

- [6] Журавлев А.Б., Плявенек А.Г., Портной Е.Л., Серегин В.Ф., Стельмах Н.М., Якубович С.Д. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1208-1212.
- [7] Valdmans J. Subpicosecond Electro-optic sampling. Thesis submitted for the Degree of Doctor of Philosophy. Rochester, N. Y., 1983.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе АН СССР,
Ленинград

Поступило в Редакцию
24 ноября 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 2

26 января 1990 г.

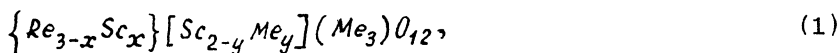
05.3; 07

© 1990

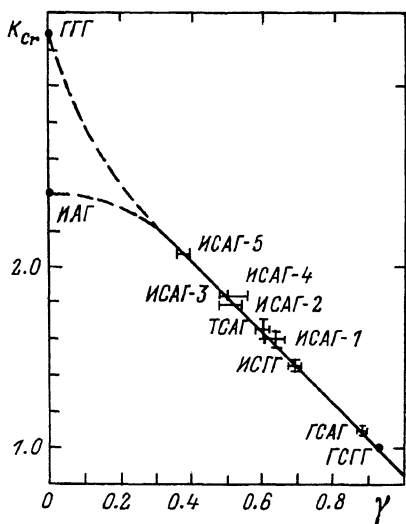
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СКАНДИЕВЫХ ГРАНАТАХ

Е.В. Жариков, А.И. Загуменный,
Г.Б. Лутц

Использование ионов Cr^{3+} в качестве сенсбилизатора лазерных сред на основе редкоземельных скандиевых гранатов (РЗСГ), активированных редкоземельными ионами, привело к разработке твердотельных лазеров, работающих с высоким КПД [1]. Наряду с широко применяющимися кристаллами $Cd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (ГСГГ) в последнее время были созданы эффективные лазеры на основе кристаллов $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (ИСГГ), $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (ГСАГ) и $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ (ИСАГ). Исследование изоморфизма в этих соединениях [2-4] показало, что реальная структурная формула имеет вид:



где Re – редкоземельные ионы, Me – ионы алюминия или галлия; фигурные скобки обозначают позиции в структуре с додекаэдрической координацией по кислороду, квадратные скобки – октаэдрические позиции и круглые скобки – тетраэдрические позиции. Величины x и y различны для разных гранатов. Вследствие склонности к sp^3d^2 -гибридизации электронных орбиталей ионы Cr^{3+} весьма охотно занимают октаэдрические позиции в РЗСГ, причем не во всех случаях коэффициент распределения хрома (K_{Cr}) близок к единице [4]. Поскольку качество лазерных кристаллов в большой степени определяется равномерностью распределения активаторов, величина K_{Cr} является важным параметром для технологии лазерных кристаллов на основе РЗСГ. Целью настоящей работы является установление



Зависимость коэффициента распределения хрома (K_{Cr}) от доли октаэдрических позиций, занятых ионами скандия (γ) в РЗСГ.

связи между составом РЗСГ и распределением хрома в этих соединениях.

Кристаллы РЗСГ выращивали методом Чохральского по традиционной технологии [5]. Для приготовления шихты использовали особо чистые оксиды компонентов соединения. Дополнительные меры были приняты с целью стабилизации хрома в трехзарядном состоянии: содержание ионов двух-

валентных металлов в шихте не превышало 0.01 масс.%; выращивание проводили в слабоокислительной атмосфере ($N_2 + 0.5-2\% O_2$).

Коэффициент распределения ионов Cr^{3+} в выращенных кристаллах определяли по спектрам поглощения, используя зависимость

$$K = 1 + \frac{\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}{\ln \frac{(1-g_2)}{(1-g_1)}}, \quad (2)$$

где α - коэффициент поглощения Cr^{3+} на выбранной длине волны [cm^{-1}], g - доля закристаллизованного расплава. Величины с индексами "1" и "2" относятся к образцам, вырезанным из верхней и нижней части кристаллов соответственно. Для увеличения точности

эксперимент проводили таким образом, чтобы отношение $\frac{g_2}{g_1}$ было

максимальным. Поглощение измеряли на нескольких длинах волн излучения в области полос поглощения Cr^{3+} (400-500 нм и 580-680 нм). Определяли среднее значение K_{Cr} .

Состав кристаллов РЗСГ рассчитывали, исходя из экспериментальных значений параметра элементарной ячейки и гидростатической плотности по методике [3]. Точность составляла ± 0.02 формульной единицы (ф. е).

