

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

Е.В. Жариков, Ю.Д. Заварцев, П.А. Студеникин

Показано, что при росте кристаллов с примесями переходных элементов необходимо учитывать вхождение в кристаллическую решетку ионов с различной степенью окисления. Определена зависимость коэффициента распределения примеси от частных коэффициентов распределения ионов с разной степенью окисления и соотношения их концентраций.

Примеси переходных элементов при росте кристалла могут входить в кристаллическую решетку с различной степенью окисления. Коэффициенты распределения примеси, определяющие отношение концентраций иона в кристалле и в расплаве для разных степеней окисления элемента будут различными, поскольку величина коэффициента распределения зависит от радиуса и заряда иона. В случае сложных систем надо учитывать возможность вхождения примеси данного заряда в позиции структуры с различными координационными числами, что также будет оказывать влияние на величину ее коэффициента распределения.

Рассмотрим особенности вхождения в кристалл примесей с различной степенью окисления при направленной кристаллизации. Обозначим разные степени окисления иона индексами α и β , а соответствующие эффективные коэффициенты распределения K_α , K_β . Пусть исходная концентрация примеси данного элемента в расплаве равна C_0 , а концентрации ионов в степени окисления α и β — $C_{0\alpha}$ и $C_{0\beta}$. Тогда

$$C_0 = C_{0\alpha} + C_{0\beta}. \quad (1)$$

В случае направленной кристаллизации в начале и в конце кристалла концентрации ионов будут равны $1/1$:

$$C_{1i} = K_i C_{0i}, \quad (2)$$

$$C_{2i} = K_i C_{0i} (1 - g)^{K_i - 1}, \quad (i = \alpha, \beta), \quad (3)$$

где g — доля закристаллизованного расплава; C_{1i} , C_{2i} — концентрация ионов в различном зарядовом состоянии в начале и в конце кристалла. Общие концентрации элемента в начале и в конце кристалла равны соответственно $C_1 = C_{1\alpha} + C_{1\beta}$; $C_2 = C_{2\alpha} + C_{2\beta}$. Используя формулу Пфанна для направленной кристаллизации, получим выражение для эффективного коэффициента распределения K данного элемента:

$$K = 1 + \ln [(C_{2\alpha} + C_{2\beta}) / (C_{1\alpha} + C_{1\beta})] / \ln (1 - g); \quad g < 1. \quad (4)$$

Из соотношений (1) — (4) построены зависимости K от $C_{0\beta}$ и K_β (рис. 1, 2). С увеличением содержания иона со степенью окисления β коэффициент распределения элемента уменьшается при $K_\beta < K_\alpha$ и, наоборот, возрастает при $K_\beta > K_\alpha$ (рис. 1). Наличие минимума на кривой $K(K_\beta)$ объясняется тем, что при $K_\beta < K_\alpha$ расплав быстрее обедняется ионом α с начальной концентрацией $C_{0\alpha}$.

Таким образом, общий коэффициент распределения K данного элемента зависит как от K_α , K_β , так и от концентрации каждого из ионов. Величина K может быть определена одним из методов, которые не различают ионы в разных степенях окисления, например, рентгеноспектральным анализом. Величины K_α и K_β могут быть рассчитаны, например, из спектров поглощения по формуле [2]:

$$K_i = 1 + \ln(\Theta_{2i} / \Theta_{1i}) / \ln(1 - g) \quad (i = \alpha, \beta), \quad (5)$$

где Θ_{11} и Θ_{21} — коэффициенты поглощения иона соответственно в верхней и нижней части кристалла.

В случае наложения спектров поглощения ионов в разной степени окисления может быть определен "спектроскопический" коэффициент распределения элемента, соответствующий данной длине волны, $\tilde{K}(\lambda)$. Если спектры ионов в различной степени окисления разделить невозможно, то спектроскопический метод не дает истинного значения эффективного коэффициента распределения. В таком случае измеряется суммарный коэффициент поглощения $\Theta(\lambda)$ обоих ионов данного элемента

$$\Theta(\lambda) = \sigma_a(\lambda)C_a + \sigma_\beta(\lambda)C_\beta, \quad (6)$$

где σ_a и σ_β — эффективные сечения поглощения иона в степенях окисления a и β на длине волны λ .

