов  $\text{Cr}^{3+}$  сверхстехиометрическим кислородом, вошедшим в кристалл при выращивании. Пределы растворимости такого кислорода в форстерите весьма невелики, т.к., согласно предложенной кристаллохимической модели, они сопряжены с образованием заряженных кремниевых вакансий, образование которых, как уже отмечалось, затруднено.

2. Введение в состав хром-форстерита дополнительных, гетеровалентных, оптически неактивных примесей, в частности, алюминия [77, 95, 97, 101], лития [53, 54, 102-105] и скандия [106, 107]. Это направление имеет весьма существенный потенциал, поскольку известно, что даже микроконцентрации таких примесей могут существенно влиять на характер дефектообразования, на механизмы зарядовой компенсации точечных дефектов, имеющих избыточные заряды, а также на перераспределение валентных форм хрома в кристаллах [53, 77, 95, 104, 106]. Однако, на данный момент это направление, за исключением, пожалуй, лития при выращивании кристаллов в

инертной атмосфере [53, 54, 102-105] разработано довольно слабо, а полученные результаты противоречивы и пока не получили однозначных трактовок.

Так, в статье [97] детально описываются спектрально-люминесцентные и лазерные генерационные характеристики монокристаллических волокон  $\text{Cr,Al:Mg}_2\text{SiO}_4$  выращенных методом мини-пьедестала в атмосфере ( $\text{Ar} + 8 \text{ об. \% O}_2$ ). Обнаружена полицентровость спектра генерации  $\text{Cr}^{4+}$ , практически полное отсутствие трехвалентного и, напротив, присутствие шестивалентного хрома в кристаллах. Все это нехарактерно для кристаллов хром-форстерита, выращенных в стандартных слабо окислительных условиях методом Чохральского.

В статье [95] методом вертикальной зонной плавки выращена серия кристаллов хром-форстерита с различными концентрациями дополнительной примеси алюминия. Несмотря на то, что рост здесь проводился в еще более сильно-окислительной атмосфере, чем в работе [97] (атмосфера роста - 100%  $\text{O}_2$ ), здесь, в отличие от [97], обнаружены весьма заметные количества  $\text{Cr}^{3+}$ . К сожалению, в работе немало методических ошибок. Так, различные виды измерений (нейтронно-активационный анализ содержания компонентов, ЭПР, оптическая абсорбционная спектроскопия и т.д.) проводились на различных участках образцов, характеризующихся по признанию самих авторов весьма неравномерным распределением алюминия и хрома по длине образца. Неудивительно, что результаты этих измерений противоречат друг другу и не укладываются в какие-либо тенденции.

Кроме того, из обеих работ непонятно, каково влияние на обнаруженные нюансы ионов  $\text{Al}^{3+}$  самих по себе, поскольку очевидно, что кардинальное влияние на свойства кристаллов оказывает в данных случаях также и нестандартная, сильно-окислительная ростовая атмосфера, и весьма специфические методы получения образцов.

Имеются работы по изучению серии кристаллов хром-форстерита, дополнительно легированных различными концентрациями ионов  $\text{Sc}^{3+}$ .

Кристаллы изучались как с помощью ЭПР [106], так и методами оптической спектроскопии [107]. Обоими методами показано, что с ростом концентрации  $\text{Sc}^{3+}$  в кристаллах содержание трехвалентного хрома падает практически до нуля. Это легко объяснить тем, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$  входят в кристалл в одни и те же магниево-вагонитовые позиции по одинаковому, гетеровалентному механизму, генерируя при этом избыточный положительный заряд, см. уравнение (5), т.е., фактически, являются прямыми конкурентами.

Однако оказалось, что значительное падение претерпевает также концентрация  $\text{Cr}^{4+}$ . Причины этого пока неясны, и для их прояснения требуются дальнейшие системные исследования данных объектов.

3. Высокотемпературный окислительный отжиг кристаллов. Имеется несколько работ по исследованию влияния такого отжига на концентрацию разновалентных форм хрома и на спектрально-абсорбционные свойства образцов [55, 57, 66, 82, 108]. В статье [66] утверждают, что повысить концентрацию  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах хром-форстерита при окислительном отжиге невозможно, однако никаких конкретных попыток сделать это в самой работе не описано и никаких литературных ссылок на такого рода попытки, предпринятые в других работах, в данной статье не приводится.

Результаты остальных упомянутых работ внушают большой оптимизм. Так, в работе японской научной группы, результаты которой изложены в двух статьях [55, 82], на кристаллах хром-форстерита проводили отжиг при температуре 1750 °С в течение 12 и 100 час., в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода  $P_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ ,  $10^{-4}$  и 1 атм. Изменения концентраций разновалентных форм хрома отслеживали по поляризованным спектрам поглощения.

В результате окислительного отжига образца, выращенного до этого в восстановительной атмосфере, ионы  $\text{Cr}^{2+}$ , доминировавшие в этом образце до отжига, почти исчезают. Концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , напротив, растет при этом в

десятки раз, но все равно, даже после отжига остается на достаточно низком уровне. При восстановительном отжиге образца, выращенного до этого в стандартных, слабо-окислительных условиях, содержание ионов  $\text{Cr}^{2+}$  растет втрое, слегка растет также и концентрация  $\text{Cr}^{3+}$ , а при окислительном отжиге этого же кристалла содержание ионов  $\text{Cr}^{2+}$  падает на порядок, а концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  падает в разы по сравнению с исходными величинами.

Что-либо конкретное по поводу изменения концентрации  $\text{Cr}^{4+}$  при таких отжигах по данным статьи [55] сказать сложно, т.к. спектры поглощения в этой статье приведены в поляризации  $E||a$ . Данная поляризация не слишком удачна для отслеживания концентрации иона  $\text{Cr}^{4+}$ . В ней имеется лишь одна характерная полоса данного иона в районе 540-570 нм, имеющая очень высокое значение сечения поглощения. Поэтому при разумных концентрациях  $\text{Cr}^{4+}$  и не слишком маленькой толщине образца коэффициент пропускания в указанном спектральном диапазоне близок к нулю, а коэффициент поглощения, соответственно, стремится к бесконечности, и определить его значение с разумной точностью крайне сложно. Тем не менее, на словах в этой статье сказано, что при восстановительном отжиге концентрация  $\text{Cr}^{4+}$  заметно падает, а при окислительном лишь слегка растет.

В статье отмечается, что процесс восстановления  $\text{Cr}^{4+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ , сопряженный с переходом иона хрома из кремниевой позиции в магниевую, идет легче, чем обратное окисление из-за проблем с диффузией. В магниевую позицию ионы хрома при восстановлении диффундируют легче, чем в кремниевую при окислении, из-за разницы в размерах этих катионных позиций.

В статье [82] приводятся дополнительные данные результатов работы. В частности, в качестве аналитической для ионов  $\text{Cr}^{4+}$  используется уже другая полоса поглощения, в районе 1 мкм и в другой, более удачной поляризации. В статье приводятся сравнительные спектры поглощения, согласно которым окислительный отжиг продолжительностью 12 часов приводит к 20%-ному приросту концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и к аналогичному падению содержания ионов

$\text{Cr}^{3+}$ . К сожалению, спектров поглощения кристаллов после 100-часового отжига в статье не приводится. Зато приводится динамика изменения FOM при отжиге кристалла, выращенного в стандартной, слабо-окислительной атмосфере. До отжига он составлял 17, после 12-тичасового отжига – 22, после 100-часового – 34.

В работе [57] утверждается, что отжиг кристаллов хром-форстерита на воздухе увеличивает содержание ионов  $\text{Cr}^{4+}$  на 50%, а коэффициент поглощения характерной полосы данного иона в районе 1,06 мкм увеличивается при этом до  $2,5 \text{ см}^{-1}$ . Конкретные условия отжига в статье не раскрываются, говорится только, что он был длительный и высокотемпературный. В другой работе этих же авторов, [108] уточняется, что температура отжига составляла 1373 К, а атмосфера отжига - кислород.

Следует также отметить ряд работ [109-111] по отжигу кристаллов Cr:ИАГ в различных атмосферах. В работе [110] проводились окислительный и восстановительный отжиг данных кристаллов. При этом, в отличие от аналогичных работ по хром-форстериту, в данной работе исследована полноценная динамика процесса. Установлено, что при отжиге в восстановительной атмосфере переход  $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  происходит легко. Если затем к отожженным кристаллам применить окислительный отжиг, соотношение концентраций  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$  довольно быстро возвращается к исходному, но дальнейшего роста концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  не происходит. В работе утверждается, что лимитирующей стадией процесса перезарядки является диффузия вакансий в кристалле.

В работе [111] отжиг проводился на воздухе при 1400 °С в течение 2-х часов. Концентрации разновалентных форм хрома отслеживали по спектрам оптического поглощения. При этом спектры даже разлагали на элементарные гауссианы, правда, делали это без какой либо привязки к физическому смыслу, исключительно из соображений максимальной адекватности аппроксимации. Было показано, что отжиг ведет к увеличению в 1,5 раза содержания как

октаэдрически - , так и тетраэдрически координированного иона  $\text{Cr}^{4+}$ . При этом концентрация октаэдрического  $\text{Cr}^{4+}$  приходит к равновесию гораздо быстрее, чем концентрация тетраэдрического  $\text{Cr}^{4+}$ . Это также подтверждает вывод работы [110] о диффузии ионов хрома между различными кристаллографическими позициями как о лимитирующей стадии процесса. Концентрация тетраэдрического  $\text{Cr}^{4+}$  в данной работе оценивается в  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что составляет всего 0,2% от общего количества хрома в кристалле.

Таким образом, результаты процитированных работ указывают на принципиальную возможность добиться заметного увеличения концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и величины FOM в кристаллах хром-форстерита с помощью высокотемпературного окислительного отжига. Однако, в имеющихся работах по хром-форстериту не было изучено динамики изменения соотношений разновалентных форм хрома в процессе отжига, как это было сделано для отжига кристаллов Cr:ИАГ. Отсутствие такой информации затрудняет интерпретацию полученных результатов. Кроме того, отжиги проводились на единичных, случайных образцах, выращенных в «случайных» условиях. Вместе с тем, ясно, что условия выращивания кардинально влияют на конечный результат отжига. Поэтому какая-либо систематизация возможна здесь только по итогам отжиговых экспериментов, как минимум, с несколькими кристаллами, выращенными в различных условиях.

## **1.6 Выводы из обзора литературы**

1. Лазеры на монокристаллах хром-форстерита 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. Это открывает широкие потенциальные возможности применения таких лазеров в оптоэлектронике, различных областях медицины и многих других отраслях науки и техники.

2. Применение хром-форстеритовых лазеров сдерживается целым рядом недостатков, характерных для данного кристалла, таких как малый квантовый выход и короткое время жизни люминесценции рабочих частиц данных лазеров, ионов  $\text{Cr}^{4+}$  из-за развитой безызлучательной релаксации; существенное наложение спектральных диапазонов люминесценции и поглощения ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ; невысокие концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ; присутствие паразитных форм хрома,  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .
3. Последние два недостатка потенциально являются технологически устранимыми. На момент начала выполнения диссертационной НИР была достаточно подробно исследована возможность устранения этих недостатков путем выращивания кристаллов в сильно-окислительных атмосферах, гораздо хуже – путем введения в кристалл дополнительных оптически неактивных гетеровалентных примесей, а также путем применения высокотемпературного окислительного отжига кристаллов.
4. Еще одной потенциальной возможностью устранения этих недостатков является выращивание кристаллов из расплавов, содержащих избыток  $\text{MgO}$  над стехиометрией. Эксперименты по выращиванию кристаллов форстерита из нестехиометрических расплавов проводились неоднократно, различными научными группами, однако влияние этой нестехиометрии на валентное состояние ионов хрома не изучалось.

## 2. Материалы и методы исследования

### 2.1 Материалы и реактивы

В данной работе были использованы реактивы и материалы, которые приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1.Используемые в работе материалы и реактивы

Наименование	Квалификация	Марка/ГОСТ/ ТУ	Примечание
MgO	ОСЧ 11-2	ТУ 6-09-2807-78	Продукция компании ООО «Омскреактив», чистота 0,9999+),
SiO <sub>2</sub>	ОСЧ 11-2	W30 (99,99%) <sup>1</sup>	Продукция компании Wacker Chemie AG, чистота 0,9999+
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЧДА	ГОСТ 3776-78	
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ОСЧ 20-2	ТУ 6-09-4757-84	
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	СкО-Д	ТУ ВЗ-649-88	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,995%	CAS No.: 1344-28-1	Продукция компании Zibo Yinghe Chemical Co., Ltd
Ацетон CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	ОСЧ	СТП ТУ COMP 2-001-	Продукция компании MERCK CORPORATE
Аргон газообразный	ВЧ	ГОСТ 10157–79	для процесса роста

<sup>1</sup> Данный реактив представляет из себя дегидратированный путем высокотемпературной обработки силикагель производства фирмы «Wacker Chemie AG», ФРГ.

## 2.2 Подготовка образцов

### 2.2.1 Рост

Кристаллы выращивались методом Чохральского на промышленной установке «Кристалл-2» с модернизированной системой управления на основе ПК. (рис. 7)



Рисунок 7. Установка «Кристалл-2»

Данная установка состоит из:

- Герметизируемой кристаллизационной камеры. В ней находится индуктор, внутрь которого устанавливается тигель с расплавом, окруженный тепловыми экранами. Также в камеру снаружи, через герметичные сальниковые уплотнители заведены верхний и нижний штоки. Камера предназначена для поддержания необходимой ростовой атмосферы;

- Генератора, предназначенного для трансформации сетевой электроэнергии (3 фазы, 380 В, 50 Гц) в электромагнитную энергию радиочастотного диапазона (8 кГц), подаваемую на индуктор;
- Блока управления, сопряженного с ПК и предназначенного для управления ростовым процессом;
- Системы принудительного водяного охлаждения, предназначенной для отвода излишков тепловой энергии от индуктора, генератора, верхнего штока, ростовой камеры с дверью, блока конденсаторов. Система использует централизованное обратное водоснабжение;
- Системы перемещения и вращения верхнего штока;
- Система откачки и газонапуска, предназначена для создания в ростовой камере необходимой ростовой атмосферы.

Управление нагревом тигля (диаметром растущего кристалла), а также перемещением и вращением штока с растущим кристаллом осуществляется автоматически, либо в ручном режиме. Датчик веса кристалла, являющийся ключевым элементом автоматической системы управления, выявляет скорость приращения веса растущего кристалла в режиме реального времени, с чувствительностью не хуже 0.1 г., и погрешностью веса - не более 1%. Заданные и/или измеряемые параметры процесса наблюдаются на мониторе ПК, управляющего процессом.

### **Порядок подготовки ростового процесса**

До начала самого ростового процесса проводят подготовку шихты, которая состоит из следующих этапов: сушка/прокалка реактивов, навеска, перемешивание, компактирование (прессование в таблетки), твердофазный синтез, наплавление шихты в тигель.

Для синтеза монокристаллов мы использовали реактивы  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$ , марки и квалификации чистоты всех указанных реактивов приведены в таблице 2.1.

### **Прокалка/сушка**

$MgO$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  прокаливали в силитовой печи КО-14 при температуре  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  в течение суток. Этот этап нужен для удаления летучих примесей, в том числе, остаточной влаги из реактива.

$SiO_2$  и  $Li_2CO_3$  прокаливали в муфельной печи в течение 2-х часов при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$  для удаления осадков адсорбированной влаги.

### **Взвешивание реактивов**

Сразу после сушки/прокалки, остывшие реактивы навешивали в требуемых соотношениях на электронных весах марки Sartorius CPA225D-0CE с точностью до  $0,01\text{ г}$ .



Рисунок 8. Полумикровесы Sartorius CPA225D-0CE

Общая масса шихты рассчитывается с учетом того, чтобы поверхность расплава, получаемого из этой шихты, не доходила до края тигля 2-3 мм. Кристаллы в работе выращивали из иридиевых тиглей диаметром и высотой 30 мм. Экспериментальным путем было найдено, что необходимое количество форстеритовой шихты на каждый ростовой процесс составляет  $\sim 45$  грамм.

## Перемешивание

Далее навеска пересыпалась в полипропиленовую тару (500 мл PP Azlon, Duran group), характеризующаяся пониженной налипаемостью используемых нами реактивов на стенки этой банки, и перемешивались для однородности в течении суток на мешалке типа «пьяная бочка».

## Компактирование

Общий объём шихты массой 45 г, обладающей большой пористостью ввиду использования пористых реактивов (в первую очередь это касается оксида магния), в разы превышает емкость тигля. В связи с этим, для помещения всего рассчитанного объема шихты в тигель за один этап наплавления перед синтезом из примерно 2/3 перемешанной шихты прессовались таблетки диаметром чуть меньше диаметра тигля. Для прессования шихты использовались пресс-формы, специально изготовленные из оргстекла, а также гидравлический пресс, фото которого представлены на рис. 9. Максимальное давление при прессовании достигало 30 атм. Удельный объем компактированной шихты уменьшался в несколько раз.



Рисунок 9. Фото гидравлического пресса и шихты, спрессованной в таблетки.

### **Твердофазный синтез**

Шихта, как спрессованная в таблетки, так и оставшаяся в виде рыхлого порошка прокаливается в муфельной печи при температуре 1250 °С в течении суток. При таком прокаливание происходит спекание и частичный твердофазный синтез спрессованной шихты, согласно следующим реакциям:



В результате этого удельный объем еще немного уменьшается и происходит набор механической прочности, что в дальнейшем облегчает работу с таблетками.

### **Подготовка к наплавлению**

Тигель с шихтой и тепловые экраны (см. рис. 10) устанавливаются внутрь медного индуктора. При этом, сначала на плиту нижнего штока устанавливается алундовый стакан 8. Внутри стакана устанавливаются два кольца 7, сделанных из циркониевой керамики, на дно образовавшейся емкости насыпают слой алундовой крошки 10. Затем на этот слой устанавливают, тигель 9.

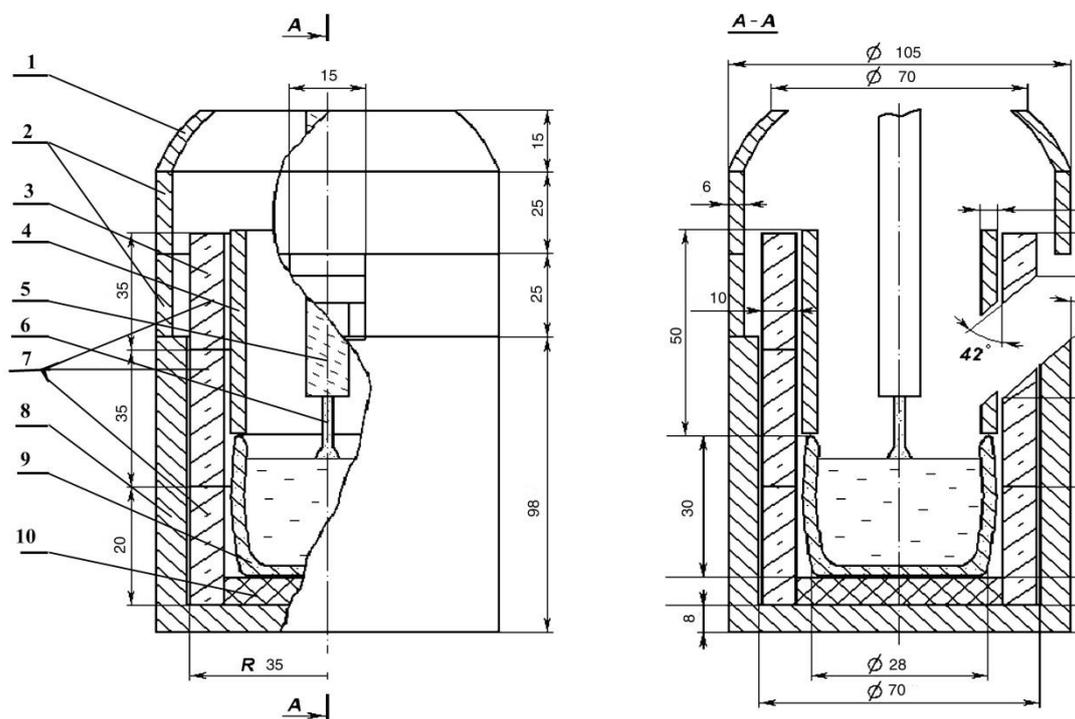


Рисунок 10. Тепловой узел (элементы тепловой изоляции в сборке) для выращивания монокристаллов форстерита методом Чохральского.

После этого высота нижнего штока устанавливалась таким образом, чтобы верхний срез тигля находился на одном уровне с серединой промежутка между верхним и вторым сверху витком индуктора. Проверялась соосность тигля и верхнего штока.

В тигель помещалось необходимое количество шихты (в виде утрамбованного агатовым пестиком порошка, сверху дополнительно клали необходимое количество спрессованных таблеток шихты. После этого на верхнюю кромку тигля устанавливали алундовое кольцо **4**. Завершали сборку теплового узла установкой третьего (верхнего) циркониевого кольца **7** над предыдущим, установкой двух алундовых колец **2** (одно над другим) на верхнюю кромку алундового стакана **8** и установкой на верхний срез верхнего алундового кольца **2** еще одного алундового кольца **1**, сделанного в форме среза полусферы

с отверстием для верхнего штока с затравкодержателем. При этом в алундовом стакане **8**, втором и третьем (двух верхних) циркониевых кольцах **7**, в первом (нижнем) алундовом кольце **2** и в алундовом кольце **4** имеются специальные выемки, которые при их совмещении образуют в тепловом узле сплошное отверстие – смотровое окошко (см. рис. 10 разрез А-А), через которое оператор имел возможность визуально наблюдать за процессом наплавления, затравления, формирования шейки кристалла и отрыва выросшего кристалла от поверхности расплава.

### **Наплавление**

После сборки теплового узла производили герметизацию камеры и откачивание форвакуумным насосом (роторный, вакуумный НВР 16 Д) до 0,1 Торр, глубина откачки контролируется вакууметром термомпарным (Мерадат-ВИТ14Т3). После того как требуемая глубина вакуума достигалась, форвакуумный насос отключали и далее производился напуск из баллонов защитной атмосферы, в качестве которой использовался аргон (марку и квалификацию чистоты см. в таблице 2.1). Расход газа при напуске измерялся ротаметрами. Напуск проводили до атмосферного давления.

Далее происходило наплавление, при котором тигель с шихтой нагревался до температуры плавления примерно за 10-15 минут, после чего процесс плавления шихты контролировали визуально через смотровое окно. Как только шихта полностью расплавлялась и расплав заполнял тигель, начинался процесс охлаждения расплава равномерно за 60 минут. После полного охлаждения тигля с расплавом, газ из ростовой камеры откачивали, напускали атмосферный воздух, камеру разгерметизировали и открывали.

## Подготовка роста

К верхнему штоку установки крепили сапфировый затравкодержатель, на который предварительно прикреплялась затравка с помощью платиновой проволоки.

В качестве затравки использовался брусок монокристалла форстерита размером 4\*4\*40 мм, вырезанный из номинально чистого монокристалла форстерита вдоль оси «а». Конец затравки заточен на станке таким образом, чтобы получился острый конец с малой площадью касания расплава.

Осуществлялась центровка затравки. В тигель досыпалась шихта (докладывались таблетки шихты) в необходимом количестве.

Известно, что термохимическая стойкость иридиевых тиглей при высоких температурах очень чувствительна к присутствию паров воды в ростовой атмосфере. При существенном содержании этих паров происходит газотранспортная реакция, приводящая к испарению иридия со стенок тигля и к конденсации его паров на штоке, элементах теплоизоляции, а также на поверхности и даже в объеме растущего кристалла. Во избежание этих неприятных явлений в ростовую камеру при подготовке ростового эксперимента помещался влагопоглотитель, представлявший собой три чашки Петри с порошком  $P_2O_5$ .

После этой подготовки камеру герметизировали, откачивали до форвакуума и напускали ростовую атмосферу, представлявшую собой аргон с добавлением необходимого количества кислорода. Для контроля фактического процентного содержания кислорода в ростовой атмосфере использовался газоанализатор (АКПМ-1-01Т). Первый контроль осуществлялся спустя 1 час после газанапуска, второй контроль - после нагрева тигля до рабочих температур (т.к., кислород может дисорбироваться с элементов теплового узла и попадать в ростовую атмосферу. При необходимости состав ростовой атмосферы корректировался.

## РОСТ

Нагрев до температуры плавления происходил со скоростью 1000 °С в час, скорость вращения составила 6 об./мин. По достижении полного проплавления расплав перед затравлением выдерживали полчаса, вводя в блок управления программу и параметры роста. Затравку при этом опускали до такого положения, чтобы она едва не касалась зеркала расплава. Затем проводили затравление путем макания кончика затравки в расплав.

Если расплав перегрет относительно номинального значения, затравка очень быстро (в течение нескольких минут) отрывалась от зеркала расплава. В этом случае мощность нагрева немного (~ на 1-2%) снижали и после небольшой выдержки снова затравлялись. Если расплав недогрет относительно номинального значения, на затравку начинает быстро нарастать большое количество поликристаллической массы. В этом случае мощность нагрева немного повышали, затем затравку с выросшей дефектной поликристаллической массой опускали на 2-4 мм вглубь расплава до полного расплавления.

После успешного затравления начинали формирование «шейки» кристалла. Этот этап очень важен, так как благодаря ему, в первую очередь удается минимизировать образование новых дислокаций и переход уже имеющихся в затравке дислокаций в растущий кристалл. Шейка формируется до 10 мм по длине, в случае если нет трещин. Если же они есть, то растили до тех пор, пока трещины не перестают разрастаться минимум на 1 см до поверхности расплава. Постоянство диаметра шейки на уровне 3-4 мм контролируется автоматической системой регулирования, управление которой оператор передает после того, как работа датчика веса входит в номинальное русло, и он начинает выдавать реалистичные значения скорости приращения массы кристалла и текущего диаметра кристалла. Скорость вытягивания на этапе шейки составляло 4мм/час.

После формирования шейки, приступали к формированию конуса разращивания. Кристаллы разращивали до диаметра 15 мм при угле раствора 45

градусов. При этом скорость вытягивания равномерно уменьшалась от 4 до 1 мм/ч.

Основная цилиндрическая часть кристалла росла на скорости 1 мм/час при диаметре 15 мм до тех пор, пока весь расплав не израсходуется. Об израсходовании расплава можно судить по внезапному прекращению прироста веса кристалла и обнулению текущего диаметра, а также по общему накопленному весу кристалла.

После завершения ростовой стадии процесса проходило охлаждение выросшего кристалла до комнатной температуры в течение 5 часов, при этом мощность, подаваемая на индуктор, равномерно снижалась до нуля. Далее охлаждение монокристалла происходило естественным образом, за счет теплоотдачи от теплового узла. После этого генератор установки выключался, ростовая атмосфера откачивалась, и камера заполнялась атмосферным воздухом. Выросший кристалл отделялся от затравки, затравкодержатель снимался с верхнего штока установки.

После каждого роста необходимо провести очистку тигля. Для этого тигель выдерживался на воздухе в расплаве молибдата лития при максимально возможной температуре, при которой этот расплав еще не начинает активно испаряться ( $\sim 800$  °С) в течение часа. После этого напряжение на нагревателе снималось, тигель быстро, но без суеты пассатижами извлекался из расплава  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и, после остывания, промывался в проточной воде. Доочистка тигля проходила путем кипячения в смеси концентрированных серной и фосфорной кислот в соотношении 50% на 50%, в течение 10 часов. Финальный этап очистки – это отжиг тигля в ростовой установке, в вакууме при работающем форвакуумном насосе в течение часа при температуре около 1300 °С.

Кристалл хром-форстерита имеет орторомбическую сингонию. Следовательно, для него характерно явление плеохроизма, т.е., неэквивалентность спектральных характеристик в направлениях трех главных кристаллографических осей «а», «b» и «с». Следовательно, для полной и

корректной спектроскопической характеристики образцов необходимо проведение спектрально-абсорбционных измерений вдоль каждой из трех указанных осей. Для этого необходимо предварительно провести ориентацию выращенных образцов относительно указанных направлений.<sup>2</sup>

### 2.2.2 Ориентация

Ориентация выращенных кристаллов в первом приближении задается ориентацией затравки (см. выше), а также естественной огранкой кристалла, проявляющейся в виде выхода граней, параллельных кристаллографической плоскости (010). Однако точность такой ориентации является недостаточной, и необходимо уточнение ориентации.

