

На правах рукописи



Винник Денис Александрович

**ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ХРИЗОБЕРИЛЛА И АЛЕКСАНДРИТА
ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2009

Работа выполнена на кафедре физической химии Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Михайлов Геннадий Георгиевич.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Трунин Александр Сергеевич,
кандидат физико-математических наук, доцент
Микляев Юрий Владимирович.

Ведущая организация – Институт минералогии Уральского отделения Российской академии наук.

Защита состоится ___ декабря 2009 г, в ___ часов, в ауд. 1001 на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете. Ваш отзыв в 1 экз. просим присылать по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, д. 76, Ученый совет. Ваши вопросы и пожелания Вы можете направить на адрес электронной почты denwin@rambler.ru или позвонить по телефону 8-919-359-74-86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан ___ ноября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук



Роцин А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Интерес к методам синтеза кристаллов обусловлен возрастающими потребностями современной науки и промышленности в материалах с особыми физическими свойствами. Примерами таких свойств являются способность генерировать оптическое излучение и возможность управления его характеристиками.

К показателям качества лазерных кристаллов относят:

- количество дефектов, что определяет энергетические потери в кристалле;
- значение коэффициента теплопроводности, что определяет способность материала отводить неминуемо выделяющееся при генерации тепло, а значит, максимально достижимую мощность лазерного излучения;
- энергетический выход люминесценции, что является интегральным показателем качества кристалла, используемого в лазерной технике.

Оксидные кристаллы способны работать в жестких температурных условиях и являются наиболее перспективными для создания непрерывных лазеров высокой мощности с перестраиваемой частотой. К таким кристаллам относят alexandrite и корунд, легированный титаном.

Область люминесценции титанистого корунда (титан-сапфирового лазера) – 600–1000 нм. Основным источником проблем при создании лазерных систем на корунде с титаном является способность ионов титана и собственных точечных дефектов корунда создавать комплексы, которые вызывают поглощение в красной и ближней инфракрасной области спектра, т.е. в области генерации перестраиваемого лазера. Это может служить причиной существенного уменьшения энергетического выхода люминесценции.

Кристаллы alexandrite используют в качестве активной среды перестраиваемых твердотельных лазеров инфракрасного диапазона (715–830 нм). Благодаря высокой термостойкости, широкому спектру поглощения и низкому порогу генерации можно в различных режимах (импульсном, частотном, непрерывном) эффективно использовать ламповую накачку и получать высокую мощность излучения.

Лазеры на alexandrite находят применение в медицине и косметологии, в качестве атмосферных лидаров, а также используются для обработки материалов. Эти лазеры перспективны для обработки меди и алюминия, поскольку тепловые и оптические свойства этих металлов затрудняют использование для их обработки других типов лазеров. А так как длина волны лазеров на alexandrite попадает в полосу поглощения кремния, это дает возможность обработки кремниевых пластин. Однако использование лазеров на alexandrite сдерживается технологической сложностью выращивания монокристаллов.

Для получения монокристаллов alexandrite используют методы выращивания из стехиометрического расплава и низкоконтрированных растворов, которые имеют следующие недостатки.

Главным источником проблем при выращивании alexandrita из расплава является наличие фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ при температуре 1853 °С. Именно поэтому при выращивании alexandrita из расплава невозможно стабильно получать низкотемпературную α -фазу.

Реализация выращивания из низкоконцентрированного (при температуре около 1300 °С) раствора с использованием флюса не может обеспечить скорость роста выше десятых долей миллиметра в сутки.

Именно поэтому проблема разработки физико-химических основ технологии получения хризоберилла и alexandrita в условиях, исключающих высокотемпературный фазовый переход, а также обеспечивающих скорости роста, сопоставимые с расплавными методами, представляется весьма актуальной.

В данной работе рассмотрены физико-химические основы получения монокристаллов хризоберилла и alexandrita, реализация которых позволит полностью исключить появление высокотемпературной модификации алюмината бериллия. Проведенные исследования дефектной структуры и измерение физических параметров дают основания утверждать, что полученный материал пригоден для изготовления активных элементов лазерных систем высокой мощности.

Цель работы

Разработать физико-химические основы технологии получения объемных монокристаллов хризоберилла и alexandrita, а также провести комплексное исследование качества полученного материала.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) создан лабораторный комплекс, состоящий из ростовой печи, устройства вращения и вытягивания кристалла, электронного оборудования – блоков регулирования температурного режима, скорости вытягивания и частоты вращения кристалла;

2) отработан состав питающего раствора, температурный режим, способ и время затравления, размеры тигля, гарантирующие получение хризоберилла и его легированной хромом разновидности – alexandrita;

3) получены пригодные для исследования свойств монокристаллы хризоберилла и alexandrita;

4) выполнен комплекс исследований качественных характеристик выращиваемых монокристаллов, включающий в себя ориентированную резку, шлифовку и полировку, исследование дефектной структуры (выявление дислокационных картин) и измерение физических свойств (люминесценция, теплопроводность).

Научная новизна

1. На основе анализа диаграммы фазового равновесия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BeO}$ впервые предложен и реализован метод выращивания монокристаллов хризоберилла и alexandrita из раствора с введением избытка или оксида алюминия, или оксида бериллия относительно стехиометрического состава алюмината бериллия

с тем, чтобы вести процесс кристаллизации при температуре ниже полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$.

