

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ Cr^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$ МЕТОДАМИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И СТРУКТУРНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2003 г. Р. М. Минеева*, П. Н. Камозин**, А. В. Гайстер***, В. Б. Дудникова**,
Е. В. Жариков****,*****, В. С. Урусов**,*

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
109017 Москва, Старомонетный пер., 35

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 19

***Институт общей физики РАН
117942 Москва, ул. Вавилова, 38

****Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская площадь, 9

*****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Геологический факультет

119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 06.06.2001 г.

Методом ЭПР-спектроскопии исследованы порошковые образцы кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$. В кристаллах форстерита с хромом обнаружены уже описанные в литературе октаэдрические центры $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$, $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$ и Cr^{4+} в тетраэдрической позиции. В кристаллах форстерита, легированных хромом и литием, помимо центров $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$, были выявлены два новых центра с ЭПР-параметрами, близкими соответствующим параметрам этих центров хрома в кристаллах без лития. Проведено сравнение ЭПР-параметров центров Cr^{3+} в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Al}$. Выполнено структурное компьютерное моделирование и на основе его результатов показано, что в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$ наряду с известными центрами $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$ присутствуют новые центры, представляющие собой ассоциаты хрома с литием $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+} - \text{Li}_{\text{M1}}^+$ и $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+} - \text{Li}_{\text{M1}}^+$.

После получения лазерного эффекта на кристаллах форстерита с хромом [1] основные усилия исследователей были сосредоточены на изучении спектрально-люминесцентных свойств активных лазерных центров на основе ионов Cr^{4+} . Ионам Cr^{3+} в форстерите до настоящего времени отводилась незначительная и, как правило, исключительно негативная роль. Из-за сильного перекрытия полос поглощения с ионами Cr^{4+} , ионы Cr^{3+} поглощают заметную часть энергии излучения накачки и тем самым затрудняют получение генерации на ионах Cr^{4+} . Кроме того, был обнаружен нежелательный перенос энергии с верхних возбужденных уровней иона Cr^{4+} на уровни ионов Cr^{3+} [2].

Вместе с тем потенциал кристаллов форстерита с хромом как лазерного материала не исчерпывается только возможностью получения генерации на ионах Cr^{4+} в ближнем ИК диапазоне. В спек-

трах люминесценции кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$ можно выделить интенсивную широкую полосу люминесценции ионов Cr^{3+} с максимумом интенсивности излучения около 1000 нм [3], причем в спектрах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$ интенсивность полосы люминесценции ~1000 нм заметно выше, чем в спектрах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$. Результаты измерения величины коэффициента усиления на кристаллах форстерита с хромом и литием в диапазоне 700–1300 нм [4] демонстрируют принципиальную возможность получения лазерного эффекта с использованием широкополосного одномикронного излучения.

Кристаллы Mg_2SiO_4 представляют собой довольно сложный объект для исследований из-за относительно низкой симметрии структуры и наличия для ионов хрома трех различных структурных позиций. Примесь хрома может замещать атомы магния, которые находятся в структуре в

двух неэквивалентных октаэдрических позициях (M1 и M2) и атомы кремния в изолированных тетраэдрических позициях.

Методом ЭПР-спектроскопии установлено, что в кристаллах форстерита хром в состоянии Cr^{3+} входит в позиции M1 и M2 [5]. При наличии примеси алюминия хром также может образовывать пары $\text{Cr}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, в которых ионы Cr^{3+} занимают позиции M1 и M2, а ионы Al^{3+} – позиции ионов кремния [6]. Установлено также, что в четырехвалентном состоянии ионы Cr^{4+} занимают тетраэдрические позиции [7]. Данные о вхождении ионов Cr^{2+} и Cr^{4+} в октаэдрические позиции на данном этапе следует считать предварительными и, в известной мере, дискуссионными, поскольку ни для одного из этих центров не определены полностью все параметры ЭПР [2, 7, 8].

