

# Спектрально-люминесцентные свойства сильнолегированных хромом монокристаллов форстерита. I. Спектры поглощения

В.Ф.Лебедев\*, А.В.Гайстер\*\*, С.Ю.Теняков\*, А.Е.Левченко\*, Е.М.Дианов\*, Е.В.Жариков\*\*

*Исследованы поляризованные спектры поглощения монокристаллов форстерита с весовым содержанием хрома в расплаве 0.015 % – 0.97 %. Большинство кристаллов выращивалось методом Чохральского в стандартных окислительных условиях (при объемном содержании кислорода 1.4 % – 2.4 %). Были также выращены кристаллы в атмосфере с повышенным объемным содержанием кислорода (~ 12 %) и в нейтральной атмосфере (100 % Ar). Для кристаллов, выращенных из расплава с весовым содержанием хрома свыше 0.6 %, наблюдается насыщение коэффициента поглощения ионов Cr<sup>4+</sup>. Максимальный коэффициент поглощения ионов Cr<sup>4+</sup> на длине волны  $\lambda_{\text{max}} = 1064$  нм составил ~ 3.2 см<sup>-1</sup>. С увеличением уровня легирования кристаллов возрастает также относительное содержание ионов Cr<sup>3+</sup> (примерно на 70 % в исследованном диапазоне). В кристалле, выращенном в атмосфере с повышенным объемным содержанием кислорода (~ 12 %), относительное содержание ионов Cr<sup>3+</sup> приблизительно в полтора раза ниже, чем в кристалле, выращенном в стандартной окислительной атмосфере.*

**Ключевые слова:** монокристаллы форстерита, хром, спектры поглощения.

## 1. Введение

Легированные ионами хрома Cr<sup>4+</sup> монокристаллы форстерита (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Cr<sup>4+</sup>) находят применение в перестраиваемых твердотельных лазерах ближнего ИК диапазона и в лазерах со сверхкороткими импульсами. В обоих случаях для увеличения эффективности лазерных систем необходимы качественные кристаллы с высоким уровнем легирования.

К настоящему времени опубликован ряд работ по исследованию спектрально-люминесцентных свойств кристаллов форстерита со «стандартным» весовым содержанием хрома 0.01 % – 0.02 % [1 – 14], в том числе работы по исследованию эффективности лазеров на отдельных кристаллах форстерита с более высоким содержанием хрома [4, 8 – 10].

Структура энергетических уровней ионов хрома Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>4+</sup>, полученная с использованием полумпирической теории кристаллического поля, удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми особенностями в спектрах поглощения [1, 3].

Вместе с тем данные о спектрально-люминесцентных свойствах кристаллов, приводимые в упомянутых исследованиях, отличаются неполнотой, а иногда и противоречивостью. В частности, данные о величине коэффициента поглощения ионов Cr<sup>4+</sup> в зависимости от общего уровня содержания хрома в исходном расплаве [11] вступают в противоречие с более поздними данными для от-

дельных сильнолегированных кристаллов, выращенных в той же лаборатории [8, 10]. Сравнение измеренных интенсивностей люминесценции Cr<sup>3+</sup>(2) (центров Cr<sup>3+</sup> в позициях M2 структуры форстерита с зеркальной симметрией) и Cr<sup>4+</sup> для двух кристаллов со значительным различием в концентрациях хрома показало, что с ростом общего содержания хрома в кристалле отношение концентраций ионов Cr<sup>4+</sup>/Cr<sup>3+</sup> увеличивается [8]. В то же время анализ спектров поглощения аналогичных кристаллов приводит к противоположному выводу [2, 11, 14].

Целью настоящей работы являлось систематическое исследование поляризованных спектров поглощения кристаллов форстерита при монотонном увеличении содержания хрома во всем диапазоне, реализуемом при выращивании кристаллов методом Чохральского.

