

КРИСТАЛЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СКАНДИЙСОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ

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

Методом Чохральского выращены номинально чистые и активированные хромом и неодимом кристаллы твердых растворов $\text{GSAg}_{1-x}\text{GSGG}_x$ и $\text{GSAg}_{1-x}\text{ISGG}_x$ во всем диапазоне замещения. Получены зависимости параметра ячейки, плотности и коэффициентов распределения матричных элементов и активирующих примесей от состава твердого раствора.

Кристаллы редкоземельных скандийсодержащих гранатов (РЗСГ) — гадолиний-скандий-галлиевого (ГСГГ), иттрий-скандий-галлиевого (ИСГГ) и гадолиний-скандий-алюминиевого (ГСАГ) применяются в качестве матриц для эффективных твердотельных лазеров одно-, двух- и трехмикронного диапазона /1/. По своим спектрально-генерационным и физико-химическим параметрам эти три соединения заметно различаются /1, 2/.

В настоящей работе исследуется возможность соединения положительных качеств алюминиевых и галлиевых РЗСГ путем синтеза твердых растворов этих соединений с различным соотношением Al/Ga.

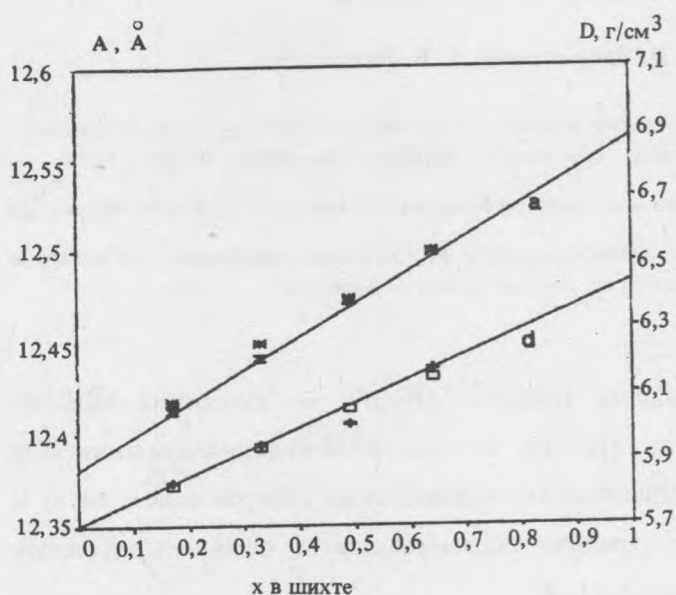
Кристаллы выращивались методом Чохральского из иридиевых тиглей по традиционной технологии /3/.

Распределение компонентов и активирующих примесей в кристаллах определялось с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Измерялась также плотность образцов, вырезанных из верхней и нижней частей кристаллов, путем гидростатического взвешивания в дистиллированной воде и параметр ячейки — методом порошковой дифрактометрии.

РЗСГ обладают протяженными областями гомогенности с очень пологими поверхностями ликвидуса /4, 5/, причем доминирующий механизм изоморфного замещения характеризуется кристаллохимической формулой $\{\text{Re}_{3-x}\text{Sc}_x\}[\text{Sc}_{2-y}\text{Me}_y](\text{Me}_3)\text{O}_{12}$. Здесь Re — редкоземельный элемент, Me — алюминий или галлий. Фигурные скобки обозначают позиции в структуре с додекаэдрической координацией по кислороду, квадратные скобки — октаэдрические позиции, круглые скобки — тетраэдрические позиции. Когруэнтноплавящиеся составы (КПС) ГСГГ, ИСГГ и ГСАГ существенно нестехиометричны /5—7/, им соответствуют значения $x = 0,043; 0,07$ и $0,12$ и $y = 0,138; 0,64$ и $0,23$.

При расчете состава шихты для выращивания твердых растворов мы основывались на этих

известных КПС, рассматривая их, а не стехиометрические соединения в качестве компонентов квазибинарных систем ГСАГ-ГСГГ и ГСАГ-ИСГГ.



Номинально чистые кристаллы ГСАГ_{1-x}ГСГГ_x ($x = 0,17; 0,33; 0,49; 0,64$) выращивались из тигля диаметром 30 и высотой 30 мм. Кристаллы были бесцветны и прозрачны по всей длине. На рис. 1 представлены значения параметра ячейки и плотности образцов в зависимости от величины x в шихте.

Рис. 1. Значения параметра ячейки A (\times , \blacksquare) и плотности D (\square , $+$) кристаллов ГСАГ_{1-x}ГСГГ_x в зависимости от состава шихты. Индексы (\times , \square) и (\blacksquare , $+$) относятся к образцам, вырезанным соответственно из верхней и нижней частей кристаллов.

Эти точки расположены весьма близко от прямых линий a и d , соединяющих значения параметра ячейки и плотности кристаллов ГСАГ и ГСГГ конгруэнтного состава. Аддитивность этих параметров при смешении свидетельствует о существовании непрерывного ряда твердых растворов со структурой граната между двумя КПС. При этом истинный состав кристаллов мало отличается от состава шихты, из которой они были выращены. Соответствующая диаграмма состояния квазибинарной системы характеризуется, по всей вероятности, очень малым зазором между линиями солидуса и ликвидуса.

Составы шихты и коэффициенты распределения компонентов и примесей в кристаллах ГСАГ_{1-x}ГСГГ_x и ГСАГ_{1-x}ИСГГ_x, легированных хромом и неодимом, выращенных из тиглей $\varnothing 60 \times 60$ и $\varnothing 80 \times 80$ мм, приведены в табл. 1. Концентрации Cr^{3+} и Nd^{3+} в расплаве составляли соответственно $(2-3,5) \cdot 10^{20}$ и $(4-5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Как и в случае номинально чистых кристаллов, коэффициенты распределения компонентов матрицы близки к 1.