Всем изученным центрам Cr^{3+} и Cr^{4+} в форстерите присущи большие начальные расщепления и соответствующие им спектры ЭПР состоят из большого числа линий с резкой угловой зависимостью, что практически не дает возможности идентифицировать эти центры без скрупулезного анализа ориентационных характеристик спектра. Эти операции требуют использования специальных приспособлений для ориентации образцов в резонаторе и весьма трудоемки.

Хорошо известно, что ЭПР-анализ материала в форме порошка дает информации меньше, чем исследования монокристаллов. Однако в ряде случаев, особенно, если требуется лишь идентификация уже известных центров, исследования порошков могут оказаться очень эффективными и экспрессными. Многие диагностические и аналитические задачи (например, в ЭПР-дозиметрии) как раз и решаются только на таких объектах.

Ионы с электронной конфигурацией d^3 (в том числе и Cr^{3+}) хорошо исследованы и способы анализа их спектров ЭПР детально разработаны и описаны [6]; получены аналитические выражения, позволяющие определить все параметры спин-гамилтониана на основе данных о положении линий в спектре ЭПР для трех главных ориентаций. Именно эти линии и регистрируются в спектре порошка, и, следовательно, этих сведений достаточно для идентификации известных центров, включающих Cr^{3+} .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нами изучены спектры ЭПР порошковых образцов кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$. Порошки для исследований приготовлены из монокристаллов, выращенных методом Чохральского на затравки, ориентированные вдоль a оси (установка $Pbnm$). Кристаллы выращивались в инертной ростовой атмосфере (100% Ar). Исследованный образец $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$ содержал 0.03%

вес. Cr, образец $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$ – 0.013% вес. Cr и 0.005% вес. Li.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрофотометре “Radiopan” в X-диапазоне с частотой модуляции 100 кГц при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ЭПР порошковых образцов кристалла $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$. Основываясь на полученных ранее параметрах для центров $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$ в монокристаллах форстерита [5], мы убедились, что шесть линий в спектре ЭПР образца $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$, отмеченные на рис. 1 пустыми квадратами, принадлежат центру $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$, а четыре линии, отмеченные на этом рисунке пустыми кружками, относятся к центру $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$. Положение двух линий в низких полях в форме пиков излучения и поглощения (крестики на рис. 1) хорошо совпало с ожидаемым положением линий спектра ЭПР в X-диапазоне для иона Cr^{4+} в тетраэдрической координации [7].

В Li-содержащих образцах спектры ЭПР ионов Cr^{4+} в тетраэдрической координации не наблюдались. Но в дополнение к линиям центров $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$ появилось еще столько же линий, располагающихся вблизи линий центров $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$ и имеющих подобную форму (рис. 2).

Возникновение дополнительных центров при солегировании кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}$ ионами лития возможно, если ион лития локализуется в структуре форстерита в непосредственной близости от иона хрома, вызывая локальное возмущение кристаллического поля. Тот факт, что к каждому из центров $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$ добавляется только по одному дополнительному центру, свидетельствует о том, что ионы лития занимают одну строго определенную позицию вблизи каждого из центров.

В табл. 1 приведены ЭПР-параметры обсуждаемых центров в сравнении с соответствующими параметрами для центров хрома в форстерите и в форстерите, солегированном алюминием, замещающим ионы кремния [5, 9]. Из таблицы видно, что растворение алюминия в форстерите значительно сильнее меняет величину начального расщепления кристаллического поля (D), ромбичность (E) и характеристику искажения кристаллического поля (E/D) центров Cr^{3+} , чем растворение лития. Это объясняется тем, что литий, замещающий ионы магния, более удален от ионов Cr^{3+} , чем алюминий, локализующийся в позиции кремния (рис. 3) и, следовательно, слабее искажает координационный полиэдр Cr^{3+} .

