

УДК 535 : 538

ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПОЗИЦИИ ИОНОВ ХРОМА В КРИСТАЛЛАХ ГРАНАТА

*Л. И. Крутова, Н. А. Кулагин, В. А. Сандуленко,
А. В. Сандуленко*

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований оптических спектров кристаллов $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Sc_5O_{12}$, $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$, активированных ионами Cr, Mg или Ca и прошедших различную термическую обработку и облучение. Показано, что облучение кристаллов, полученных в восстановительных условиях, приводит к образованию центров окраски с ионами Cr^{4+} в октаэдрических позициях с поглощением в УФ видимом диапазоне. Окислительный отжиг приводит к образованию центров с Cr^{4+} в тетраэдрических узлах, которые дают интенсивное поглощение в области 1—1.2 мкм.

Кристаллы гранатов с общей формулой $A_3B_2C_3O_{12}$, где $A=Y, Gd, Nd$ и другие редкоземельные ионы (РЗИ), B и C — ионы III группы периодической системы Менделеева — Al, Sc, Ga и т. д., образуют широкий класс соединений, имеющих уникальные свойства.

Наибольший интерес, как практический, так и научный, представляют кристаллы, активированные ионами групп лантана и железа. Спектральные характеристики лазерных материалов, таких как иттрий-алюминиевый $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ), гадолиний-скандий-алюминиевый $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (ГСАГ), иттрий-скандий-галлиевый $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (ИСГГ) и гадолиний-скандий-галлиевый $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (ГСГГ) гранаты, легированные ионами редких земель (ионы с достраивающейся 4f-оболочкой или иначе 4f-ионы) и 3d-ионами группы железа, достаточно хорошо изучены [1-3].

Эти кристаллы представляют собой ряд с монотонно изменяющимся параметром решетки от 12.01 Å для ИАГ, 12.37 Å (ГСАГ), 12.43 Å (ИСГГ) до 12.56 Å (ГСГГ).

Можно считать установленным, что 4f-ионы замещают трехвалентный ион A^{3+} в додекаэдрической позиции с координационным числом (КЧ), равным 8. Ионы группы железа замещают как ионы V^{3+} в октаэдрических узлах КЧ, равным 6, так ионы Cr^{3+} в тетраэдрах с КЧ, равным 4. В смешанных гранатах возможно частичное замещение ионов A^{3+} ионами V^{3+} , а также взаимное замещение ионов $V^{3+} \leftarrow Cr^{3+}$. Образование структурных дефектов при таком замещении не требует зарядовой компенсации, но создает центры захвата зарядов из-за различия в ионных радиусах.

Широкая гамма дефектов в кристаллах затрудняет их идентификацию. Характерным примером является АИГ : Cr, спектры которого хорошо известны. Интерпретация оптических данных проводится в рамках теории кристаллического поля для иона Cr^{3+} в октаузле [1], в рамках которой считается маловероятным замещение тетраэдров граната. Вместе с тем при выращивании активированных кристаллов граната получены результаты, не укладывающиеся в стандартную схему. Примером тому служит образование уникальных центров в кристаллах АИГ : V [4].

Как показали наши исследования, спектр возможных дефектов в кристаллах граната шире, чем было известно до сих пор. С целью изучения

дефектной структуры граната мы провели исследование кристаллов $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$, активированных ионами Cr, а также дополнительно Mg или Ca.

1. Экспериментальные результаты

В работе изучены образцы, синтезированные двумя методами. Кристаллы ИАГ, ГСАГ, ИСГГ, ГСГГ выращивались методом Чохральского (Ч) в иридиевых тиглях в атмосфере аргона. При выращивании галлийсодержащих гранатов в атмосферу аргона добавлялся кислород. Алюминийсодержащие кристаллы (ИАГ, ГСАГ) выращивались также методом вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) в молибденовых трубках в атмосфере аргона и водорода. Таким образом, синтез кристаллов проводился как в окислительных, так и в восстановительных условиях.

В исходную шихту добавлялись Cr и Mg или Ca в концентрациях соответственно $(1-2) \cdot 10^{20}$ и $5 \cdot 10^{19} - 1 \cdot 10^{20}$ ат./см³.

Образцы для исследований представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной 1—5 мм. Для выявления метастабильных центров окраски образцы подвергались облучению ртутной лампой ПРК-4 и γ -источником дозами до 10^5 Гр при комнатной температуре. Термообработка проводилась на воздухе при T до 1400 К в течении $3.6 \cdot 10^4$ с. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре СФ-8. Для получения спектров дополнительного (ДП) или наведенного поглощения (НП) образцов, подвергнутых термообработке или облучению, выбирались два одинаковых исходных образца.

