

УДК 550.8.014

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА МЕЖДУ КРИСТАЛЛОМ  
И РАСПЛАВОМ ФОРСТЕРИТА В ЗАВИСИМОСТИ  
ОТ УСЛОВИЙ РОСТА И ЛЕГИРОВАНИЯ© 2004 г. В. Б. Дудникова, А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, Н. И. Гулько,  
В. Г. Сенин, академик В. С. Урусов

Поступило 15.04.2003 г.

Монокристаллы форстерита, легированные хромом, находят применение в качестве активной среды лазеров ближнего инфракрасного диапазона, при этом роль лазерных центров играют ионы  $\text{Cr}^{4+}$ . Принципиально возможно также получение лазерного эффекта на ионах  $\text{Cr}^{3+}$  [1].

Общее содержание и преимущественное валентное состояние ионов хрома в форстерите –  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{4+}$  – определяются условиями выращивания кристаллов. В настоящей работе исследована зависимость коэффициента распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита ( $K_{\text{Cr}}$ ) от исходного содержания хрома в расплаве, фугитивности кислорода в ростовой атмосфере, а также дополнительного легирования.

Установлено, что  $K_{\text{Cr}}$  уменьшается с ростом концентрации примеси в расплаве или при увеличении  $f_{\text{O}_2}$  и увеличивается при дополнительном легировании литием. Рассмотрены причины наблюдаемых изменений  $K_{\text{Cr}}$ .

Монокристаллы форстерита выращивали из расплава методом Чохральского (Czochralski). Легирующие добавки хрома и лития вводили в шихту в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  соответственно. Содержание хрома в кристаллах определяли на электронном микроанализаторе Camebax, лития – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Коэффициент распределения оценивали экстраполяцией на нулевую точку зависимости  $C_S/C_{L_0}$  от  $g$ , где  $C_S$  – концентрация примеси в кристалле,  $C_{L_0}$  – исходная концентрация примеси в расплаве,  $g$  – доля закристаллизованного расплава.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента распределения хрома от  $C_{L_0}$  и  $C_{S_0}$  ( $C_{S_0}$  получены экстраполяцией  $C_S$  на  $g = 0$ ). Исходная концентрация хрома в расплаве менялась от 0.07 до 0.97 мас. %. Видно, что  $K_{\text{Cr}}$  с ростом концентрации примеси уменьшается более чем в три раза. Экстраполяция зависимости  $K_{\text{Cr}}$  от  $C_{L_0}$  в область низких концентраций хрома дает значение предельного коэффициента распределения, соответствующего  $C_{L_0} \rightarrow 0$ , равное 0.23. Коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита можно считать постоянным только для  $C_{L_0} \leq 0.1\text{--}0.2$  мас. %. При дальнейшем увеличении содержания примеси в расплаве темпы роста концентрации примеси в кристалле замедляются и  $C_{S_0}$  достигает состояния, близкого к насыщению, а  $K_{\text{Cr}}$  уменьшается. Вместе с тем следует подчеркнуть, что система находится в области гомогенности. Об этом свидетельствует монотонный характер распределения примеси по длине

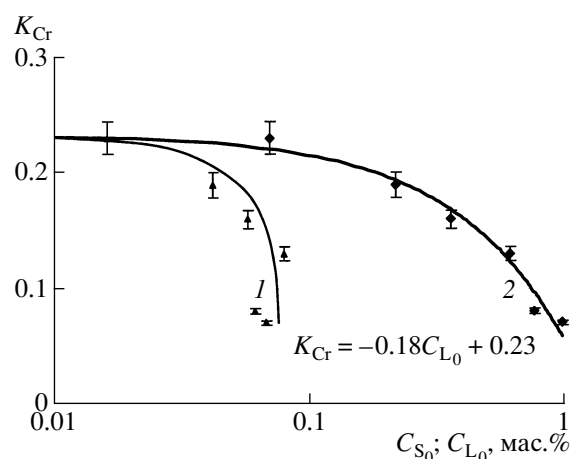


Рис. 1. Зависимости  $K_{\text{Cr}}$  от начальной концентрации примеси в кристалле (1) и исходной концентрации примеси в расплаве (2) ( $\lg f_{\text{O}_2} = -1.7$ ).