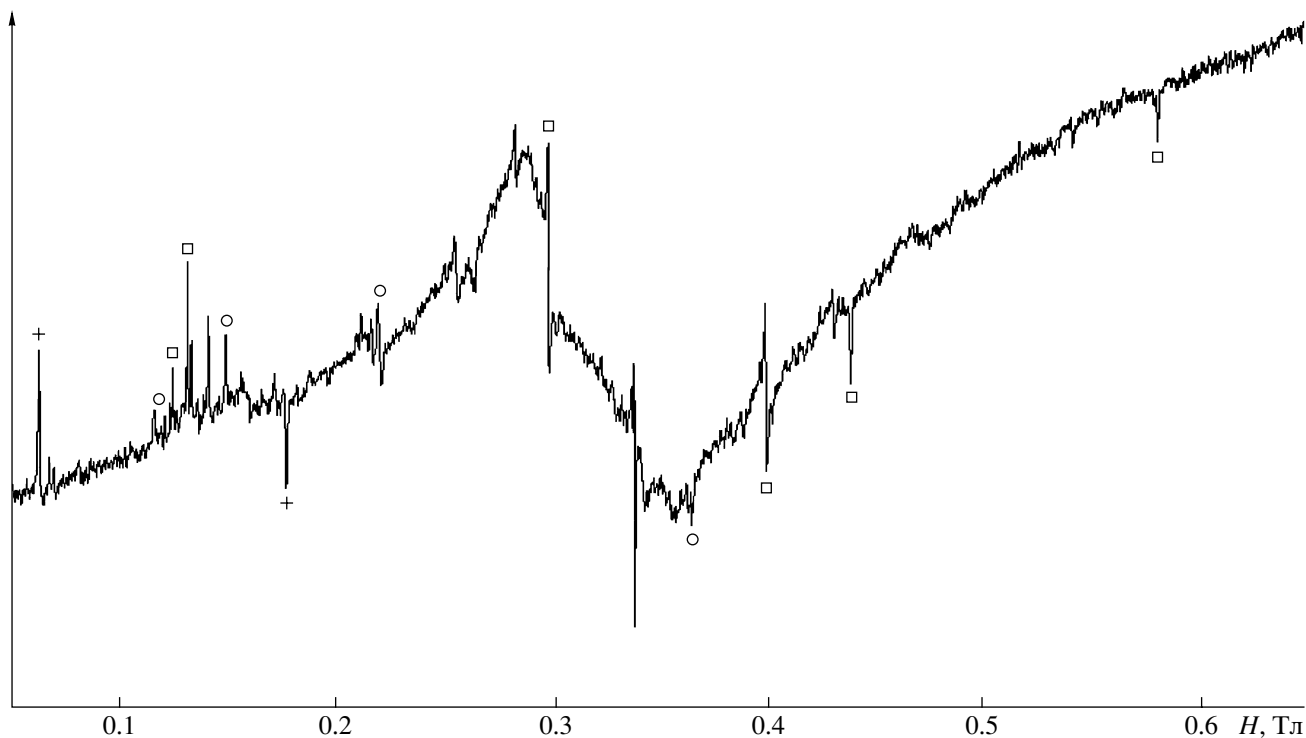


Рис. 1. Спектр ЭПР образца форстерита с хромом, не содержащего Li, в X-диапазоне при комнатной температуре. Линии, принадлежащие центру $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$, отмечены пустыми квадратами, центру $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$ – пустыми кружками, а Cr^{4+} в тетраэдрической координации – крестиками.