## 2. Эксперимент

Монокристаллы Cr–Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> выращивались из расплава методом Чохральского в стандартной окислительной атмосфере на основе азота (при объемном содержании кислорода 1.4 % – 2.4 %), а также в сильноокислительной (12 % O<sub>2</sub>) и нейтральной (100 % Ar) атмосферах из иридиевых тиглей на ориентированные вдоль оси *a* заготовки (здесь и далее все кристаллографические данные приводятся в установке *Pbnm*).

При приготовлении шихты использовались оксид магния MgO марки ОСЧ 11-2 и высокодисперсный оксид кремния SiO<sub>2</sub> производства компании «Wacker» (чистота 99.99 %). Весовая концентрация ионов хрома в расплаве увеличивалась от образца к образцу в диапазоне 0.015 % – 0.97 %. Необходимое количество легирующей примеси в форме Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлялось в тигель непосредственно перед каждым очередным процессом выращивания. Далее под концентрацией хрома везде понимается концентрация хрома в исходном расплаве. Данные о кон-

\*Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vfeb@fo.gpi.ru

\*\*Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Табл. 1. Концентрация хрома в исходном расплаве и характер ростовой атмосферы кристаллов.

Номер образца	Весовая концентрация Cr в расплаве (%)	Объемное содержание O <sub>2</sub> в ростовой атмосфере (%)
1	0.015	2.25
2	0.03	2.20
3	0.04	2.10
4	0.07	2.40
5	0.22	2.05
6	0.36	2.05
7	0.61	2.05
8	0.76	2.10
9	0.97	2.10
10	0.11	12.00
11	0.13	1.40
12	0.15	0 (100 % Ar)

центрациях хрома в исходном расплаве и о характере ростовой атмосферы для всех выращенных кристаллов приведены в табл. 1.

Для проведения спектроскопических исследований из кристаллов были изготовлены ориентированные по кристаллографическим осям образцы в виде прямоугольных параллелепипедов сечением  $3 \times 3$  мм и тонкие ( $\sim 0.5$  мм), перпендикулярные кристаллографическим осям плоскопараллельные пластины.

Спектры пропускания образцов измерялись с помощью двухлучевого спектрофотометра Lambda 900 (Perkin Elmer).

### 3. Результаты измерений и их обсуждение

Форстерит (семейство оливина) относится к ортосиликатам с изолированным расположением отдельных тетраэдров SiO<sub>4</sub>. Кристалл имеет пространственную группу симметрии  $D_{2h}^{16}$  (или  $Pbnm$ ). Основным структурным мотивом в кристалле являются состоящие из магниевых октаэдров (MgO<sub>6</sub>) зигзагообразные цепи, параллельные оси  $c$ . В структуре имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов магния, одна половина которых находится в октаэдрах с центром инверсии (Mg(1)), а другая – в октаэдрах с плоскостью зеркальной симметрии (Mg(2)). Цепочки магниевых октаэдров, отстоящие друг от друга на расстояние  $a$  (т.е. на величину трансляции вдоль оси  $a$ ), соединяются кремниевыми тетраэдрами, которые можно рассматривать как вытянутые вдоль оси  $a$  тригональные пирамиды. Ионы Cr<sup>3+</sup>, замещающие ионы Mg<sup>2+</sup>, образуют два неэквивалентных по симметрии центра Cr<sup>3+</sup>(1) и Cr<sup>3+</sup>(2), а ионы Cr<sup>4+</sup> замещают ионы Si<sup>4+</sup>.

Таким образом, в кристалле одновременно присутствуют ионы хрома, по крайней мере в двух указанных зарядовых состояниях. Следовательно, в общем случае имеется потенциальная возможность практического применения легированных хромом кристаллов форстерита в качестве активной среды твердотельного лазера для генерации излучения на ионах как Cr<sup>4+</sup>, так и Cr<sup>3+</sup>.

К настоящему времени практическое применение нашли лишь кристаллы, обеспечивающие генерацию лазерного излучения на ионах Cr<sup>4+</sup>. Поэтому очень важны как оценка реального соотношения концентраций ионов

Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>4+</sup> в этих кристаллах, так и поиск возможностей уменьшения доли ионов Cr<sup>3+</sup> и увеличения концентрации ионов Cr<sup>4+</sup>.