Уточнение проводили методом оптической поляризационной микроскопии в прямом проходящем свете при скрещенных николях на микроскопе «БИОМЕД-5» (рис. 11). Известно, что при указанной конфигурации наблюдений кристаллы орторомбической сингонии находятся, в основном, в положении просветления. Положение погасания наблюдается только тогда, когда хотя-бы одна из главных осей эллипсоида показателей преломления,  $N_m$ ,  $N_p$  или  $N_g$  (которые для кристаллов данной сингонии совпадают с главными кристаллографическими осями «а», «b» и «с») лежит в плоскости поляризации хотя-бы одного из скрещенных николей [112]. Таким образом, вращая предметный столик микроскопа, с закрепленным на нем кристаллом, в плоскости, перпендикулярной направлению наблюдения и фиксируя угол поворота этого столика, при котором наблюдаются положения погасания, мы находили проекции главных кристаллографических осей на плоскость, перпендикулярную направлению наблюдения.

---

<sup>2</sup> Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам лаборатории спектроскопии лазерных кристаллов Института общей физики имени А. М. Прохорова РАН (ИОФ РАН), за предоставленное оборудование и технологическую оснастку для роста монокристаллических образцов, а также благодарит д.т.н. профессора Жарикова Е.В. за полезные консультации и помощь в выращивании кристаллов форстерита.

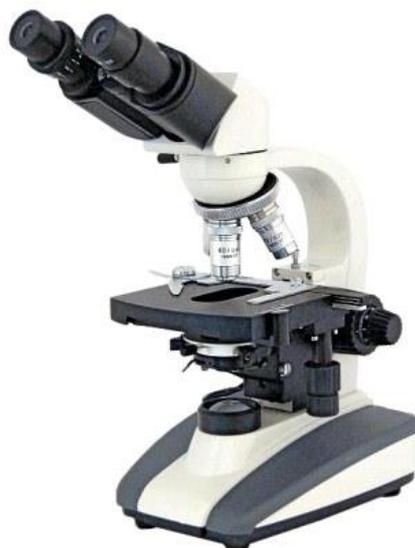


Рисунок 11. Микроскоп медицинский БИОМЕД-5

Проведя аналогичные наблюдения в трех направлениях, приблизительно соответствующих направлениям трех кристаллографических осей, и сведя воедино полученные при этом результаты, мы получали направления главных кристаллографических осей выращенной булы с точностью, не хуже  $1^\circ$ . Этого вполне достаточно для проведения корректных спектрально-абсорбционных исследований образцов.

### 2.2.3 *Резка*

Из ориентированных булы для спектрально-люминесцентных исследований вырезались ортогональные параллелепипеды, грани которых перпендикулярны главным кристаллографическим осям «а», «b» и «с». Целью данной процедуры является изготовление из выращенных булы деталей и элементов необходимых конфигураций для проведения последующих измерений. В частности, для измерения поляризованных спектров оптического поглощения требуется изготовление образцов с шестью взаимно перпендикулярными плоскопараллельными гранями, каждая из которых должна быть перпендикулярна той или иной кристаллографической оси.

Резка кристаллов проводилась на струнном разрезном станке фирмы «MTI corporation STX-202A» (рис. 12).

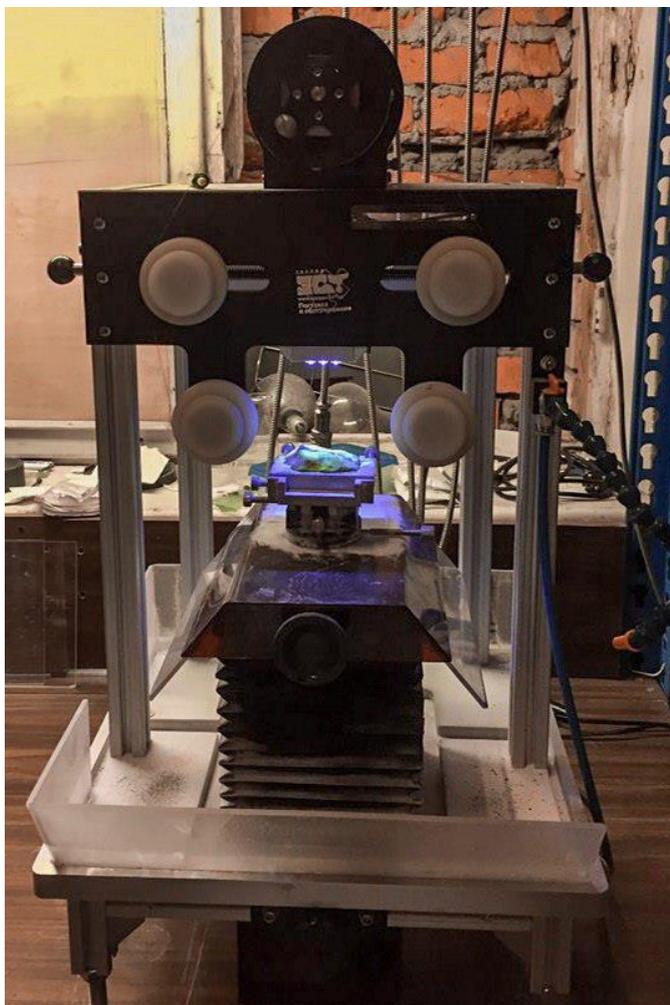


Рисунок 12. станок для струнной резки STX-202A MTI corporation.

При этом разрезаемый образец крепился на предметном столике, имеющем три поступательных и две вращательных степени свободы. Движение столика по двум из трех поступательных степеней свободы (вперед-назад и вверх-вниз) осуществляется с помощью электрических приводов с индикацией текущих координат на мониторе станка с точностью до 0,01 мм. Обе вращательные степени свободы снабжены нониусами и лимбами, что позволяет устанавливать образец под нужным углом с точностью  $\pm 0,2^\circ$ .

Режущим элементом в станке является специальная струна с нанесенной на ее поверхность мелкой алмазной крошкой. В работе использовалась струна диаметром 0,28 мм. Струна с помощью электропривода и системы направляющих валов движется с заданной скоростью вдоль своей оси. Резка осуществляется путем перемещения столика с образцом в направлении движущейся струны. Резка производилась в автоматическом режиме по заранее введенной программе, в которой задавалась скорость рабочего хода (типичные скорости составляли 0,2 мм/мин), скорость вращения приемо-передающего барабана струны 70 об./мин., глубина реза (зависит от размера кристалла), количество необходимых параллельных резов и расстояние между этими резами.

Для предотвращения локальных перегревов кристалла и проволоки место реза омывается проточной водой.

#### ***2.2.4 Шлифовка и полировка***

Шлифовка и полировка образцов осуществлялась на станке Unipol-810 (MTI Corporation, США), представленном на рис. 13. Для соблюдения плоскопараллельности в процессе шлифовки было изготовлено специальное приспособление (далее по тексту – «приспособление»). Оно состоит из массивной гильзы, оканчивающейся внизу широкой базовой площадкой, скользящей с вращением по абразивному кругу станка, а также массивного цилиндрического пуансона, который свободно, но с минимальным зазором вертикально сверху вставляется в гильзу. Шлифуемый/полируемый образец с помощью циакринового клея крепился к нижнему торцу пуансона, расположенному строго перпендикулярно к боковой цилиндрической поверхности. Шлифуемая поверхность образца прижимается к абразивному кругу весом пуансона. Плоскостность шлифа обеспечивалась отсутствием флуктуаций положения образца, которая, в свою очередь обеспечивалась минимальным зазором между диаметром пуансона и внутренним диаметром гильзы при достаточно большой длине соприкосновения пуансона с гильзой, а

также спокойным, без «прыжков» скольжением «приспособления» по поверхности абразивного круга.



Рисунок 13. Станок для шлифовки и полировки Unipol-810 (MTI Corporation, США).

Для грубой шлифовки образца на вращающийся рабочий блин станка последовательно устанавливаются металлические абразивные шайбы с размером зерна 50, 30, 10, 7 и 5 мкм; для более тонкой шлифовки в качестве абразивных кругов используется наждачная бумага с размером зерна [Starcke Siliciumcarbide waterproof 991 A Softflex ST5000], наклеенная на поверхность жесткого ровного стального диска. Финишная полировка осуществлялась с помощью диска со специальным губчатым покрытием и алмазной полировальной пастой LUXOR® с размером абразивного зерна 0,3 мкм. Скорость вращения дисков не превышала 10 об./мин, чтобы обеспечить плавное, без «прыжков» вращение «приспособления» с образцом по абразивной поверхности. Толщина сошлифованного слоя контролировалась в режиме реального времени с помощью микрометра, укрепленного в верхней раме «приспособления». При

каждом переходе от более грубого к более тонкому абразиву «приспособление» с образцом тщательно промывалось проточной водой и, затем, протиралось спиртом.

По завершении процесса полировки пуансон с образцом извлекался из гильзы. Для отделения образца от торца пуансона (растворения, связывающего их циакринового клея) пуансон с образцом в течение суток вымачивался в ацетоне.

### 2.3 Измерение спектров оптического поглощения в поляризованном свете

Спектры поглощения снимались на двухлучевом сканирующем спектрофотометре «UV-3101PC» (Shimadzu, Япония), оптическая схема которого приведена на рис. 14.

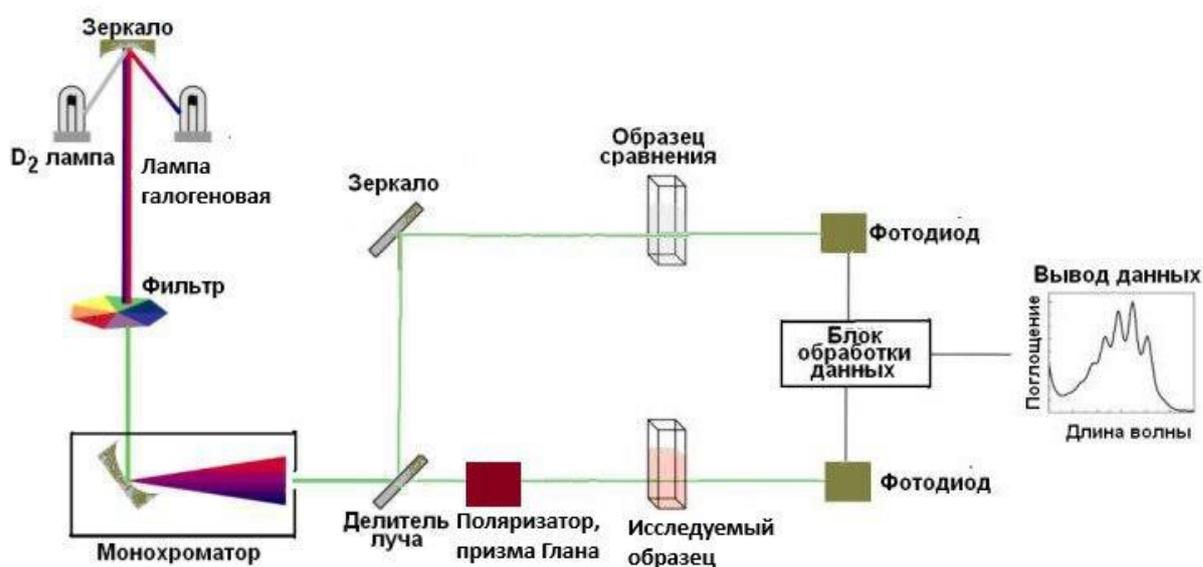


Рисунок 14. Оптическая схема двухлучевого спектрофотометра «Shimadzu UV-3101 PC»

В кюветный отсек помещался исследуемый образец на специально разработанное крепление, которое регулировалось по высоте и длине образца. Образцы для исследования, как уже говорилось, представляли собой

ортогональные параллелепипеды с полированными гранями, перпендикулярными главным кристаллографическим осям.

Поскольку, кристаллы хром-форстерита являются оптически анизотропными, с выраженным плеохроизмом, то требуется измерение спектров поглощения в поляризованном свете. Для плоской поляризации пробного луча в широком спектральном диапазоне мы использовали поляризатор - призму Глана (рис. 15), помещая ее в кюветный отсек между источником пробного луча и исследуемым образцом таким образом, чтобы необыкновенная волна пробного луча проходила через призму и направлялась в исследуемый кристалл.

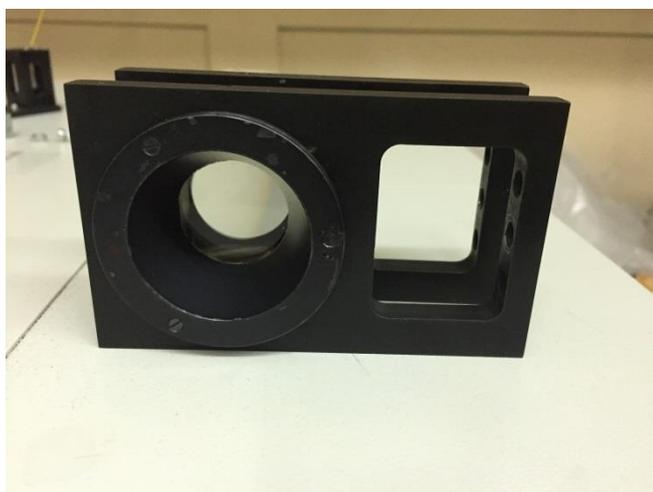


Рисунок 15. Фото поляризатора - призмы Глана.

Спектральная ширина щели составляла 1 нм, шаг сканирования - 0,5 нм. Спектральный диапазон длин волн съемки составлял от 200 до 2000 нм. Скорость съемки была 3 нм/сек.

В качестве образца сравнения служил воздух. Были измерены поляризованные спектры поглощения во всех шести возможных сочетаниях «направление распространения пробного луча» - «направление поляризации пробного луча». Перед каждым измерением снималась калибровочная кривая.

Результатом измерений был спектр пропускания, т.е. интенсивность прошедшего через кристалл луча отнесенная к интенсивности луча, прошедшего

через канал сравнения, в зависимости от длины волны пробного луча. Затем, полученные спектры пропускания пересчитывались по формуле Бугера – Ламберта – Бера в спектры коэффициентов поглощения. Толщины образцов, необходимые для такого пересчета, измеряли штангенциркулем с точностью до 0,1 мм.<sup>3</sup>

## 2.4 Разложение спектров поглощения на элементарные гауссианы.

Как известно, большинство наиболее интенсивных спектральных переходов в ионах хрома любой валентности имеют электронно-колебательную природу, вследствие чего соответствующие полосы поглощения сильно уширены (полуширина каждой такой полосы может достигать 100 нм и более). При этом ионы  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , и  $\text{Cr}^{2+}$  имеют в диапазоне 300-2000 нм не менее двух сильных электронно-колебательных полос поглощения каждый. Ясно, что при таких условиях полосы разновалентных форм хрома сильно перекрываются друг с другом. Это делает практически невозможным корректное определение интенсивностей отдельно взятых характерных полос поглощения без их разложения на элементарные гауссианы.

В нашей лаборатории ранее была специально разработана математическая модель для такого разложения [113]. Модель представляет собой сумму из 24 элементарных гауссиан:

$$k(\nu) = k_0 + \sum_{i=1}^{24} A_i \cdot \exp(-0,5((\nu - \nu_i)/\omega_i)^2) \quad (12)$$

где  $k(\nu)$  – коэффициент поглощения в зависимости от волнового числа,  $\nu$  – волновое число,  $A_i$  – амплитуда  $i$ -той гауссианы (точнее, площадь под ней),  $\nu_i$  –

---

<sup>3</sup> Автор благодарит сотрудников Центра Фотохимии РАН к.ф.-м.н. Иванова А.А и к.ф.-м.н. Митрохина В.П. за предоставление оборудования и консультаций для проведения экспериментов по измерению спектров поглощения кристаллов.

положение максимума  $i$ -той гауссианы,  $\omega_i$  – полуширина  $i$ -той гауссианы,  $k_0$  – уровень фона.

Каждая элементарная гауссиана отвечает тому или иному элементарному спектральному переходу между теми или иными уровнями (штарковскими подуровнями) в ионе хрома той или иной валентности. Ясно, что  $\nu_i$  и  $\omega_i$  каждой такой гауссианы однозначно определяются сочетанием «кристалл-матрица» - «примесный ион» и в первом приближении практически не зависит от конкретных технологических условий получения образца. Поэтому в процессе аппроксимации каждого из спектров данные параметры для всех 24 гауссиан фиксируются, а варьируемыми параметрами являются только  $A_i$  и  $k_0$ .

Кроме того, очевидно, что соотношения между интенсивностями разных элементарных полос одного и того же оптического центра (отвечающих разноименным переходам в этом центре, либо одному и тому же переходу в разных поляризациях) должны быть неизменными от образца к образцу, поскольку поперечные сечения (вероятности) спектральных переходов, так же, как и параметры  $\nu_i$  и  $\omega_i$ , однозначно определяются правилами отбора, действующими для конкретных сочетаний «кристалл-матрица» - «примесный ион» и в первом приближении не зависит от конкретных технологических условий получения образца.

Поэтому понятие разработанной в [113] математической модели включает в себя не только список конкретных величин  $\nu_i$  и  $\omega_i$  для каждой из 24 гауссиан, но и фиксированные соотношения между величинами  $A_i$  для разных гауссиан одного и того же оптического центра. Все параметры используемой математической модели сведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Параметры математической модели для аппроксимации поляризованных спектров поглощения кристаллов хром-форстерита. Часть 1.

Гауссианы, отвечающие переходам в ионах  $\text{Cr}^{4+}$

№ пика	$\nu_i, \text{см}^{-1}$ *1000,	$\omega_i, \text{см}^{-1}$	Физический смысл пика	Соотношение площадей гауссиан в различных поляризациях		
				E  a	E  b	E  c
1	19,031	00	Переход ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ , спин-орбитальные составляющие верхней орбитальной компоненты	P3:P2:P1 ~ 4:2:1	→ 0	→ 0
2	18,323	00				
3	17,618	00				
4	15,11	50	Переход ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ , спин-орбитальные составляющие нижней орбитальной компоненты	→ 0	P6:P5:P4~4:2:1	→ 0
5	14,319	50				
6	13,553	50				
7	16,594	50	Переход ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ , спин-орбитальные составляющие средней орбитальной компоненты	→ 0	→ 0	P4:P8:P7~4:2:1
8	15,813	50				
4	15,11	50				
9	11,359	50	Переход ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ , спин-орбитальные составляющие	→ 0	$\Sigma(\text{P4} \div \text{P6}) = 7 * \Sigma(\text{P9} \div \text{P13})$	$\Sigma(\text{P4}, \text{P7}, \text{P8}) = 10 * \Sigma(\text{P9} \div \text{P13})$
10	10,540	50				
11	9,958	50				
12	9,399	50				
13	9,242	50				

Часть 2. Гауссианы, отвечающие переходам в ионах  $\text{Cr}^{2+}$

	$\nu_i^c, *1000, \text{см}^{-1}$	$\omega_i, *1000, \text{см}^{-1}$	Физический. смысл гауссианы	Соотношение площадей гауссиан в различных поляризациях		
				E  a	E  b	E  c
1	11,735 E  a 11,779 E  b 11,046 E  c	1,8 E  a, c 2,1 E  b	Переход ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$	P1=5,5*P2	P1=4,2*P2	P2=10*P1
2	5,387 E  a, c 5,423 E  b	2,57 E  a, c 2,833 E  b	Переход между Ян-Теллеровскими компонентами уровня ${}^5\text{E}$ [93], переход ${}^5\text{E} \rightarrow {}^3\text{T}_1$ [55]			

Часть 3. Гауссианы, отвечающие переходам в ионах  $\text{Cr}^{3+}$

№	$\nu_i^c, *1000, \text{см}^{-1}$	$\omega_i, *1000, \text{см}^{-1}$	Физ. смысл пика	Соотношения площадей гауссиан		
				E    a	E    b	E    c
P1	21.512, E    a	2.7 E    a	$\text{Cr}^{3+}(1) {}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$	P2 = 2/3*P1	P1 ~ 6,55*P2	P2:P1=1,6
	21.3 E    b	2.74 E    b				
P2	21,57 E    c	2.68 E    c	$\text{Cr}^{3+}(1) {}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	P4 = 0,2*P3	P4 ~ 2,6*P3	P4:P3=1,4
	15.5, E    a	2.7 E    a				
P3	15.1 E    b	2.74 E    b	$\text{Cr}^{3+}(2) {}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$	P4 = 0,2*P3	P4 ~ 2,6*P3	P4:P3=1,4
	15,42 E    c	2.68 E    c				
P4	20.0, E    a	2.0 E    a	$\text{Cr}^{3+}(2) {}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	P4 = 0,2*P3	P4 ~ 2,6*P3	P4:P3=1,4
	19.9 E    b	3.3 E    b				
P4	19,87 E    c	1.96 E    c	$\text{Cr}^{3+}(2) {}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	P4 = 0,2*P3	P4 ~ 2,6*P3	P4:P3=1,4
	14.598, E    a	2.0 E    a				
P4	14.7 E    b	3.3 E    b	$\text{Cr}^{3+}(2) {}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	P4 = 0,2*P3	P4 ~ 2,6*P3	P4:P3=1,4
	14,63 E    c	1.96 E    c				

Применение разработанной модели состоит в подборе с помощью МНК оптимальных амплитуд  $A_i$  для каждой из 24-х гауссиан (с учетом требуемых соотношений между отдельными группами этих гауссиан), а также общего уровня фона  $k_0$ . с тем, чтобы суперпозиция полученных гауссиан была максимально близка к экспериментальному спектру исследуемого образца. Аппроксимация проводилась с помощью программного пакета Microcal®

Origin® 8.0. По полученным таким путем амплитудам можно судить об относительной концентрации ионов двух-, трех- и четырехвалентного хрома.

Подчеркнем при этом, что для корректной аппроксимации спектры поглощения должны быть построены от энергий квантов или от пропорциональных им величин. В нашей работе спектры строились от волновых чисел. Использование по оси абсцисс длин волн (т.е., величин, обратно пропорциональных энергиям квантов) не допускается.

## 2.5 Отжиг кристаллов

Отжиг кристаллов проводился в хромит-лантановой печи, оснащенной автоматическим программируемым регулятором температуры «Термодат 14» с блоком тиристоров. Регулятор работал в режиме равномерно-распределенных импульсов. Точность поддержания температуры на номинальной стадии отжига составляла  $\pm 0,3$  °С. Скорость нагрева/охлаждения составляла не более 50 °С/час, во избежание риска термоудара как образцов, так и нагревательных элементов печи.

Известной неприятной особенностью хромит-лантановых нагревательных элементов является то, что при высоких температурах концентрация паров хрома вокруг этих элементов, а следовательно, и во всей горячей зоне становится заметной. Следовательно, хром может попадать и в объем образцов за счет термодиффузии. Во избежание этого, образцы в печи помещались в алундовые тигли, накрытые пористым теплоизолирующим материалом Valox®. Об эффективности такой защиты говорит тот факт, что если наружные стенки алундовых тиглей после отжигов приобретали малиновую окраску, характерную для оксида алюминия с примесью хрома (рубина), то внутренние стенки тиглей оставались белыми.

## 2.6 Рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный (энергодисперсионный) микроанализ основан на анализе интенсивностей характеристического рентгеновского излучения каждого из химических элементов таблицы Менделеева, входящих в состав исследуемого образца (кроме самых легких, характеристическое излучение от которых малоинтенсивно). В нашем случае анализ проводили с помощью микроанализатора «Самеса SX-100» (Франция) с четырьмя кристалл-дифракционными спектрометрами, совмещенного с электронным сканирующим (растровым) микроскопом «Quanta 3D 200».

Характеристическое рентгеновское излучение возникает при бомбардировке поверхности образца пучком электронов, разогнанных до энергий в десятки эВ. Пучок фокусируется на поверхности образца в пятно, размером от единиц до десятков микрон. В нашем случае для уменьшения побочных эффектов, связанных с воздействием электронного пучка на образец, диаметр пятна от пучка был достаточно большим, 50 мкм. При этом была проведена оптимизация условий возбуждения и регистрации характеристической линии хрома  $Cr_{K\alpha}$ , поскольку именно он является важнейшей примесью, концентрацию которой необходимо было определять в работе. В частности, была изучена зависимость чувствительности прибора по хрому от ускоряющего напряжения. Оказалось, что наилучший предел обнаружения, 0,009 вес.% обеспечивает ускоряющее напряжение 20 кВ. Рабочий ток зонда составлял 100 нА, время набора импульсов – 200 с.

В качестве анализаторов характеристической линии хрома  $Cr_{K\alpha}$  обычно используют либо кристаллы фторида лития LiF, либо пентаэритрита (2,2-бис-(гидроксиметил)-1,3-пропан-диола)  $C(CH_2OH)_4$ . При этом, хотя LiF дает более высокую контрастность линии  $Cr_{K\alpha}$ , однако, интенсивность этой линии в случае использования пентаэритрита примерно в 7 раз выше. В связи с этим, в качестве кристалла-анализатора мы использовали именно пентаэритрит.

Интенсивность полученных характеристических линий сравнивалась с эталоном. В нашем случае в качестве эталона по хрому использовали кристалл граната С-153 с аттестованным содержанием хрома 5,07 вес.%.

Результаты измерения обрабатывались по методу ZAF-коррекции.

Значения концентраций для каждого образца рассчитывались как среднее арифметическое по пяти измерениям в различных точках шлифа образца. Также считалась статистическая погрешность измерений.<sup>4</sup>

## 2.7 Измерение гидростатической плотности

Определение плотности базируется на законе Архимеда, согласно которому тело, погруженное в жидкость, подвержено действию выталкивающей силы. Величина этой силы соответствует весу жидкости, вытесненной объемом погруженного в воду тела.

Плотность измерялась на приборе «Sartorius YDK 01 CE» с весами CE с дискретностью 0,1 мг, весами LA3200D с дискретностью 1 мг.

С помощью данного прибора можно взвесить тело как в воздухе, так и в воде. Плотность вычислялась по формуле:

$$\rho = \frac{W(a)*\rho(fl)}{W(a)-W(fl)}, \quad (13)$$

Где  $\rho$ - плотность погруженного тела

$\rho(fl)$ - плотность жидкости

$W(a)$  - вес твердого тела в воздухе

$W(fl)$  – вес твердого тела в жидкости

---

<sup>4</sup> Автор благодарит Сенина В.Г., Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) за проведение измерений образцов методом рентгеноспектрального микроанализа

При расчете плотности по данной формуле учитывались следующие факторы погрешности и поправки:

- плотность жидкости, выталкивающая твердое тело, зависит от температуры
- выталкивающая сила воздуха при взвешивании в воздухе
- могут образовываться пузырьки воздуха на измеряемом образце в жидкости
- адгезия жидкости к проволоке, к которой подвешена чаша.

Например, чтобы избежать погрешности, связанной с меняющейся температурой жидкости, нужно учитывать этот фактор при измерении плотности жидкости с помощью ареометра.

Объем  $1\text{см}^3$  воздуха имеет вес примерно 1,2 мг, в зависимости от температуры, влажности, давления воздуха. При взвешивании в воздухе твердое тело выталкивается с соответствующей силой на  $\text{см}^3$  его объема. Возникает погрешность в третьем десятичном знаке. Поэтому нужно учитывать выталкивающую силу воздуха.

По следующей формуле можно рассчитать удельный вес твердого тела, учитывающую выталкивающую силу воздуха.

$$\rho = \frac{W(a) * [\rho(fl) - \rho(a)]}{W(a) - W(fl)} + \rho(a) , \quad (14)$$

Где  $\rho(a)$ - 0,0012 г/см<sup>3</sup>- плотность воздуха при стандартных условиях (температура 20 °С, давление 101, 325 кПа)

Погрешность, связанная с адгезией жидкости на проволоке, образуется, когда держатель образца погружается в жидкость, вызывая выталкивающую силу, жидкость начинает перемещаться вверх по проволоке вследствие сил адгезии и увеличивает вес порядка нескольких миллиграммов. Данной погрешности и погрешности, связанной с воздушными пузырьками на образцах,

можно избежать, добавляя пару капель поверхностно-активного вещества (ПАВ) в дистиллированную воду.

Измерения каждого образца проводились по 10 раз. Из результатов параллельных опытов рассчитывалась статистическая погрешность измерений.

Также перед каждым измерением проводили следующие процедуры:

- образец чистили с помощью УЗ-ванночки в течение 30 секунд

- тестировали весы

Далее выполняли непосредственно измерение.

В начале взвешивали кристалл на воздухе и записывали значение  $W(a)$ . Затем с помощью пинцета исследуемый кристалл клался на сито под уровень жидкости и измеряли значение  $W(fl)$ . Затем рассчитывали плотность по формуле (14).

## 2.8 Рентгено-фазовый анализ

Рентгено-фазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Discover A25 DaVinci Design». Радиус гониометра 280 мм. Источник излучения - керамическая рентгеновская трубка «Siemens KFL», размеры фокуса: 0.4 мм x 12 мм.