2. Впервые определены концентрационные и температурные параметры, обеспечивающие получение монокристаллов хризоберилла и александрита из высококонцентрированного раствора, с плотностью дислокаций не выше 10^5 см^{-2} , коэффициентом теплопроводности вдоль направления оси c на уровне $29,0 \pm 1,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при температуре 300 К, квантовым выходом флуоресценции до 80%.

3. Впервые определены требования к протекторам, исключающие преждевременное подплавление затравки при подведении ее к поверхности высокотемпературного раствора.

4. Впервые установлена зависимость распределения хрома по кристаллографическим позициям в решетке александрита от его общей концентрации.

Практическая ценность и реализация результатов работы

1. Из высококонцентрированного раствора методом Киропулоса получены монокристаллы алюмината бериллия, пригодные для изготовления оптических элементов, диаметром до 35, высотой до 20 мм и весом до 40 г.

2. Спроектирована, изготовлена и смонтирована экспериментальная ростовая установка, отличительными особенностями которой являются малое энергопотребление (около 2 кВт при температуре плавления корунда в атмосфере аргона), компактные габаритные размеры при достаточно большом нагреваемом объеме (максимальный диаметр тигля – 50, высота – 30 мм, что обеспечивало загрузку 50 г шихты александрита). Установка позволила реализовать тигельные методы выращивания (методы Степанова, Киропулоса, Чохральского, Стокбаргера-Бриджмена).

3. Отработана методика затравления единичного монокристалла, основанная на использовании специализированного затравкодержателя, а также протектора затравки, что, во-первых, исключает преждевременное подплавление затравки, а во-вторых, обеспечивает теплоотвод, необходимый для стабильного кристаллообразования александрита.

На защиту выносятся

1. Методика затравления единичного монокристалла.

2. Физико-химические основы технологии получения объемных монокристаллов хризоберилла и александрита из высококонцентрированного раствора алюмината бериллия в расплаве оксида алюминия и оксида бериллия.

3. Концентрационные и температурные параметры технологии выращивания монокристаллов, обеспечивающие получение монокристаллов александрита с квантовым выходом флуоресценции до 80%.

4. Конструкция экспериментальной ростовой установки.

5. Методика получения картин распределения ямок дислокаций образцов александрита.

6. Результаты комплексного исследования структуры и свойств монокристаллов.

Личный вклад автора в получении научных результатов

Основной объем теоретической и экспериментальной работы выполнен самостоятельно. При непосредственном участии автора были определены условия выращивания хризоберилла и александрита из высококонцентрированного раствора. Были установлены оптимальные концентрационные и температурные параметры, обеспечивающие стабильное получение монокристаллов хризоберилла и александрита.

Также были разработаны схемы датчика вращения кристалла, скользящего крепления затравочного кристалла, прецизионного регулирования напряжения на нагревателе; были спроектированы конструкции корпуса ростовой печи и ее внутренней оснастки.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы были представлены на конференциях: VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2006); VII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008); XX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2007» (Москва, 2007); 7-я Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2006); 8-й Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2007); 1-й конференции аспирантов ЮУрГУ (Челябинск, 2009).

Публикации

Результаты, положенные в основу диссертации, опубликованы в 13 печатных работах, из них 3 в журналах, рекомендованных ВАК, по материалам диссертации получен 1 патент. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, раскрывающих основное содержание работы, выводов и списка литературы из 78 наименований, изложена на 132 страницах машинописного текста и содержит 61 рисунок и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность работы и выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе на основании литературных данных представлен обзор основных существующих методов выращивания монокристаллов хризоберилла и александрита, дана характеристика различных видов дефектов, которые образуются как в момент затравления монокристалла, так и при его дальнейшем разрастании.

Рассмотрен процесс кристаллогенезиса поликомпонентного расплава и роста монокристаллов хризоберилла и александрита, а также полиморфное твердофазное превращение алюмината бериллия в свете модельной концепции о ведущей роли ассоциативного кристаллообразования; приведены результаты расчетов и компьютерного моделирования изомерных ассоциативных комплексов.

В хронологическом порядке изложены результаты получения александрита различными способами: в газотранспортных условиях, растворным и расплавленным (Чохральского, горизонтальной направленной кристаллизации) методами.

Синтез александрита в газотранспортных условиях не позволил получить стабильный рост кристаллов, и сегодня этот способ не используется.

Получение хризоберилла и александрита расплавленными методами осложняется наличием фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ при температуре 1853 °С. Именно поэтому трудно полностью исключить появление высокотемпературной β -модификации и стабильно получать монокристаллы низкотемпературной α -модификации.

Минусом флюсового метода (из низкотемпературного или низкоконцентрированного раствора) является малое предельно достижимое значение скорости роста монокристаллов. При выращивании александрита с размерами поперечного сечения 12x18 мм максимальная скорость вытягивания не превышает 0,8 мм в сутки. Вторым минусом этого метода, который относится скорее к технологичности процесса, является необходимость применения дорогостоящих тиглей (платиновых), устойчивых при высоких температурах на воздухе к действию агрессивной среды раствора.