Определение отношения Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> из спектров поглощения связано с трудностями, которые отмечают большинство исследователей и обусловлены сильным перекрытием полос поглощения, принадлежащих этим ионам. Однако, как будет показано ниже, оценка величины отношения Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> может быть получена путем сравнительного анализа спектров поглощения кристаллов, выращенных методом Чохральского в атмосферах с существенно различающимся содержанием кислорода.

Известно, что для кристаллов, выращенных в нейтральной атмосфере (100 % Ar), характерно преимущественное проявление в спектре поглощения полос, принадлежащих ионам Cr<sup>3+</sup>(2). Полосы поглощения ионов Cr<sup>3+</sup>, находящихся в октаэдрическом окружении с центром инверсии (Cr<sup>3+</sup>(1)), не регистрируются из-за дважды запрещенного перехода [6]. По данным ЭПР соотношение центров Cr<sup>3+</sup>(1):Cr<sup>3+</sup>(2) в кристаллах форстерита варьируется от 3:2 [15] до 9:2 [16]. Уже при незначительной объемной концентрации кислорода в ростовой атмосфере (более 1 %) в спектре поглощения начинают доминировать полосы, принадлежащие ионам Cr<sup>4+</sup> [1].

На рис. 1 показаны поляризованные спектры поглощения двух кристаллов: сильнолегированного, выращенного в окислительной атмосфере (№ 8, рис. 1, а), и выращенного в нейтральной атмосфере (№ 12, рис. 1, б). Приведенные спектры типичны для кристаллов, выращенных методом Чохральского, но, в отличие от опубликованных ранее, дополнены в УФ спектральном диапазоне. Здесь выделяются полосы поглощения, принадлежащие ионам Cr<sup>4+</sup>, – интенсивная полоса с  $\lambda_{\max} \sim 240$  нм и полоса с  $\lambda_{\max} \sim 375$  нм, а также ионам Cr<sup>3+</sup> – с  $\lambda_{\max} \sim 300$  нм.

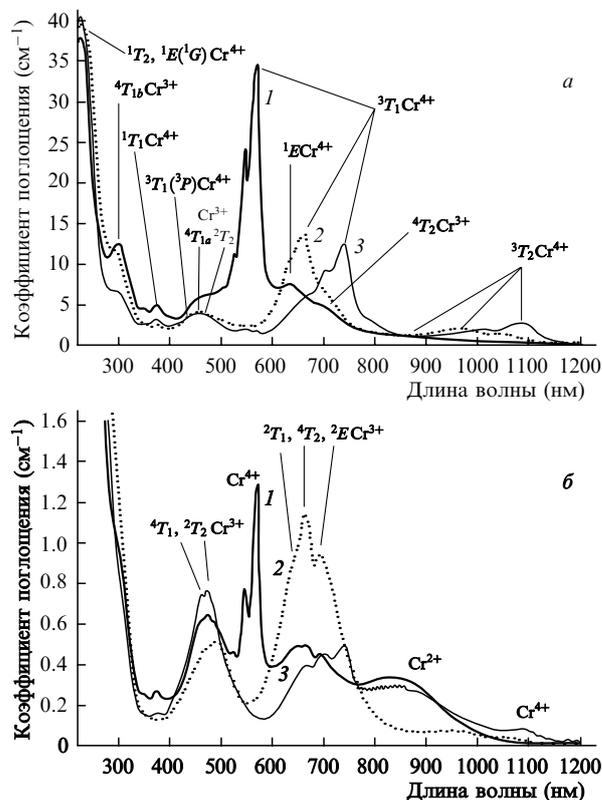


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов № 8 (а) и № 12 (б) при поляризации зондирующего света  $E||a$  (1),  $E||c$  (2) и  $E||b$  (3).