Режимы съемки: излучение  $CuK\alpha$ ,  $K\beta$ -фильтр,  $U=40$  кВ,  $I=40$  мА, геометрия Брэгг-Брентано, коллиматоры Соллера  $2.5^\circ$ , щель – 0.638 мм, детектор LYNXEYE,

Интервал сканирования  $2\theta = 10^\circ - 85^\circ$ , шаг сканирования  $0.02^\circ$ , экспозиция в шаге 1.5 с.

Спектры обрабатывались программой EVA версия 2.1.

Расшифровка спектров проводится с использованием базы данных PDF-2 версия 2011 года.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup> Автор благодарит к.ф.-м.н. Воронова В.В. Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН (ИОФ РАН) за проведение рентгенофазового анализа

## 2.9 Расчет параметров элементарной ячейки

Параметры элементарной ячейки определялись из РФА-рентгенограмм. На первом этапе проводилось индексирование полученных на рентгенограммах рефлексов (присвоение им индексов Миллера) в соответствии с карточкой 04-0768 PDF-каталога. Затем углы  $2\theta$  максимумов рефлексов переводились в межплоскостные расстояния, с помощью формулы Вульфа – Брэгга:

$$2d\sin\theta = \pm m\lambda \quad (15)$$

где  $d$  – межплоскостные расстояния;  $\theta$  — угол дополнительный к углу падения (угол скольжения) падающих лучей;  $\lambda$  — длина волны;  $m=1$ . Затем, зная значения межплоскостных расстояний и соответствующих им индексов  $hkl$ , воспользовавшись формулой для орторомбической сингонии (формула (16)), к которой принадлежат кристаллы форстерита, рассчитывали параметры решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$ , для образцов.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (16)$$

Для расчета брали 25 наиболее интенсивных рефлексов, не перекрывающихся с другими рефлексами. Методом МНК подбирали такие значения  $a$ ,  $b$  и  $c$ , которые обеспечивали наименьшее возможное расхождение между левой и правой частями уравнения (16) для всех рассматриваемых рефлексов.

## 2.10 Проведение лазерного генерационного эксперимента

Активные элементы из кристаллов форстерита представляли собой ортогональные брусочки размером  $10*2*2$  мм, вырезанные вдоль оси «а». Ортогональные торцы элементов были подвергнуты высококачественной

полировке, и на них были нанесены антиотражающие (просветляющие) покрытия для уменьшения оптических потерь на френелевское отражение.

Для обеспечения хорошего теплоотвода элементы были вставлены внутрь массивных бронзовых брусков, которые охлаждались до  $+8\text{ }^{\circ}\text{C}$  элементом Пельтье.

Оптическая схема станда для проведения лазерных генерационных экспериментов представлена на рис. 16, а краткое описание элементов, из которых состоит этот стан, сведено в таблице 2.3.

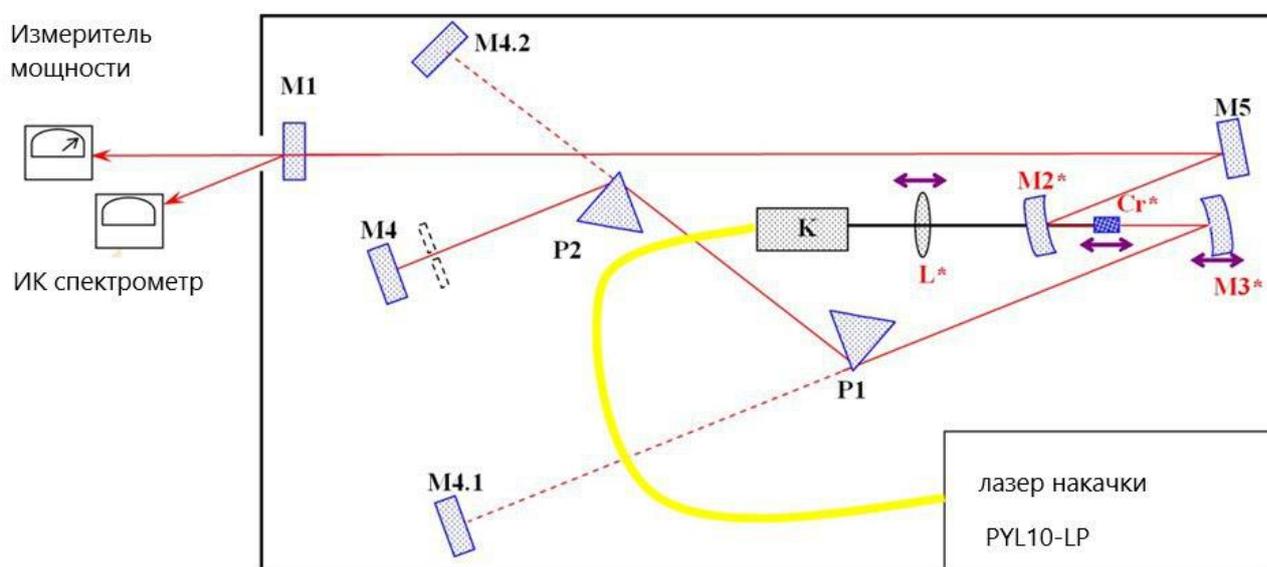


Рисунок 16. Оптическая схема станда для проведения лазерных генерационных экспериментов

Таблица 2.3 Элементы, из которых состоит экспериментальный стенд для лазерных генерационных испытаний.

Усл. обознач.	Характеристики
М1	Плоское выходное зеркало, обладающее коэффициентом прозрачности $T_{oc} = 1, 3, 5$ или $7\%$ в спектральном диапазоне от 1200 до 1500 нм.
М2	Селективное сферическое зеркало с радиусом кривизны 100 мм, прозрачное для излучения накачки на длине волны 1064 нм и отражающее для генерируемого излучения спектрального диапазона 1200-1400 нм
М3	“Глухое” сферическое зеркало с радиусом кривизны 100 мм на юстировке
М4, М4.1, М4.2, М5	Плоские “глухие” зеркала
Р1, Р2	Призмы с рабочими гранями, расположенными по углом Брюстера $58^{\circ}56'$ друг к другу, изготовленные из стекла SF6
L	Линза с фокусным расстоянием 100 мм на юстировке
Cr	Активный элемент с охлаждающим элементом Пельтье, мощностью 7 Вт, на юстировке
ИН	Источник накачки - непрерывный Yb-волоконный лазер PUL10-LP, излучающий поляризованный свет в TEM00 моде на длине волны 1064 нм, мощностью до 10 Вт с волоконным выходом
К	Коллиматор
ИМ	Измеритель мощности Spectra Physics 407A
СМ	ИК спектрометр СОЛАР SDH-IV

Излучение накачки через коллиматор К, фокусирующую линзу L и селективное зеркало M2, прозрачное для накачки и высокоотражающее для генерируемого излучения, вводилось в активный элемент Cr\*. Поляризация излучения накачки была E||b. Такая поляризация, как уже отмечалось, является наиболее удобной для оптической накачки кристаллов хром-форстерита в районе 1,06 мкм. В этой поляризации и на этой длине волны указанный кристалл обладает, при прочих равных условиях, наивысшим коэффициентом оптического поглощения на переходе  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ .

В случае эксперимента по получению непрерывной генерации в состав резонатора входили также глухие зеркала M3, M4.1 и M5, а также выходное зеркало M1, на роль которого в рамках работы было опробовано несколько различных зеркал с коэффициентами прозрачности от 1 до 7%. Та часть излучения, лазера, которая проходила сквозь это зеркало, попадала либо на измеритель мощности ИМ, либо на спектрометр СМ для измерения выходной мощности лазера или спектра генерации, соответственно. Для повышенной устойчивости резонатора (стабильности траектории прохождения в нем генерируемого луча) зеркала M2 и M3, находящиеся непосредственно вокруг активного элемента, были вогнутыми.

В случае эксперимента по получению перестраиваемой лазерной генерации в качестве внутррезонаторного диспергирующего элемента, вносящего дополнительные селективные потери, использовалась призма P1, а замыкало резонатор уже не зеркало M4.1, а зеркало M4.2.

В случае лазерных экспериментов в режиме синхронизации мод для компенсации дисперсии групповых скоростей использовались пара одинаковых призм P1 и P2, и в этом случае, вместо зеркал M4.1 и M4.2, резонатор замыкало зеркало M4. Пассивная синхронизация мод достигалась за счет Керровской нелинейности самого кристалла хром-форстерита.

Наконец, в случае измерения спектра стимулированной люминесценции резонатор лазера размыкался путем удаления зеркала M1. При этом излучение

активного элемента, отразившись от зеркала M5 попадало непосредственно на спектрометр СМ.<sup>6</sup>

### 2.11 Измерение кинетики затухания люминесценции.

Кинетика затухания люминесценции образцов измерялась при 300 К в L-конфигурации. Источником возбуждения служил импульсный твердотельный лазер на кристалле Nd-ИАГ (длина волны излучения – 1,064 мкм), работающий в режиме модуляции добротности. Продолжительность импульса составляла 100 нс, что более чем в 20 раз меньше, чем время жизни люминесценции исследуемых образцов. Частота следования импульсов – 10 Гц.

Возбуждающее излучение подавалось на образец, закрепленный на держателе, а люминесценция образца с помощью собирающей линзы фокусировалась на входную щель монохроматора МДР-1, служащего для отстройки сигнала люминесценции от отраженного излучения возбуждающего лазера. Для дополнительной отстройки перед входной щелью монохроматора помещалась пластинка из монокристаллического кремния, прозрачная для излучения ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в монокристаллах хром-форстерита и почти полностью поглощающая излучение возбуждения.

Монохроматор был настроен на длину волны 1,25 мкм. Ширины входной и выходной щелей составляли по 4 мм. Сигнал люминесценции из выходной щели монохроматора поступал на германиевый фотодиод, работающий в режиме фотосопротивления. Электрический сигнал с фотодиода поступал на цифровой осциллограф С9-8 и, через аналого-цифровой преобразователь записывался в память компьютера.

Кривые затухания проходили математическую обработку с помощью программы Microcal ® Origin ® 8.0. Обработка заключалась в аппроксимации

---

<sup>6</sup> Автор благодарит сотрудников Центра Фотохимии РАН к.ф-м.н. Иванова А.А и к.ф-м.н. Митрохина В.П. за проведение генерационных экспериментов, а также за консультации по теме лазерной генерации.

сигнала экспонентой. В результате такой аппроксимации мы получали величину времени жизни люминесценции, а также могли оценить, насколько адекватно полученная кинетика затухания люминесценции описывается одной экспонентой.<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup> Автор благодарит д.ф.-м.н., профессора Смирнова В.А. Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН (ИОФ РАН) за измерения кинетики затухания люминесценции образцов

### **3. Выращивание кристаллов в различных атмосферах и с дополнительными примесями и их исследование**

#### **3.1 Рост и характеристика кристаллов**

В рамках первой части работы, которой посвящена данная глава, была выращена следующая серия монокристаллов хром-форстерита  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$  (см. Табл. 3.1.):

- В стандартных слабо-окислительных условиях (образец «С»), в которых кристаллы хром-форстерита выращиваются промышленностью в настоящий момент;

- В квази-инертной атмосфере (образец «И»). Приставка «квази-» означает что минимальные остаточные количества кислорода в ростовой атмосфере для этого кристалла, все-таки имелись (см. Табл. 3.1.). Полностью избавиться от остаточного кислорода в ростовой атмосфере практически невозможно, а существенное уменьшение его количества требует применения специальных технологических приемов, таких, как, например, в работе [55];

- В запердельной (для иридиевых тиглей) сильно-окислительной атмосфере (образец «О»). При выращивании данного кристалла наблюдался сильный угар иридиевого тигля (тигель по итогам роста «потерял» около 10% своего веса), поэтому, ни о какой коммерциализации данной методики речи, конечно, не идет, несмотря на прекрасные с практической точки зрения результаты по соотношению разновалентных форм хрома в этом кристалле (см. ниже). Данный образец выращивался и изучался только для сравнения его свойств с аналогичными свойствами других кристаллов и для полноты картины;

- В стандартных слабо-окислительных условиях, но с добавлением ионов лития (образец «ЛС»);

- В квази-инертной атмосфере с добавлением ионов лития (образец «ЛИ»);

- В стандартных слабо-окислительных условиях с добавлением ионов алюминия (образец «А»);

- Три образца в стандартных слабо-окислительных условиях с добавлением различных концентраций ионов скандия (образцы «Ск1», «Ск2» и «Ск3»);

Здесь и далее по тексту будем называть данную серию образцов первой. Для некоторых из выращенных кристаллов данной серии методом рентгено-спектрального (энергодисперсионного) микроанализа были определены фактические концентрации хрома и дополнительных примесей, которые, наряду с концентрациями легирующих примесей, введившимися в расплав, а также сведениями об атмосферах выращивания кристаллов сведены в таблице 3.1

Таблица 3.1. Концентрации хрома и дополнительных примесей, а также измеренное содержание кислорода в ростовой атмосфере для 1-й серии образцов хром-форстерита.

образец	P <sub>O2</sub> , кПа	К-ция хрома, мол. %		К-ция доп. примеси, мол. %	
		добавлено в шихту	измерено в кристалле	добавлено в шихту	измерено в кристалле
«С»	2.2	0,352	$5,68 \times 10^{-2}$	---	---
«И»	0.01	0,379	$6,5 \times 10^{-2}$	---	---
«О»	12	0,298	$2,7 \times 10^{-2}$	---	---
«ЛС»	2,2	0,406	не измер.	0,487	не измер.
«ЛИ»	0,04	0,406	не измер.	0,487	не измер.
«А»	2,37	0,677	$6,5 \times 10^{-2}$	0,352	$1,62 \times 10^{-2}$
«Ск1»	2.2	0,677	$2,7 \times 10^{-2}$	0,189	$8,12 \times 10^{-3}$
«Ск2»	2.2	0,677	$2,44 \times 10^{-2}$	0,596	$2,98 \times 10^{-2}$
«Ск3»	2,1	0,677	$1,89 \times 10^{-2}$	5,85	$2,16 \times 10^{-1}$

Фотографии некоторых образцов данной серии после кристаллографической ориентации и оптической обработки приведены на рис. 17.



Рисунок 17. Фото некоторых образцов 1-й серии: в центре «Ск1», слева «О», сверху (сзади) «А», справа «С», снизу (спереди) – «ЛИ»

Как видно, кристаллы заметно отличаются окраской. Это связано с различным соотношением разновалентных форм хрома в кристаллах и, соответственно, с различной интенсивностью соответствующих им полос оптического поглощения.

Для определения соотношения концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах на них были измерены поляризованные спектры оптического поглощения во всех шести возможных сочетаниях «направление распространения пробного луча» - «направление поляризации» в спектральном диапазоне от 200 до 2000 нм. В кристаллах обнаружены характерные полосы поглощения ионов хрома в трех различных степенях окисления:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ . Интенсивности этих полос весьма существенно отличаются от образца к

образцу, вследствие соответствующих отличий в концентрациях указанных ионов в образцах, выращенных в различных условиях.

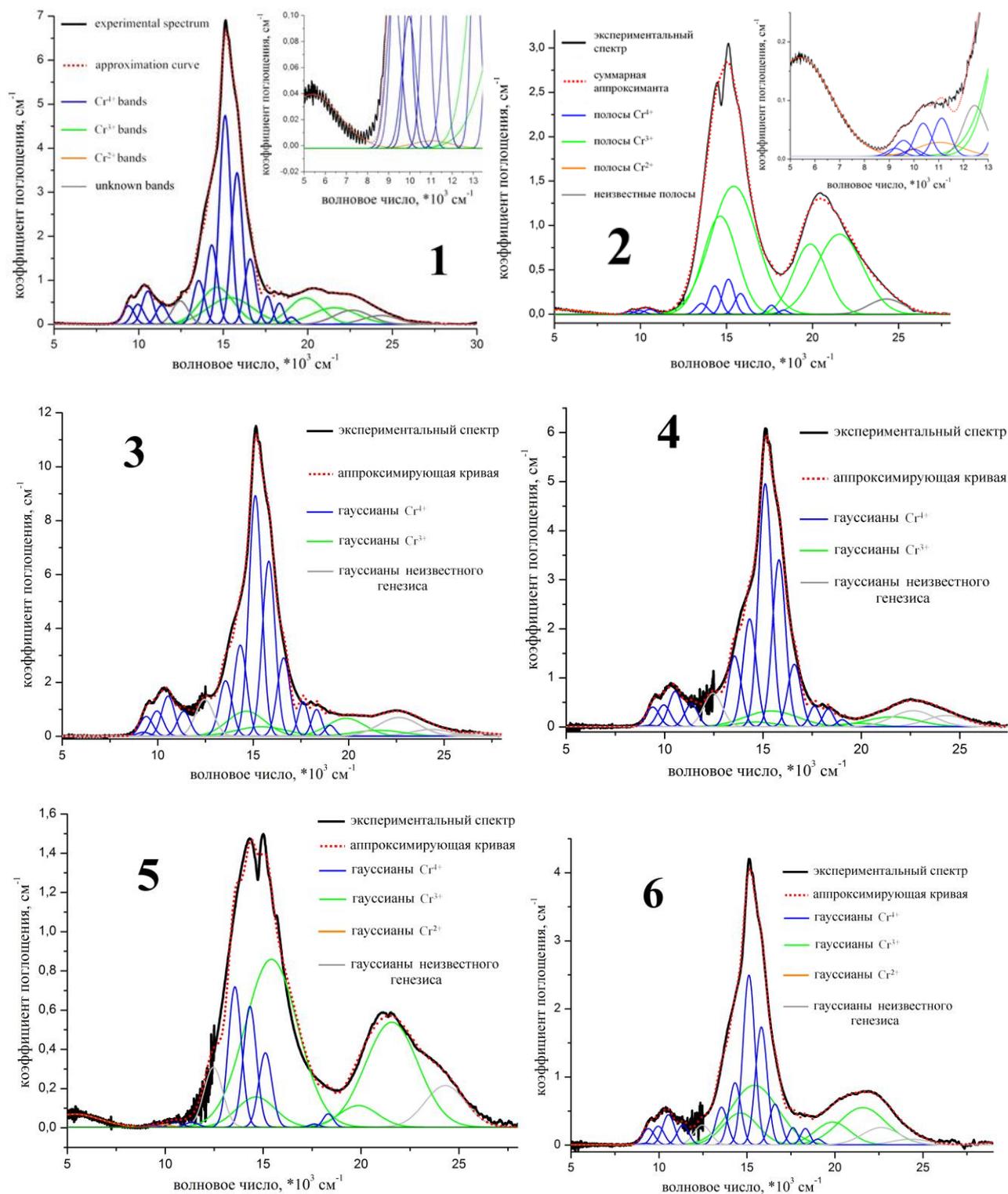
Все обнаруженные полосы поглощения имеют весьма значительные полуширины и сильно перекрываются друг с другом. Однако, применив разработанную в нашей лаборатории универсальную математическую модель для разложения поляризованных спектров оптического поглощения монокристаллов хром-форстерита в диапазоне от 330 нм до 2000 нм на элементарные гауссианы, мы смогли разделить вклады всех трех основных валентностей хрома в общие спектры.

При этом в нашей работе качестве аналитических брались следующие гауссианы: для  $\text{Cr}^{3+}$  – гауссиана с максимумом в районе  $22000 \text{ см}^{-1}$  соответствующая переходу  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_{1a}$  (см. таблицу 2.2). В большинстве образцов она имеет достаточно большую амплитуду и в относительно небольшой степени перекрывается с полосами поглощения других оптических центров. Для  $\text{Cr}^{2+}$  – гауссиана с максимумом в районе  $5400 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса практически свободна от перекрывания с полосами поглощения других оптических центров, наиболее хорошо видна в поляризации  $\text{E}||\text{c}$ . Наконец, для  $\text{Cr}^{4+}$  – сумма гауссиан в диапазоне  $13000\text{-}16000 \text{ см}^{-1}$  соответствующих спин-орбитальным компонентам перехода  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$  и сумма гауссиан в диапазоне  $9000\text{-}11000 \text{ см}^{-1}$  соответствующих спин-орбитальным компонентам перехода  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ .

Тут, к сожалению, все не так «безоблачно»: первая группа полос достаточно интенсивна, однако перекрывается с полосами поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (переход  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ), вторая практически свободна от перекрытия с чем-либо, особенно для образцов, выращенных в окислительных условиях, при которых полосы поглощения двухвалентного хрома исчезающе малы. Однако интенсивность этой группы полос на порядок меньше, чем для первой, что негативно сказывается на точности измерений.

Примеры полученных спектров с аппроксимацией приведены на рис. 18, а результаты аппроксимации этих спектров в виде относительных содержаний

разновалентных форм хрома в образцах (по отношению к концентрации каждого из этих ионов в образце «С», с поправкой на разную исходную концентрацию хрома в расплаве) приведены в таблице 3.2



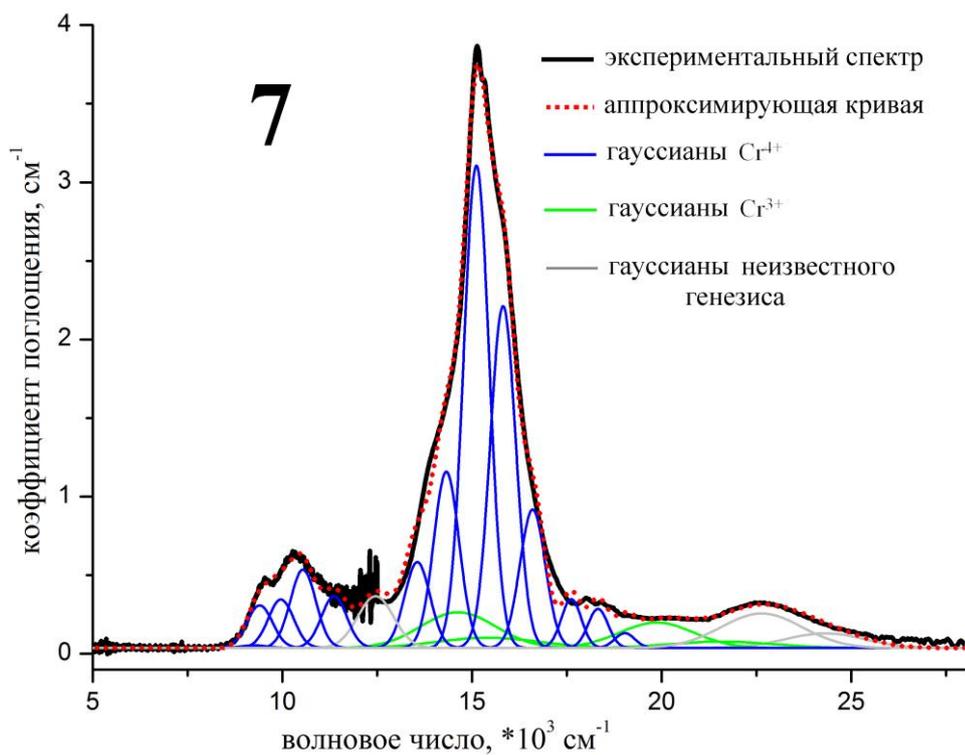


Рисунок 18. Примеры аппроксимации спектров поглощения монокристаллов хром-форстерита, выращенных в различных условиях: 1 – образец «С», 2 – образец «И», 3 – образец «О», 4 – образец «ЛС», 5 – образец «ЛИ», 6 – образец «А», 1 – образец «Ск1». Поляризация спектров E||c в установке Pbnm, T = 300 К.

Таблица 3.2. Относительные концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в исследованных образцах (по отношению к концентрации соответствующих ионов в образце «С», с поправкой на разную исходную концентрацию хрома в расплаве)

образец	$\text{Cr}^{4+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{2+}$
«С»	1	1	1
«И»	0,1	0,5	4
«О»	3	0,35	0
«ЛС»	1	0,45	0
«ЛИ»	0,06	0,9	1,7
«А»	0,21	0,5	0
«Ск1»	0,5	0,42	0,6
«Ск2»	0,42	0,25	0,8
«Ск3»	0,32	0	0,73

Цифры «0» в таблице означают, что концентрация данного иона в данном образце лежит ниже пределов чувствительности спектрально-абсорбционного метода определения.

К сожалению, на данном этапе из спектров поглощения невозможно судить об абсолютных концентрациях разновалентных форм хрома в кристаллах из-за недостатка данных о сечениях поглощения. Так, сечения поглощения четырехвалентного хрома определены в различных источниках с точностью  $\pm 2$  раза, см. выше. Данные из [82] по фактической концентрации  $\text{Cr}^{2+}$ , из которых, вкуче с приведенным в этой же статье спектром поглощения в единицах коэффициента поглощения, можно было бы рассчитать сечение поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , не вызывают у нас достаточного доверия. По трехвалентному хрому мало-мальски точных данных в доступной литературе обнаружить не удалось.

Поэтому ограничимся сопоставлением относительных величин, приняв за условную единицу концентрации каждой из валентных форм хрома в образце «С». Видно, что чем более окислительной является ростовая атмосфера, тем больше концентрация ионов четырехвалентного хрома и меньше концентрация паразитных форм хрома. Наилучшим образом ожидаемо выглядит образец «О»: соотношение концентраций  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$  в этом образце в разы превышает таковое для образца «С», а двухвалентного хрома в этом образце вообще не обнаруживается. При этом, в отличие от кристаллов, выращенных на воздухе методом зонной плавки или мини-пьедестала [56, 77], снижения абсолютной концентрации  $\text{Cr}^{4+}$  здесь не происходит. Однако, к сожалению, технология, по которой был получен образец «О», как уже отмечалось, непригодна для внедрения из-за огромного угара иридиевого тигля.

Видно, что дополнительные примеси также заметно влияют на перераспределение разновалентных форм хрома. Так, ионы лития при квази-инертной атмосфере выращивания стабилизируют трехвалентное состояние хрома в силу наличия сопряженного изоморфизма, как было подробно исследовано в [53, 54]. Наиболее интересным с практической точки зрения выглядит дополнительное легирование ионами скандия, которое, напротив, резко снижает долю ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в общем количестве хрома в кристаллах. Это подвигло нас к более подробному изучению данных кристаллов.

Кроме того, отметим, что аппроксимация спектров позволила впервые со всей очевидностью выявить присутствие сразу трех полос поглощения, расположенных в зеленой и синей областях спектров, которые никак не обсуждаются в доступной литературе, но без которых адекватное описание полученных спектров невозможно. Природа этих полос будет тщательно исследоваться позже, уже вне рамок настоящей диссертационной работы. Хотя, например, уже сейчас ясно, что полоса с  $\nu_c \sim 22500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega \sim 2200 \text{ см}^{-1}$  (знаки «приблизительно» применяются потому, что параметры  $\nu_c$  и  $\omega$  для этой полосы несколько различаются для разных поляризации) возникает только в кристаллах,

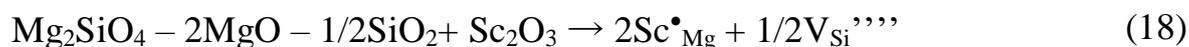
выращенных в окислительных условиях, причем чем выше окислительный потенциал ростовой атмосферы, тем интенсивнее эта полоса. Возможно, она связана с ионами хрома высших валентностей.

### 3.2 Исследование кристаллов Cr, Sc: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Подобно трехвалентному хрому, достаточно крупный ион трехвалентного скандия локализуется только в магниевых позициях структуры форстерита, создавая при этом дополнительный эффективный положительный заряд. Квази-химическое уравнение (5), описывающее вхождение иона трехвалентного хрома в структуру форстерита приведено в п.1.3.1. Аналогичным образом можно записать и уравнение вхождения трехвалентного скандия:



Таким образом, два этих иона являются прямыми конкурентами за магниевые позиции структуры форстерита и должны подавлять вхождение друг друга. Кроме того, некоторая (хотя и, по-видимому, весьма небольшая) часть скандия входит в структуру форстерита по другому механизму, описываемому уравнением:



При таком механизме вхождение ионов скандия в структуру форстерита должно провоцировать образование кремниевых вакансий. А поскольку именно в кремниевых позициях локализуется Cr<sup>4+</sup> - рабочие частицы хром-форстеритовых лазеров, то повышенные концентрации данных вакансий должны были бы способствовать улучшенному вхождению Cr<sup>4+</sup> в кристалл.

Действительно, с увеличением концентрации скандия в ряду образцов «Ск1» - «Ск2» - «Ск3» содержание ионов Cr<sup>3+</sup> падает вплоть до нуля, по крайней

мере, в магниевой позиции M2 с локальной симметрией  $C_s$  (см. рис. 19). Однако оказалось, что при этом содержание четырехвалентного хрома (рис. 19) и общая валовая концентрация хрома в кристаллах (см. таблицу 3.1) также заметно падают. По-видимому, это происходит из-за повышенного испарения хрома из расплава, а также из-за уменьшающегося валового коэффициента распределения хрома между кристаллом и расплавом при увеличении доли  $Cr^{4+}$ .