В то же время для реализации выращивания из расплава в инертной атмосфере возможно применение молибденовых (или вольфрамовых) тиглей, что ведет к существенному уменьшению затрат на реализацию технологии. Независимо от условий выращивания высокотемпературных кристаллов единственным способом организации процесса является применение промышленных ростовых установок, отличающихся высокой мощностью и значительными габаритами. Например, мощность установки Кристалл-3М при температуре плавления корунда (2050 °С) составляет примерно 30 кВт. Объем камеры печи составляет 200 л. Это, с одной стороны, дает возможность создать большой градиент температуры и достичь больших значений скорости роста кристаллов. Но с другой стороны, большие габариты и мощность на начальном этапе отработки физико-химических основ технологии являются скорее недостатком оборудования, т.к. ведут к существенному увеличению времени подготовки эксперимента, а также затрат электроэнергии.

Именно поэтому представляется весьма актуальным, во-первых, выявление физико-химических основ технологии получения монокристаллов хризоберилла и александрита из высококонцентрированного раствора, что позволило полностью исключить кристаллизацию высокотемпературной β -модификации алюмината бериллия и достичь значения скорости роста, многократно превышающего этот параметр в растворных (флюсовых) методах. Во-вторых, созда-

ние лабораторного комплекса для выращивания высокотемпературных монокристаллов, отвечающего следующим требованиям: мощность установки не более 5 кВт, инертная атмосфера, температура до 2100 °С, внутренний объемом камеры печи не более 3 л.

Во второй главе подробно описана сконструированная и изготовленная экспериментальная установка, отличающаяся малым энергопотреблением (2 кВт при температуре плавления корунда 2050°С), небольшими размерами при полезном объеме, достаточном для нагрева тигля диаметром 50 и высотой 30 мм, что обеспечивало загрузку 50 г шихты для получения александрита). Представлены конструкции высокотемпературной печи и устройства вращения и вытягивания кристалла, а также схемы регулирования температурного режима. Приведены характеристики устройства вращения и вытягивания кристалла: ход каретки – 100 мм, скорость перемещения каретки – до 45 мм/ч, скорость вращения штока – от 0,8 до 10 об/мин.

В третьей главе изложены результаты экспериментальной работы по определению концентрационных и температурных параметров технологии получения хризоберилла и александрита. Установлена возможность получения монокристаллов алюмината бериллия из высококонцентрированного относительно хризоберилла раствора, что обеспечивает стабильное затравление низкотемпературной модификации алюмината бериллия.

Суть разработанных предложений поясняется рис. 1, на котором представлен фрагмент диаграммы состояния двойной системы BeO–Al₂O₃.

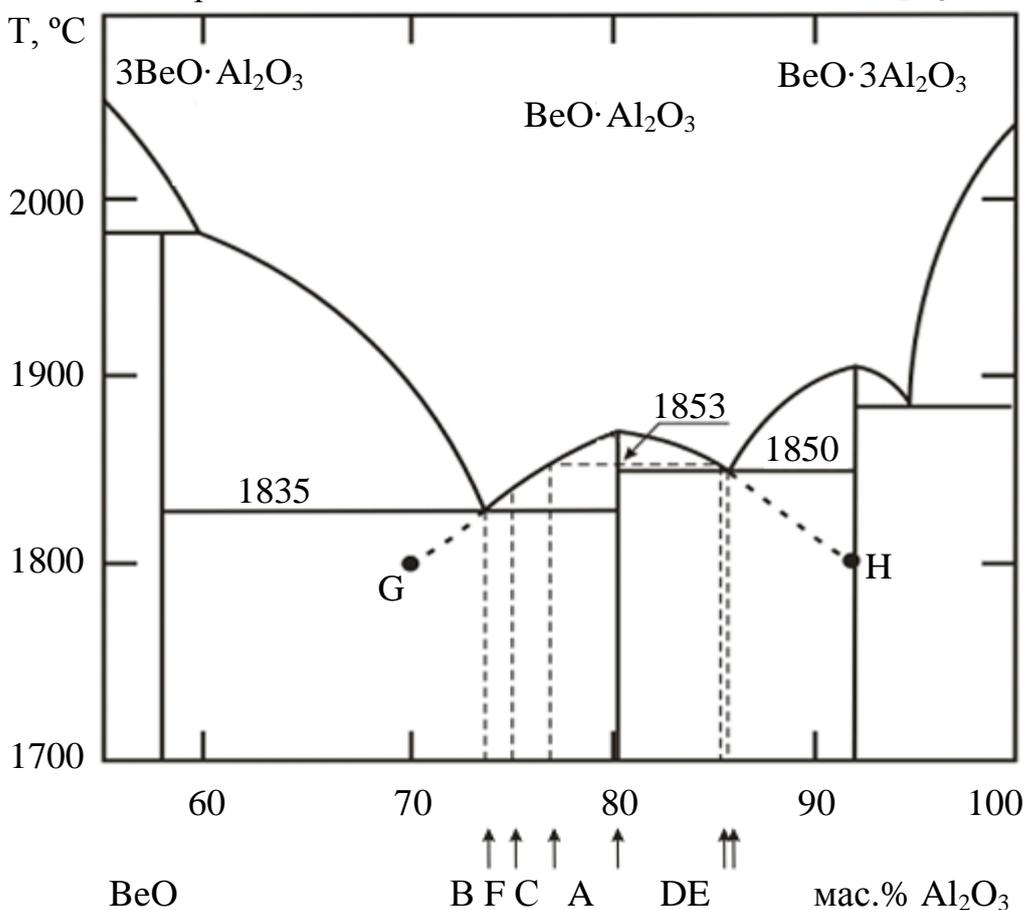


Рис. 1. Фрагмент диаграммы состояния системы BeO–Al₂O₃

Точкой А (см. рис. 1) отмечен состав хризоберилла, горизонтальной штриховой линией обозначена температура фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ (1853 °С). Особенностью описываемого метода является изменение исходного состава шихты путем добавления избыточного относительно стехиометрического состава алюмината бериллия или оксида бериллия, или оксида алюминия в количестве 2 – 5 мас. % с тем, чтобы затравливание и последующий рост кристалла производить в области устойчивости низкотемпературной модификации, т.е. ниже 1853 °С.