С целью определения электронного состояния ионов хрома в гранатах проводились рентгеноспектральные исследования. Для этого использовался рентгеновский микроанализатор Camebax по методике, описанной в работах [5, 6]. Шаг сканирования кристалл-анализатора (кварц (1010)) составлял в максимуме Cr K_{α} -линии $3 \cdot 10^{-5} \sin \theta$. Электрический ток, возбуждающий характеристическое излучение, составлял $2 \cdot 10^{-9}$ А при напряжении 25 кВ. Анализ рентгеновских спектров основан на зависимости энергии K_{α} и т. д. линий от электронного состояния иона [7]. Изменение валентности иона при термообработке или облучении кристаллов приводит к смещению рентгеновских линий (валентный сдвиг РЛ). Величина экспериментального сдвига прямо зависит от числа ионов, изменивших свою валентность. При сравнении теоретических и экспериментальных данных можно определить характер изменений и относительную концентрацию иновалентных ионов. В нашем случае эталонами служили кристаллы ИСГГ : Cr, ГСГГ : Cr и ИАГ : Cr, не содержащих других примесей в суммарной концентрации, большей 10^{18} ат./см³. В этом случае мы считаем, что все ионы хрома находятся в октаэдрах и имеют валентность Cr³⁺. Экспериментальное значение энергии максимума Cr K_{α_1} -линии, полученное нами для кристалла ГСГГ : Cr, $E_{K_{\alpha_1}} = 5412.14$ эВ весьма близко к значению E (Cr K_{α_1}) = 5411.88 эВ для металла.

В кристаллах граната с хромом и магнием, выращенных методом Чохральского, наряду со спектром ионов Cr³⁺ всегда наблюдается спектр ДП. На рис. 1 показан типичный спектр кристаллов ГСГГ(Ч). После окислительного отжига образца на воздухе при $T = 1400$ К в течение $2.9 \cdot 10^5$ с был снят разностный спектр между отожженным и исходным образцами (кривая 2). Полученный спектр ДП состоит из четырех полос с максимумами в области 0.410, 0.505, 0.67 и 1.05 мкм.

На рис. 2 представлен спектр кристаллов ГСАГ с примесью Cr и Ca, выращенных методом ВНК в восстановительных условиях. Исходный спектр (кривая 1) состоит из двух полос ионов Cr³⁺. После отжига на воздухе при тех же условиях, что в предыдущем случае, также образуется спектр ДП (кривая 2).

Таким образом, наличие спектра ДП и его интенсивность прямым образом связаны со степенью окисления образцов, а сравнение с литера-

турными данными [5, 7] позволяет предположить образование при отжиге гранатов ионов Cr^{4+} .

На рис. 3 представлен спектр кристаллов ИАГ : Cr : Mg, выращенных методом ВНК. Как и в случае ГСАГ (рис. 2), исходный спектр 1 определяется переходами Cr^{3+} . Облучение образца ртутной лампой или γ -излучением приводит к возникновению спектра наведенного поглощения (кривая 2), что связано с образованием ионов Cr^{4+} в октаэдрах [7, 8]. После окислительного отжига на воздухе возникает спектр ДП, который отличается от предыдущих некоторым общим сдвигом в коротковолновую область и появлением дополнительных полос в области 235, 290, 380, 480 нм (кривая 3). Сопоставление спектров 2 и 3 на рис. 3 показывает, что в спектре НП присутствуют те же полосы, что и в спектрах ДП для кристаллов ГСГГ и ГСАГ. Таким образом, полосы НП кристаллов ИАГ : Cr : Mg могут быть получены и при окислительном отжиге, и при облучении.

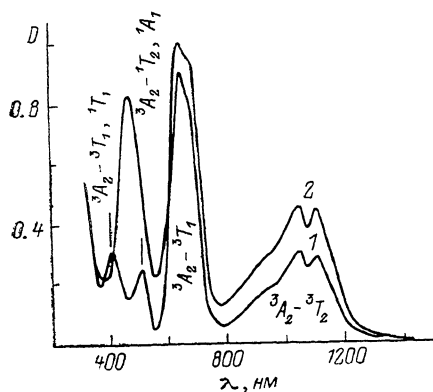


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов ГСГГ : Cr : Mg (метод Чохральского).