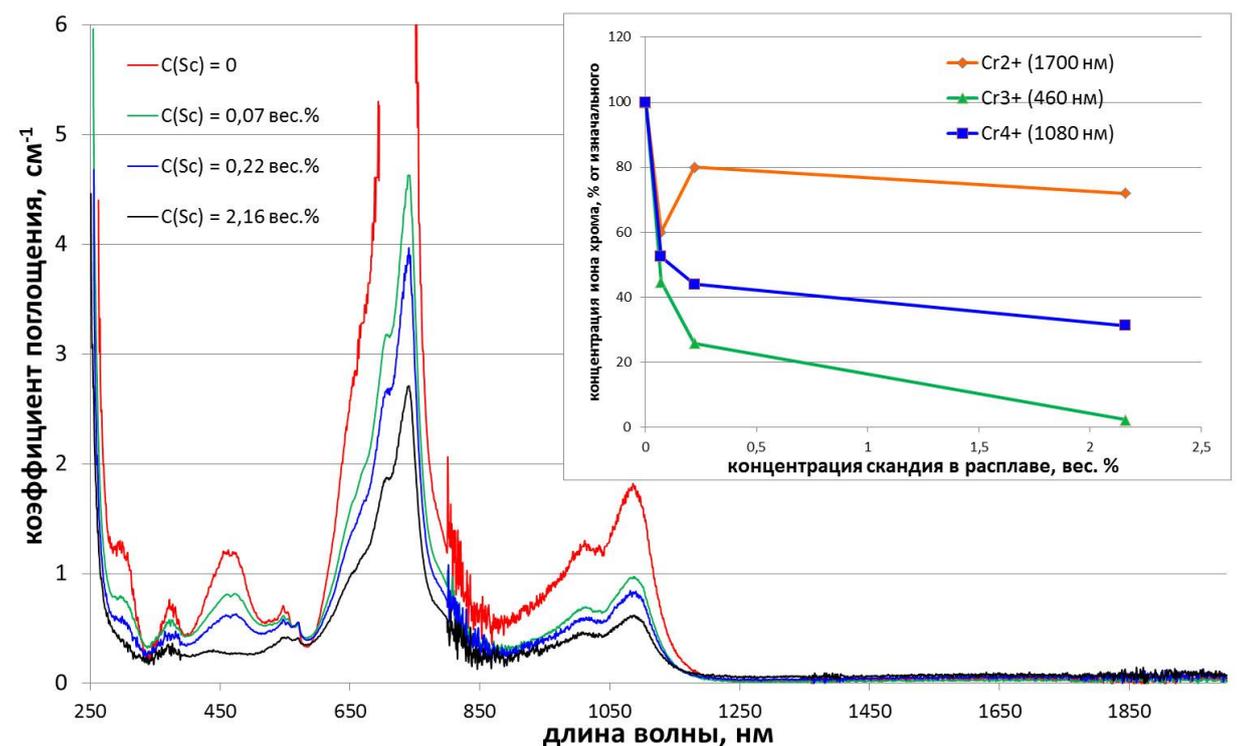


Рисунок 19. Спектры поглощения образцов «Ск1», «Ск2» и «Ск3», дополнительно легированных ионами скандия в поляризации  $E \parallel b$  (установка  $Pbnm$ ). Врезка: изменение содержания ионов  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$  в кристаллах по мере роста содержания скандия

Действительно, во-первых, ионы  $Cr^{4+}$  имеют более низкий парциальный коэффициент распределения между кристаллом и расплавом форстерита [53], чем ионы  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{2+}$ . Соответственно, чем более высокой является доля ионов  $Cr^{4+}$  в расплаве, тем ниже величина валового коэффициента распределения хрома и тем ближе к величине парциального коэффициента сегрегации ионов  $Cr^{4+}$ ; во-вторых,

известно, что с увеличением степени окисления хрома, упругость паров его оксида при прочих равных условиях лавинообразно растёт. Разумеется, все эти логические рассуждения справедливы, только если допустить, что ионы  $\text{Cr}^{4+}$  присутствуют уже в расплаве, с чем не согласны, например, авторы работ [57, 90], исходящие в своих кристаллохимических моделях из того, что эти ионы образуются уже в кристалле путем доокисления ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Как бы там ни было, но темп сокращения концентрации  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах с ростом содержания скандия значительно ниже, чем для  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 19). Это достаточно быстро приводит к тому, что четырехвалентный хром начинает доминировать в образцах, а в наиболее сильно легированном скандием кристалле «Ск3» доля этого иона в общем количестве хрома в кристаллах приближается к 100%.

Наибольший скепсис пока вызывает наличие ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах, которые, как уже отмечалось, имея поглощение в диапазоне лазерной генерации четырехвалентного хрома, являются в данном случае паразитными и от которых надо избавляться всеми доступными способами. Согласно кристаллохимической логике, введение скандия никак особо не должно влиять на вхождение этого иона в кристалл. Оно и не влияет: согласно врезке в рис. 19, содержание  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах с точностью до ошибки измерений (которая здесь достаточно велика из-за малых абсолютных величин поглощения  $\text{Cr}^{2+}$ ) остается стабильным во всем концентрационном диапазоне скандия.

Уменьшение содержания  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах данной серии на фоне стабильной концентрации  $\text{Cr}^{2+}$  должно приводить к уменьшению FOM и, соответственно, к ухудшению лазерных характеристик кристаллов. Наши измерения показали, что по мере роста содержания скандия FOM плавно падает от 18 в образце «С» (без скандия) до 7,5 в образце «Ск3».

Из кристаллов со скандием и без него были изготовлены активные лазерные элементы в виде параллелепипедов прямоугольного сечения длиной 10 мм, вытянутые вдоль направления [100] с перпендикулярными просветленными

торцами, и проведены лазерные генерационные эксперименты в непрерывном режиме, в режиме перестройки длины волны генерации и в режиме синхронизации мод.

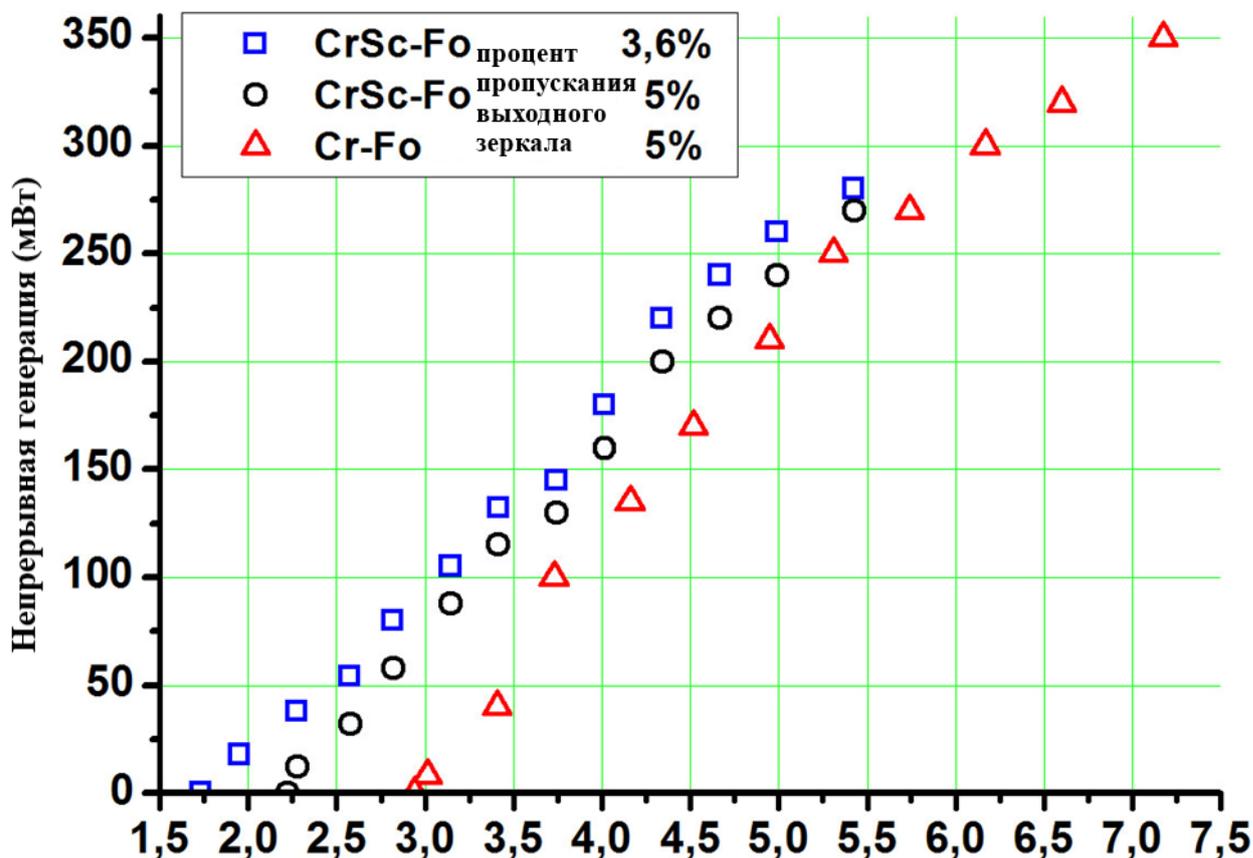


Рисунок 20. Зависимость выходной мощности генерации от поглощенной мощности накачки для лазеров на кристалле «Ск1» и на кристалле «С».

Видно, что, несмотря на меньший FOM, непрерывная генерация кристаллов со скандием имеет меньший порог, чем без него при сравнимом дифференциальном КПД. Меньшая максимально достигнутая мощность в кристалле со скандием получается за счет того, что в данном кристалле меньше концентрация активных частиц, ионов  $\text{Cr}^{4+}$ . А следовательно, меньше и коэффициент поглощения на длине волны накачки (1060 нм), рис. 19. Следовательно, в одной и той же конфигурации генерационного эксперимента (в частности, при одной и той же длине активных элементов) образец «Ск1» поглощает меньшую мощность накачки, чем образец «С».

На рис. 21 приведены диапазоны перестройки лазерной генерации.

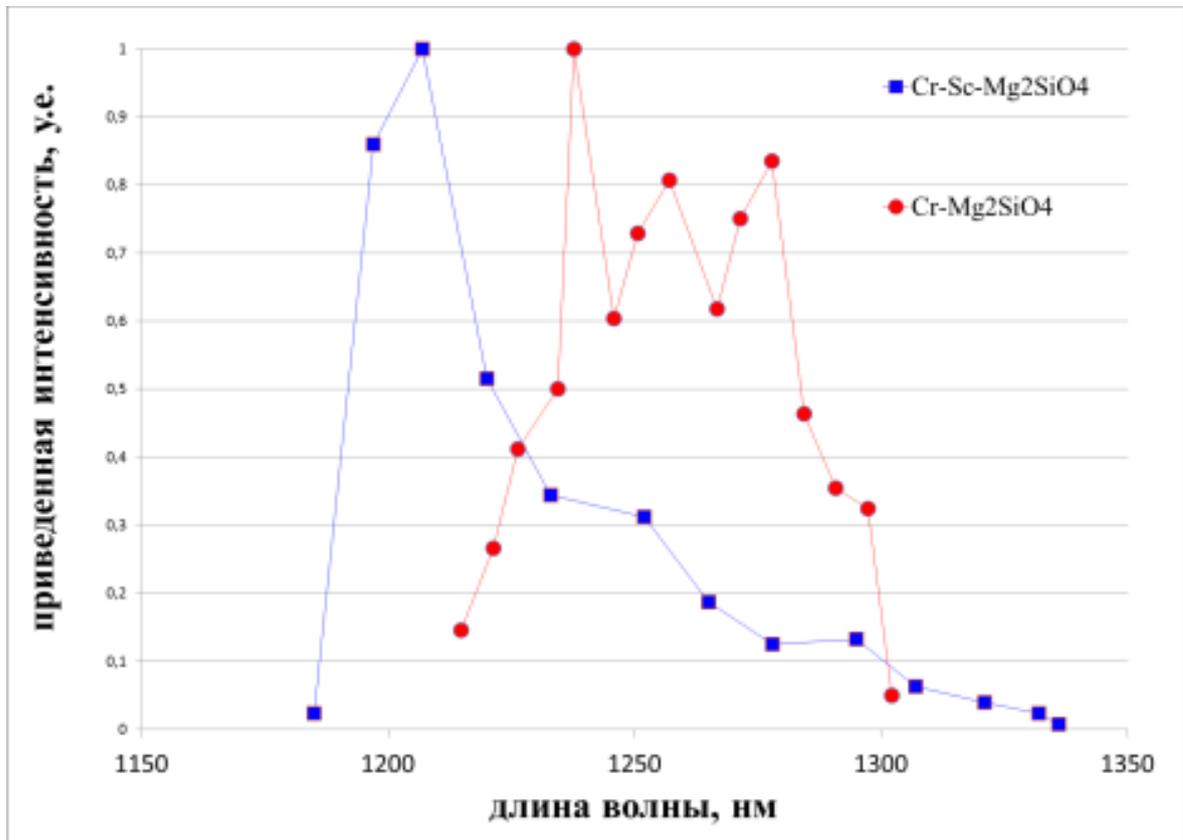


Рисунок 21. Диапазоны перестройки лазеров на кристаллах «Ск1» и «С»

Видно, что диапазон перестройки генерации по частоте в кристалле со скандием также шире, чем в кристалле без скандия. Это может говорить о том, что уровни оптических потерь в «Ск1», все-таки ниже, чем в кристалле «С», поэтому пороговое условие генерации в кристалле «Ск1» выполняется в более широком диапазоне длин волн.

На рис. 22 приведены спектры генерации кристаллов в режиме синхронизации мод.

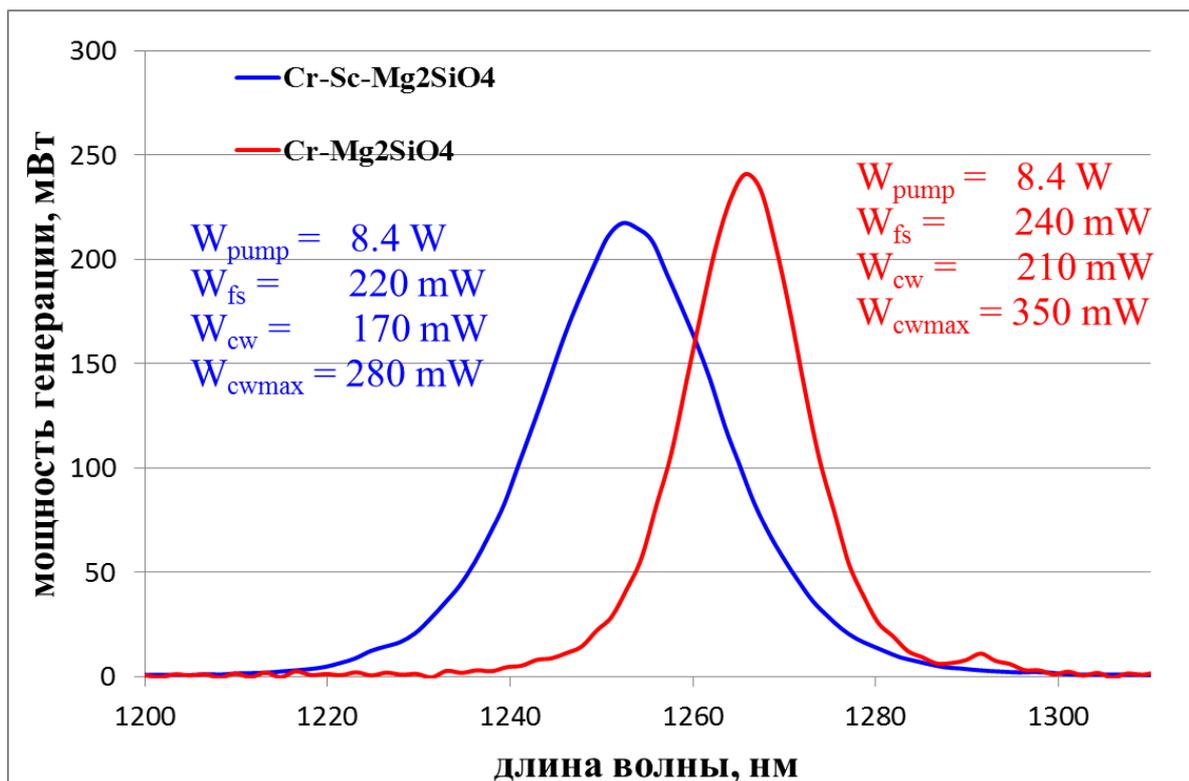


Рисунок 22. Спектры генерации лазеров на кристаллах «Ск1» и «С» в режиме синхронизации мод.

Видно, что на кристалле со скандием спектр значительно шире, т.е., удастся засинхронизировать гораздо большее количество мод. В этом случае продолжительность фемтосекундного импульса будет при прочих равных условиях существенно меньше. Таким образом, мы видим, что в кристалле со скандием во всех трех режимах получено заметное улучшение параметров генерации, чем для стандартного кристалла хром-форстерита.

### 3.3 Измерение кинетики затухания кристаллов

У нас возникло предположение, что улучшение генерационных характеристик хром-форстерита при введении дополнительной примеси скандия может быть связано с увеличением времени жизни возбужденного состояния ионов четырехвалентного хрома. Для подтверждения или исключения этой версии нами были измерены кинетики затухания люминесценции всех серий

кристаллов, исследованных в работе, при возбуждении неодимовым лазером. Пример кинетики затухания приведен на рис. 23.

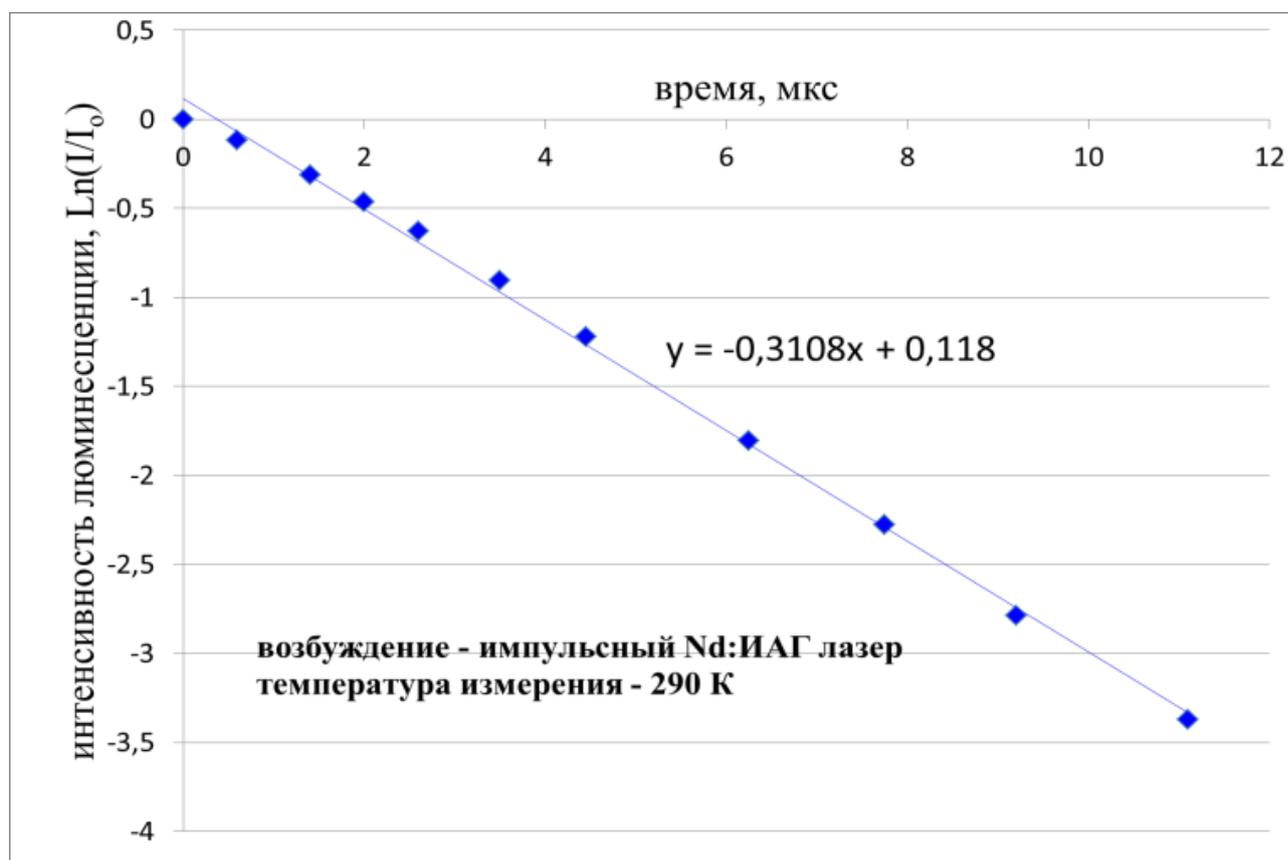


Рисунок 23. Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в образце «Ск1» при 290 К

Для остальных исследованных образцов кинетики затухания люминесценции выглядят примерно так же. Ни на одной из полученных кинетик не было обнаружено заметных признаков немонотонности, а времена жизни составляют при 295 К около 3 мкс и практически одинаковы для всех изученных образцов в пределах погрешности измерений. Данное значение соответствует литературным данным [21].

Полученный результат означает, что ни один из примененных в работе технологических приемов не меняет заметным образом локальной структуры оптических центров, ионов четырехвалентного хрома, а меняет только концентрацию этих центров. Улучшение же генерационных характеристик

кристаллов со скандием, по-видимому, обусловлено снижением негативного влияния паразитных ионов трехвалентного хрома.

#### **4. Длительный высокотемпературный окислительный отжиг кристаллов Cr: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>**

Настоящая глава посвящена изучению динамики изменения соотношений концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах хром-форстерита в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига. С каждым из кристаллов проводилась серия из 8-10 последовательных отжигов (далее по тексту будем каждый из таких последовательных отжигов называть стадиями). Длительность каждой стадии составляла от 2 до 10 суток, после чего образцы охлаждались. После каждой стадии на кристаллах измерялись спектры поглощения, которые раскладывались на гауссианы. Из полученных амплитуд гауссиан, в свою очередь, выявлялись текущие значения концентраций разновалентных форм хрома. После этого образец снова ставился на следующую стадию отжига, и т.д.

В рамках работы были проведены отжиговые эксперименты с образцами «С», «И», «О», «ЛС» и «ЛИ». В начале мы определили оптимальную температуру отжига. Оказалось, что при температуре 1000 °С статистически значимых (превышающих погрешность измерений) изменений ни в одном из кристаллов за разумное время отжига не происходит.

Использование же температур, 1300 °С и выше приводит к тому, что по краям кристалл начинает терять голубую окраску, характерную для хром-форстерита, см. рис. 24.

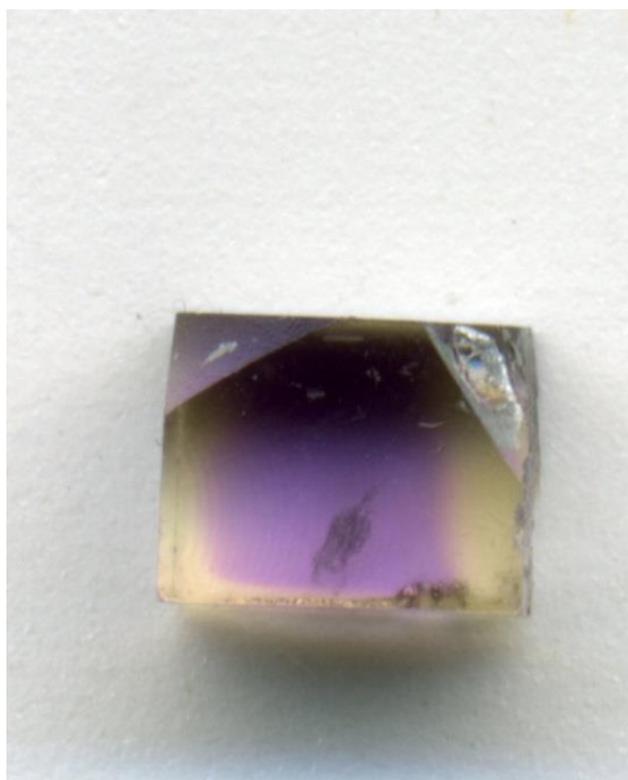


Рисунок 24. Фото образца хром-форстерита отожженного при 1300 °С

Для того, чтобы понять, связана ли эта потеря с диффузией хрома из глубины кристалла на поверхность и с его последующим испарением оттуда, либо с перезарядкой из-за диффузии кислорода, от образца была отрезана тонкая посветлевшая пластинка. Она была отполирована, и на ней был прописан спектр поглощения. Полученный спектр, в сравнении с аналогичным спектром того же образца до отжига приведен на рис. 25

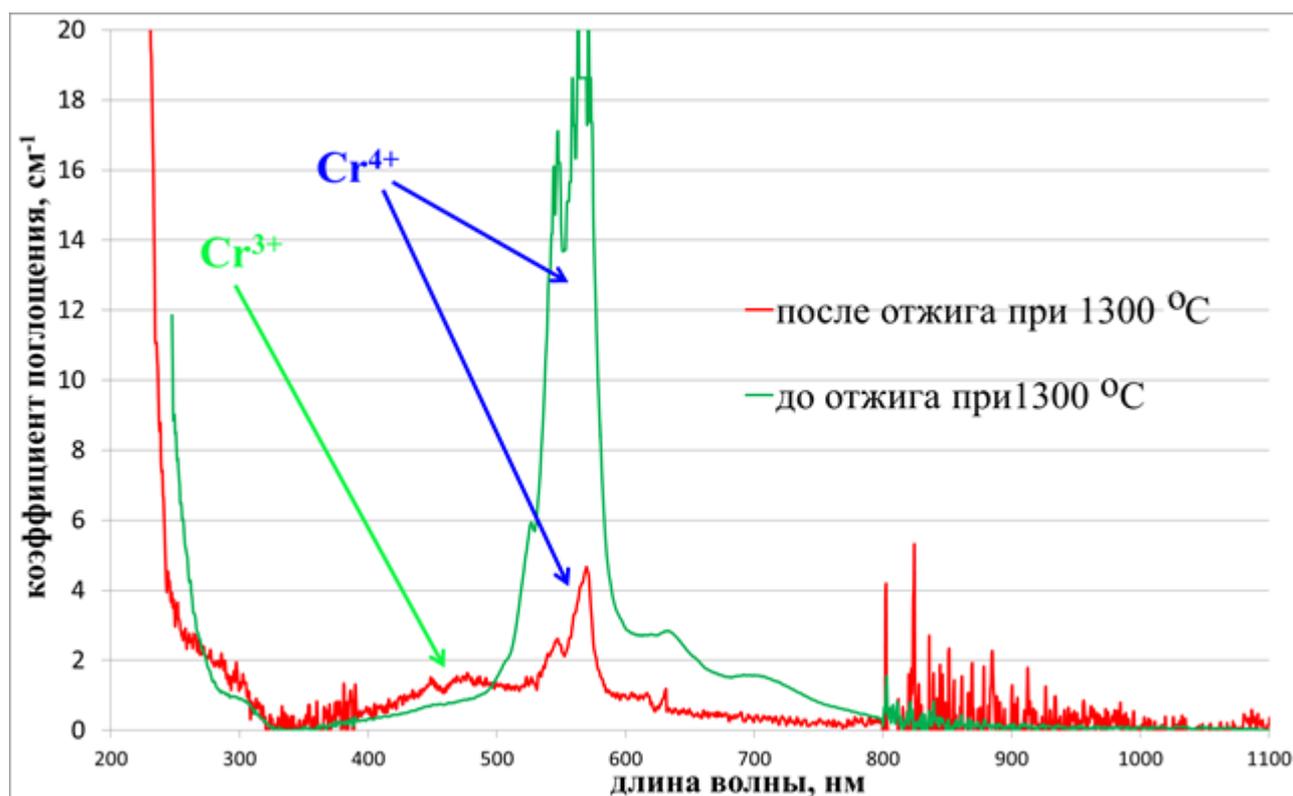
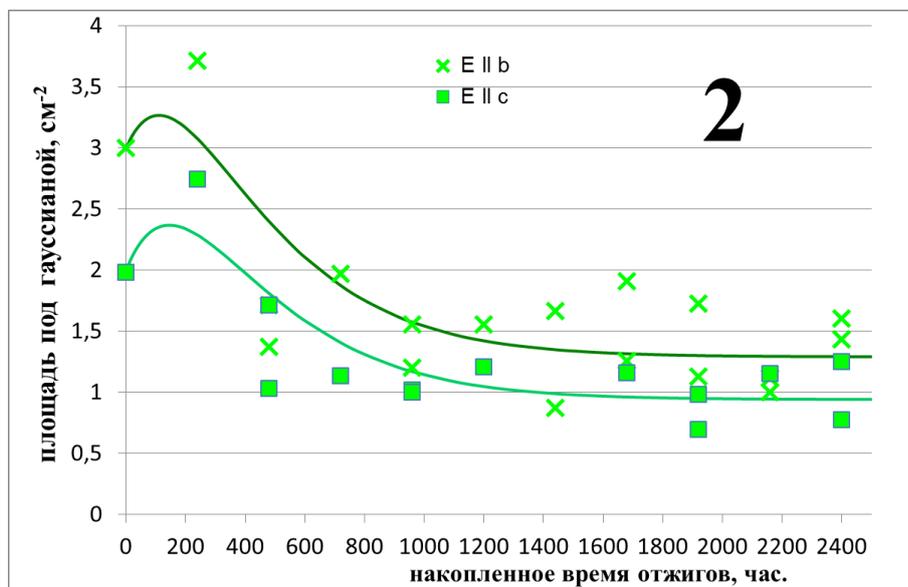
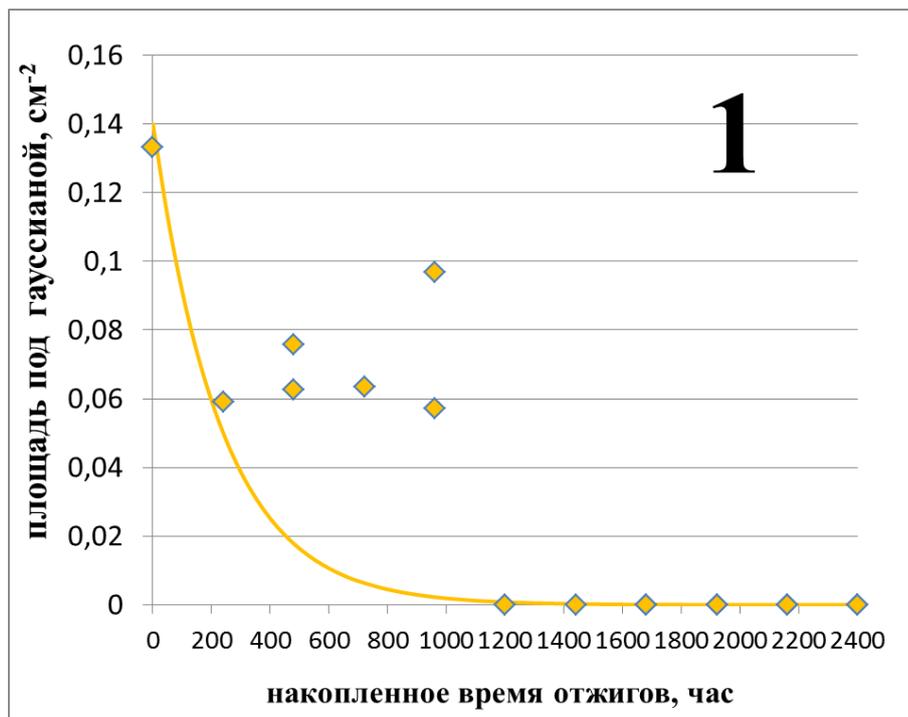


Рисунок 25. Спектр оптического поглощения кристалла хром-форстерита до отжига и тонкой посветлевшей после отжига пластинки, отрезанной от основного образца (поляризация  $E \parallel a$ ,  $T=300$  К).