Можно предполагать, что при затравливании в интервалах составов ВС или DE окажется очень мал выход годного (особенно в последнем случае), поскольку при температуре, отвечающей точке В или Е (см. рис. 1) наряду с хризобериллом начинается кристаллизация соединений – $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Но на практике было установлено, что процесс монофазной кристаллизации хризоберилла может идти и при температурах ниже эвтектических – примерно до 1800 °С как справа, так и слева от стехиометрического состава. Это происходит благодаря склонности расплавов к переходу в метастабильное состояние, в результате чего до определенных пределов не происходит ни гомогенного (в растворе), ни гетерогенного (на чужеродной подложке) образования $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, и растет только кристалл хризоберилла.

Для достижения максимального выхода хризоберилла выгодно выращивать кристаллы из раствора состава, соответствующего точке С или D. Однако с учетом возможных флуктуаций температуры поверхности расплава, подъема мениска по затравке и необходимости ее частичного растворения перед началом роста следует выбирать составы, лежащие в интервале ВС или DE, например, состав, отвечающий точке F.

Представлены результаты работ по выращиванию александрита методом Степанова. Показано, что трубчатые формообразующие элементы обеспечивают лучшее по сравнению с капиллярными перемешивание вблизи фронта кристаллизации. А прорези в ноже формообразователя способствуют отводу растворенных газов, выделяющихся при кристаллизации, что значительно уменьшает плотность макровключений.

Изложены также результаты экспериментов по выращиванию монокристаллов александрита методом Киропулоса. Приведены результаты оптимизации конструкции теплового узла, а также физико-химические основы технологии выращивания, обеспечивающие стабильное затравление и разрачивание монокристаллов низкотемпературной модификации хризоберилла и александрита.

В третьей главе представлены результаты моделирования изменения геометрических параметров кристалла в процессе роста. Для этого были систематизированы результаты экспериментальной работы: отобраны 27 опытов, проведенные с использованием одного тигля с внутренним диаметром 40 мм. В табл. 1 представлены экспериментальные данные: радиус кристалла и время роста.

Была построена линия тренда (рис. 2), соответствующая кубическому уравнению.

$$R = 0,0000091707t^3 - 0,0042t^2 + 0,3768t + 8,0291. \quad (1)$$

Таблица 1

Радиус кристалла и время роста (экспериментальные данные)

Время роста, ч	Радиус кристалла, мм	Время роста, ч	Радиус кристалла, мм	Время роста, ч	Радиус кристалла, мм
0,5	6,5	2,3	7,5	24	14
1	5,5	3,5	7,5	26	15
1	7,5	4	11,5	30	15
1	8	4,5	10	32	16,5
1	8	5	10	34	17
1,67	10	7	13,5	36	17,5
1,75	12	20	12	43	16,5
2	12,5	20	13	43	19,5
2,3	6,5	23	14	45	15

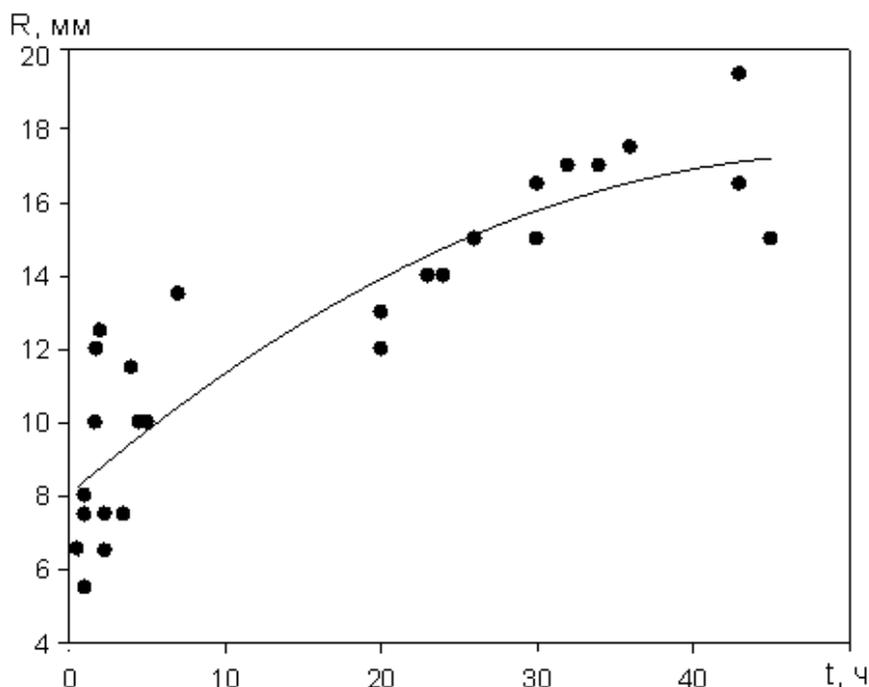


Рис. 2. График кубической зависимости радиуса кристалла от времени

Коэффициент корреляции равен 0,8957.