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского  
Российской Академии наук, Москва  
Научный центр лазерных материалов  
и технологий Института общей физики  
Российской Академии наук, Москва

кристаллов, микронзондовое исследование кристаллов подтвердило отсутствие выделений вторых фаз. Такое изменение  $K_{Cr}$  может быть связано с проявлением аномального хода температурной зависимости линии солидуса.

Мы полагаем, что в основе наблюдаемого нами явления лежит образование в расплаве кластеров с участием атомов хрома, что затрудняет вхождение примеси в кристалл. При этом с увеличением концентрации примеси в расплаве и соответствующим уменьшением температуры кристаллизации вероятность образования в расплаве таких кластеров возрастает, препятствуя увеличению растворимости хрома в кристаллах форстерита. Предельная растворимость хрома в выращенных нами монокристаллах форстерита составила 0.07 мас. %.

Для изучения влияния  $f_{O_2}$  на  $K_{Cr}$  была исследована серия кристаллов, выращенных в особо чистом аргоне, а также в смеси азота и кислорода, где содержание последнего менялось от 0.85 до 12 об. %. Исходная концентрация хрома в расплаве составляла 0.11–0.14 мас. %.

Полученные результаты представлены на рис. 2а и свидетельствуют о резком уменьшении  $K_{Cr}$  с ростом  $f_{O_2}$ . Наши результаты дополнены имеющимися литературными данными. Помимо экспериментальных данных о зависимости  $K_{Cr}$  от  $f_{O_2}$  на рисунке представлены результаты ЭПР-определения содержания ионов  $Cr^{4+}$  в кристаллах, выращенных в разных окислительно-восстановительных условиях [2] (светлые точки).

Для анализа этих данных мы рассмотрели три модели поведения хрома при кристаллизации форстерита. Во всех моделях принято, что в рассматриваемом диапазоне  $f_{O_2}$  примесь хрома присутствует в кристалле в форме ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$ , что хорошо известно из литературы [2, 3]. Данные о валентном состоянии хрома в расплаве форстерита отсутствуют. Вместе с тем известно, что в силикатных расплавах более сложного состава в окислительных условиях в равновесии находятся ионы  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{6+}$  [4]. Было проанализировано последовательно сосуществование в расплаве ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$  (модель I), ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{6+}$  (модель II) и ионов  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$  и  $Cr^{6+}$  (модель III).

В рамках модели I нельзя описать имеющиеся экспериментальные данные. Это удастся сделать лишь при допущении наличия в расплаве ионов в форме  $Cr^{6+}$ . Модели II и III одинаково хорошо описывают экспериментальные данные (кривые для кристалла на рис. 2а, рассчитанные по моделям II и III, практически совпадают) и дают сходную картину поведения хрома в расплаве (для модели II линия  $Cr^{4+}$  на рис. 2б отсутствует). Согласно