Из сопоставления спектров видно, что из внешнего посветлевшего слоя образца четырехвалентный хром исчезает почти полностью, а концентрация трехвалентного хрома при этом остается почти неизменной. Таким образом, установлено, при  $1300$  °C происходит селективное испарение четырехвалентного хрома с поверхности образцов. Интересно отметить, что скорость данного испарения селективна не только по валентным состояниям хрома, но и по кристаллографическим направлениям. Это очевидно из рис. 24: в разных направлениях толщина посветлевшего слоя различна. В любом случае, понятно, что температура  $1300$  °C является слишком высокой для наших экспериментов и оптимальной была признана температура  $1250$  °C, при которой подобного испарения не происходит.

После определения оптимальной температуры отжига, на первом этапе были проведены серии отжиговых экспериментов на образцах «С» и «И». Продолжительность каждой стадии отжига составляла 10 суток. На Рисунок 26 приведены динамики изменения содержания разновалентных форм хрома в образце «С».



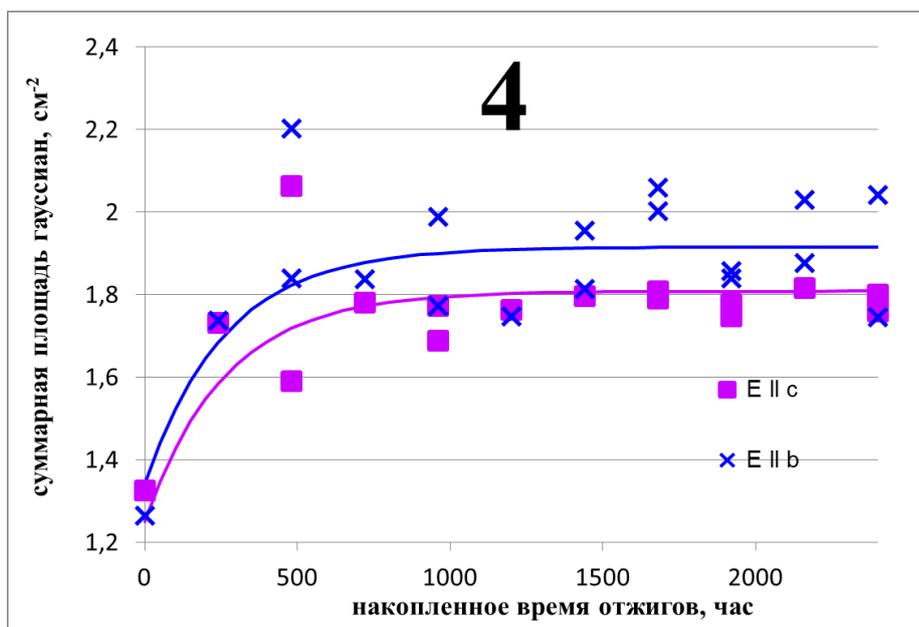
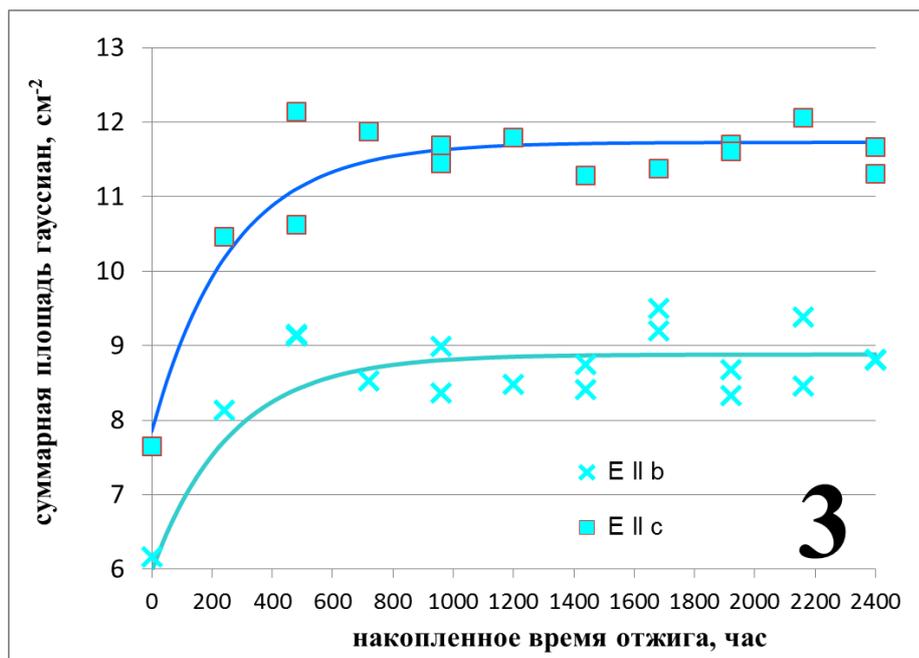


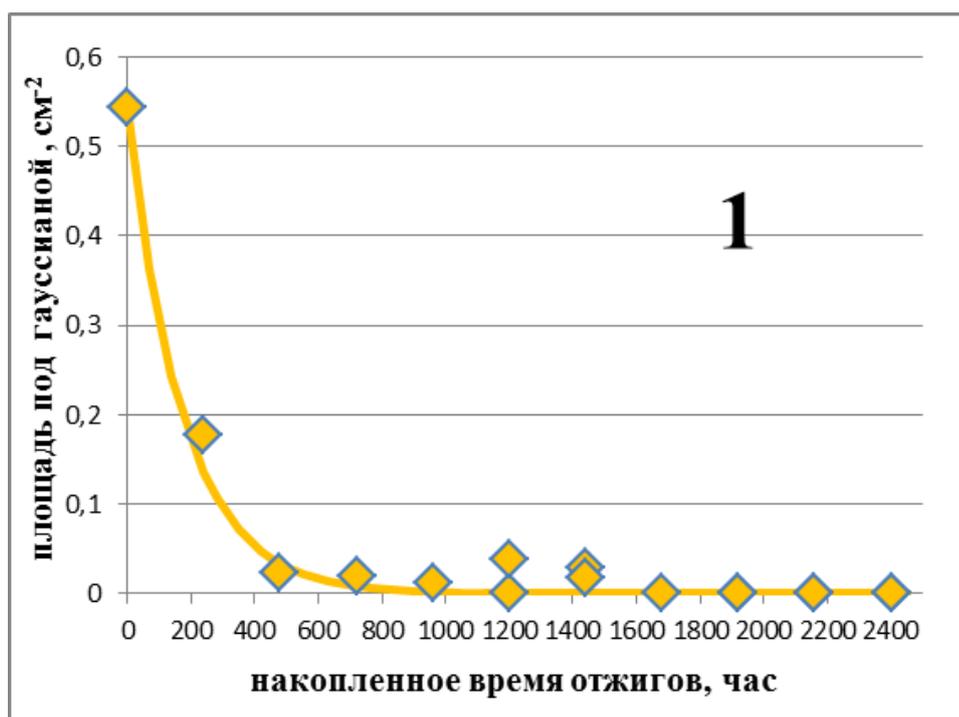
Рисунок 26. Динамики изменения интенсивностей характерных полос поглощения разновалентных форм хрома в образце «С» в процессе длительного высокотемпературного многостадийного окислительного отжига. (1) - Cr<sup>2+</sup>, (2) Cr<sup>3+</sup>, (3) – Cr<sup>4+</sup>, переход  $^3A_2 \rightarrow ^3T_1(F)$ , (4) – Cr<sup>4+</sup>, переход  $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$

Из представленных динамик видно, что, несмотря на значительный разброс данных, связанный с высокой погрешностью измерений содержания Cr<sup>2+</sup> (из-за низкой интенсивности его характерной полосы), можно говорить о монотонном падении содержания этих ионов с ростом накопленного времени

отжига. А спустя примерно 1000 часов отжига, этот ион и вовсе перестает определяться спектрально-абсорбционными методами.

Содержание ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в течение первых 1000 часов отжига возрастает в 1,5 раза и затем практически перестает меняться. Динамика изменения концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  немонотонна: на начальном этапе отжига наблюдается некоторый рост его содержания, который затем сменяется достаточно быстрым падением, примерно в 2 – 2,5 раза от изначального уровня. Однако, спустя 1000 часов отжига какие-либо изменения содержания этого иона в образце также практически прекращаются.

На рис. 27 приведены динамики изменения содержания разновалентных форм хрома в образце «И».



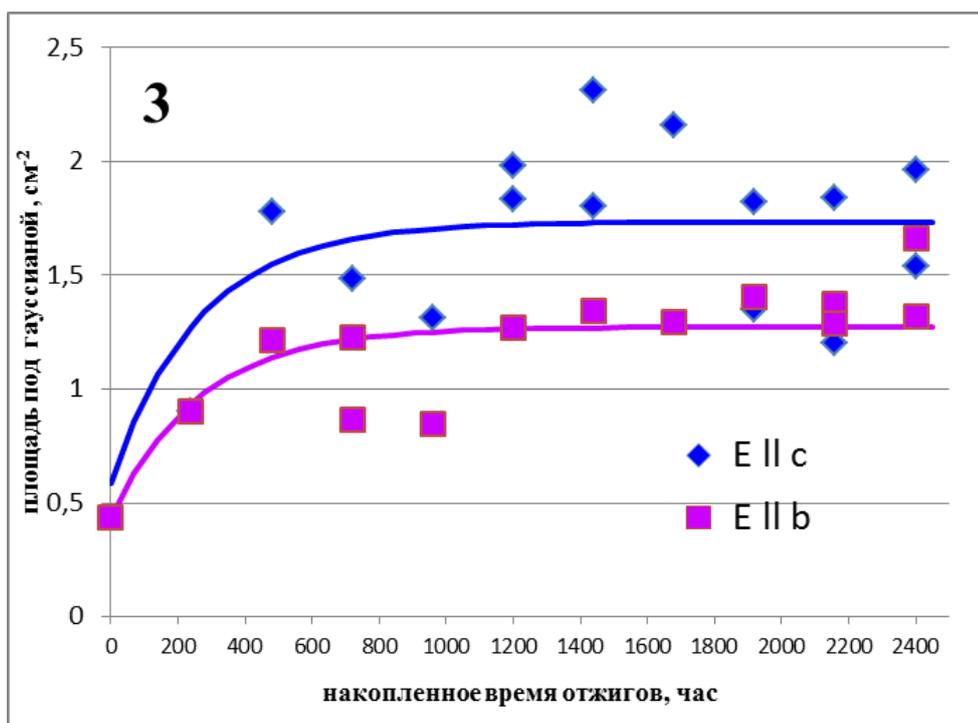
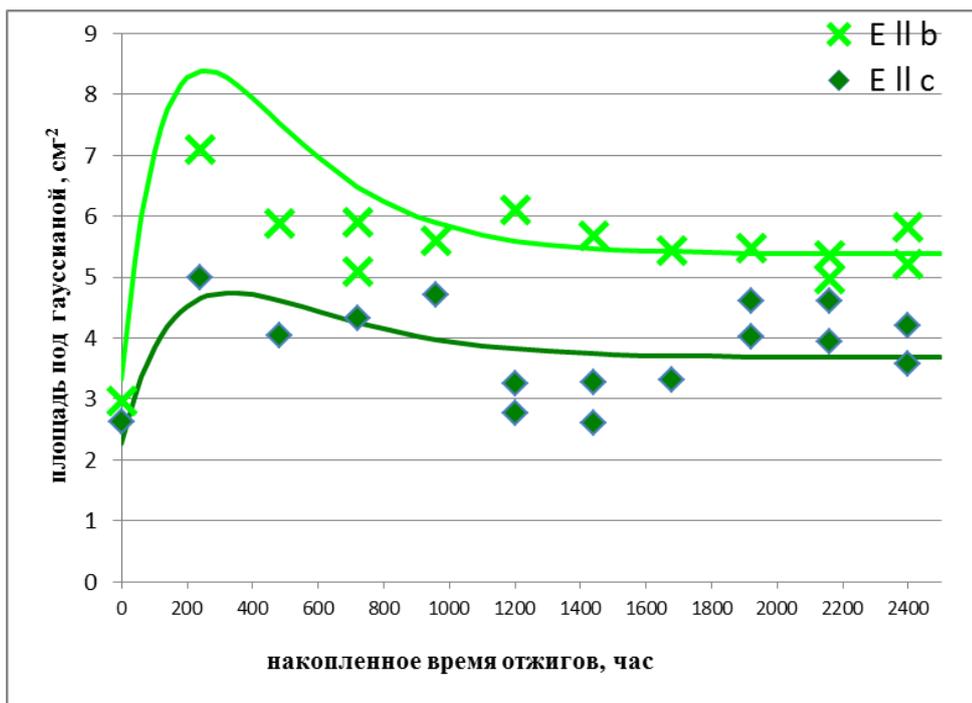


Рисунок 27. Динамики изменения интенсивностей характерных полос поглощения разновалентных форм хрома в образце «И» в процессе его длительного высокотемпературного окислительного отжига. (1) –  $\text{Cr}^{2+}$ , (2) –  $\text{Cr}^{3+}$ , (3) –  $\text{Cr}^{4+}$ , переход  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$ .

Качественно динамики эволюции всех трех валентных форм хрома в этом образце такие же, как и в случае образца «С». В частности, мы здесь также видим монотонное падение интенсивности поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  по мере отжига кристалла, вплоть до значений, лежащих ниже предела обнаружения методом оптической абсорбционной спектроскопии. Правда, изначальная величина этой интенсивности здесь, по понятным причинам, намного (примерно вчетверо) выше, чем в образце «С». Поэтому относительные погрешности измерений здесь меньше, экспериментальные точки достаточно неплохо ложатся на убывающую экспоненту, но следовые количества  $\text{Cr}^{2+}$  по-прежнему продолжают фиксироваться вплоть до  $\sim 1000$  часов накопленного времени отжига.

Концентрация трехвалентного хрома после первой стадии отжига образца «И» претерпевает весьма резкий скачок вверх (примерно вдвое), в отличие от образца «С», в котором этот скачок составлял лишь пару-тройку десятков процентов. Это легко объяснить, если предположить, что в процессе отжига ионы  $\text{Cr}^{2+}$  превращаются в ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Поскольку данный переход не сопровождается изменением структурной локализации (см. п.1.3.1), то можно предположить, что до-окисление  $\text{Cr}^{2+}$  представляет собой гомогенную реакцию первого порядка. Такая реакция, как известно, характеризуется экспоненциальным убыванием концентрации исходного компонента, что и наблюдается нами экспериментально. Соответственно, поскольку в образце «И» изначальное содержание двухвалентного хрома было в разы больше, чем в образце «С», то и скачок концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  на первом этапе серии отжигов оказался в разы сильнее. По величине скачков содержания  $\text{Cr}^{3+}$  после первого отжига, можно сделать оценочный вывод о том, что в образце «И» изначальные содержания ионов двух- и трехвалентного хрома были сопоставимы, в то время как в образце «С» ионов  $\text{Cr}^{2+}$  было примерно вчетверо меньше, чем ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Гораздо сложнее обстоит дело с процессом до-окисления  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ . В отличие от двух- и трехвалентного хрома, ионы  $\text{Cr}^{4+}$  локализуются в форстерите в тетраэдрически координированных кремниевых позициях. Соответственно,

процесс перехода  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  сопряжен не только с до-окислением как таковым, но и с диффузией иона из одной катионной позиции в другую. Перед началом экспериментов мы полагали, что такой процесс должен идти с трудом. Такие выводы делаются, в частности, в [55]. На деле же оказалось, что суммарная кинетика всего перехода  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  оказалась едва ли не быстрее, чем в случае с до-окислением  $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ .

Однако, в случае обоих образцов процесс перехода  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  выходит на насыщение. Причем, примечательно, что уровень концентрации  $\text{Cr}^{4+}$ , при котором достигается это насыщение, в образцах «С» и «И» кардинально (примерно в 6 раз) разный, при том, что кристалл-матрица и условия отжига в обоих случаях одинаковые. Похожая разница отмечалась ранее в работе [55]. Что-то похожее было обнаружено и при отжиге кристаллов  $\text{Cr}:\text{ИАГ}$  [109-111].

Это, по-видимому, означает, что в кристаллах хром-форстерита существует некий сдерживающий фактор, определяющий «потолок» содержания  $\text{Cr}^{4+}$ , причем этот фактор закладывается уже на этапе выращивания кристаллов и зависит от условий выращивания.

Мы полагаем, что этим фактором является ограниченное количество вакансий в тетраэдрических (кремниевых) позициях кристаллов форстерита. Именно эти позиции необходимы хрому для завершения процесс перехода  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ . Но ион  $\text{Si}^{4+}$  – очень малоподвижен даже при весьма высоких температурах, поскольку связан с соседними ионами кислорода сразу четырьмя прочными ковалентными химическими связями. Следовательно, маловероятно ожидать того, что кремний в процессе отжига кристаллов будет массово уходить из своих позиций, уступая место ионам  $\text{Cr}^{4+}$ . Таким образом, хром может рассчитывать только на те кремниевые вакансии, которые образовались еще на этапе выращивания кристалла.

В работе [90], делается предположение, что количество кремниевых вакансий в кристалле хром-форстерита напрямую зависит от атмосферы

выращивания. Чем выше концентрация кислорода в ростовой атмосфере, тем сильнее его стремление войти в структуру кристалла сверх стехиометрии, рассуждают авторы данной работы. При этом, поскольку кислород – ион достаточно крупный, а упаковка структуры форстерита близка к плотнейшей, то вероятность вхождения кислорода в интерстиции крайне мала. Столь же мала вероятность образования дефектов антиструктуры типа «кислород в подрешетке магния» и, тем более, типа «кислород в подрешетке кремния». Таким образом, единственная возможность для кислорода войти в кристалл сверх стехиометрии, полагают авторы [90] – это образование в кристалле одновременно магниевых и кремниевых вакансий.

Таким образом, можно предположить, что чем более окислительной является атмосфера выращивания кристаллов хром-форстерита, тем больше в этом кристалле кремниевых вакансий, и, следовательно, тем больше у хрома возможностей перейти в четырехвалентное состояние из менее окисленных состояний в процессе отжига кристаллов. Именно такую тенденцию мы и наблюдаем, сравнивая конечные уровни концентраций ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , в образцах «С» и «И» после их отжигов.

Весьма интересным является вопрос об изначальном соотношении концентраций ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  в наших образцах. Если провести оценочный расчет аналогично выше проведенному оценочному расчету соотношений ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ , то получается, что в образце «И» концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$  составляет десятки процентов от содержания ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , а в образце «С» - и вовсе, ионов  $\text{Cr}^{4+}$  должно быть в разы больше, чем ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Вместе с тем, ряд исследователей считают (см. п.1.4.3), что доля ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в общем количестве хрома в кристаллах форстерита, выращенных в стандартных слабо-окислительных условиях, напротив, составляет всего лишь от 3 до 10%.

Но если это так, если содержание ионов  $\text{Cr}^{4+}$  на порядок меньше содержания ионов  $\text{Cr}^{3+}$  даже в образце «С», даже после его отжигов, тогда придется констатировать, что часть ионов  $\text{Cr}^{3+}$  при отжиге кристаллов переходит

в нечто иное, чем  $\text{Cr}^{4+}$ . Ранее, авторы работы [110], проводившие аналогичные нашим исследований кристаллов  $\text{Cr,Mg:ИАГ}$ , уже высказывали предположение об образовании каких-то новых, неизвестных центров на основе ионов хрома. Но мы не зафиксировали появления каких-то новых полос в спектрах поглощения кристаллов хром-форстерита после их отжига в спектральном диапазоне от 330 до 2000 нм. Вышеупомянутые полосы поглощения неизвестного генезиса (отмечены гауссианами серого цвета на спектрах), обнаруженные нами в результате тщательного анализа и аппроксимации спектров поглощения кристаллов хром-форстерита, не демонстрируют внятной динамики в процессе отжигов.

На следующем этапе мы отжигали образцы «О» и оба литий-содержащих образца. Учитывая полученные данные по первым отжигам мы поняли, что все самое интересное происходит в первые 1000 часов отжига и решили ограничиться этим накопленным временем отжига, но при этом сократить время каждой стадии до 2-х суток.

Динамики изменения концентраций  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  в процессе отжига для кристалла «О» приведены на рис. 28.

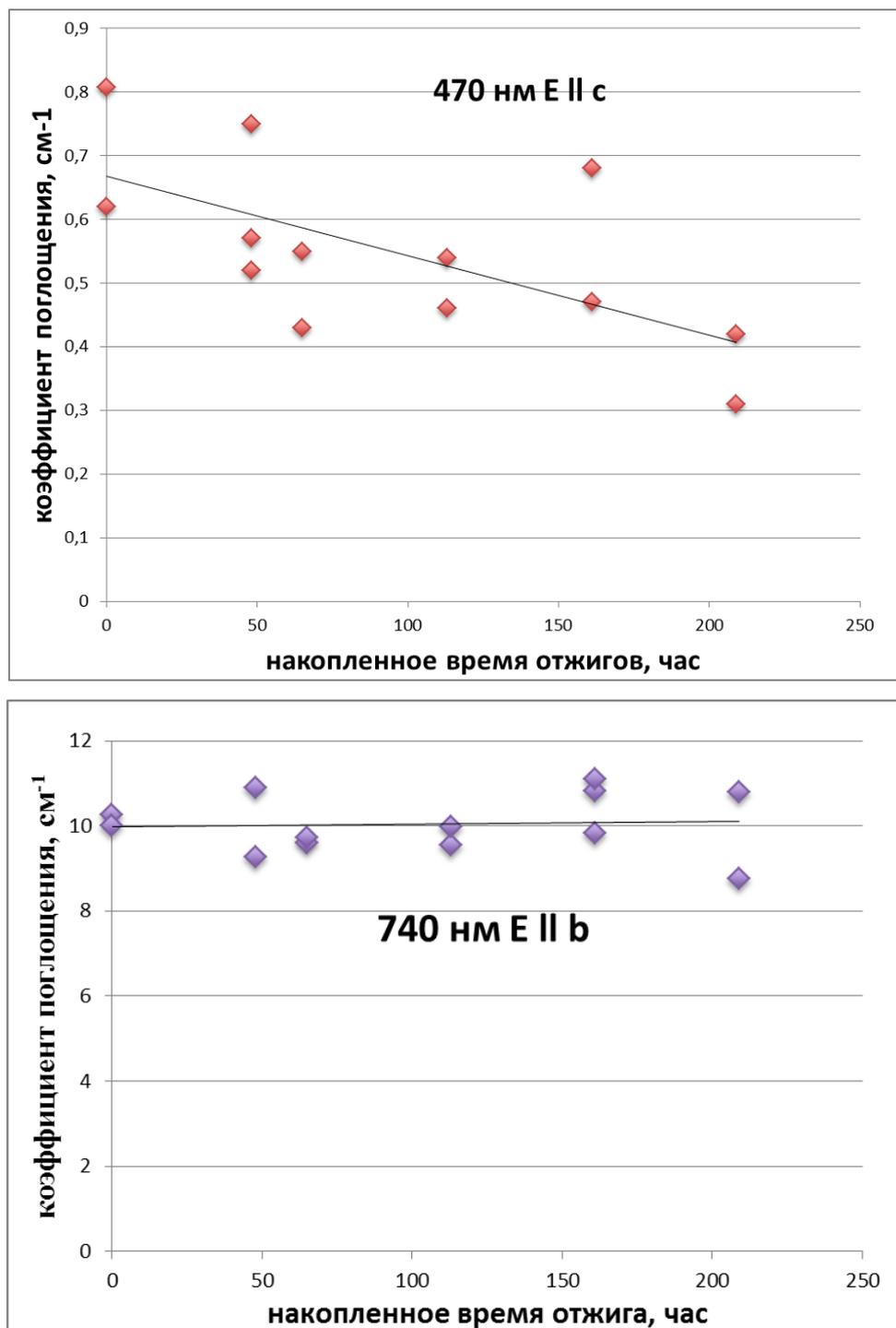


Рисунок 28. Динамика изменения концентраций  $\text{Cr}^{3+}$  (сверху) и  $\text{Cr}^{4+}$  (снизу) в процессе отжига для кристалла «О»

Видно, что в этом образце никакого заметного увеличения концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  не наблюдается. Вероятно, здесь четырехвалентный хром доминирует изначально по отношению к остальным валентным формам и особых ресурсов для дальнейшего роста здесь нет. В данном образце, в отличие от образцов «С»

и «И», двухвалентного хрома практически не было изначально, поэтому и участка прироста трехвалентного хрома мы здесь не наблюдаем, а видим только падение из-за превращения в четырехвалентное состояние. Правда, поскольку трехвалентного хрома здесь очень невелико, то данное превращение мало помогает расти концентрации четырехвалентного хрома в данном образце.

Любопытными являются результаты исследований поведения кристаллов с литием в процессе их окислительного отжига, представленные на рис. 29 и рис. 30.