Подставляя в уравнение (1) значение времени 30 часов получаем радиус 15,8 мм, что хорошо коррелирует с экспериментом. Следует отметить, что уравнение (1) справедливо для времени роста от 5 часов.

На основании уравнения зависимости радиуса от времени нашли уравнение зависимости массы от времени. При этом принимали допущение, что кристалл во время роста имеет форму полусферы, усеченного конуса с соотношением верхнего и нижнего радиуса $R_2 = (0,5 - 0,95) \cdot R_1$.

Расчеты показали, что наиболее приближенными к экспериментальным являются значения массы при соотношении радиусов усеченного конуса $R_2/R_1 = 0,75 \pm 0,05$. Для этого условия уравнение зависимости массы (γ) кристалла от времени (τ) роста имеет вид:

$$m = -0,0004t^3 + 0,0238t^2 + 0,6752t + 4,5478. \quad (2)$$

График зависимости массы кристалла от времени представлен на рис. 3.

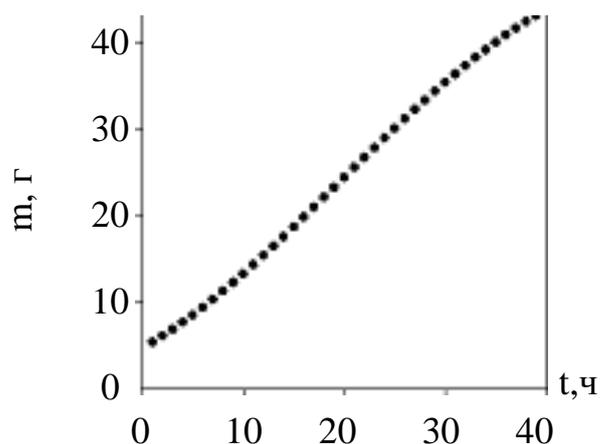


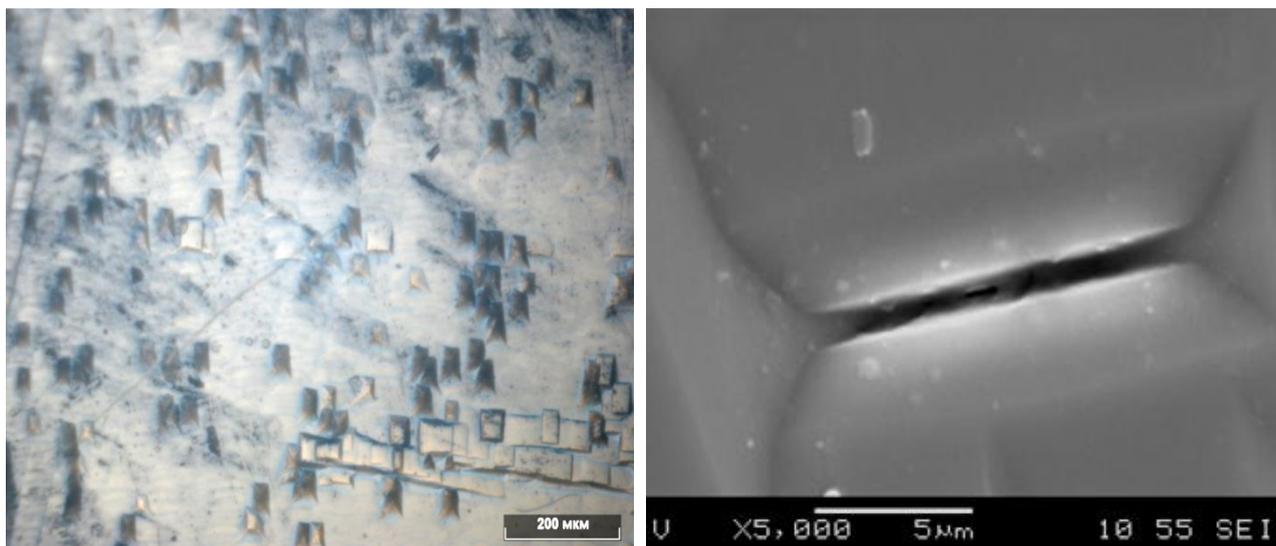
Рис. 3. График зависимости массы кристалла от времени

В четвертой главе представлены результаты исследования основных дефектов выращенных кристаллов александрита: распределения хромофорных примесей, захвата газовых включений, дислокаций.

Для определения оптимальных параметров травления образцов александрита были опробованы следующие расплавы: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Установлено, что расплав бората лития обеспечивает наиболее эффективное травление монокристаллов хризоберилла и александрита. Наиболее четкие картины распределения ямок дислокаций были получены при температуре травления 950°C и времени 30 секунд.

На оптическом и растровом электронном микроскопах изучались протравленные образцы. По полученным картинам распределения дислокаций установлено, что максимальная плотность дислокаций не превышает 10^5 см^{-2} . Распределение ямок травления представлено на рис. 4, а. Характерный вид ямки травления представлен на рис. 4, б.



а) б)
Рис. 4. Вид ямок травления образца александрита

На растровом электронном микроскопе исследовано распределение хромофорных примесей. Для анализа распределения Cr был взят шлиф полного поперечного среза из нижней части монокристалла александрита диаметром 10 мм, выращенного по методу Степанова. Результаты исследования представлены на рис. 5.