1 — исходный, 2 — ДП после окислительного отжига.

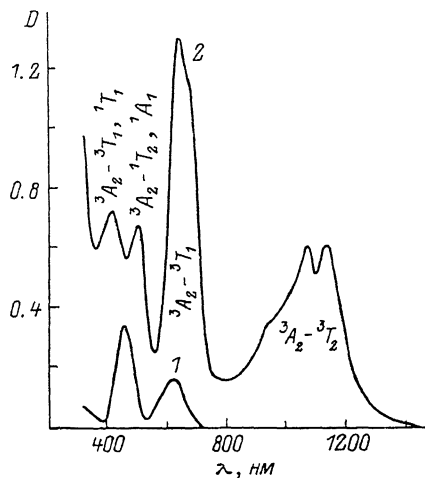


Рис. 2. Спектр поглощения кристаллов ГСАГ : Cr : Mg (ВНК).

Отжиг всех кристаллов в восстановительных условиях (вакуум, водород) всегда приводит к значительному уменьшению или полному исчезновению спектра ДП. Особо подчеркнем, что при выращивании кристаллов граната, содержащих кроме Cr и Mg (Ga) четырехвалентные ионы (Ni, Zn, Si и т. д.), спектры ДП при любой термообработке не образуются.

Изучение смещения рентгеновских Cr K_{α} -линии для кристаллов ИСГГ : Cr : MgВНК (после окислительного отжига), ГСГГ : Cr : Mg (Ч) относительно ГСГГ : Cr (ВНК) позволило получить дополнительную информацию о валентности ионов Cr. По мере перехода от эталона к образцам ИСГГ и ГСГГ происходит смещение максимума Cr K_{α} -линии в область меньших энергий на величину 0.41 ± 0.21 и 0.67 ± 0.3 эВ соответственно (рис. 4). Симметричность рентгеновских кривых позволяет определять положение максимума с относительно большой точностью. Сравнение этих данных с результатами, полученными для Cr^{3+} в рубине [5, 6], и с теорией [6] позволяет подтвердить справедливость нашего предположения об образовании в наших кристаллах ионов Cr^{4+} .

Облучение ИАГ : Cr, ИСГГ : Cr, ГСГГ : Cr, ГСАГ : Cr, как и содержащих примесь Са (Mg), приводит к появлению полос НП 232, 260, 290 и 285 (ИАГ), 270, 300, 400, 420 нм в смешанных гранатах, синхронно исчезающих при нагревании до 500 К, что свидетельствует об их принадлежности к одному центру. При концентрациях активатора, больших $5 \cdot 10^{20}$ ат./см³, радиационные центры окраски не образуются.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что полосы ДП (НП) кристаллов граната с хромом и кальцием (магнем), а также с хромом после γ -облучения в области 480—510 и 250—290 нм принадлежат центрам с ионами Cr^{4+} в октаэдрической позиции.

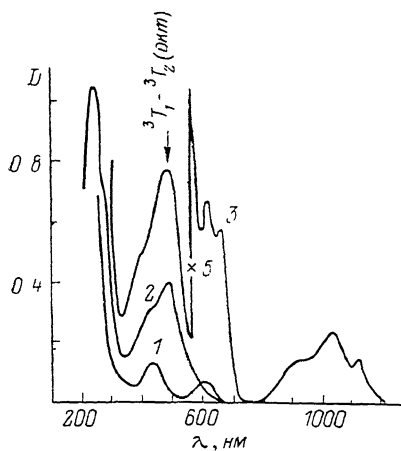


Рис. 3. Спектр поглощения кристаллов ИАГ: $\text{Cr}:\text{Mg}$ (ВНК).

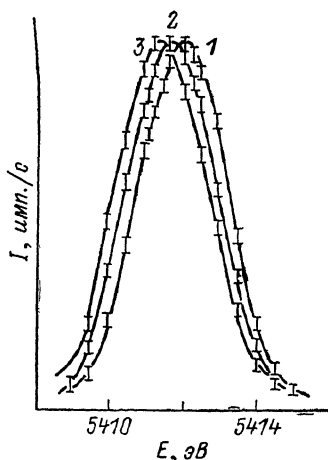


Рис. 4. Профиль $\text{Cr } K_{\alpha_1}$ -линии ионов хрома в гранатах ГСГГ: Cr (1), ИСГГ: $\text{Cr}:\text{Ca}$, ГСГГ: $\text{Cr}:\text{Ca}$ (2), ГСГГ: $\text{Cr}:\text{Ca}$ (3) после окислительного отжига.