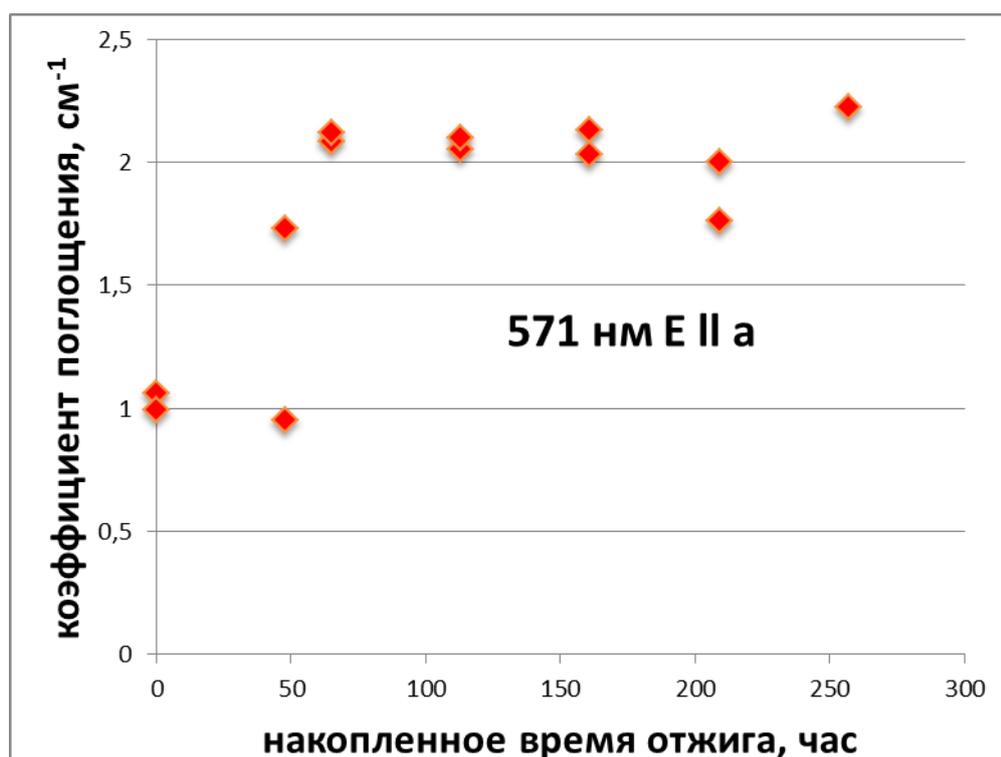
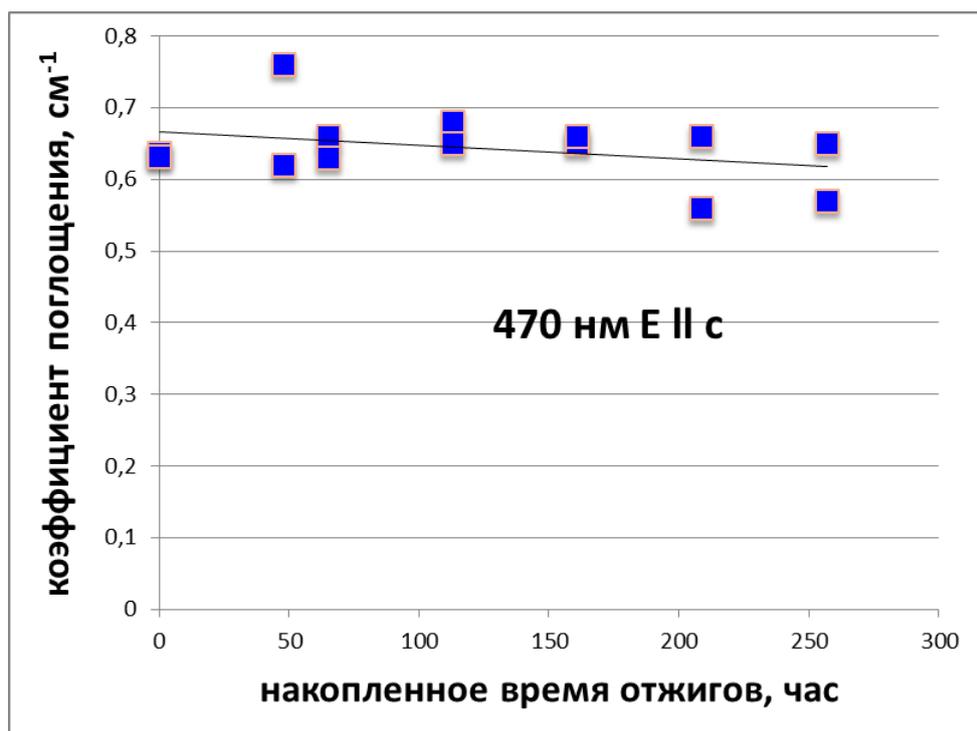


Рисунок 29. Динамика эволюции концентраций ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (сверху) и  $\text{Cr}^{4+}$  (снизу) в процессе отжига кристалла «ЛИ»

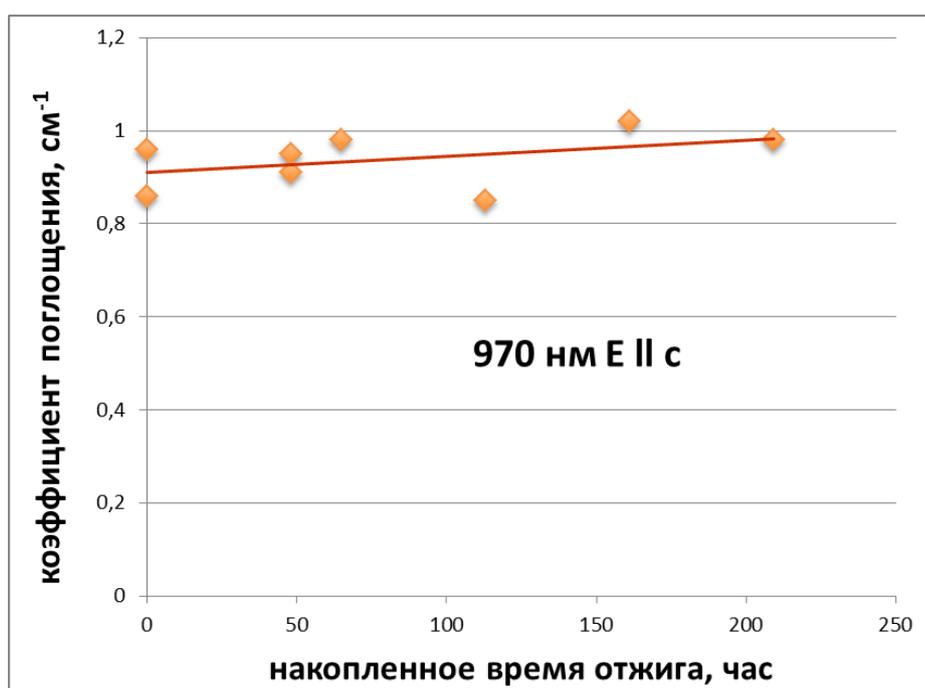
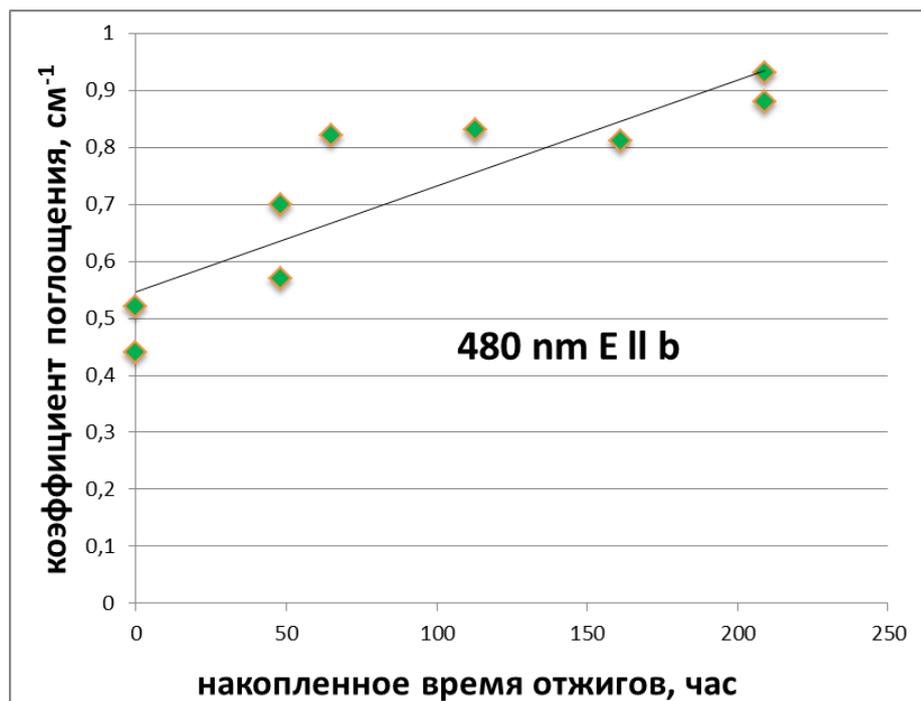


Рисунок 30. Динамика эволюции концентраций ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (сверху) и  $\text{Cr}^{4+}$  (снизу) в процессе отжига кристалла «ЛС».

Ранее было показано [53], что дополнительная примесь лития облегчает вхождение трехвалентного хрома в растущий кристалл хром-форстерита из расплава. При этом возникает так называемый, сопряженный изоморфизм, при котором избыточный эффективный положительный заряд ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,

замещающих ионы  $Mg^{2+}$ , компенсируется избыточным эффективным отрицательным зарядом ионов  $Li^+$ , входящих в эту же подрешетку.

Наши эксперименты, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, показали, что примесь лития в кристаллах хром-форстерита стабилизирует трехвалентный хром не только во время роста, но также и при окислительном отжиге кристаллов, и это препятствует образованию четырехвалентного хрома.

Так, отжиг кристалла «ЛИ», атмосфера роста и изначальные концентрации разновалентных форм хрома в котором приблизительно такие же, так и для образца «И», приводит к довольно вялому увеличению концентрации ионов  $Cr^{4+}$ , значительно менее ярко выраженному, чем в случае образца «И» без лития. Соответственно, и содержание ионов  $Cr^{3+}$  падает при отжиге кристалла «ЛИ» далеко не столь интенсивно, чем в случае отжига кристалла «И».

Что касается образца «ЛС» (выращенного в условиях, аналогичных образцу «С» без лития), то здесь и вовсе не наблюдается статистически значимых изменений концентрации ионов  $Cr^{4+}$  в процессе отжига. Зато содержание ионов  $Cr^{3+}$  в процессе отжига заметно растет за счет протекания реакции  $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ , а после израсходования исходного компонента этой реакции, ионов  $Cr^{2+}$ , концентрация трехвалентного хрома перестает изменяться.

Анализ результатов отжиговых экспериментов подвиг нас на проведение еще одной серии экспериментов, которым посвящена заключительная глава диссертации. Мы подумали: если четырехвалентному хрому для локализации в решетке форстерита не хватает вакантных кремниевых позиций, то почему бы не попытаться увеличить их количество, выращивая кристаллы из кремний-дефицитных или, что то же самое – магний-избыточных расплавов?

## 5. Кристаллы $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$ , выращенные из нестехиометрических расплавов

В рамках работы методом Чохральского была выращена вторая серия из 11 монокристаллов хром-форстерита  $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$ . Эта серия была выращена из расплавов, содержащих избыток  $\text{MgO}$  над стехиометрией ( $\text{MgO}:\text{SiO}_2 = 2:1$ ). Наименования кристаллов данной серии и условия их получения приведены в таблице 5.1. Здесь и далее по тексту избыток  $\text{MgO}$  считается по отношению к содержанию  $\text{MgO}$  в строго стехиометрическом составе.

Таблица 5.1. Кристаллы 2-й серии и условия их получения

Образец	Содержание избыточного $\text{MgO}$ , мол. %	Атмосфера роста	Концентрация хрома в расплаве, мол. %
Кр.1	0	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067
Кр.2	0	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067
Кр.3	0,15	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067
Кр.4	0,3	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067
Кр.5	0,3	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067
Кр.6	0,6	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067
Кр.7	0,75	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067
Кр.8	1	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067
Кр.9	1,57	$\text{Ar} + 1,2 \text{ об. \% O}_2$	0,067

Образец	Содержание избыточного MgO, мол. %	Атмосфера роста	Концентрация хрома в расплаве, мол. %
Кр.10	2	Ar + 1,2 об.% O <sub>2</sub>	0,067
Кр.11	2,1	Ar + 1,2 об.% O <sub>2</sub>	0,067

Атмосфера выращивания всех образцов серии была одинаковой, особый чистый аргон + 1,2 об.% кислорода. Концентрация хрома во всех расплавах также была одинаковой и составляла 0,067 мол.%. Учитывая валовой коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита, составляющий при таких ростовых условиях ~ 0,2 (см. п. 1.4.3), в кристалл при этом попадает всего лишь ~ 0,0135 мол.%. Эта величина в несколько раз меньше концентраций, типично используемых при промышленном выращивании монокристаллов хром-форстерита, а также в большинстве работ по исследованию свойств данных кристаллов (см. п. 1.4.3).

Столь малые концентрации хрома не позволили нам с разумной точностью и достоверностью отследить тенденцию изменения содержания ионов Cr<sup>2+</sup> в полученных образцах в зависимости от состава расплава, поскольку, как уже отмечалось, 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 MgO/SiO<sub>2</sub> в расплаве и в кристалле, ни на параметры элементарной ячейки получаемых образцов, ни на их гидростатическую плотность, ни на фактическую молярную массу.

Три кристалла, («Кр.1», «Кр.2» и «Кр.11»), выращенные, соответственно, из строго стехиометрических расплавов, а также расплава, с максимальным

избытком MgO, 2,1 мол. %, т.е., представляющие собой крайние члены данной концентрационной серии, содержат существенные количества побочных фаз. Это нарушает оптическую прозрачность образцов, (см. рис. 31).



Рисунок 31. Фото образца «Кр.1», выращенного из строго-стехиометрического расплава и содержащего включения побочных фаз.

На РФА рентгенограмме образца «Кр.11» (рис. 32) с максимальным избытком оксида магния, как и ожидалось, присутствует значительное количество одноименной побочной фазы (карточка 45-0946 PDF-каталога).

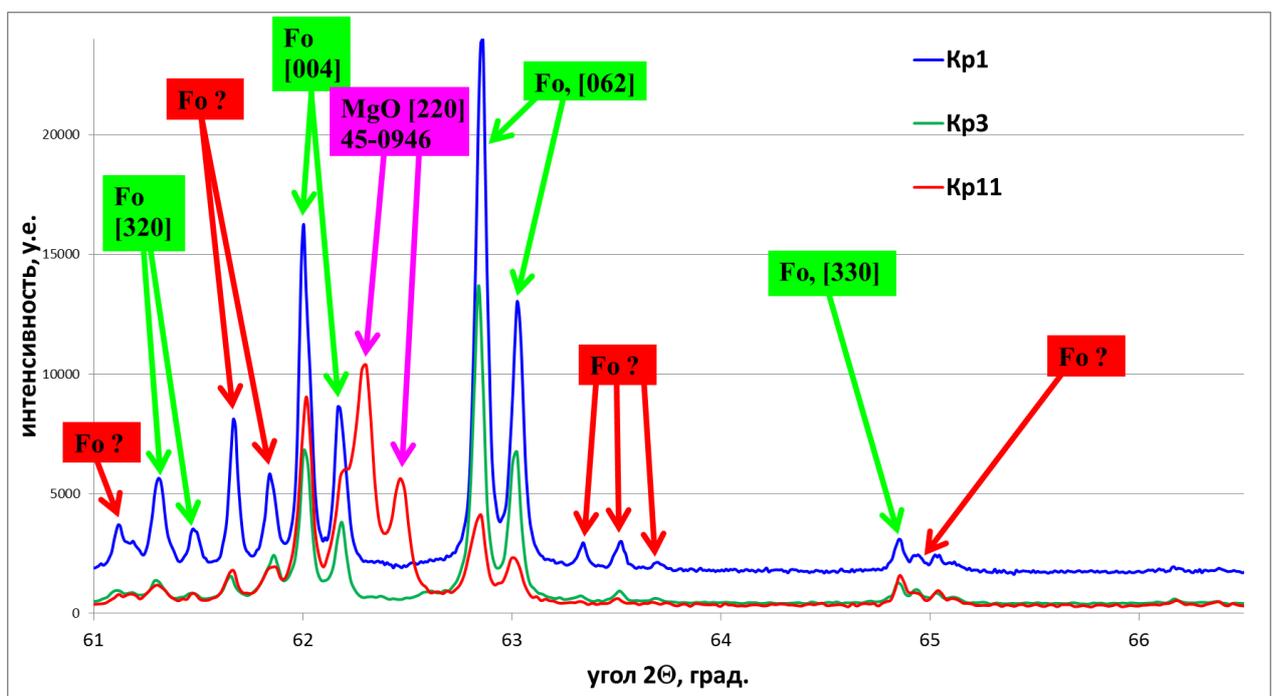
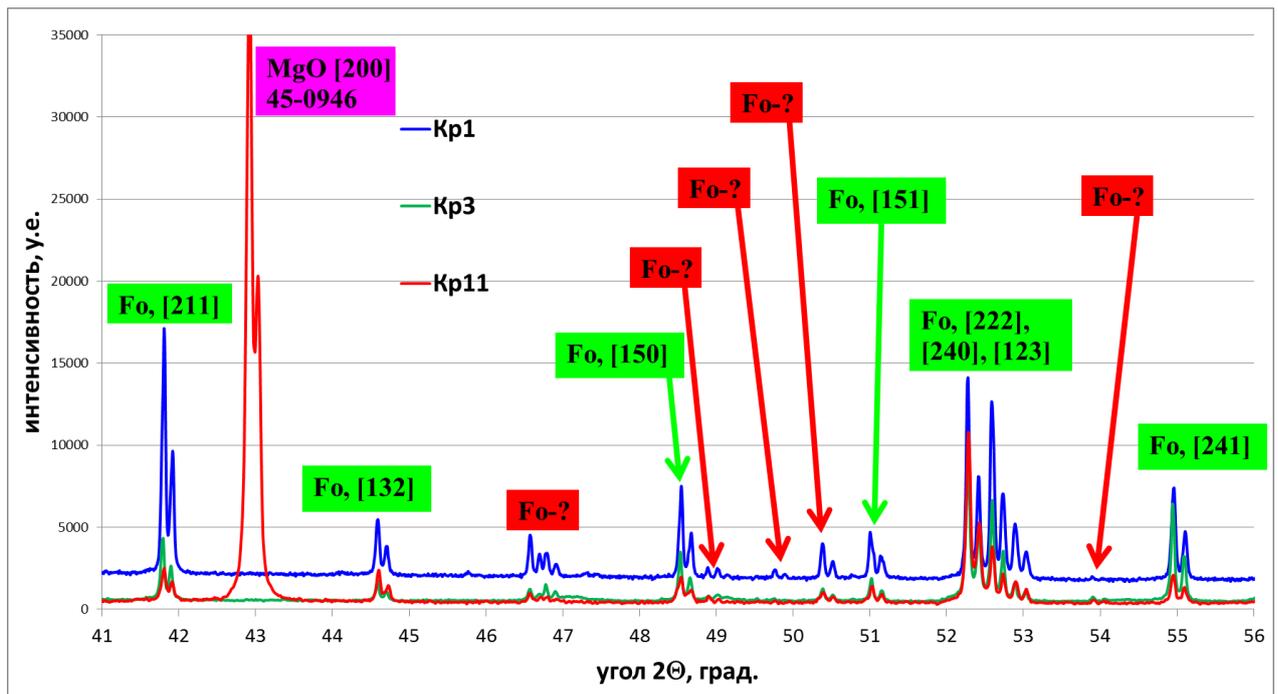


Рисунок 32. РФА рентгенограммы образцов «Кр.1» и «Кр.11», содержащих включения побочных фаз, в сравнении с рентгенограммой однофазного образца «Кр.3». Лейблами «Fo-[XXX]» на зеленом фоне отмечены рефлексы форстерита с указанием индексов Миллера (согласно карточке 04-0768), лейблами «MgO-[XXX] 45-0946» на фиолетовом фоне - рефлексы MgO с индексами Миллера (согласно карточке 45-0946), лейблами «Fo?» на красном фоне – неизвестные рефлексы.

Эти же включения видны и на фотографии с растрового электронного микроскопа (РЭМ), настроенного на контраст по линии  $MgK_{\alpha}$  характеристического рентгеновского излучения атомов магния (рис. 33).

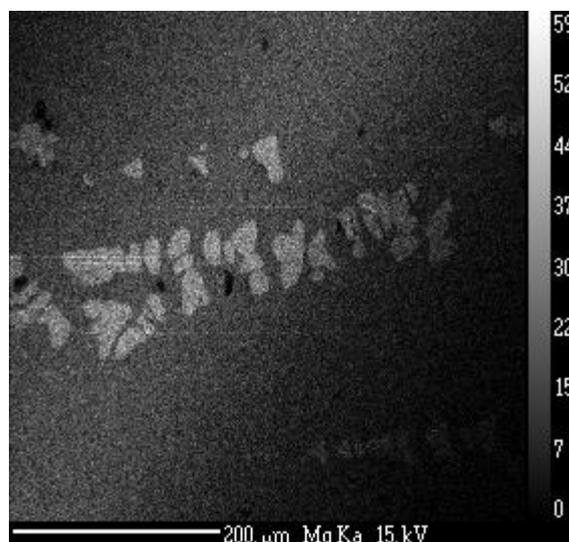


Рисунок 33. РЭМ-микрофотография участка образца Кр.11 с включениями  $MgO$

Включения побочных фаз, обогащенных оксидом кремния, ожидаемые в случае образцов «Кр.1» и «Кр.2», выращенных из стехиометрических расплавов, по-видимому, являются рентгеноаморфными. На РФА-рентгенограммах данных образцов мы не видим соответствующих рефлексов. Зато мы видим мощное диффузное гало, характерное для аморфных фаз. В работе [66] состав побочных фаз в кристаллах хром-форстерита, выращенных из стехиометрического расплава, изучали с помощью рентгеноспектрального микроанализа (см. п. 1.3.2) и обнаружили, что валовой состав ряда включений слишком далек от простых стехиометрических соотношений, характерных для нормальных кристаллических фаз (например,  $Mg_{0,1}Si_{0,9}O_{1,9}$ ). Это с высокой вероятностью может означать, что обнаруженные включения также являются аморфными.

Отметим, что на рентгенограмме (рис. 32) можно видеть довольно много неидентифицированных пиков, обозначенных как «Fo-?» на красном фоне. Мы предполагаем, что это мелкие пики основной фазы форстерита, проигнорированные в карточке 04-0768, поскольку все эти же пики мы видим на

рентгенограммах абсолютно всех образцов, большинство из которых выглядят как совершенно однофазные.

Все остальные выращенные образцы данной серии, помимо образцов «Кр.1», «Кр.2» и «Кр.11» оказались прозрачными и однофазными (рис. 34)



Рисунок 34. Примеры фотографий оптически прозрачных однофазных кристаллов хром-форстерита 2-й серии.

Таким образом, в этой части работы нами был определен диапазон составов расплавов, из которых возможно выращивание монокристаллов хром-

форстерита методом Чохральского при использовании разумных скоростей вытягивания. Наши результаты согласуются с данными, опубликованными в [66], где утверждается, что однофазные кристаллы хром-форстерита растут только из расплавов, содержащих, как минимум, 0,1 вес. % избытка MgO.

Кроме того, наши результаты полностью подтверждают данные из статьи [34] в части максимального избытка MgO в расплаве, из которого был выращен высококачественный кристалл форстерита - 2 мол.%. Правда, осуществлялись ли в этой работе неудачные попытки выращивания кристаллов из еще более обогащенных MgO расплавов, в статье не уточняется.

Правда, в части минимального возможного содержания MgO в расплаве наши результаты, а также результаты, полученные в [66] и в некоторых других работах, расходятся с данными из [34]: в цитируемой работе качественные кристаллы удалось вырастить даже из расплавов, содержащих небольшой дефицит MgO (какой именно – не уточняется). Наиболее широкий диапазон составов расплавов, из которых кому-либо удавалось вырастить однофазные образцы хром-форстерита, приведен в [38] – от строго стехиометрического расплава до расплава, содержащего 6% избытка MgO. Правда в этой работе рост проводился весьма специфическим методом мини-пьедестала с лазерным нагревом, и получались монокристаллические волокна малого диаметра (см. п. 1.3.2).

Были измерены и разложены на гауссианы поляризованные спектры оптического поглощения всех выращенных кристаллов. Из них были выявлены относительные концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах. Полученные зависимости содержания ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах от состава расплава, из которого они были выращены, представлены на рис. 35 и рис. 36, соответственно. Здесь с целью экономии места для каждого иона приведено в качестве примера по одной зависимости, хотя всего этих зависимостей 9 (разные поляризации, разные характерные полосы одних и тех же ионов), и все они более-менее коррелируют друг с другом.

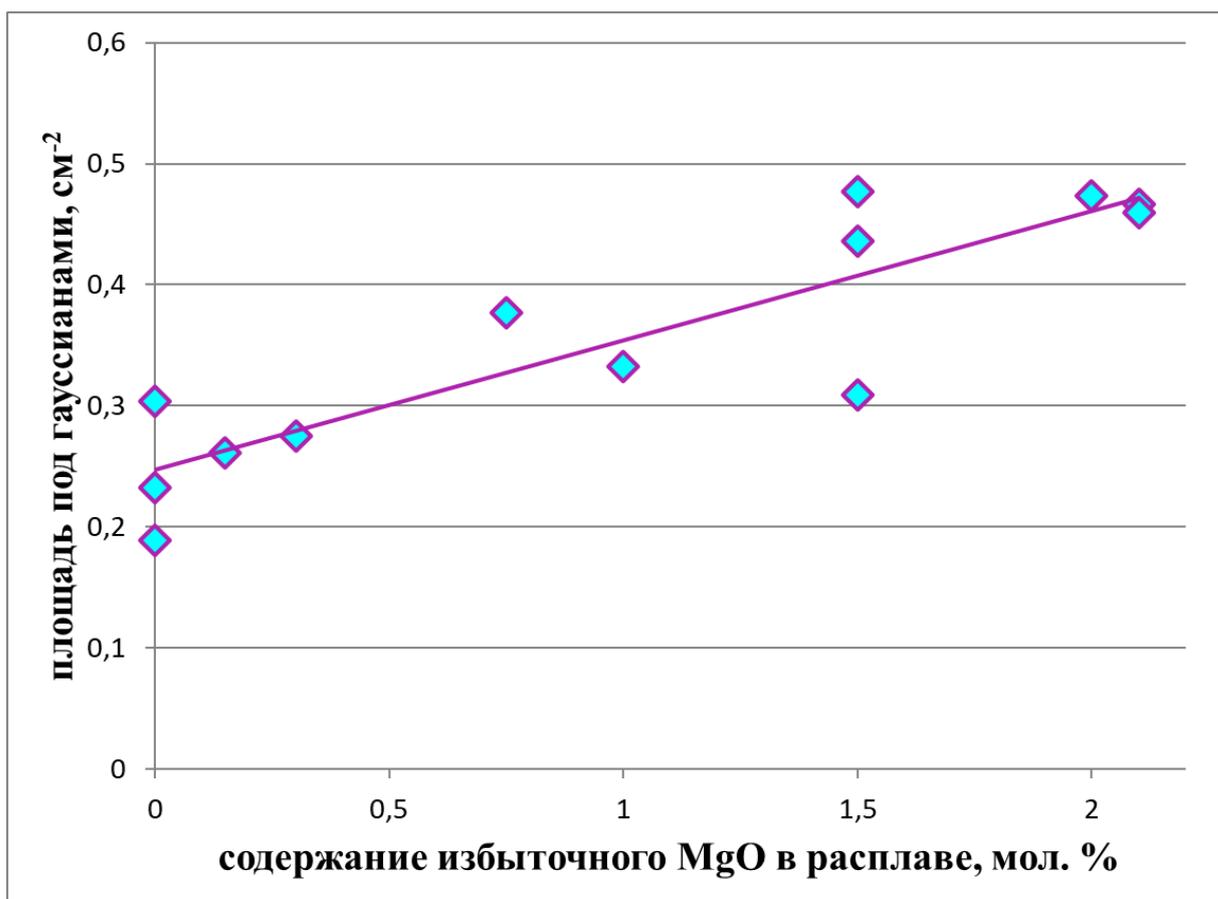


Рисунок 35. Амплитуды гауссиан характерной полосы поглощения иона  $\text{Cr}^{4+}$  в районе 1 мкм (переход  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ , поляризация  $\text{E} \parallel \text{b}$ ) в зависимости от состава расплава, из которого был выращен кристалл.