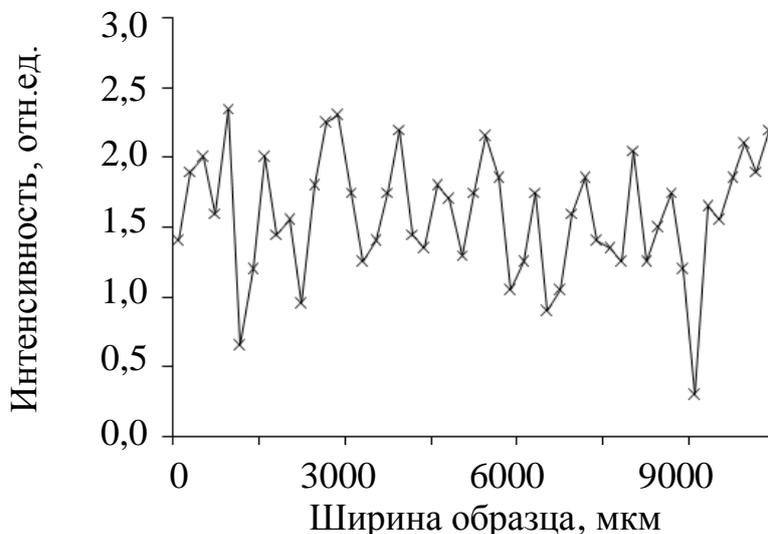


Рис. 5. Распределение хрома в поперечном срезе образца александрита

Из рис. 5 видно, что ярко выраженной ликвации хрома в образце не обнаружено. Разброс точек обусловлен малой концентрацией хрома в материале.

В главе также изложены результаты исследования физических свойств кристаллов. С помощью однолучевого спектрофотометра SPEKOL 20 получен спектр пропускания александрита (рис. 6).

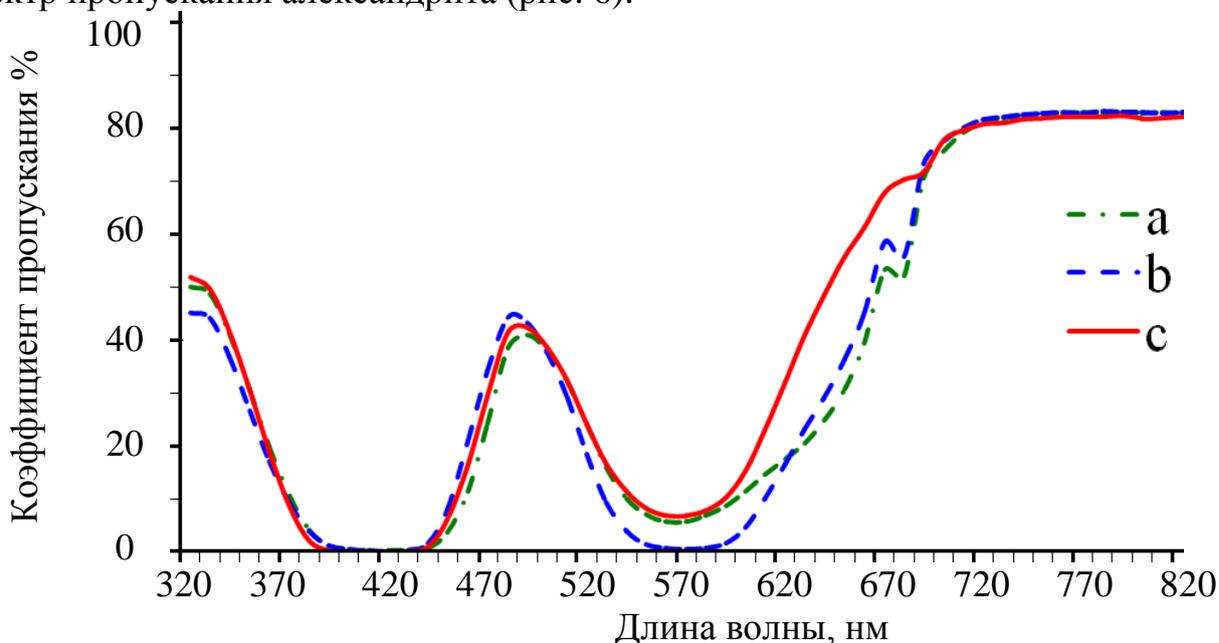


Рис. 6. Спектр пропускания александрита

В оптическом спектре александрита наблюдают два «окна», характерных для хромсодержащих соединений – в сине-зеленой (460–530 нм) и красной (от 620 нм до границы видимого спектра) частях спектра. В этих «окнах» величина коэффициента пропускания и положение его максимума различны для кристал-

логографических направлений а, b и с, но красные лучи всегда проходят лучше сине-зеленых. Соотношение коэффициентов пропускания в указанных областях спектра таково, что в дневном свете, богатом сине-зелеными лучами, кристалл кажется зеленым, а в свете ламп накаливания, значительно обедненном этими лучами, – красным.

Структура хризоберилла близка к структуре шпинели. Ее основа представляет собой близкую к гексагональной плотнейшую упаковку. Половина несколько искаженных октаэдрических пустот занята катионами Al^{3+} , еще одна восьмая этих пустот – катионами Be^{2+} . Существует два сорта кристаллографически неэквивалентных атомов Al: половина их находится в центрах инверсии (Al_I), остальные в плоскостях симметрии (Al_{II}). Принято считать, что ионы Cr^{3+} могут изоморфно замещать в Al_2BeO_4 ионы Al^{3+} обоих типов: Al_I (в центрах инверсии) и Al_{II} (в плоскостях симметрии).