2. Теория

Из анализа экспериментальных данных и результатов работ [7, 8] следует, что основные изменения спектральных свойств кристаллов граната с примесью хрома определяются валентными переходами примеси. Переход $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ сопровождается изменением схемы уровней активатора, который можно рассмотреть в рамках теории самосогласованного поля для примесных ионов, что сделано в работах [6, 9].

Задача сводится к расчету спектров Cr^{3+} , Cr^{4+} в кристаллах граната. Энергию уровней иона с достраивающейся $3d$ -оболочкой в кубическом приближении можно записать в виде

$$E(aLS\Gamma) = bB + cC + e\eta(3d) + nDq, \quad (1)$$

где B , C — радиальные интегралы Рака; $\eta(3d)$ — константа спин-орбитального взаимодействия; Dq — параметр расщепления d -уровня в кубическом поле; b , c , e , n — константы, зависящие от состояния иона. Интегралы B , C , $\eta(3d)$ и Dq определены согласно [1]. В первом приближении спин-орбитальным взаимодействием обычно пренебрегают.

Расчет значений B , C , $\eta(3d)$ в рамках теории самосогласованного поля для примесных ионов проводится для кластера из примеси и ионов ближайшего окружения $\text{Cr}^+ : [\text{O}^{2-}]_m$, где m — число лигандов. Выбор величины Dq по экспериментальным данным или по реперным значениям [10] наряду с данными расчетов B , C и $\eta(3d)$ позволяет рассчитать энергию уровней иона в кристалле. По этой схеме получены следующие значения для Cr^{3+} в гранате: $B=826$, $C=2976$, $Dq=1650 \text{ см}^{-1}$ [8], что достаточно хорошо соответствует эксперименту.

Перейдем к рассмотрению спектров ионов Cr^{4+} . Теоретические значения интегралов Cr^{4+} в октаэдрических позициях при $R=2 \text{ \AA}$ имеют следующие значения (см^{-1}): $B=1030$, $C=3873$, $\eta=220$, $Dq=2250$. Теоретико-групповой анализ вместе с данными теории самосогласованного поля [6, 11] позволяет отнести полосы оптического поглощения 235, 290 и 480 нм в АИГ, 260 и 520 нм в сложных гранатах к переходам в ионах Cr^{4+} , находящимся в октаэдрической позиции.

Нами была проведена и полуэмпирическая обработка эксперимента. Расчеты проводились в рамках кубического приближения теории кристаллического поля (ТКП). Теоретические значения радиальных интегралов, расчетные и экспериментальные схемы уровней ионов $\text{Cr}^{4+}_{\text{окта}}$ в АИГ и ГСГГ приведены в табл. 1. Проведенная полуэмпирическая обработка спектров подтверждает образование ионов $\text{Cr}^{4+}_{\text{окта}}$ в кристаллах граната с хромом.

Отжиг кристаллов граната с хромом в окислительной атмосфере, дополнительно активированных кальцием или магнием, приводит к появлению очень интенсивного оптического поглощения в области 1 мкм (рис. 3, 3). Исследование влияния кинетики отжига и облучения совместно с данными теоретических расчетов не позволяет отнести это поглощение в ионах хрома или других примесей в a -узлах. В этой области, согласно работе [5], возможно поглощение ионов V^{3+} в тетраэдрических c -узлах; Cr^{4+} имеет такую же электронную конфигурацию $3d^2$. Для оценки справедливости

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные положения полос ионов $\text{Cr}^{4+}_{\text{окта}}$ в гранатах $[\text{CrO}_6]^{8-}$

Терм	ИАГ		ГСГГ	
	λ_p , нм	λ_a , нм	λ_p , нм	λ_a , нм
3T_1	—	—	—	—
1T_2	691	—	690	—
1E_2	678	—	676	—
3T_2	485	485	514	520
1A_1	322	—	334	—
3T_1	296	290	309	300
1T_2	258	260	290	270
1T_1	247	260	256	270
3A_2	232	232	249	—

ИАГ: $Dq = 2250$, $B = 1000$, $C = 3900$ см^{-1} ;
ГСГГ: $Dq = 2100$, $B = 1000$, $C = 3900$ см^{-1} .