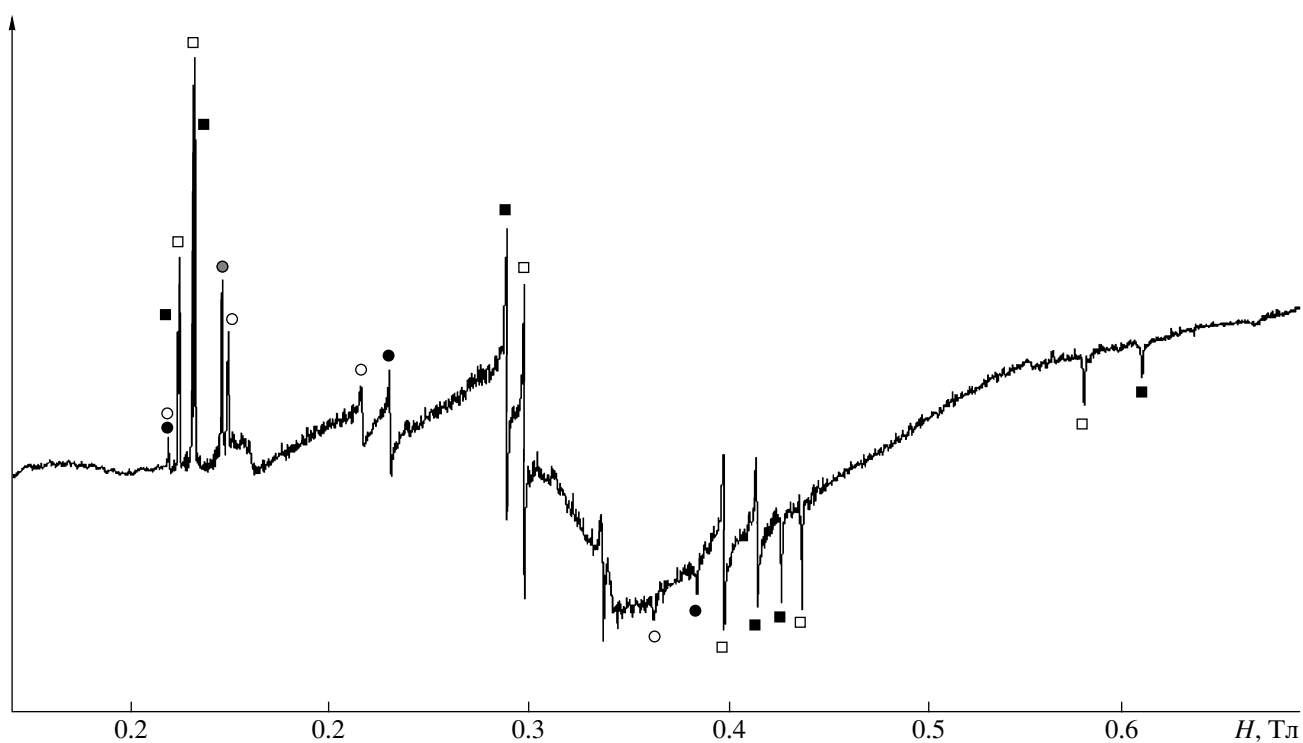


Рис. 2. Спектр ЭПР образца Li-содержащего форстерита с хромом в X-диапазоне при комнатной температуре. Линии, принадлежащие центру $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$, отмечены пустыми квадратами, центру $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$ – пустыми кружками, а $\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+} - \text{Li}^+$ и $\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+} - \text{Li}^+$ – залитыми квадратами и кружками, соответственно.

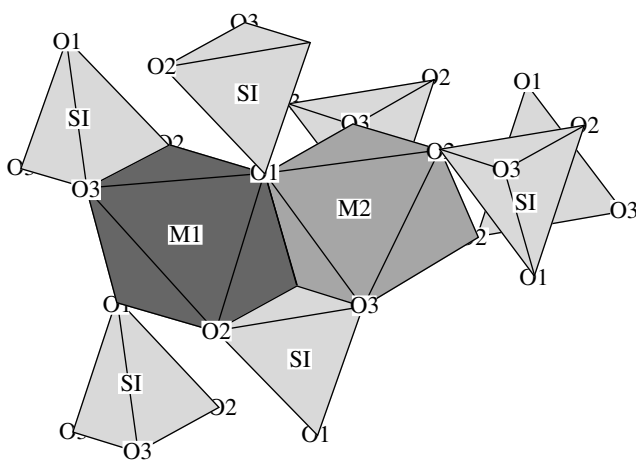
Таблица 1. Параметры спин-гамильтониана для новых и ранее изученных [9] парамагнитных центров с участием Cr^{3+} в форстерите