Структура энергетических уровней ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}(2)$  и  $\text{Cr}^{4+}$  в зависимости от симметрии ближайшего кислородного окружения с достаточной точностью описывается, например, с помощью полуэмпирической модели поля лигандов [1, 3]. Положение энергетических уровней ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}(2)$  и  $\text{Cr}^{4+}$  и их обозначения заимствованы из работ [1, 5].

В видимом диапазоне спектра кристалла, выращенного в нейтральной атмосфере (рис.1,б) и, следовательно, с малым относительным содержанием ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , доминируют две широкие полосы поглощения, принадлежащие ионам  $\text{Cr}^{3+}(2)$ , с максимумами  $\lambda_{\text{max}} \sim 470$  и  $680$  нм. Полоса поглощения с  $\lambda_{\text{max}} \sim 470$  нм образуется в результате перекрытия двух близкорасположенных полос с  $\lambda_{\text{max}} \sim 460$  и  $475$  нм (энергетические уровни  ${}^4T_1$  и  ${}^2T_2$  соответственно), а полоса  $680$  нм – в результате перекрытия трех полос с уровнями энергии  ${}^2T_{1a}$ ,  ${}^4T_2$  и  ${}^2E$  [1].

Сравнение спектров, приведенных на рис.1, показывает, что в кристалле, выращенном в окислительной атмосфере (рис.1,а), полосы поглощения, принадлежащие ионам  $\text{Cr}^{3+}(2)$ , практически полностью перекрыты более интенсивными полосами поглощения, принадлежащими ионам  $\text{Cr}^{4+}$ . Перекрытие полос наблюдается практически во всем спектральном диапазоне и для всех поляризаций зондирующего света. Однако в коротковолновой части рассматриваемого спектра (250–600 нм) можно найти область, где перекрытие полос минимально, а их интенсивность достаточна для точного измерения.

На рис.2 приведены спектры поглощения кристаллов в УФ и видимой областях (для поляризаций  $E||c$  и  $E||b$ ), выращенных в нейтральной атмосфере (№ 12), а также в атмосферах со значительным различием в уровнях кислорода (№ 10 и № 11). Заметное снижение доли  $\text{Cr}^{3+}(2)$  качественно проявляется в изменении формы широкой

полосы поглощения в области 470 нм при поляризации зондирующего света  $E||c$  (кривые 1 и 2, рис.2,а). Отчетливо видно, что она является суперпозицией полос поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  и полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм, приписываемой иону  $\text{Cr}^{4+}$  в энергетическом состоянии  ${}^3T_1({}^3P)$  [5]. Ранее данная полоса поглощения иона  $\text{Cr}^{4+}({}^3T_1({}^3P))$  в этой же поляризации описывалась только однажды как слабая и регистрировалась при низкой температуре [5]. В нашем случае эта полоса отчетливо проявляется при комнатной температуре, причем очевидно ее присутствие и в левом плече полосы поглощения с максимумом  $\sim 470$  нм при поляризации зондирующего света  $E||b$ . Необходимо отметить, что концентрации ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в образцах № 11 и № 10 (кривые 1 и 2 на рис.2) одинаковы, что подтверждается равенством величин поглощения в полосе  ${}^3T_2$  (рис.1,а). Поэтому очевидно (рис.2,б), что и полоса поглощения с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} \sim 375$  нм принадлежит ионам  $\text{Cr}^{4+}$ , но не энергетического уровня  ${}^3T_1({}^3P)$  [1], а более высокого –  ${}^1T_1$  (наблюдается также существенное различие в характере поляризации полос 375 и 440 нм).

Из рис.2,б следует, что надежная оценка изменения содержания ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  в кристалле может быть сделана по полосе поглощения с максимумом в области  $\sim 470$  нм при поляризации зондирующего света  $E||b$ . В этом случае эффект перекрытия полос поглощения, принадлежащих ионам  $\text{Cr}^{3+}(2)$  и  $\text{Cr}^{4+}$ , минимален, причем увеличение объемного содержания кислорода в атмосфере роста до  $\sim 12\%$  привело к уменьшению интенсивности полосы поглощения, а следовательно, и содержания ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  в кристалле примерно в 1.5 раза. Более полные данные об изменении содержания ионов различной валентности в кристаллах, выращенных методом Чохральского при монотонном увеличении концентрации кислорода в атмосфере роста, готовятся к печати.