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные положения полос ионов $\text{Cr}^{4+}_{\text{тетра}}$ в гранатах $[\text{CrO}_4]^{4-}$

Терм	ИАГ		ГСГГ	
	λ_p , нм	λ_a , нм	λ_p , нм	λ_a , нм
3A_2	—	—	—	—
1E	10950	11000	847	—
3T_2	964	964	1052	1052
3T_1	640	640	661	660
1A_1	627	—	507	504
1T_2	517	—	475	504
1T_1	453	—	407	410
3T_1	410	—	410	410

ИАГ: $Dq = 1037$, $B = 590$, $C = 2361$ см^{-1} ;
ГСГГ: $Dq = 950$, $B = 730$, $C = 3134$ см^{-1} .

предположения о вхождении ионов Cr^{4+} в тетрапозиции в рамках ТКП была проведена обработка экспериментальных данных. Результаты обработки спектров кристаллов АИГ : Cr : Ca и ГСГГ : Cr : Ca (Mg) представлены в табл. 2. Эти данные позволяют сделать вывод о вхождении ионов Cr^{4+} в тетраузлы.

Как и следовало ожидать, параметры B и C для c -узлов значительно меньше, чем для a -позиций, что говорит о значительном влиянии ковалентности [6]. Отношение параметров Dq для окта- и тетраузлов близко к $9/4$, что полностью отвечает рецептам ТКП. В данном случае мы имеем случайное совпадение, которое говорит лишь о компенсации эффектов перекрывания, ковалентности и ряда других [1]. Отметим, что в гранатах с примесью хрома и кальция (магния) до окислительного отжига спектры $\text{Cr}^{4+}_{\text{окта}}$, $\text{Cr}^{4+}_{\text{тетра}}$ не образуются (кривая 1 на рис. 2, 3). Это подтверждает предположение о компенсации дефицита заряда замещения $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$ анионными вакансиями $\text{V}_{\text{O}2-}$. При окислительной обработке уменьшается концентрация $\text{V}_{\text{O}2-}$ -центров и компенсация дефицита заряда происходит за счет увеличения валентности ионов хрома. При этом происходит переход части ионов Cr^{4+} в тетрапозиции, что, по-видимому, связано как с уменьшением напряжений в кристалле, так и особенностью электронной структуры $3d^2$ -конфигурации. Миграция ионов группы железа при относительно низких температурах (1400 К) от октаэдрических к тетраэдрическим узлам в решетке феррит-граната была доказана в ра-

боте [12] и связывалась с уменьшением энергии активации этого процесса из-за наличия анионных вакансий с 5 до 1.2 эВ.

Кратко резюмируя содержание работы, отметим, что в кристаллах граната с примесью хрома после интенсивного УФ или γ -облучения происходит переход части активатора в октаэдрической позиции в состояние Cr^{4+} . Дополнительное легирование кальцием или магнием с последующим окислительным отжигом приводит к переходу части ионов Cr^{3+} в состояние Cr^{4+} в октапозициях, а также миграции части ионов Cr^{4+} в тетраэдры. Расчеты оптических спектров ионов Cr^{4+} в окта- и тетраэдрических позициях полностью отвечают экспериментальным результатам.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Свиридов Д. Т., Смирнов Ю. Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. М.: Наука, 1977. 322 с.
- [2] Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 276 с.
- [3] Жариков Е. В., Осико В. В., Щербаков Н. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 48. № 7. С. 1330—1342.
- [4] Weber J., Reiseberg C. A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 2. P. 2032—2338.
- [5] Залюбовский И. И., Кулагин Н. А., Литвинов Л. А., Подус Л. П. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 3. С. 846—849.
- [6] Кулагин Н. А., Свиридов Д. Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. М.: Наука, 1986. 279 с.
- [7] Кулагин Н. А., Озеров М. Ф., Рохманова В. О. // ЖПС. 1987. Т. 46. № 3. С. 612—616.
- [8] Кулагин Н. А., Сандуленко В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 243—249.
- [9] Кулагин Н. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2039—2044.
- [10] Кулагин Н. А., Апанасенко А. Л., Казаков Н. А. // ЖПС. 1983. Т. 38. № 6. С. 988—993.
- [11] Kulagin N. A., Sviridov D. T. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. (London). 1983. V. 17. N 12. P. 4539—4546.
- [12] Köschecann // J. Phys. Chem. Sol. 1981. V. 42. N 1. P. 337—350.

Запорожский
государственный университет
Запорожье

Поступило в Редакцию
22 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
20 февраля 1989 г.