Коэффициенты распределения хрома в РЗСГ в зависимости от содержания скандия в октаэдрической подрешетке представлены в таблице и на рисунке. Экспериментальные значения хорошо описываются соотношением:

$$K_{Cr} = 2.80 - 1.94 \cdot \gamma, \quad (3)$$

Коэффициенты распределения хрома в РЗСГ

Кристалл	Содержание скандия в окт. подрешетке, ф. е.		К	Ссылка
	верх кристалла	низ кристалла		
ГСГГ	1.86	1.86	1.0	[2, 5]
ГСАГ	1.77	1.77	1.1	Наст. раб.
ИСГГ	1.40	1.40	1.45	Наст. раб.
ТСАГ*	1.23	1.18	1.65	Наст. раб.
ИСАГ 1	1.22	1.32	1.6	Наст. раб.
ИСАГ 2	0.96	1.08	1.80	[8]
ИСАГ 3	0.96	1.00	1.83	[8]
ИСАГ 4	1.00	1.10	1.84	[8]
ИСАГ 5	0.72	0.78	2.08	[8]

*Тербий-скандий-алюминиевый гранат.

где γ – доля октаэдрических позиций, занятых ионами скандия. В соответствии с данной зависимостью в соединении с октаэдрическими позициями, целиком занятыми скандием, K_{Cr} будет составлять величину, равную ~ 0.9 . Это согласуется с выводом о большей устойчивости скандиевого октаэдрического комплекса в сравнении с хромовым, сделанным в [6] на основе теории молекулярных орбиталей.

В пределах точности измерений соотношение (3) строго выполняется для всех исследованных кристаллов, независимо от качественного и количественного состава додекаэдрической и тетраэдрической подрешеток структуры. В рассмотренном диапазоне $\gamma=0.35-0.93$ вид катионов, соседствующих с Sc^{3+} в октаэдрических позициях РЗСГ (Al^{3+} или Ga^{3+}), не оказывает заметного влияния на распределение хрома, которое определяется лишь количеством октаэдрического скандия. При $\gamma=0$ в соответствии с зависимостью (3) $K_{Cr}=2.80$. Вместе с тем известно, что в ИАГ $K_{Cr}=2.4$ [7], а в ГГГ $K_{Cr}=3.3$ [5]. По-видимому, при $\gamma \rightarrow 0$ следует ожидать отклонения зависимости K_{Cr} от линейности, причем для галлиевых гранатов оно будет положительным, а для алюминиевых – отрицательным (пунктирные линии на рисунке).

Полученную зависимость можно использовать для прогнозирования и расчета коэффициентов распределения хрома в новых неисследованных РЗСГ и твердых растворах на их основе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Жариков Е.В., Осико В.В., Прохоров А.М., Щербakov И.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 7. С. 1330-1342.

- [2] Fratello V.J., Brandlie C.D., Valentino A.J. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 80. No 1. P. 26-32.
- [3] Жариков Е.В., Загуменный А.И., Кирюхин А.А., Козликин С.Н., Лаврищев С.В., Лутц Г.Б., Мелихов Д.И., Осико В.В., Татаринцев В.М. Исследование состава соединений со сложным изоморфизмом на примере гадолиний-скандий-алюминиевого граната. Препринт ИОФАН № 79. М., 1988. 50 с.
- [4] Денисов А.Л., Жариков Е.В., Загуменный А.И., Козликин С.Н., Лаврищев С.В., Лутц Г.Б., Самойлова С.А. Особенности изоморфного замещения в иттрий-скандий-алюминиевом гранате. Препринт ИОФАН. № 58. М., 1989. 22 с.
- [5] Жариков Е.В., Калигин С.П., Лаптев В.В., Майер А.А., Осико В.В., Остроумов В.Г. Тез. докл. П Всес. конф. „Состояние и перспективы развития методов получения монокристаллов“. Харьков: ВНИИ Монокристаллов, 1982. С. 57.
- [6] Жариков Е.В., Лаптев В.В., Майер А.А., Осико В.В. Конкуренция катионов в октаэдрических-положениях галлиевых гранатов. Препринт ФИАН № 267. М., 1983. 23 с. // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. матер. 1984. Т. 20. № 6. С. 984-990.
- [7] Monchamp R.R. // J. Solid State Chem. 1975. V. 12. No 1. P. 201-206.
- [8] Teichmann H.-O. YAG:Cr, Tm, Ho und YSAG:Cr, Nd Neue IR-Lasermaterialien mit hoher Effizienz bei 2μ und 1μ m. Dissertation. Hamburg: Hamburg University, 1988. 178 p.

Институт общей физики
АН СССР, Москва

Поступило в Редакцию
15 августа 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 2

26 января 1990 г.

05.4

© 1990

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНУЮ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

В.В. П а р а ш у к

Известно, что воздействие сильного электрического поля, формируемого импульсами низкого напряжения, приводит к ухудшению сверхпроводящих (СП) свойств керамик типа $Y-Ba-Cu-O$ [1]. Вместе с тем воздействие электрических полей, сопоставимых