Из (2) — (6) получаем для \tilde{K} , соответствующего произвольной λ , зависимости, аналогичные представленным на рис. 1 и 2.

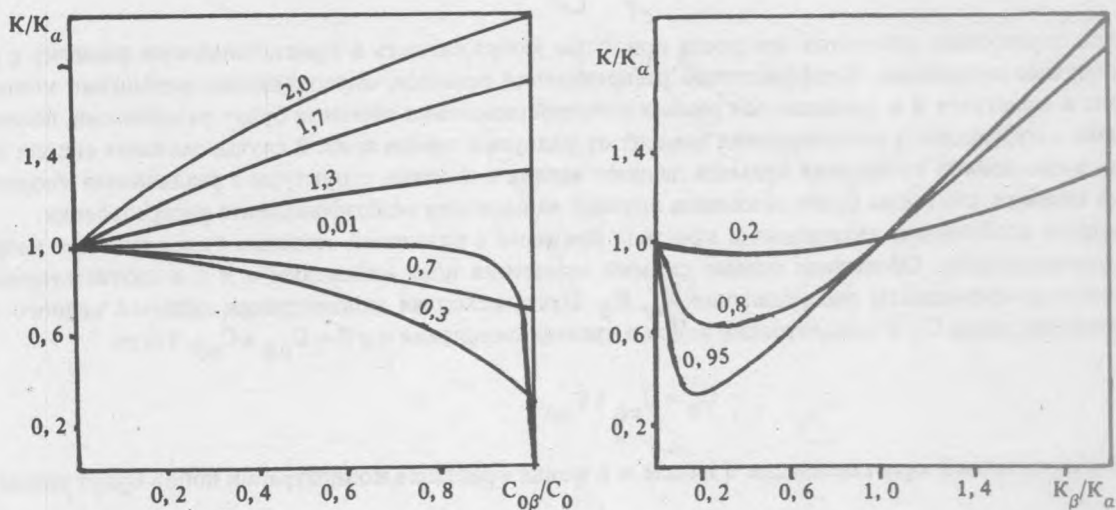


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения примеси K от концентрации $C_{0\beta}$ иона в степени окисления β для указанных значений K_β/K_a .

Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения примеси K от коэффициента распределения K_β иона в степени окисления β для указанных значений $C_{0\beta}/C_0$.

Таким образом, совокупность двух методов, например, таких как рентгеноспектральный и спектроскопический, позволяет определить исходные концентрации ионов разной степени окисления, используя полученные в настоящей работе зависимости. Легко показать, что связь между K и \tilde{K} определяется соотношением

$$(a^K - a^{K_a}) / (a^K - a^{K_\beta}) = \gamma(\lambda) (a^{\tilde{K}(\lambda)} - a^{K_a}) / (a^{\tilde{K}(\lambda)} - a^{K_\beta}), \quad (7)$$

где $a = 1 - g$, $\gamma(\lambda) = \sigma_a / \sigma_\beta$.

Выражение (7) позволяет вычислить коэффициент распределения иона в одной из степеней окисления, например, K_β в случае, когда этот ион входит только в комбинации с ионом в другой степени окисления a , а их спектры поглощения перекрываются.

Это соотношение позволяет также найти дисперсионную зависимость отношения эффективных сечений поглощения. Такая зависимость необходима для регулярного проведения анализов распределения элемента с переменной степенью окисления в рассматриваемых кристаллах. Соотношение (7) позволяет произвести

все последующие вычисления с использованием только спектров поглощения, не прибегая к трудоемкому методу рентгеноспектрального анализа.

Предлагаемый подход в полной мере может быть использован также для определения коэффициентов распределения примеси в случае вхождения ее в разные кристаллографические позиции. Частные коэффициенты распределения могут при этом существенно различаться. В качестве примера можно привести ионы Sc^{3+} , занимающие как октаэдрические, так и додекаэдрические позиции в структуре граната /3/. В данном случае следует дополнительно учитывать зависимость коэффициента распределения Sc^{3+} от его концентрации, так как содержание скандия в кристалле может быть значительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. П ф а н н В. Зонная плавка. М., Мир, 1970.
2. Fratello V. J. et al. J. of Cryst. Growth, 85, 229 (1987).
3. Глушкова В. Б. и др. ДАН СССР, 295, № 4, 907 (1987).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 27 октября 1988 г.