Интересно отметить по крайней мере одно существенное различие (в рассматриваемом спектральном диапазоне) спектров поглощения наших кристаллов, выращенных методом Чохральского в атмосфере с высоким объемным содержанием кислорода ( $\sim 12\%$ ), и кристаллов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}, \text{Al}$ , выращенных LHPG-методом и также в атмосфере с высоким содержанием кислорода (8%) [13]. Это различие связано с положением максимума полосы поглощения, приписываемой ионам  $\text{Cr}^{4+}({}^3T_1({}^3P))$  при поляризации зондирующего света  $E||c$  [13]. В отличие от спектров поглощения наших образцов ( $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм, кривая 2 на рис.2,а), в спектрах из работы [13] этому поглощению приписана полоса с  $\lambda_{\text{max}} \sim 400$  нм, т. е. полоса, сдвинутая на 40 нм в коротковолновую часть спектра. По-видимому, положение указанной полосы не является аппаратной ошибкой, поскольку она же зарегистрирована и в спектре возбуждения ИК люминесценции ионов  $\text{Cr}^{4+}$  [13]. Низкий уровень концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  в сравниваемых кристаллах подтверждается отсутствием в спектрах поглощения при поляризации зондирующего света  $E||c$  полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  с  $\lambda_{\text{max}} \sim 470$  нм.

Отмеченные различия в спектрах поглощения являются, очевидно, следствием различий в структурах оптических центров ионов хрома в наших образцах и образцах из работы [13]. Причиной этого может быть как дополнительное легирование кристаллов форстерита ионами алюминия в [13], так и технологические особенности использованных ростовых методов. В [13] эти вопросы не обсуждаются, однако ясно, что увеличение окисли-

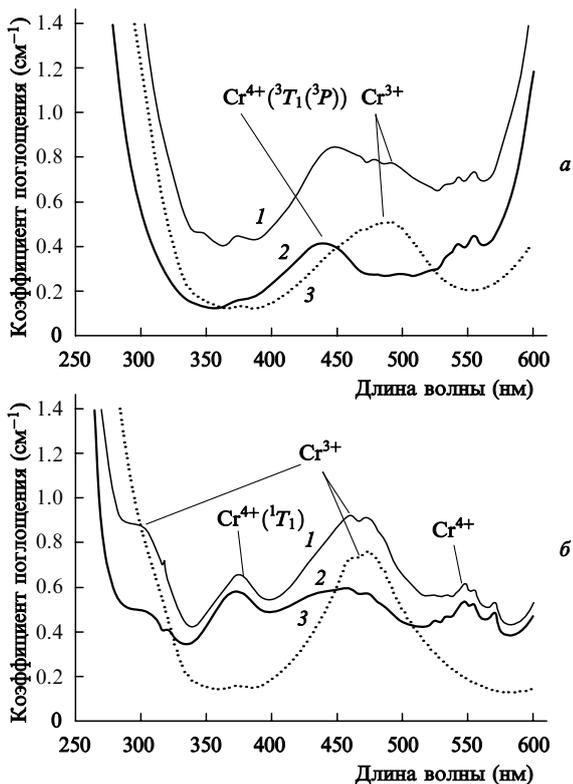


Рис.2. Спектры поглощения кристаллов № 11 (1), № 10 (2) и № 12 (3) при поляризации зондирующего света  $E||c$  (а) и  $E||b$  (б).