На импульсном катодолюминесцентном спектрографе КЛАВИ получены спектры катодолюминесценции. Характерные спектры катодолюминесценции представлены на рис. 7.

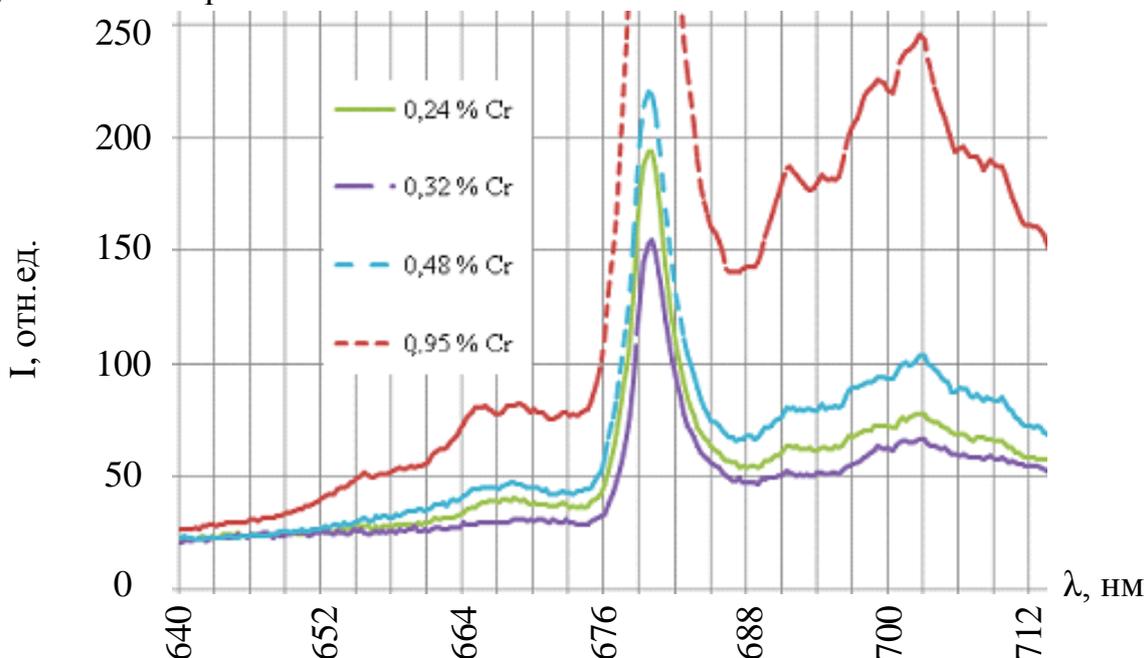


Рис. 7. Характерные спектры катодолюминесценции александрита

Длительность импульса электронов составляла 2 нс, средняя энергия – 130–140 кэВ, ток электронного пучка – 0,6 кА, частота следования импульсов 0–10 Гц. Параметры фоторегистратора на ПЗС-линейке: область регистрации – 350–850 нм, обратная линейная дисперсия – 11 нм/мм, ширина аппаратной функции на полувысоте – менее 0,6 нм, динамический диапазон измерения интенсивности – 10^4 , время регистрации спектра – около 30 секунд.

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) снимали на воздухе при комнатной температуре. Количество импульсов во всей серии измерений было постоянным и составляло 32. Это обеспечило стабильность амплитудных параметров не хуже 98%.

Для сравнения спектров образцов с разной концентрацией хрома были вы-

браны три линии с наибольшими интенсивностями, соответствовавшие $\text{Cr}^{3+}_{\text{I}}$, $\text{Cr}^{3+}_{\text{II}}$ и $(\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+})$ и рассчитаны отношения интенсивностей $\text{Cr}^{3+}_{\text{I}}/\text{Cr}^{3+}_{\text{II}}$ и $(\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+})/\text{Cr}^{3+}_{\text{II}}$. Соответствующие данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Отношения интенсивностей спектральных линий

Номер образца	Cr_2O_3 , мас. %	$\text{Cr}^{3+}_{\text{I}}/\text{Cr}^{3+}_{\text{II}}$	$(\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+})/\text{Cr}^{3+}_{\text{II}}$
1	0,240	0,280	0,343
2	0,320	0,306	0,387
3	0,480	0,353	0,464
4	0,950	0,385	0,484

Установлено, что распределение хрома по позициям зависит от общего содержания хрома, которое равно сумме концентраций атомов в положениях I и II, а также хром-хромовыми парами (пара – это два взаимодействующих, расположенных в соседних структурных позициях иона).

Из таблицы видно, что увеличение концентрации хрома в кристалле приводило к его перераспределению по позициям – к увеличению доли хрома $\text{Cr}^{3+}_{\text{I}}$ и $(\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+})$. Увеличение содержания $\text{Cr}^{3+}_{\text{I}}$ относительно $\text{Cr}^{3+}_{\text{II}}$ приводит к сдвигу цветового тона образца в длинноволновую область спектра. Учитывая это, можно считать, что ионы $\text{Cr}^{3+}_{\text{II}}$ ответственны за зеленый цвет александрита, тогда как $\text{Cr}^{3+}_{\text{I}}$ – за красный. Суммарный эффект определяется отношением $\text{Cr}^{3+}_{\text{I}}/\text{Cr}^{3+}_{\text{II}}$.