Параметры	$\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$			$\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$		
	изолир. Cr	Cr–Al	Cr–Li	изолир. Cr	Cr–Al	Cr–Li
g_x	1.980	1.981	1.980	1.970	1.978	1.970
g_y	1.980	1.978	1.980	1.979	1.981	1.970
g_z	1.974	1.975	1.975	1.970	1.975	1.975
D/Ghz	30.6	23.6	31.1	21.1	25.8	22.0
E/Ghz	8.48	5.28	8.24	2.60	0.30	3.4
E/D	0.277	0.22	0.265	0.123	0.01	0.15

Таблица 2. Энергии образования примесных изолированных дефектов и их ассоциатов в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$ по данным структурного компьютерного моделирования

Дефект	$E_{\text{обр}}, \text{эВ}$	Набор изолированных дефектов	$\Sigma(E_{\text{обр}}), \text{эВ}$	Ассоциаты дефектов	$E_{\text{обр}}, \text{эВ}$
$\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}$	–25.8	$\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}; \text{Li}_{\text{M1}}^+$	–14.8	$\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+} - \text{Li}_{\text{M1}}^+$	–15.5
$\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}$	–24.5	$\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}; \text{Li}_{\text{M1}}^+$	–13.5	$\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+} - \text{Li}_{\text{M1}}^+$	–14.2
Li_{M1}^+	+11.0	$\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+}; \text{Li}_{\text{M2}}^+$	–11.8	$\text{Cr}_{\text{M1}}^{3+} - \text{Li}_{\text{M2}}^+$	–12.7
Li_{M2}^+	+14.0	$\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+}; \text{Li}_{\text{M2}}^+$	–10.5	$\text{Cr}_{\text{M2}}^{3+} - \text{Li}_{\text{M2}}^+$	–11.0

Для выяснения структуры дополнительных центров нами было проведено компьютерное моделирование дефектов в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}, \text{Li}$ с использованием программного комплекса GULP (General Utility Lattice Program) [10]. В основу алгоритма программы положена процедура минимизации статической энергии кристаллической решетки. Моделирование структуры прово-

**Рис. 3.** Фрагмент структуры оливина: полиэдры M1 и M2 и соприкасающиеся с ними тетраэдры SiO_4 .

дилось в рамках ионного приближения с частичным учетом эффектов ковалентности. Энергия кристалла определялась на основе полуэмпирических потенциалов взаимодействия отдельных пар или групп ионов. В расчетах использован набор потенциалов, предложенный в [11] специально для описания структуры форстерита. По сравнению с ранее использовавшимися моделями, где трехчастичные взаимодействия учитывались лишь для связи O–Si–O, в модель [11] дополнительно введены трехчастичные потенциалы O– Mg_{M1} –O и O– Mg_{M2} –O для учета существенно различного характера искажений октаэдрических позиций M1 и M2 и частично ковалентного характера связи Mg–O. Необходимость учета этих особенностей при расчете энергетических характеристик форстерита была показана в работе [12].

По данным моделирования структуры нелегированного форстерита по потенциалам [11] минимальные расстояния между кристаллографическими позициями составляют: M1–M1 – 2.99 Å, M1–M2 – 3.20 Å, M1–Si – 2.70 Å, M2–Si – 2.79 Å. По сравнению с M1, кремниевая позиция ближе к соседней позиции M1 на 0.3 Å и к M2 на 0.2 Å.

Результаты расчетов для легированных кристаллов приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что ассоциаты, в которых ионы лития занимают позицию M1, энергетически более выгодны. Энер-

гия образования ассоциатов Cr³⁺–Li⁺ ниже, чем суммарная энергия образования двух изолированных центров Cr³⁺ и Li⁺ в кристаллах Mg₂SiO₄ : Cr, Li. Энергетический выигрыш при образовании ассоциата Cr_{M1}³⁺–Li_{M1}⁺ из двух изолированных дефектов составляет 0.7 эВ, ассоциата Cr_{M2}³⁺–Li_{M1}⁺ – 0.4 эВ.