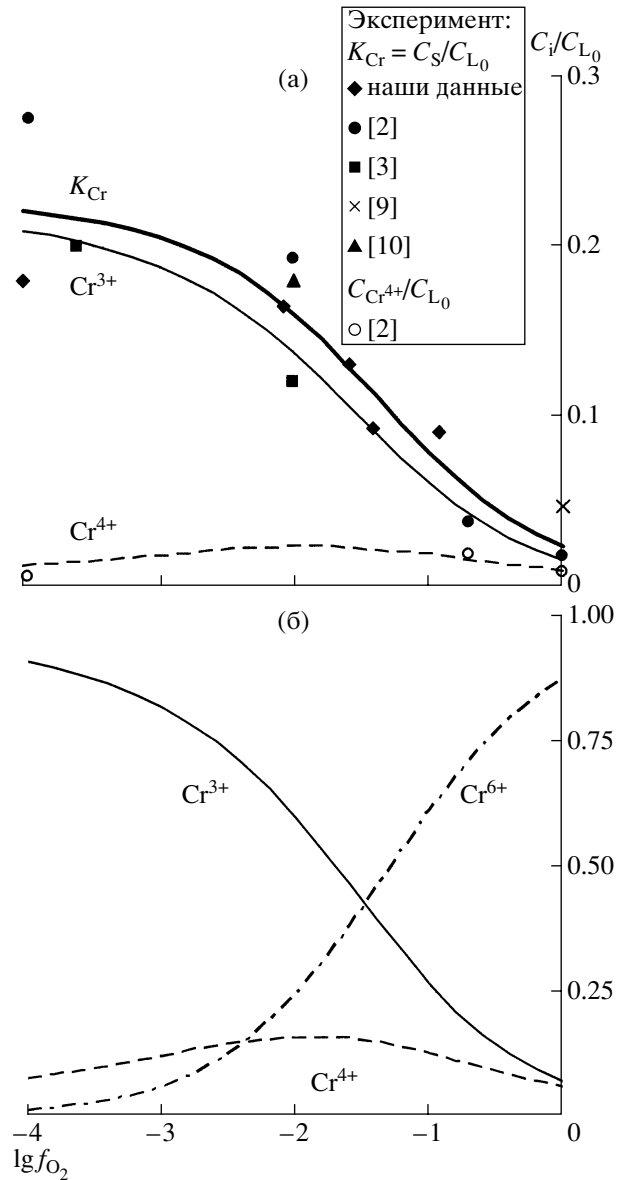


Рис. 2. Зависимость  $K_{Cr}$  от фугитивности кислорода и соотношение разновалентных форм хрома в кристалле (а) и расплаве (б). Точки – экспериментальные данные, кривые – результаты расчета.

этим моделям, по мере роста  $f_{O_2}$  происходит накопление в расплаве ионов  $Cr^{6+}$ , концентрация ионов  $Cr^{3+}$  в расплаве уменьшается и, как следствие, уменьшается содержание ионов  $Cr^{3+}$  в кристалле. Содержание же ионов  $Cr^{4+}$  в кристалле, и в расплаве при изменении  $f_{O_2}$  меняется мало. В результате этого происходит резкое уменьшение общего содержания примеси хрома в кристаллах и уменьшение  $K_{Cr}$  с ростом  $f_{O_2}$ .

Хотя с увеличением  $f_{O_2}$  содержание ионов  $Cr^{4+}$  в кристаллах форстерита практически не меняется,

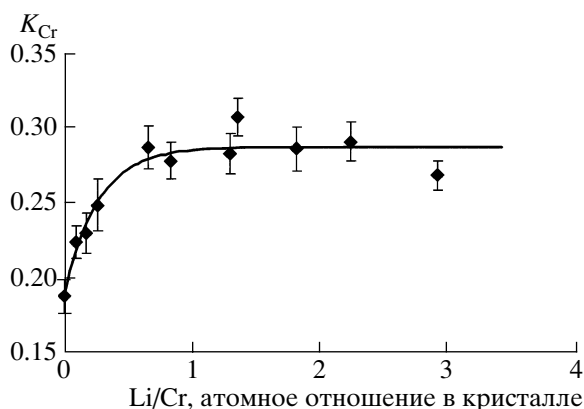


Рис. 3. Зависимость  $K_{Cr}$  от атомного соотношения легирующих примесей лития и хрома в кристалле.

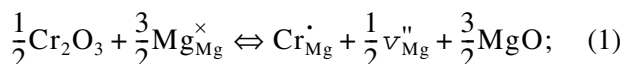
их доля в общем содержании хрома существенно возрастает за счет снижения доли ионов  $Cr^{3+}$ . Парциальный коэффициент распределения ионов  $Cr^{3+}$  ( $K_{Cr^{3+}}$ ), оцененный по моделям II и III, составляет 0.2;  $K_{Cr^{4+}}$  для модели III составляет 0.1. Величина  $K_{Cr^{2+}}$  может быть оценена из полученной нами ранее общей зависимости коэффициентов распределения двухвалентных примесей между кристаллом и расплавом форстерита от их ионного радиуса [5] и составляет приблизительно 0.5. Таким образом, с увеличением заряда иона хрома его коэффициент распределения между кристаллом и расплавом форстерита уменьшается.

В целом на величину общего  $K_{Cr}$  основное влияние оказывает  $Cr^{3+}$ , что связано с преобладанием его содержания в кристалле. Растворимость ионов  $Cr^{3+}$ , имеющих положительный избыточный заряд по отношению к замещаемому иону магния, может быть увеличена за счет дополнительного легирования ионами, заряд которых меньше, чем заряд замещаемого катиона матрицы. С целью выбора наиболее подходящего зарядового компенсатора нами было проведено компьютерное моделирование структуры форстерита, основанное на процедуре минимизации статической энергии кристаллической решетки. Расчеты проводили с использованием программы GULP [6].