В этом отношении твердые растворы РЗСГ выгодно отличаются от алюмо-галлиевых твердых растворов бинарных гранатов, таких, как иттрий-алюминиевый (ИАГ) и гадолиний-галлиевый (ГГГ) гранаты. Повышенная склонность ионов Al^{3+} занимать октаэдрические позиции в структуре приводит к тому, что при выращивании кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ коэффициент распределения алюминия (K_{Al}) заметно превышает единицу во всем диапазоне замещения /8/. По этой же

причине в системе $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$ кристаллы удовлетворительного качества можно получить лишь при малом содержании алюминия ($x \leq 1$). При $x > 2$ алюминий перестает входить в гранат, образуя дополнительную фазу $GdAlO_3$ со структурой перовскита (октаэдрическая координация для Al^{3+}) /9/.

В скандийсодержащих твердых растворах ситуация принципиально иная: большая часть октаэдрических позиций (в системе ГСАГ—ГСГГ не менее 90%) занята крупными ионами Sc^{3+} , которые образуют очень устойчивые комплексы $[ScO_6]^{9-}$ и препятствуют проявлению координационной тенденции ионов Al^{3+} .

Т а б л и ц а 1

Характеристики кристаллов, содержащих хром и неодим

Состав шихты	Коэффициенты распределения							Параметр ячейки *, Å	
	K_{Gd}	K_Y	K_{Sc}	K_{Al}	K_{Ga}	K_{Cr}	K_{Nd}	A_1	A_2
ГСАГ _{0,83} ГСГГ _{0,17}	—	—	—	—	—	1,06	0,65	12,413	12,417
ГСАГ _{0,67} ГСГГ _{0,33}	1,03	—	0,99	0,99	0,99	1,04	0,69	12,444	12,446
ГСАГ _{0,50} ГСГГ _{0,50}	—	—	—	—	—	1,04	0,70	12,474	12,477
ГСАГ _{0,77} ИСГГ _{0,23}	0,98	1,13	1,01	1,02	0,99	1,24	0,51	12,388	12,393
ГСАГ _{0,67} ИСГГ _{0,33}	0,98	1,12	0,96	1,04	0,94	1,28	0,52	12,388	12,391
ГСАГ _{0,33} ИСГГ _{0,67}	0,86	1,11	0,93	0,99	1,09	1,46	0,53	12,406	12,417

* Образцы вырезаны из верхней (A_1) и нижней (A_2) частей кристаллов; доля закристаллизованного расплава соответственно 5% и 45—60%.

Несмотря на более сложный состав, твердые растворы РЗСГ имеют определенные преимущества с точки зрения выращивания монокристаллов из расплава как перед галлиевыми (ГГГ, ГСГГ, ИСГГ), так и перед алюминиевыми (ИАГ, ГСАГ) гранатами /10/.

Коэффициенты распределения хрома и неодима изменяются в пределах $K_{Cr} = 1—1,45$, $K_{Nd} = 0,5—0,75$ в зависимости от состава твердого раствора.

Кристаллы диаметром 40 мм, длиной 120 мм и весом свыше 1 кг были выращены с плоским фронтом кристаллизации. Отношение диаметра кристалла к диаметру тигля составляло 0,4—0,6, доля закристаллизованного расплава — свыше 60%.

По основным спектрально-люминесцентным и генерационным характеристикам кристаллы твердых растворов РЗСГ с хромом и неодимом подобны кристаллам ГСГГ:Cr, Nd, причем возможность изменять в широких пределах состав матрицы позволяет оптимизировать эти характеристики.

Перспективность данных кристаллов для использования в твердотельных лазерах связана также с тем, что усложнение состава этих разупорядоченных сред не приводит к заметному ухудшению теплопроводности, которая при 300 К составляет (в $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) для кристалла К87 — 6,1; для К83 — 5,9 (сравни с ИСГГ:Сг, Nd — 7,9; ГСГГ:Сг, Nd — 6,4 и ГСАГ:Сг, Nd — 6,1).

Диапазон непрерывного изменения параметра ячейки $A = 12,38 - 12,56 \text{ \AA}$ представляет интерес с точки зрения использования этих кристаллов также в качестве подложечного материала.

Авторы благодарят П.А. Попова за измерение теплопроводности, а также С.Н. Козликина и Б.В. Мухина за измерение параметров ячейки кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов А.А. и др. В кн.: Труды ИОФАН, 26, 5 (1990).
2. Жариков Е.В. и др. Там же, с. 50.
3. Власов В.И. и др. Там же, с. 79.
4. Зиновьев С.Ю., Кржижановская В.А., Глушкова В.Б. Доклады АН СССР, **297**, 1410 (1987).
5. Lutts G.V. et al. Opt. Quant. Electron., **22**, S269 (1990).
6. Fratello V.J., Brandle C.D., Valentino A.J. J. Cryst. Growth, **80**, 26 (1987).
7. Кузьмичева Г.М. и др. Ж. неорган. химии, **34**, 1406 (1989).
8. Maresio M., Remeka J.P., Dernier P.D. Acta Cryst., **B24**, 1670 (1968).
9. Mateika D. In.: Current Topics in Material Science, Vol. 11. Ed. E. Kaldis. North-Holland, Amsterdam, 1984, p. 151.
10. Лутц Г.Б., Власов В.И., Жариков Е.В. и др. Препринт ИОФАН № 115, М., 1990.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 15 января 1991 г.