Таким образом, результаты расчетов подтверждают предположение о том, что новыми центрами в кристаллах Mg₂SiO₄ : Cr, Li могут быть ассоциаты Cr_{M1}³⁺–Li_{M1}⁺ и Cr_{M2}³⁺–Li_{M1}⁺. Для получения более детальной информации об обнаруженных центрах необходимо проведение ЭПР-исследования на серии монокристаллических образцов с различным мольным соотношением Cr : Li в кристаллах.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры ЭПР порошковых образцов кристаллов Mg₂SiO₄ : Cr и Mg₂SiO₄ : Cr, Li. Проведено структурное компьютерное моделирование дефектов.

2. В кристаллах Mg₂SiO₄ : Cr найдены центры Cr_{M1}³⁺, Cr_{M2}³⁺ и Cr⁴⁺. Установлено, что дополнительное легирование литием приводит к исчезновению центров Cr⁴⁺.

3. Показано, что в кристаллах Mg₂SiO₄ : Cr, Li наряду с центрами Cr_{M1}³⁺ и Cr_{M2}³⁺ появляются новые центры, представляющие собой ассоциаты Cr_{M1}³⁺–Li_{M1}⁺ и Cr_{M2}³⁺–Li_{M1}⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 99-02-18456, 99-05-65139, 00-02-16103, 00-15-98582).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petricevic V., Gayen S.K., Alfano R.R. et al. Laser action in chromium-doped forsterite // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 1040–1042.
2. Baryshevski V.G., Korzhik M.V., Livshitz M.G. et al. Properties of forsterite and the performance of forsterite lasers with lasers and flashlamp pumping // OSA Proceedings on advanced solid-state lasers / Ed. Dube G., Chase L. Hilton Head: OSA, 1991. V. 10. P. 26–34.
3. Gaister A.V., Zharikov E.V., Smirnov V.A. et al. Mg₂SiO₄ : Cr(III) single crystals as promising laser material for 1μ spectral range // Proceedings of third international conference "Single crystal growth, strength problems and heat mass transfer". Obninsk: IPPE, 1999. V. 1. P. 106–114.
4. Скрипко Г.А., Матросов В.Н., Дворников С.С., Золотарева Л.Е. Спектроскопические характеристики монокристаллов Mg₂SiO₄ : Cr³⁺ // Опт. спектр. 1990. Т. 6. С. 228–230.
5. Rager H. Electron spin resonance of trivalent chromium in forsterite // Phys. Chem. Minerals. 1977. V. 1. № 4. P. 371–378.
6. Беринов Л.В., Минеева Р.М., Сперанский А.В., Хафнер С.С. Вхождение хрома и алюминия в структуру форстерита (по данным ЭПР- и ДЭЯР-исследований) // Минерал. журнал. 1981. Т. 3. № 3. С. 62–70.
7. Budil D.E., Park D.G., Freed J.H. et al. 9.6 GHz and 34 GHz electron paramagnetic resonance studies of chromium-doped forsterite // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 3538–3548.
8. Casas-Gonzalez J., Jacobsen S.M., Hoffman K.R., Yen W.M. Electron paramagnetic resonance spectroscopy of chromium-doped forsterite (Mg₂SiO₄) // OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers. 1991. V. 10. P. 64–68.
9. Bershov L.V., Gaite J.-M., Hafner S.S., Rager H. Electron paramagnetic resonance and ENDOR studies of Cr³⁺–Al³⁺ pairs in forsterite // Phys. Chem. Minerals. 1983. V. 9. P. 95–101.
10. Gale J.D. GULP: A computer program for the symmetry adopted simulation of solids // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 629–637.
11. Pavese A. Thermoelastic and structural properties of forsterite as function of P and T: a computer simulation study, by semi-classical potentials and quasi-harmonic approximation // Phys. Chem. Minerals. 1998. V. 26. P. 44–54.
12. Минеева Р.М. Интерпретация упорядочения катионов в оливинах на основе энергетических представлений // Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка, 1975. Вып. 9. С. 29–37.