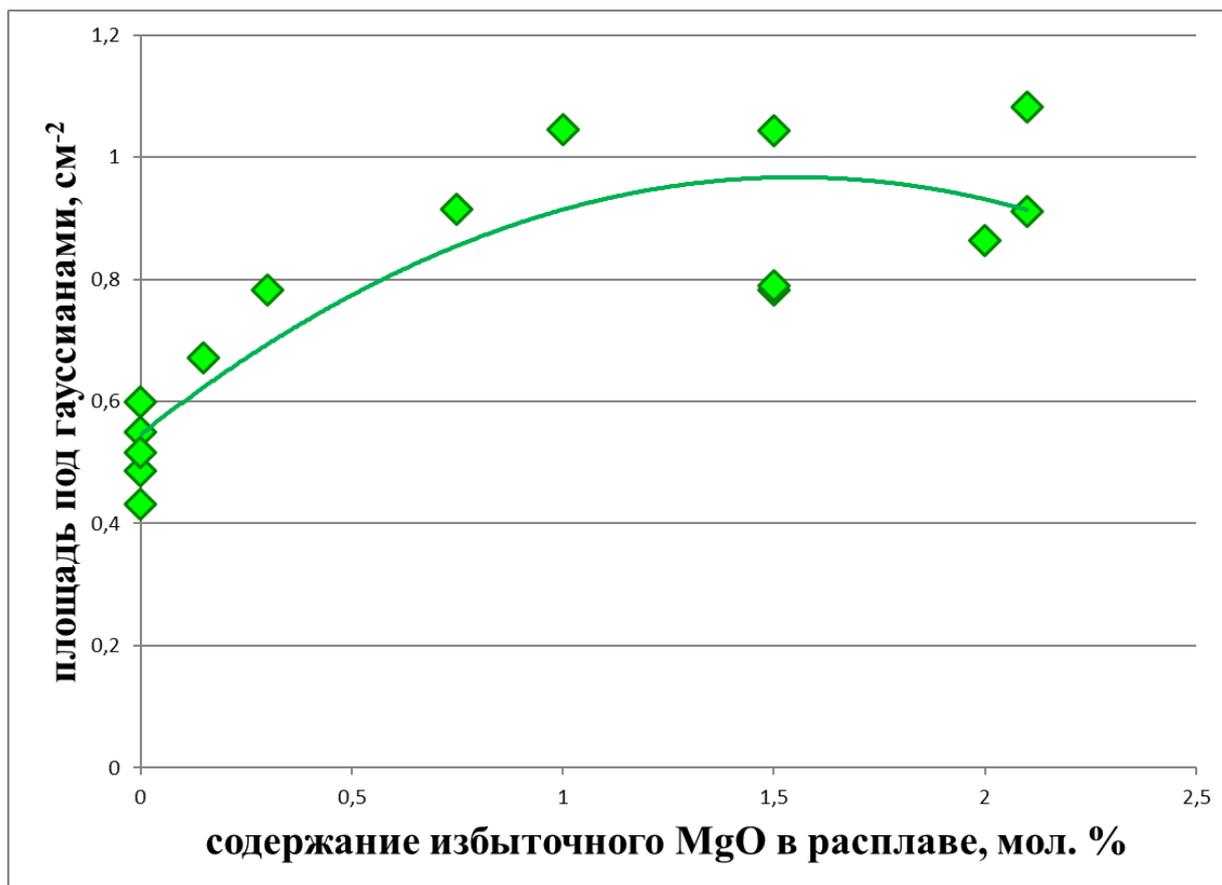


Рисунок 36. Амплитуды гауссиан характерной полосы поглощения иона  $\text{Cr}^{3+}$  в районе 450 нм (переход  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ , поляризация  $E \parallel b$ ) в зависимости от состава расплава, из которого был выращен кристалл.

Из рис. 35 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, как видно из рис. 36, 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.

Измерение фактического соотношения концентраций магния и кремния в выращенных кристаллах форстерита - очень непростая задача, поскольку ожидаемые различия в этом соотношении от образца к образцу не превышают 1 - 2 десятых долей %. Ранее [68-71] проводились попытки уловить эти отличия методами мокрого химического анализа и рентгеноспектрального микроанализа, окончившиеся безрезультатно. Однако, в рамках работы мы измерили два свойства кристаллов, чувствительные к изменению их фактического состава: параметры элементарной ячейки и гидростатическую плотность.

Параметры ячейки рассчитывали из РФА-рентгенограмм образцов. Зависимость объема орторомбической элементарной ячейки форстерита от составов расплавов, из которых выращивались образцы, приведена на рис. 37.

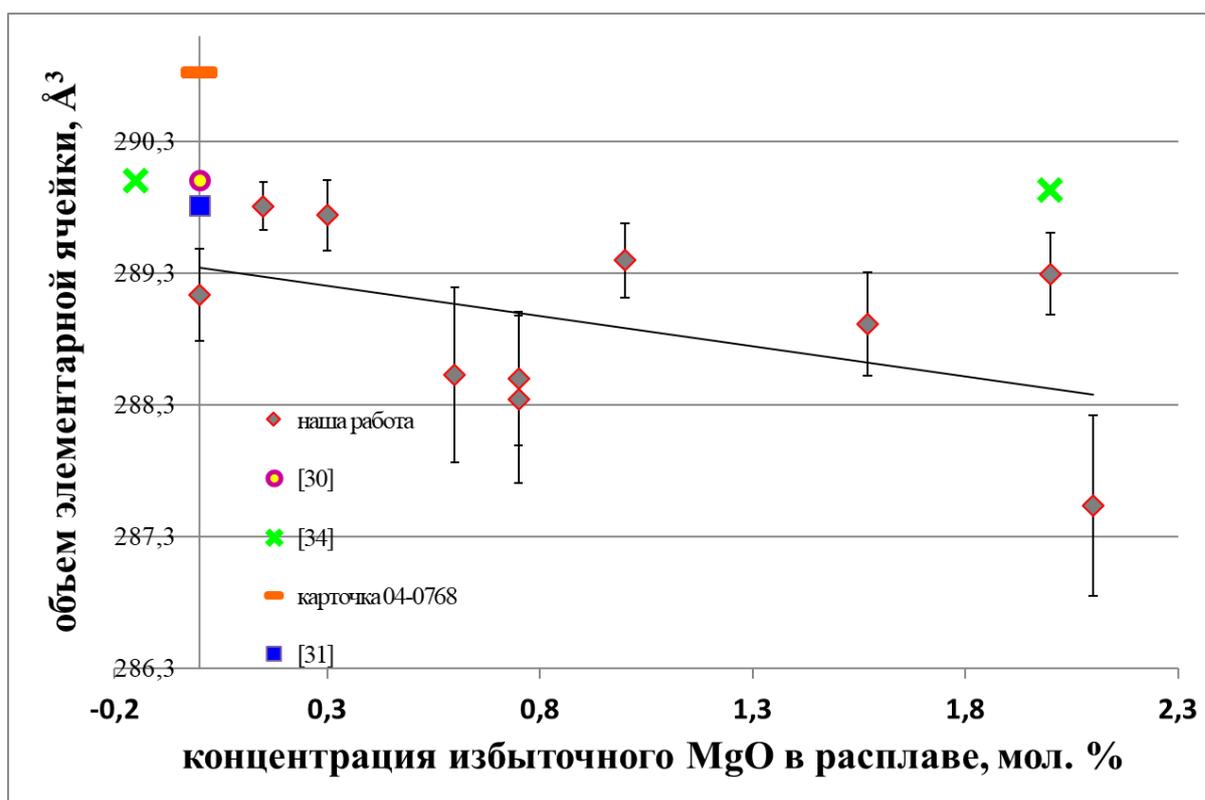


Рисунок 37. Объемы элементарной ячейки выращенных кристаллов хром-форстерита по данным РФА, а также литературные данные.

Видно, что параметры ячейки медленно уменьшаются с ростом избыточного содержания MgO в расплаве. Общее уменьшение объема ячейки по всей серии составляет примерно один ангстрем или примерно 0,3%.

Результаты измерений гидростатической плотности кристаллов представлены на рис. 38 совместно с рентгеновскими плотностями, рассчитанными из объемов элементарной ячейки, показанных на рис. 37 и исходя из предположения о строго стехиометрической составе кристаллов.

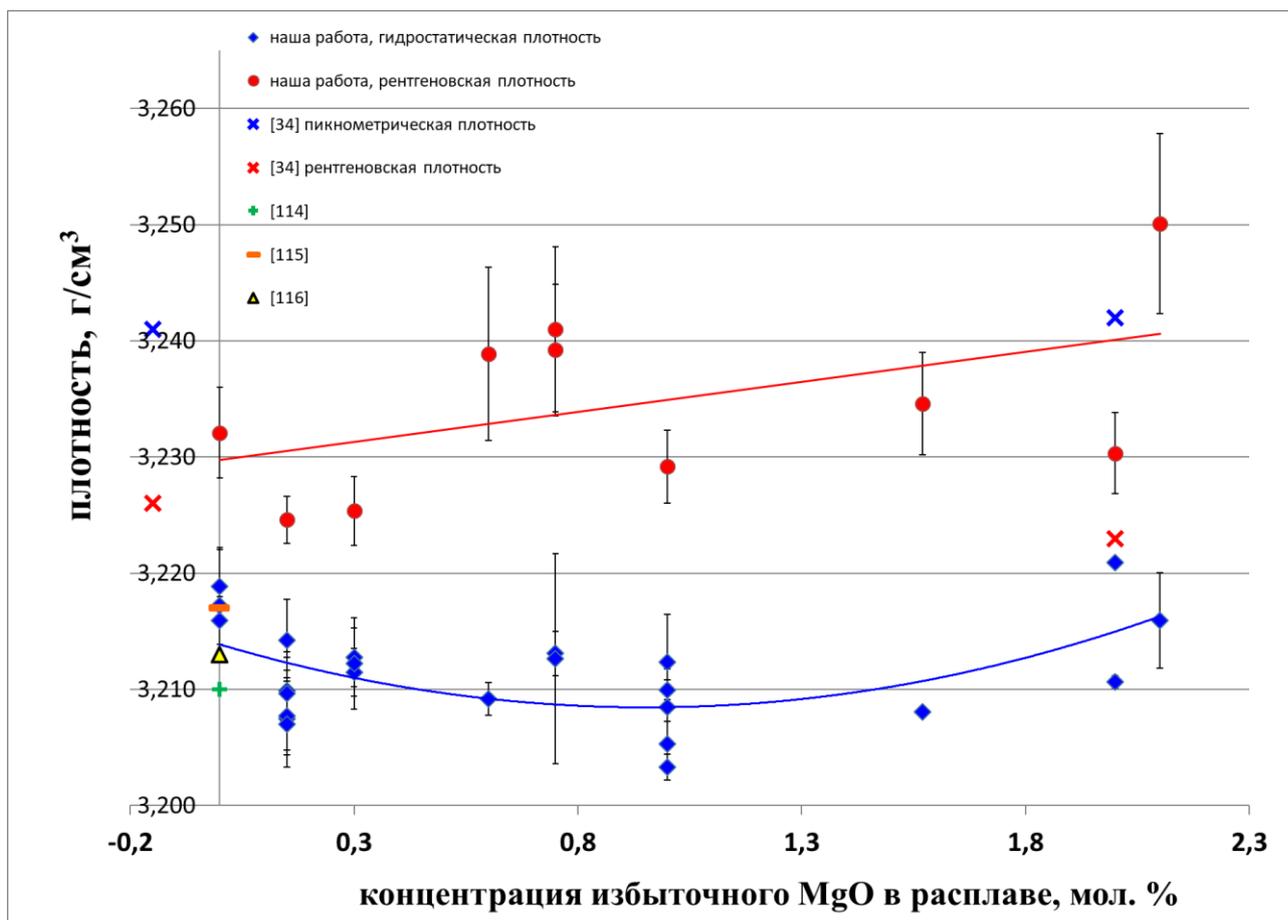


Рисунок 38. Гидростатические и рентгеновские плотности изученных кристаллов, а также некоторые литературные данные.

Видно, что изменения гидростатических плотностей кристаллов в зависимости от составов расплавов невелики, не превышают нескольких десятых долей относительного процента, и тем не менее, вполне очевидны. Это, наряду с

изменением параметров ячейки, свидетельствует о том, что разница в фактических составах кристаллов, все-таки, имеет место, хотя она и невелика.

Тренд изменения гидростатической плотности немонотонен: плавное падение при малых избытках MgO сменяется плавным ростом при более значительных избытках. Характерно также, что для всей изученной серии кристаллов гидростатическая плотность заметно меньше рентгеновской. Это же касается и литературных данных по плотностям кристаллов.

Из объемов элементарной ячейки и гидростатических плотностей были также рассчитаны фактические молярные массы кристаллов. Результаты расчетов приведены на рис. 39 совместно с номинальной молярной массой нелегированного форстерита строго стехиометрического состава.

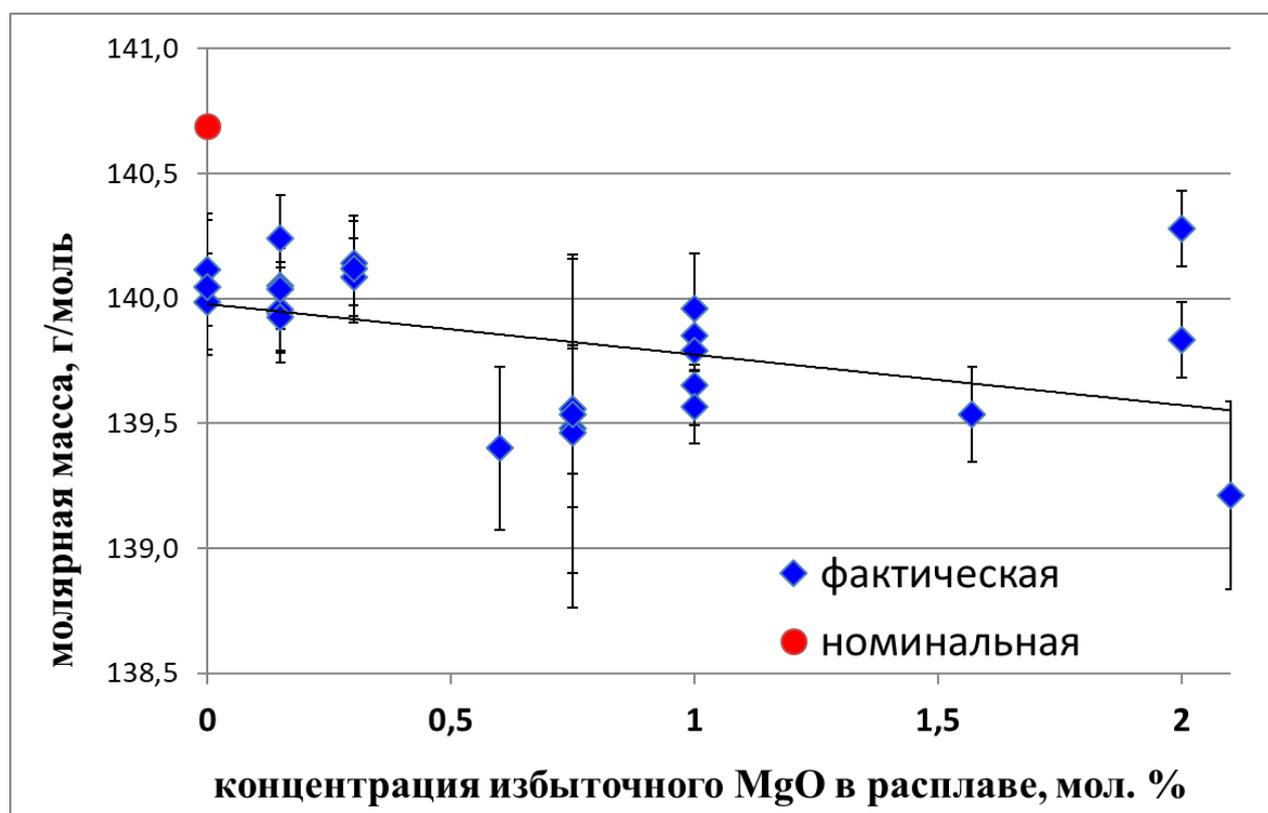


Рисунок 39. Номинальная и фактические молярные массы изученных кристаллов.

Из графика видно, что фактическая молярная масса образцов постепенно снижается с ростом количества избыточного MgO в маточном расплаве. Общее

снижение по всей концентрационной серии составляет  $\sim 0,5$  г/моль или  $\sim 0,3\%$ . При этом, подобно гидростатическим плотностям, фактические молярные массы всех изученных образцов меньше номинальной.

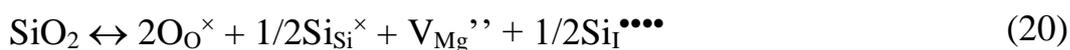
Попытаемся с кристаллохимических позиций проанализировать обнаруженные тренды. Как уже отмечалось, кристаллы форстерита  $Mg_2SiO_4$  содержат два вида октаэдрически координированных позиций, в которых локализуются ионы  $Mg^{2+}$ , а также, в случае легирования кристаллов хромом - ионы  $Cr^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ . Кроме того, кристаллы содержат тетраэдрически координированные катионные позиции, в которых локализуются ионы  $Si^{4+}$  и  $Cr^{4+}$  (см. п. 1.3).

В работе [46] предложены квазихимические уравнения процессов, которые могут протекать при отклонениях состава номинально чистого форстерита от стехиометрии в сторону избытка  $MgO$  или  $SiO_2$ . Данные предложения исходят из постулата о практической невозможности образования в структуре форстерита интерстициального кислорода, а также из допущения о стабильности валентного состояния всех ионов, входящих в состав кристалла.

Согласно предложенным уравнениям, вхождение избыточного  $SiO_2$  в решетку форстерита может протекать либо без образования интерстициального кремния:



либо с его образованием:



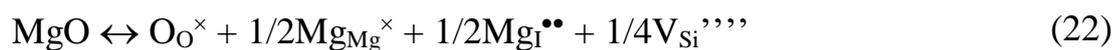
В первом случае образуются только магниевые и кислородные вакансии – вполне типичные для форстерита дефекты, не слишком сильно увеличивающие внутреннюю энергию кристалла [46]. Кремниевые интерстиции, образующиеся

во втором случае, являются несколько более проблемным видом дефектов, т.к., несут в себе аж четверной избыточный положительный заряд. И тем не менее, в литературе такой дефект также считается вполне характерным для форстерита и рассматривается как предтечи его перехода к энстатиту (метасиликату магния)  $MgSiO_3$ .

Аналогично, вхождение избыточного  $MgO$  в решетку форстерита может протекать либо без образования интерстициального магния:



либо с его образованием:



Помимо интерстициального магния и кислородных вакансий, являющихся вполне характерными для форстерита точечными дефектами, лишь незначительно увеличивающими внутреннюю энергию кристалла [46, 48], вхождение сверх-стехиометрического магния в структуру форстерита должно неизбежно приводить к образованию того или иного количества кремниевых вакансий. Данные вакансии несут в себе четырехкратный эффективный отрицательный заряд, а рассчитанная в [52] энергия образования такого дефекта в несколько раз превосходит энергию образования, например, магниевой вакансии. Исходя из этого, в большинстве работ [46, 48, 61] делается вывод о весьма малой вероятности образования таких дефектов.

Рассмотрим, как каждый из указанных процессов по отдельности должен влиять на экспериментально выявленные тренды, представленные на рисунках 35, 36, 38, 39. При этом сразу оговоримся, что не будем даже пытаться искать причины изменений параметров решетки (Рисунок 37), а следовательно и рентгеновской плотности форстерита (Рисунок 38, красные кружки и красная

линия тренда) с ростом доли MgO в расплаве и кристалле, и, как следствие, с увеличением/уменьшением содержания соответствующих точечных дефектов. Действительно, при образовании в оксидном кристалле, например, вакансии параметры решетки могут с сопоставимой вероятностью как уменьшаться, так и увеличиваться. Уменьшение можно объяснить, исходя из принципа «природа не терпит пустоты». При этом соседние с вакансией ионы координационной сферы в стремлении хотя бы отчасти заполнить эту пустоту должны сближаться друг с другом.

Увеличение же параметров ячейки можно объяснить следующим обстоятельством: в случае наличия некоего иона в своем узле кристаллической решетки, он своим зарядом компенсирует заряды окружающих ионов координационной сферы противоположного знака и притягивает их к себе. В случае же отсутствия данного иона в узле, заряды ионов координационной сферы остаются нескомпенсированными и данные одноименно заряженные ионы отталкиваются друг от друга, расталкивая и решетку в целом. Подобное явление было недавно показано в работе [43] на примере кристаллов натрий-гадолиниевого молибдата с катионными вакансиями.

#### Процесс (19):

В результате протекания только этого процесса:

- гидростатическая плотность кристалла должна быть ниже рентгеновской из-за большого количества вакансий, что и имеет место в реальности. Однако уменьшение количества сверх-стехиометрического кремния в кристалле при обогащении исходного расплава магнием должно приводить к уменьшению содержания этих вакансий и, следовательно, к увеличению плотности. В реальности мы наблюдаем это лишь при наиболее значительных уровнях избыточного MgO в расплаве;

- фактическая молярная масса кристалла должна быть меньше номинальной, что и имеет место в реальности. Однако уменьшение количества сверх-стехиометрического кремния в кристалле вследствие увеличения избытка

MgO в расплаве должно приводить к увеличению молярной массы. В реальности мы наблюдаем обратную картину, хотя и не слишком выраженную;

- казалось бы, данный процесс теоретически не должен оказывать никакого влияния на вхождение  $\text{Cr}^{4+}$ , поскольку он не меняет количество вакантных кремниевых позиций. Однако, с точки зрения здравого смысла, избыточный кремний никак не может быть полезен с точки зрения вхождения  $\text{Cr}^{4+}$ , т.к., является его прямым конкурентом за тетраэдрические позиции. Соответственно, уменьшение этого избытка должно облегчать вхождение четырехвалентного хрома в кристалл, что мы и наблюдаем реальности;

- данный процесс должен стимулировать вхождение  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалл, т.к. приводит к увеличению количества вакантных магниевых позиций, пригодных для локализации трехвалентного хрома. В реальности этого не происходит.

Таким образом, можно констатировать, что в одиночку данный процесс не способен объяснить всю совокупность экспериментально выявленных трендов.

#### Процесс (20):

Вопрос о соотношении рентгеновской и гидростатической плотности кристалла при протекании только этого процесса не имеет однозначного ответа, в отличие от случая с процессом (19): с одной стороны, здесь образуется вчетверо меньшее количество вакансий, чем в процессе (19); с другой стороны, здесь образуются кремниевые интерстиции, которые должны, наоборот, увеличивать гидростатическую плотность по отношению к рентгеновской. В реальности гидростатическая плотность заметно и воспроизводимо меньше рентгеновской, в том числе и по литературным данным. Столь же неоднозначным является вопрос и о трендах изменения плотности при изменении содержания сверхстехиометрического  $\text{SiO}_2$  в кристалле. При уменьшении этого количества вследствие увеличения избытка MgO в расплаве, из которого растет кристалл, с одной стороны уменьшается количество магниевых вакансий, что должно вести к увеличению плотности, с другой стороны – исчезают кремниевые интерстиции, что должно вести к ее уменьшению. В реальности мы действительно видим

достаточно слабо выраженный и даже меняющий свой знак тренд зависимости гидростатической плотности от соотношения  $MgO/SiO_2$ .

- как видно из уравнения (20), одна молекула избыточного  $SiO_2$  в кристалле приводит к образованию одной магниевой вакансии и лишь «половины» кремниевой интерстиции. Эта «половинная» интерстиция своей избыточной массой способна лишь отчасти компенсировать дефицит «целого» иона магния в кристалле. Таким образом, процесс (20), подобно процессу (19), должен приводить к дефициту фактической молярной массы кристалла, хотя и не в такой сильной степени. Этот дефицит и наблюдается в реальности. Однако, следствием уменьшения количества избыточного  $SiO_2$  в кристалле должно, соответственно, быть увеличение молярной массы кристалла, ее приближение к номинальному значению, чего в реальности мы не видим;

- подобно процессу (19), данный процесс должен весьма пагубно сказываться на вхождении  $Cr^{4+}$  в кристалл, поскольку сверх-стехиометрический кремний является прямым конкурентом четырехвалентному хрому в борьбе за тетраэдрические катионные позиции. Соответственно, уменьшение количества избыточного  $SiO_2$  в кристалле должно приводить к облегчению вхождения данного активатора в кристалл, что мы и наблюдаем в реальности;

- аналогично процессу (19) данный процесс должен стимулировать вхождение  $Cr^{3+}$  в кристалл, т.к. приводит к увеличению количества вакантных магниевых позиций, пригодных для локализации трехвалентного хрома. В реальности данного тренда мы не наблюдаем.

Таким образом, можно констатировать, что в одиночку данный процесс еще хуже объясняет всю совокупность экспериментально выявленных трендов, чем процесс (19).

#### Процесс (21):

Подобно процессу (19), данный процесс приводит к образованию значительного количества вакансий, хотя и в других подрешетках. И, по аналогии с процессом (19) это должно способствовать дефициту

гидростатической плотности по отношению к рентгеновской, что и наблюдается в реальности. При этом, однако, увеличение соотношения концентраций  $MgO/SiO_2$  в кристаллах должно способствовать дальнейшему уменьшению гидростатической плотности. Такое уменьшение мы наблюдаем лишь в области малых избытков  $MgO$  в расплаве. Вместе с тем, логика подсказывает, что даже если данный процесс и протекает в кристаллах сколь-нибудь заметно, то лишь в области наиболее сильных избытков оксида магния в расплаве. А в этой области, наоборот, гидростатическая плотность начинает расти. Поэтому, мы склонны полагать, что процесс (21) не способен удовлетворительно объяснить данный тренд.

- значительное количество вакансий, возникающих при протекании процесса (21) должно способствовать дефициту фактической молярной массы по отношению к номинальной. Причем, в отличие от процесса (19), чем больше степень обогащенности кристалла оксидом магния, тем больше образуется вакансий и тем сильнее должен становиться дефицит молярной массы. Именно этот тренд мы и наблюдаем в реальности. Фактически, процесс (21) – единственный из рассматриваемых четырех, который способен объяснить данный экспериментально обнаруженный тренд;

- образование кремниевых вакансий должно способствовать вхождению в них ионов  $Cr^{4+}$ , что мы и наблюдаем в реальности;

- избыток магния в кристалле должен пагубным образом сказываться на вхождении трехвалентного хрома, т.к. является прямым его конкурентом за октаэдрические катионные позиции. Именно это мы и наблюдаем при высоких степенях обогащенности расплава оксидом магния, при которых гипотеза о заметном протекании процесса (21) становится разумной.

Таким образом, можно констатировать, что в плане объяснения всей совокупности экспериментально выявленных трендов даже этот процесс в одиночку не способен объяснить всю совокупность экспериментально выявленных трендов, хотя надо признать, что из всех четырех рассматриваемых

процессов именно в случае процесса (21) количество противоречий между тем, что должно происходить, и тем, что происходит в реальности, является минимальным.

Процесс (22):

- подобно процессу (20), данный процесс приводит к образованию как вакансий, снижающих гидростатическую плотность, так и интерстиций, повышающих ее. Однако, поскольку интерстиций образуется вдвое больше, чем вакансий, то результирующее воздействие процесса (22) на гидростатическую плотность будет скорее положительным, чем отрицательным. Это противоречит наблюдаемой картине дефицита гидростатической плотности по отношению к рентгеновской, однако согласуется с трендом увеличения гидростатической плотности с ростом соотношения концентраций  $MgO/SiO_2$  на участке наиболее обогащенных магнием составов.

- по аналогии с гидростатической плотностью, образование кремниевых вакансий лишь отчасти способно компенсировать прибавку молярной массы, происходящую по причине образования вдвое большего количества магниевых интерстиций. Поэтому процесс (22) должен приводить к излишку фактической молярной массы над номинальным значением (что не соответствует реальной картине) и к ее дальнейшему росту со сдвигом состава в сторону избытка  $MgO$  (что также не соответствует реальной картине);

- аналогично процессу (21) образование кремниевых вакансий должно способствовать вхождению в них ионов  $Cr^{4+}$ , что мы и наблюдаем в реальности;

- аналогично процессу (21) избыток магния в кристалле должен пагубным образом сказываться на вхождении трехвалентного хрома, т.к. является прямым его конкурентом за октаэдрические катионные позиции. Именно это мы и наблюдаем при высоких степенях обогащенности расплава оксидом магния, при которых гипотеза о заметном протекании процесса (22) становится разумной.

Таким образом, в плане объяснения всей совокупности экспериментально выявленных трендов процесс (22) порождает наибольшее количество

противоречий между тем, что должно происходить, и тем, что происходит в реальности.