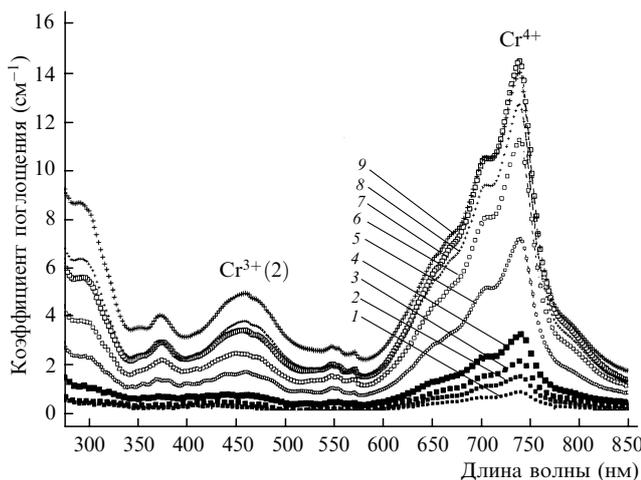


Рис.3. Спектры поглощения кристаллов №1–9 при поляризации зондирующего света  $E\parallel b$ ; номера кривых соответствуют номерам кристаллов из табл.1.

тельного характера атмосферы роста в методе Чохральского к подобному изменению спектра поглощения не приводит.

Изменение спектров поглощения кристаллов во всем исследуемом диапазоне легирования для спектрального интервала 250–850 нм в зависимости от концентрации хрома в расплаве и при поляризации зондирующего света  $E\parallel b$  показано на рис.3. Хорошо видно, что в сильнолегированных кристаллах наблюдаются насыщение концентрации ионов  $Cr^{4+}$  ( $\lambda_{max} \sim 740$  нм) и отсутствие такового для ионов  $Cr^{3+}$  (2) ( $\lambda_{max} \sim 470$  нм).

С помощью спектров поглощения, приведенных на рис.3, по суммарной интенсивности поглощения в характерных частях спектра может быть определен характер зависимостей изменения концентрации ионов хрома разной валентности в кристалле от его общего содержания. Такие зависимости показаны на рис.4. На вставке рис.4 представлены те же зависимости, но уже нормированные на максимум своего значения для каждой длины волны. Последняя операция более отчетливо выявляет преимущественный вклад ионов  $Cr^{4+}$  в суммарное поглощение для каждой из характерных длин волн.

Поглощение в полосах с  $\lambda_{max} \sim 1085$ , 740 и 240 нм определяется преимущественным вкладом ионов  $Cr^{4+}$  и имеет тенденцию к насыщению при весовых концентрациях хрома более 0.6%. Полоса поглощения с  $\lambda_{max} \sim 240$  нм на рис.3 не приведена, поскольку ее интенсивность ( $\sim 35$  см $^{-1}$ ) в несколько раз превышает интенсивность всех остальных полос. Для удобства на рис.4 показана зависимость поглощения для длины волны света  $\lambda_{max} = 1064$  нм Nd:YAG-лазера, широко используемого в качестве источника накачки в том случае, когда активной средой лазера являются кристаллы форстерита. Максимальный коэффициент поглощения для  $\lambda_{max} = 1064$  нм составил  $\sim 3.2$  см $^{-1}$ .

Из рис.4 видно, что характер зависимости интенсивности поглощения в полосе с  $\lambda_{max} \sim 470$  нм, принадлежащей ионам  $Cr^{3+}$  (2), от общей концентрации хрома в исходном расплаве близок к линейному. Ранее в работе [11] также делался вывод о линейном росте концентрации  $Cr^{3+}$  (2) и о насыщении концентрации ионов  $Cr^{4+}$  в кристаллах. Однако приведенное значение максимального поглощения для ионов  $Cr^{4+}$  было слишком низким ( $\sim 1$