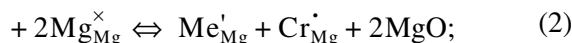
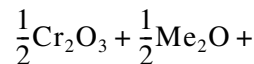
Мы сравнили энергии растворения ионов  $Cr^{3+}$  для следующих механизмов зарядовой компенсации\*:

\* Нижний индекс означает структурную позицию в кристалле, верхний — заряд: отмеченный крестом равен заряду иона в данной позиции идеальной решетки, жирной точкой — избыточный положительный, штрихом — избыточный отрицательный.

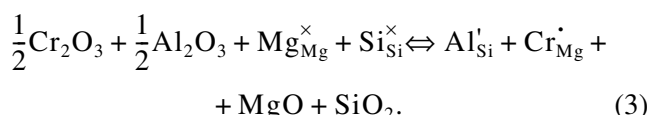
а) магниевыми вакансиями  $v''_{Mg}$



б) одновалентными ионами  $Me'_{Mg}$  в магниевой подрешетке ( $Li'_{Mg}$  и  $Na'_{Mg}$ )



в) трехвалентными ионами алюминия в кремниевой подрешетке  $Al'_{Si}$



Моделирование структуры форстерита было проведено в рамках ионного приближения с частичным учетом эффектов ковалентности с помощью потенциала изгиба угла связи O–Si–O и допущения о поляризуемости ионов кислорода. Использованы параметры потенциалов из работ [7, 8].

Расчеты показывают, что следует ожидать уменьшения растворимости  $Cr^{3+}$  в форстерите в ряду зарядовых компенсаторов:  $Li'_{Mg} > Na'_{Mg} > v''_{Mg} > Al'_{Si}$ . Наибольшего увеличения растворимости  $Cr^{3+}$  в форстерите можно ожидать при сопряженном изоморфизме с  $Li^+$ . Именно этот случай мы и исследовали экспериментально.

Исследованы серии кристаллов, легированных только хромом, а также совместно хромом и литием. Концентрация хрома в расплаве составляла  $0.06 \pm 0.01$  мас. %. Концентрация лития в расплаве менялась от 0.01 до 0.42 мас. %. Рост проводили в атмосфере особо чистого аргона, поскольку известно, что в создаваемых при этом условиях ( $\lg f_{O_2} \sim -4$ ) кристаллы содержат хром в основном в виде ионов  $Cr^{3+}$  [2].

Эксперименты показали, что при совместном легировании по мере увеличения содержания примеси лития в расплаве коэффициент распределения хрома сначала растет, а потом достигает насыщения (рис. 3). Коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита при сопряженном изоморфизме с литием может возрасти до полутора раз по сравнению с коэффициентом распределения индивидуальной примеси. Насыщение на зависимости коэффициента распределения хрома от концентрации лития наступает, когда атомное отношение примесей лития и хрома в кристалле близко к единице, что соответствует механизму взаимной зарядовой компенсации в соответствии с уравнением (2).

В заключение следует отметить, что установленные в работе закономерности изменения распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита являются важными для разработки технологии получения кристаллов с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 02-02-16360, 00-02-16103 и 00-15-98582).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипко Г.А., Матросов В.Н., Дворников С.С. и др. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. С. 228–230.
2. Mass J.L., Burlitch J.M., Markgraf S.A. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 165. P. 250–257.
3. Yamaguchi Y., Yamagishi K., Nobe Y. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 996–1000.
4. Schreiber H.D., Haskin L.A. Proc. VII Lunar. Sci. Conf. 1976. P. 1221–1258. N.Y.: Pergamon, 1976. P. 1221–1258.
5. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Урусов В.С. и др. // Материалы электрон. техники. 2000. № 2. С. 11–14.
6. Gale J.D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 629–637.
7. Freeman C.M., Catlow C.R.A. // J. Solid State Chem. 1990. V. 85. P. 65–75.
8. Jaoul O., Bertran-Alvarez Y., Libermann R.C. et al. // Phys. Earth and Planet. Inter. 1995. V. 89. P. 199–218.
9. Higuchi M., Geray R.F., Dieckmann R. et al. // J. Cryst. Growth. 1995. V. 148. P. 140–147.
10. Sugimoto A., Nobe Y., Yamazaki T. et al. // Phys. and Chem. Minerals. 1997. V. 24. P. 333–339.