Итак, ни один из рассматриваемых процессов в одиночку не способен объяснить всю совокупность экспериментально выявленных трендов. При этом:

(i) Любой из рассмотренных процессов естественным образом объясняет улучшенное вхождение ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в структуру кристалла с увеличением соотношения концентраций  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  в расплаве, а, следовательно, и в кристалле;

(ii) Протекание любого из процессов (19)-(22), как минимум, не находится в жестком противоречии с экспериментально наблюдаемым фактом дефицита гидростатической плотности кристаллов по отношению к рентгеновской, и лишь процесс (22) не способен объяснить дефицит фактической молярной массы кристаллов по отношению к номинальному значению этого параметра.

(iii) Гораздо сложнее дела обстоят с тенденциями изменения фактической молярной массы и гидростатической плотности кристаллов с изменением их состава. Так, лишь протекание процесса (21) способно напрямую объяснить пусть и достаточно вялое, но все-таки падение фактической молярной массы кристаллов при сдвиге их состава в сторону избытка магния. Но, как уже отмечалось, в большинстве работ процесс (21) применительно к форстериту рассматривается как весьма маловероятный. Ясно, по крайней мере, что он не является единственным, а все остальные рассматриваемые процессы должны при этом, наоборот, вести к увеличению молярной массы кристалла при смещении состава в указанном направлении. Поэтому данное объяснение представляется натянутым.

Еще более проблемно обстоит дело с объяснением сложного, немонотонного поведения гидростатической плотности с ростом доли оксида магния в расплаве и в кристалле. Хотя, внимательный взгляд на рис. 38 наводит на мысль, что как-то объяснить требуется только снижение гидростатической плотности на начальном участке данной зависимости. Рост гидростатической

плотности в области значительных избытков MgO вполне синхронен с ростом рентгеновской плотности (уменьшением параметров решетки) и им же может быть и обусловлен.

Что же касается снижения гидростатической плотности на начальном участке зависимости, представленной на рис. 38, то если ограничиться только кристаллохимическим подходом (т.е., оставить за скобками рассмотрения неравновесные процессы, происходящие на границе «кристалл-расплав» в процессе выращивания кристалла), тогда такое снижение можно объяснить ТОЛЬКО протеканием процесса (21), как бы ни противоречило это мнению авторов работ [46, 48, 52, 61], считающим данный процесс маловероятным.

При этом подчеркнем, что для объяснения представленного на рис. 38 тренда необходимо допустить, что данный процесс активно протекает в первую очередь именно на начальных участках зависимости, уже при минимальных избытках MgO над стехиометрией в расплаве. Затем, при значительных избытках MgO концентрация продукта данного процесса, кремниевых вакансий, по-видимому, достигает некоей предельно возможной концентрации, вследствие чего процесс (21) выходит на насыщение. Это приводит к тому, что снижение гидростатической плотности прекращается, сменяясь ростом, который обусловлен увеличением рентгеновской плотности.

При этом все изученные кристаллы, очевидно, содержат заметное количество вакансий, на что указывает дефицит гидростатической плотности по отношению к рентгеновской, и фактической молярной массы по отношению к номинальной. Ясно, что эти вакансии являются результатом не только процесса (21), но и, например, процесса (19). При переходе от стехиометрических к обогащенным MgO расплавам процесс (21) интенсифицируется (до определенного предела), а процесс (19), видимо, постепенно подавляется; магниевые вакансии постепенно сменяются кремниевыми на фоне стабильно высокого количества кислородных вакансий, которые являются конечным

продуктом обоих этих процессов. В результате, общее количество вакансий остается сопоставимым во всем исследованном диапазоне составов.

При этом постепенное увеличение доли более легкого магния и уменьшение доли несколько более тяжелого кремния (которому, к тому же, соответствует вдвое большее количество кислорода) должно приводить к наблюдаемому медленному монотонному уменьшению фактической молярной массы кристалла с повышением содержания MgO в расплаве, что мы и наблюдаем.

(iiii) Что касается показанного на рисунке 36 тренда изменения содержания ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах по мере смещения состава в сторону избытка MgO, то ни один из четырех предложенных в работе [46] кристаллохимических процессов ни в одном сочетании друг с другом не в состоянии объяснить данный тренд, в частности, участок этого тренда, на котором содержание  $\text{Cr}^{3+}$  растет с ростом содержания MgO в расплаве. По-видимому, причина этого тренда кроется в протекании неких неравновесных процессов на границе «кристалл-расплав» в процессе выращивания кристалла. Выявление сути этих процессов требует дальнейших исследований, выходящих за рамки настоящей диссертационной работы.

## 6. Выводы работы

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 условиях, способен увеличить содержание ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в полтора раза, вдвое снизить содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и практически избавиться кристалл от двухвалентного хрома. Оптимальная температура отжига на воздухе составляет  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , 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, этим сдерживающим фактором является ограниченное количество кремниевых вакансий в кристалле.
5. Дополнительная примесь лития стабилизирует трехвалентное состояние хрома в форстерите в процессе окислительного 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, а затем, при

значительных избытках MgO уменьшение сменяется ростом, синхронным 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.

## 7. Список используемой литературы

1. Petricevic V., Gayen S. K. and Alfano R. R. Near infrared tunable operation of chromium doped forsterite laser // APPLIED OPTICS. – 1 May 1989. – Vol. 28, No. 9. – P. 1609 - 1611.
2. Seas A., Petričević V. and Alfano R. R. Generation of sub-100-fs pulses from a cw mode-locked chromium-doped forsterite laser // Optics Letters. – 1992. – Vol. 17, Issue 13. – P. 937-939
3. Russell L. McCally, Brent Bargeron C., Bonney-Ray Jennifer A., and Richard Green W. Laser Eye Safety Research at APL // JOHNS HOPKINS APL TECHNICAL DIGEST. – 2005. – v. 26, No 1. – P. 46-54.
4. Zhigang Zhang, Kenji Torizuka and Taro Itatani, Katsuyuki Kobayashi, Takeyoshi Sugaya and Tadashi Nakagawa, Self-starting mode-locked femtosecond forsterite laser with a semiconductor saturable-absorber mirror // OPTICS LETTERS. July 1, 1997. – Vol. 22, No. 13.
5. Sennaroglu A. and Pekerten B. Determination of the optimum absorption coefficient in Cr<sup>4+</sup>:forsterite lasers under thermal loading // OPTICS LETTERS. – March 1, 1998. – Vol. 23, No. 5. – P.361-363
6. Sennaroglu A. Efficient continuous-wave radiatively cooled Cr<sup>4+</sup>:forsterite lasers at room temperature // APPLIED OPTICS. – 1998. – Vol. 37, No. 6. – P.1062-1067
7. Shcheslavskiy V., Yakovlev V. V., Ivanov A. High-energy self-starting femtosecond Cr<sup>4+</sup>:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> oscillator operating at a low repetition rate // Opt. Lett. 26. – 1999-2001 (2001)
8. Shih-Hsuan Chia, Tzu-Ming Liu, Ivanov A., Fedotov A., Zheltikov A., Ming-Rung Tsai, Ming-Che Chan, Che-Hang Yu, Chi-Kuang Sun. A sub-100fs self-starting Cr:forsterite laser generating 1.4W output power // OPTICS EXPRESS. – 8 November 2010. – Vol. 18, No. 23

9. Chudoba C., Fujimoto J.G., Ippen E.P., Haus H.A. All-solid-state Cr:forsterite laser generating 14-fs pulses at 1.3  $\mu\text{m}$  // Optics Letters 26. – 2001. – vol. 26, No.
10. Tearney G. J., Brezinski M. E., Bouma B. E., Boppar S. A., C. Pitris, J. F. Southern, and J. G. Fujimoto // Science 276. – 1997. – P.2037
11. Gayen S. K., Zevallos M. E., Alrubalee M., Evans J. M., Alfano R. R. // Appl. Opt. 37, 5327. –1998.
12. Tearney G. J., Bouma B. E., Boppart S. A., Golubovic B., Swanson E. A., Fujimoto J. G. // Opt. Lett. 21, 1408. – 1996.
13. Kourkoumelis N., Tzaphlidou M. Eye Safety Related to Near Infrared Radiation Exposure to Biometric Devices. IR Radiation Exposure of the Eye and Biometrics. // The Scientific World JOURNAL. – 2011. – Vol.11, P.520–528.
14. Hamm P., Lauterwasser C., Zinth W. // Opt. Lett. 18, 1943. – 1993.
15. Rotermund F., Petrov V. // Opt. Lett. 25, 746. – 2000
16. Petricevic V., Gayen S.K., Alfano R.R., Yamagishi K., Anzai H., Yamaguchi Y. Laser action in chromium-doped forsterite // Appl. Phys. Lett. – 1988. V.52, No.13. – P.1040-1042.
17. Sugimoto A., Segawa Y., Yamaguchi Y., Y. Nobe, K. Yamagishi, P. H. Kim, and S. Namba, Jpn. J. // Appl. Phys. 28, 1833. – 1989
18. Baryshevskii V G., Voloshin V A., Demidovich S. A., Kimaev A. E., Korzhik M. V., Livshitz M. G., Meil'man M. L., Minkov B. I., and Shkadarevich A. P. // Quantovaya Elektron. (Moscow) 17, 1389. – 1990
19. Petricevic V., Gayen S. K., Alfano R. R. Continuous-wave laser operation of chromium-doped forsterite // Opt. Lett. –1989. – Vol. 14, No. 12. – P.612.
20. Petricevic V., Seas A., Alfano R. R. Slope efficiency measurements of a chromium-doped forsterite laser // Opt. Lett. –1991. – Vol. 16, No. 11. – P. 811-813
21. Carrig T., Pollock C. Tunable, cw operation of a multiwatt forsterite laser // Opt. Lett.16. – 1991. No. 21. – P.1662-1664

22. Petricevic V., Seas A., Alfano R. R., in Digest of Conference on Advanced Solid-State Lasers (Optical Society of America, Washington, D.C.). – 1991. – p. 18.
23. Carrig T. J., Pollock C. R. Performance of a Continuous-Wave Forsterite Laser with Krypton Ion, Ti: Sapphire and Nd: YAG Pump Lasers // IEEE J. Quantum Electron. 29(11). – 1993. – P.2835–2844.
24. Ivanov A.A., Minkov B.I., Jonusauskas G., Oberle J., Rulliere C. Influence of Cr<sup>4+</sup> ion concentration on cw operation of forsterite laser and its relation to thermal problems // Optics communications. – 1995. – 116. – P.131-135
25. Kuizenga D. J. and Siegman A. E., IEEE J. // Quantum Electron. QE-6, 691 (1970)
26. Seas A., Petricevic V., Alfano R. R. in Digest of Conference on Advanced Solid-State Lasers // Optical Society of America, Washington, D.C., 1991. – P.51.
27. Cho W. B., Yim J. H., Choi S. Y., Lee S., Griebner U., Petrov V., Rotermund F. Mode-locked self-starting Cr:forsterite laser using a single-walled carbon nanotube saturable absorber // Opt. Lett. – 2008. – Vol. 33, No. 21.
28. Камалов В. Ф., Лифанов А. П., Минков Б. И., Слободчиков Е. В. Фемтосекундный форстеритовый лазер на керровской нелинейности с синхронной накачкой YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазером // Квантовая электроника, 23. – 1996. – P. 5–11
29. Bragg W.L., Brown G.B. Die Structur des Olivins // Z. Kristallogr. 1926. – Bd.63. – P.538-556.
30. Birle J.D., Gibbs G.V., Moore P.B., Smith J.V. Crystal structures of natural olivines // Amer. Mineralogist. – 1968. – V.53, No.5/6. – P.807-824.
31. Hazen R.M. Effect of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite // Amer. Mineralogist. – 1976. – V.61. – P.1280-1293.
32. Smyth J.R., Hazen R.M. The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900 °C // Amer. Mineral. – 1973. – V.58, No.7/8. – P.588-593.

33. Карточка 04-0768 PDF-каталога
34. Takei H., Kobayashi T. Growth and properties of  $Mg_2SiO_4$  single crystals // *J. Cryst. Growth.* – 1974. – V.23. – P.121-124.
35. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii Oxides and Fluorides // *Acta Crystallogr.*, 1969.- V.25.-№ 4.- P.925-946.
36. Mitchell M.B.D., Jackson D., James P.F. Preparation and characterisation of forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) aerogels // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V.225. – P.125-129.
37. Dollase W.A. A method of determining the distortion of coordination polyhedra // *Acta Crystallogr.* – 1974. – V.30A. – P.513-517.
38. Jia W., Lu L., Tissue B.M., Yen W.M. Valence and site occupation of chromium ions in single-crystal forsterite fibers. // *J. Cryst. Growth.* – 1991. – V.109. – P.329-333.
39. Nitsan U., Shankland T.J. Optical properties and electronic structure of mantle silicates // *Geophys. J. Royal Astron. Soc.* – 1976. – V.45. – P.59-87.
40. Ryabov I.D., Gaister A.V., Zharikov E.V. EPR study of two new  $Cr^{3+}$ -centers in Cr, Li-doped synthetic forsterite // *Bull. Liaison Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie.* 2001. – V.13. – P.106.
41. 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
42. 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  $Cr^{3+},Li:Mg_2SiO_4$  crystal. // *Advanced Solid-State Photonics (ASSP) 2005* / Ed. Denman C. Washington, DC. – 2005. – P.7-12. (OSA Trends in Optics and Photonics ; V.98.).
43. Dudnikova V.B., Zharikov E.V. Atomistic Simulation of Sodium-Gadolinium Molybdate of Stoichiometric ( $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ ) and Cation-Deficient ( $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$ ) Compositions.- *PHYS. SOLID STATE*, v. 59, iss. 5, p. 866-877 (2017) DOI: 10.1134/S1063783417050110

44. Petricevic V., Gayen S.K., Alfano R.R. Laser action in chromium-activated forsterite for near-infrared excitation: is Cr<sup>4+</sup> the lasing ion? // *Appl. Phys. Lett* 1988. – V.53. – No.26. – P.2590-2592.
45. Rager H. Electron-nuclear hyperfine interactions of <sup>53</sup>Cr<sup>3+</sup> in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Forsterite) // *Z. Naturforsch.* – 1980. – V.35A. – P.1296-1303.
46. Smyth D.M., Stocker R.L. Point defects and non-stoichiometry in forsterite. // *Phys. Earth Planet. Interiors.* – 1975. – V.10. – P.183-192.
47. Stocker R.L. Influence of oxygen pressure on defect concentrations in olivine with a fixed cationic ratio // *Phys. Earth Planet. Interiors.* – 1978. – V.17. – P.118-129.
48. Abelard P., Baumard J.F. A new graphical representation for a systematic study of the defect structure in ternary oxides, with a specific application to forsterite // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1982. – V.43. – No.7. – P.617-625.
49. Brodholt J. Ab initio calculations on point defects in forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) and implications for diffusion and creep // *Amer. Mineralogist.* – 1997. – V.82. – P.1049-1053.
50. Jaoul O., Bertran -Alvarez Y., Liebermann R.C., Price G.D. Fe-Mg interdiffusion in olivine up to 9 GPa at T=600-900 °C; experimental data and comparison with defect calculations // *Phys. Earth Planet. Interiors.* – 1995. – V.89. – P.199-218.
51. Lasaga A.C. Defect calculations in silicates: olivine // *Amer. Mineralogist.* – 1980. – V.65. – P.1237-1248.
52. Walker A.M., Wright K., Slater B. A computational study of oxygen diffusion in olivine. // *Phys. Chem. Minerals.* – 2003. – V.30. – P.536-545.
53. Дудникова В.Б. с соавт. – ДАН. – 2004. – т. 394, ч. 2. – с. 31-33
54. 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 // *Квантовая электроника*, 33. – 2003. – №3. – с 191-196

55. Yamaguchi Y., et.al., - J. Crystal Growth 128. –1993. – 996
56. Mass J.L., et. al. - J.Crystal Growth. – 1996. – v. 165. – p. 250-257
57. Chen W., Boulon G. Growth mechanism of Crforsterite laser crystal with high Cr concentration // Optical Materials. 2003. - V. 24. - P. 163-168.
58. Bowen N.L., Andersen O. The binary system magnesia-silica. // Amer. J. Sci. 1914. Ser.4, V.37, No.222. P.487-500.
59. Силикатные системы. MgO-SiO<sub>2</sub> // Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник : Выпуск первый : Двойные системы / Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Изд. 2-е, доп. Л.:Наука, Ленинградское отд. – 1969. – С.28-37.
60. Glasser F.P., Osborn E.F. The ternary system MgO-MnO-SiO<sub>2</sub> // J. Amer. Ceram. Soc. – 1960. – V.43, No.3. – P.132-140.
61. Pluschkell W., Engell H.J. Ionen- und Electronenleitung im Magnesiumorthosilikat. // Ber. Dtsch. Keram. Ges. – 1968. – Bd.45, H.8. – P.388-394.
62. Schlaudt C.M., Roy D.M. Crystalline solution in the system MgO-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // J. Amer. Ceram. Soc. – 1965. – V.48, No.5. – P.248-251.
63. Rog G., Borchardt G. Study of the solubility of silica in forsterite by solid state EMF measurements // IEEE J. Electrochem. Soc.: solid-state science and technology. – 1981. – V.131, No.2. – P.380-384.
64. D.G., Burlitch J.M., Geray R.F., Dieckmann R., Barber D.B., Pollock C.R. Sol-gel synthesis of chromium doped forsterite. // Chem. Mater. – 1993. – v/ 5. – P. 518-524
65. Pan P., Yan S., Deng P., Hu B., Zhu H., Gan F. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Cr – a new phonon-terminated laser crystal. // Proceedings of Symposia N: Frontiers of Materials Research, A: High Tc Superconductors, and D: Optoelectronic Materials and Functional Crystals of the C-MRS International 1990 Conf., Beijing, P.R. of China, 18-22 June 1990. / Ed. Kong M., Huang L. Amsterdam. – 1991. – P.425-430. (C-MRS International 1990 Symposia Proceedings: V.1.).

66. Yinchun Hou, Hongbin Thu, Shenghui Yan, Sitinh Wang, Bin Hu. Growth of Cr<sup>4+</sup>:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystal by Czochralski method. // Proc. SPIE Vol. 1863, p. 84-89
67. Bing Hu, Hongbi Zhu, Peixhen Deng. Growth and perfection of chromium doped forsterite. // J. Crystal Growth 128. – 1993. – P.991-995.
68. Dudnikova V.B., et. al., - Phys. Sol. St, 2010, v. 52, iss. 9, p.1738-1745.
69. Stebbins J.F., et. al. // Amer. Mineral. – 2009. – v. 94. – P.626–629.
70. Урусов В.С., Дудникова В.Б., Смирнова Е.П., Аникин И.Н., Казинская И.Е. Распределение самария между монокристаллом и расплавом форстерита. // Геохимия. – 1989. №8. – С.1192-1199.
71. Li J.-P., O’Neil H.S.C., Seifert F. Subsolidus phase relations in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-Cr-O in equilibrium with metallic Cr, and their significance for the petrochemistry of chromium // J. Petrology. – 1995. V.36, No.1. – P.107-132.
72. K.K. Pukhov, T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii, M. Glasbeek. Multiphonon relaxation of the electronic excitation energy of rare-earth ions in laser crystals. // J. Lumin. – 1998. – 76/77. 3. – P. 586-590
73. Riseberg L.A., Moos H.W. // Phys. Rew. – 1968.– 174, 429
74. Hazenkamp M.F., Güdel H.U., Atanasov M., Kesper U., Reinen D. Optical spectroscopy of Cr<sup>4+</sup> doped Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>// Phys. Rew. B. – 1996. – v. 53. No 5. – P.2367-2377
75. Demos S.G. and Alfano R.R. Subpicosecond time-resolved Raman investigation of optical phonon modes in Cr:doped forsterite.- Phys. Rew. B. 1995. vol. 52. No 2. p. 987-995
76. Seas A., Petricevic V., Alfano R. R. Continuous-wave mode-locked operation of a chromium-doped forsterite laser // OPTICS LETTERS.– 1991.– Vol. 16, No. 21.
77. Verdun H.R., Thomas L.M., Andrauskas D.M., and McCollum T. Chromium doped forsterite laser pumped with 1.06 μm radiation // Appl. Phys. Lett.– 1988.– v.53.– P. 2593-2595

78. Yen W.M., Jia W. Advances in the spectroscopy of Cr<sup>4+</sup> doped laser materials // Journal of Applied spectroscopy.– 1995.– v.62. No 5.– P.199-211
79. Sennaroglu A., Pollock C. R., Nathel H., // IEEE J. Quantum Electron. 30.– 1994.– 1851.
80. Sennaroglu A., Yilmaz M. B. // Advanced Solid- State Lasers, C. R. Pollock and W. R. Bosenberg, eds.– 1997.– Vol. 10 of OSA Trends in Optics and Photonics Series (Optical Society of America, Washington, D.C.) .– P. 132
81. Yataka A., Takashi Ya. Thermal conductivity of Cr doped forsterite single crystals. // J. Jpn. Association of Crystal Growth.– 2000.– v. 27, iss 1.– p. 81
82. Yamaguchi Y., Yamagishi K., Sugimoto A., Nobe Y. Optical properties and crystal growth atmosphere of forsterite // Advanced Solid State Lasers.– 1991 Vol. 10 of OSA Proceedings Series (Optical Society of America, Washington, D.C., 1991) .– P. 52-56.
83. Ivanov A., Shcheslavskiy V., Yakovlev V., Minkov B., Vasiliev A. High-power continuous-wave Cr<sup>4+</sup>:forsterite laser // APPLIED OPTICS.– 2001.–Vol. 40, No. 33
84. McKinnie I.T. et. al. // Appl. Optics.– 1996.– Vol. 35, No. 21.– p.20
85. Boyer G.R., Kononovitch G. Gain optimization of a Kerr-lens mode-locked Cr:forsterite laser in the CW regime: theory and experiment // Optics Communications 133.– 1997.– P.205-210
86. Lipansky B., Kalisky Y., Burshtein Z., Shimony Y., Rotman S. // Opt. Mater 13.– 1999.– P.117.
87. Дудникова В.Б., Гайстер А.В., Жариков Е.В., Сенин В.Г., Урусов В.С. // Геохимия 5.– 2005.– с.519
88. Sennaroglu A., Carrig T.J., Pollock C.R. Femtosecond pulse generation by using an additive-pulse mode-locked chromium-doped forsterite laser operated at 77 K // OPTICS LETTERS.- 1992.- Vol. 17, No.17.- P. 1216-1218

89. McKinnie I.T., et. al. Chromium-doped forsterite: the influence of crystal characteristics on laser performance // *Appl. Optics.*– 1996.– Vol. 35, No. 21.– p.4159-4165
90. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Урусов В.С. Концентрация примесных ионов Cr 4+ и центров окраски как показатель насыщения кислородом кристаллов форстерита Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // *Физика твердого тела.*– 2010.– том 52, вып. 9.– С.1738-1745
91. Baryshevski V. G., Korzhik M. V., Livshits M. G., Tarasov A. A., Kimaev A. E., Mishkel I. I., Meilman M. L., Minkov B. I., Shkadarevich A. P. Properties of forsterite an the performance of forsterite lasers with lasers and flashlamp pumping // *Advanced Solid State Lasers.*– 1991.– Vol. 10 of OSA Proceedings Series (Optical Society of America, Washington, D.C.) .– P. 26-34.
92. Ахметзянов Д.А. с соавт. // *Физика твердого тела.*– 2013.– т. 55, № 3.– с. 471-478
93. Kück S.- *Applied Physics B.*– 2001.– v. 72.– P.515-562
94. Автух А.С., Жаворонков Н.И., Михайлов В.П. «Эффективный лазер с модуляцией усиления на основе кристалла форстерита, активированный хромом», *Квантовая электроника*, 24 №2, стр 134, 1997
95. Mass J.L., Burlitch J.M., Budil D.E., et. al. // *Chem. Mater.*– 1995.– Vol. 7, No. 5.– P.1008-1014
96. Mysen B.O., Kushiro I. Condensation, evaporation, melting and crystallization in the primitive solar nebula: experimental data in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> to 1.0×10<sup>-9</sup> bar and 1870 °C with variable oxygen fugacity // *Amer. Mineralogist.*– 1988.– V.73.– P.1-19
97. Behrens E.G., Jani M.G., Powell R.C., Verdun H. C., Pinto A. Lasing properties of chromium-aluminium-doped forsterite pumped with an alexandrite laser // et. al.- *IEEE J. Quant. Electr.*– 1991.– V.27, iss. 8.– P. 2042 – 2049
98. Higuchi M., Geray R.F., Dieckmann R., Park D.G., Burlitch J.M., Barber D.B., Pollock C.R.// *J.Crystal Growth.*– 1995.– Vol.148.–P.140-147

99. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Урусов В.С. «Взаимодействие примесных и собственных дефектов в форстерите и его роль в формировании спектрально-люминесцентных свойств.» ФТТ 2011. Т.53. в. 11. С. 2118-2128.
100. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Урусов В.С. Моделирование структуры дырочных центров кислорода в кристаллах форстерита  $Mg_2SiO_4$  и  $Mg_2SiO_4:Cr$  методом межатомных потенциалов // Физика твердого тела.– 2012.– том 54, вып. 8.– с. 1515-1522
101. Ryabov I.D. EPR study of chromium-doped forsterite crystals:  $Cr^{3+}(M1)$  with associated trivalent ions  $Al^{3+}$  and  $Sc^{3+}$  // Phys Chem Minerals.– 2012.– 39.– P.725–732
102. Zharikov E.V., Lis D.A., Subbotin K.A., Dudnikova V.B., Zaitseva O.N. Growth of Oxide Laser Crystals by Czochralski Method // Acta Physica Polonica A.– 2013.– Vol. 124, No. 2.– P. 274-285
103. Dudnikova V.B., Gaister A.V., Zharikov E.V., et. al. Distribution of Chromium Between Forsterite Crystal and Melt as a Function of Crystal Growth and Doping Conditions. // Doklady Physical Chemistry. – 2004 v. 394, pt. 2, p. 494-497
104. Sugimoto A., Nobe Y., Yamazaki T., Yamaguchi Y., Yamagishi K., et. al // Phys. Chem. Miner. – 1997. – 24. –P. 333
105. Skripko G.A., Matrosov V.N., Dvornik S.S., Zolotareva L.E. Spectroscopic characteristics of  $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$  crystals // Opt. Spectrosc. (in Russian) . –1990. –Vol. 68. – P.132-134
106. Zayceva N., Dudnikova V.B., Lebedev V.F., Zharikov E.V. Growth and spectroscopic investigations of  $Mg_2SiO_4:Cr$  single crystals co-doped by  $Sc^{3+}$  ions .- Book of abstracts of the VI all-Russian youth scientific school «Materials for nano-micro-, optoelectronics and fiber optics: physical properties and application», Saransk, Russia, October 2-5 2007, p. 112.
107. Dudnikova V.B., Zharikov E.V., Zaytseva O.N., Lebedev V.F., Senin V.G. Influence of  $Sc^{3+}$  impurity on  $Cr^{3+}$  and  $Cr^{4+}$  dissolution in forsterite // Electronic

scientific journal 'Herald of the Earth Sciences Department of Russian Academy of Sciences' 1(25)

108. Kaczmarek S. M., Chen W., Boulon G. // Cryst. Res. Technol.– 2006.– Vol.41, No.1.– P.41–47

109. Cheng-Nan Tsai, Kuang-Yao Huang, Hann-Jong Tsai, Jian-Cheng Chen, Yen-Sheng Lin, Sheng-Lung Huang, Yen-Sheng Lin. Distribution of oxidation states of Cr ions in Ca or Ca/Mg co-doped Cr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single-crystal fibers with nitrogen or oxygen annealing environments // J. Crystal Growth 310. – 2008. – P.2774– 2779

110. Ubizskii S., Buryy O., Börger A., Becker K.D. Investigation of the chromium ions recharging kinetics in Cr,Mg:YAG crystal during high-temperature annealing // Phys. Status Solidi A 206. –2009. – No. 3, P.550–561

111. Ubizskii S.B., Melnyk S.S., Padlyak B.V., Matkovskii A.O., Jankowska-Frydel A., Frukacz Z. Chromium recharging processes in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Cr,Mg single crystal under the reducing and oxidizing annealing influence. // Proc. SPIE. – 2001. – v. 4412. – P.63-68.

112. Шаскольская М.П. Кристаллография, Учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.: ил.

113. Субботин К.А., Санина В.В. Математическая модель для аппроксимации поляризованных спектров оптического поглощения монокристаллов Cr:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // Материалы XXIV Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред».– 2018 г., Краснодар, с. 259-264.

114. Волков А.И., Жарский, И.М. Большой химический справочник /- Мн.: Современная школа, 2005. - 608 с ISBN 985-6751-04-7. [с. 139]

115. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая Химия, том 1, под ред. В.И. Спицына и И. Д. Колли, изд. "МИР", Москва 1971

116. <http://www.geologam.ru/geophysics/lithosphere/plotnost-i-sostav-verhney-mantii>