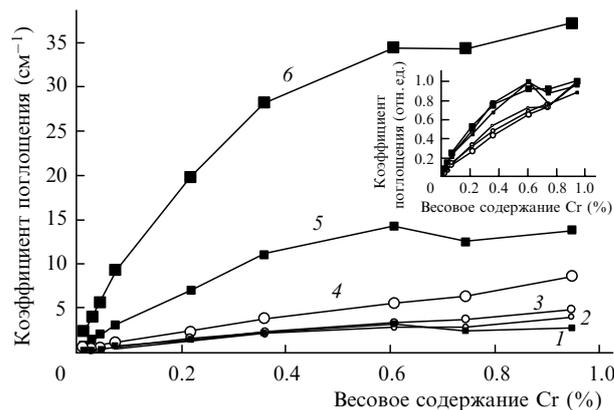


Рис.4. Зависимости коэффициента поглощения кристалла для характерных длин волн от общей весовой концентрации хрома в исходном расплаве для  $\lambda = 1064$  (1), 375 (2), 470 (3), 300 (4), 740 (5) и 240 нм (6) при поляризации зондирующего света  $E\parallel b$ . На вставке – те же зависимости при нормировке коэффициента поглощения кристалла на максимальное значение для каждой из длин волн.

см $^{-1}$ ) и противоречило данным [8, 10] по отдельным кристаллам, полученным в той же лаборатории [11].

Зависимости для поляризации зондирующего света  $E\parallel a$ , построенные аналогично вставке на рис.4, также демонстрируют насыщение поглощения в наиболее интенсивной полосе, принадлежащей ионам  $Cr^{4+}$ , с  $\lambda_{max} \sim 571$  нм и линейный рост интенсивности поглощения в полосе, принадлежащей ионам  $Cr^{3+}$ , с ярко выраженным максимумом при  $\lambda_{max} \sim 300$  нм (см. рис.1,а).

Следует отметить, что в спектрах рис.3 общее поглощение в полосе с  $\lambda_{max} \sim 375$  нм, принадлежащей иону  $Cr^{4+}$ , не испытывает насыщения. Это объясняется тем, что суммарная интенсивность поглощения в спектральном диапазоне 300–500 нм (рис.2) определяется, во-первых, перекрытием близкорасположенных полос поглощения ионов  $Cr^{3+}$  (300 и 470 нм). Во-вторых, очевиден вклад в суммарное поглощение полос ионов других валентностей, в частности, возможно, ионов  $Cr^{6+}$ , т.к. появление дополнительного поглощения отчетливо проявляется при переходе от нейтральных условий роста кристаллов (рис.2,а, кривая 3) к окислительным (рис.2,а, кривая 1). Для поляризации зондирующего света  $E\parallel a$  не наблюдается насыщения интенсивности поглощения для полосы с  $\lambda_{max} \sim 630$  нм, приписываемой уровню  $E$  иона  $Cr^{4+}$ . Вероятно, в этом случае также велик вклад в суммарное поглощение полос ионов других валентностей.

Таким образом, ионы хрома разной валентности имеют разные тенденции заполнения соответствующих им локальных структурных позиций в форстеритной матрице. Не исключено, что полученные зависимости реализуются только в исследованном диапазоне легирования кристаллов. Причина различий в характере зависимостей, описывающих изменение концентраций ионов трех- и четырехвалентного хрома с ростом уровня легирования кристаллов, не вполне ясна. Возможно также, что линейный рост концентрации ионов  $Cr^{3+}$  (2) характерен только для ионов  $Cr^{3+}$  в данной симметрии локального окружения, т.е. в одной из двух структурных позиций ионов хрома, присутствующих в кристалле. Большая определенность может быть достигнута при одновременном исследовании всех имеющихся центров  $Cr^{3+}$  с привлечением дополнительных методов исследования, в частности ЭПР-спектроскопии.

Из рис.4 следует, что с увеличением уровня легирования кристаллов возрастает также и относительное содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$ . Изменению отношения концентраций ионов  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  соответствует изменение отношения коэффициентов поглощения полос, характерных для этих ионов,  $\alpha_{470\text{нм}}/\alpha_{740\text{нм}}$ , где  $\alpha_{470\text{нм}}$  и  $\alpha_{740\text{нм}}$  – коэффициенты поглощения в полосах с  $\lambda_{\text{max}} = 740$  нм для ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  в позициях М2 структуры форстерита с зеркальной симметрией и  $\lambda_{\text{max}} = 740$  нм для ионов  $\text{Cr}^{4+}$  соответственно. В исследованном диапазоне легирования кристаллов отношение  $\alpha_{470\text{нм}}/\alpha_{740\text{нм}}$  увеличивается примерно на 70 %.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведено систематическое исследование поляризованных спектров поглощения сильнолегированных кристаллов форстерита, выращиваемых методом Чохральского. Показано, что увеличение уровня легирования ионами  $\text{Cr}^{4+}$  монокристаллов форстерита, выращиваемых в стандартной окислительной атмосфере, ограничивается насыщением их концентрации. При этом рост содержания ионов  $\text{Cr}^{4+}$  сопровождается значительным относительным ростом концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$ . Не менее чем полуторакратное снижение концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  достигается при существенном увеличении содержания кислорода в атмосфере роста кристаллов. Более полный анализ влияния концентрации кислорода на концентрацию ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  и  $\text{Cr}^{4+}$  является предметом дальнейших исследований. Достоверная оценка относительного изменения концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}(2)$  может быть получена из анализа спектров поглощения в поляризации  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$ . Детальный анализ изменения концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в

обеих структурных позициях, а также ионов  $\text{Cr}^{4+}$  требует привлечения дополнительных количественных методов исследования, в частности ЭПР.

1. Petricevic V., Gayen S.K., Alfano R.R. *OSA Proc. Tunable Sol. State Lasers* (Washington, DC: OSA, 1989, v. 5, p. 77).
2. Yamaguchi Y., Yamagishi K., Sugimoto A., Nobe Y. *OSA Proc. Advanced Sol. State Lasers* (Washington, DC: OSA, 1991, v. 10, p. 52).
3. Jia W., Liu H., Jaffe S., Yen W.M., Denker B. *Phys. Rev. B*, **43**, 5234 (1991).
4. Carrig T.J., Pollock C.R. *IEEE J. Quantum Electron.*, **29**, 2835 (1993).
5. Hazenkamp M.F., Gudel H.U., Atanasov M., Kesper U., Reinen D. *Phys. Rev. B*, **53**, 2367 (1996).
6. Baryshevski V.G., Korzhik M.V., Livshitz M.G., Tarasov A.A., Kimaev A.E., Mishkel I.I., Meilman M.L., Minkov B.J., Shkadarevich A.P. *OSA Proc. Advanced Sol. State Lasers* (Washington, DC: OSA, 1991, v. 10, p. 26).
7. Moncorge R., Cormier G., Simkin D.J., Capobianco J.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **27**, 114 (1991).
8. Fujii T., Nagano M., Nemoto K. *OSA Proc. Advanced Sol. State Lasers* (Washington, DC: OSA, 1995, v. 24, p. 474).
9. McKinnie I.T., King T.A. *OSA TOPS Advanced Sol. State Lasers* (Washington, DC: OSA, 1996, v. 1, p. 76).
10. McKinnie I.T., Choe R.Y. *Opt. Quantum Electron.*, **29**, 605 (1997).
11. Yamaguchi Y., Yamagishi K., Nobe Y. *J. Crystal Growth*, **128**, 996 (1993).
12. Verdun H.R., Thomas L.M., Andrauskas D.M., McCollum T., Pinto A. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2593 (1988).
13. Verdun H.R., Thomas L.M., Andrauskas D.M. *Proc. OSA Topical Meeting Tunable Sol. State Lasers* (Washington, DC: OSA, 1989, v. 5, p. 85).
14. Yamazaki T., Anzai Y. *Abstracts 13th Intern. Conf. Crystal Growth* (Kyoto, Japan, 2001, p. 89).
15. Rager H. *Phys. Chem. Minerals*, **1**, 371 (1977).
16. Mass J.L., Burlitch J.M., Markgraf S.A., Higuchi M., Dieckman R., Barber D.B., Pollock C.R. *J. Crystal Growth*, **165**, 250 (1996).