Для определения различий в структуре методом рентгеноструктурного анализа были отобраны четыре образца: два образца александрита с содержанием оксида хрома 0,24 мас. % и два образца мелкокристаллического агрегата, претерпевших твердофазный $\beta \rightarrow \alpha$ переход (рис. 8).

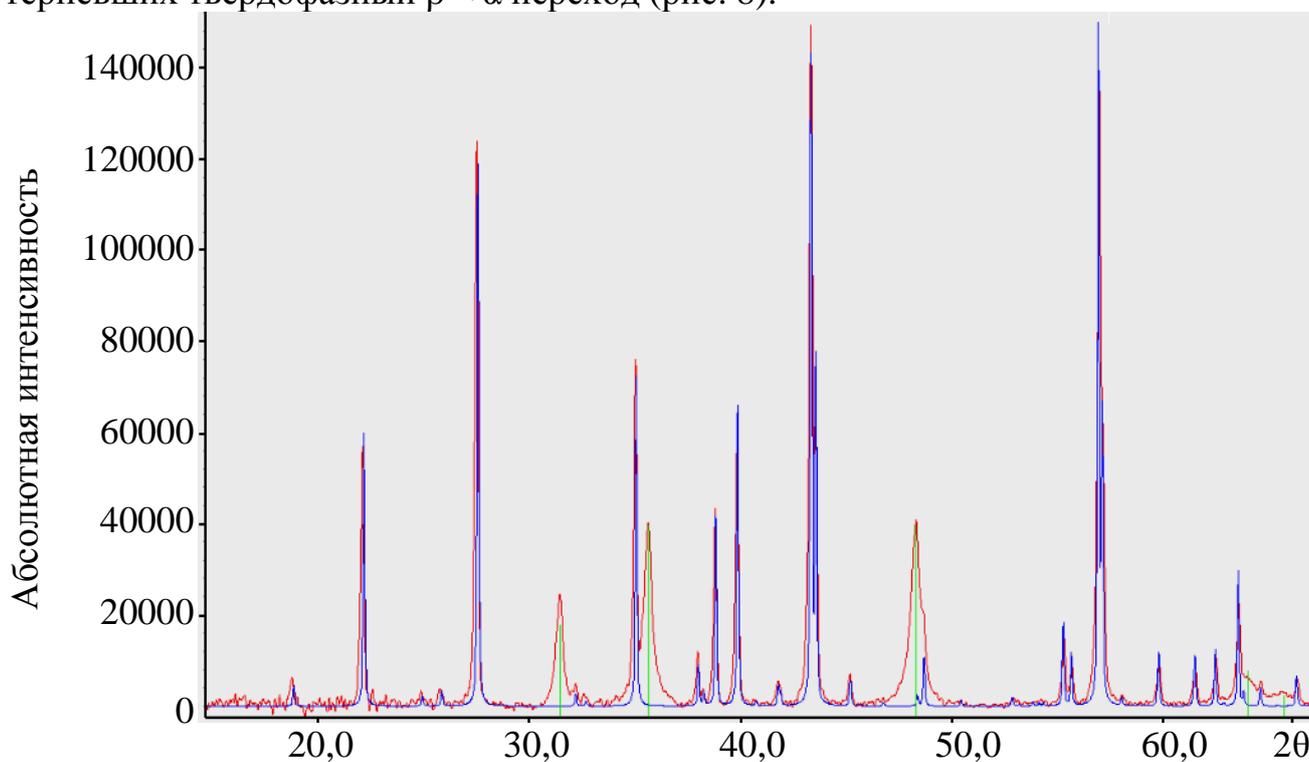


Рис. 8. Дифрактограмма алюмината берилля

Съемка проведена в диапазоне 2θ от 10° до 70° . Для обработки данных был использован пакет программ, поставляемый с рентгеновским дифрактометром «STOE». Полное совпадение дифрактограмм всех четырех образцов между собой, а также с эталонными данными подтвердило тот факт, что мелкокристаллический агрегат, частый брак при выращивании из расплава стехиометрического состава, есть низкотемпературная модификация алюмината бериллия. Фаза, которая образовывалась в виде высокотемпературной β -модификации, претерпела твердофазный $\beta \rightarrow \alpha$ переход при понижении температуры.

На дифрактограмме кроме линий александрита имелись дополнительные пики карбида вольфрама. Их появление обусловлено стадией подготовки образцов – размолотом в мельнице с шарами карбида вольфрама.

Рассчитаны параметры ячейки образцов: $9,385 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $5,465 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $4,418 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Литературные данные: $9,407 \text{ \AA}$, $5,4781 \text{ \AA}$, $4,4285 \text{ \AA}$ соответственно. Теоретический и экспериментальный объем ячейки составил $226,5696 \text{ \AA}^3$ и $228,2116 \text{ \AA}^3$ соответственно. Плотность $3,72 \text{ г/см}^3$.

Экспериментально методом продольного теплового потока определена теплопроводность александрита. Было подготовлено два образца с размерами $3 \times 3 \times 20$ мм. Длинная ось образцов совпадала с кристаллографической осью c . Погрешность определения величины теплопроводности не превосходила $\pm 5 \%$. Температурный диапазон измерений составлял $50\text{--}300 \text{ К}$.

Результаты измерений представлены на рис. 9 в виде графиков температурной зависимости коэффициента теплопроводности $\lambda = f(T)$.

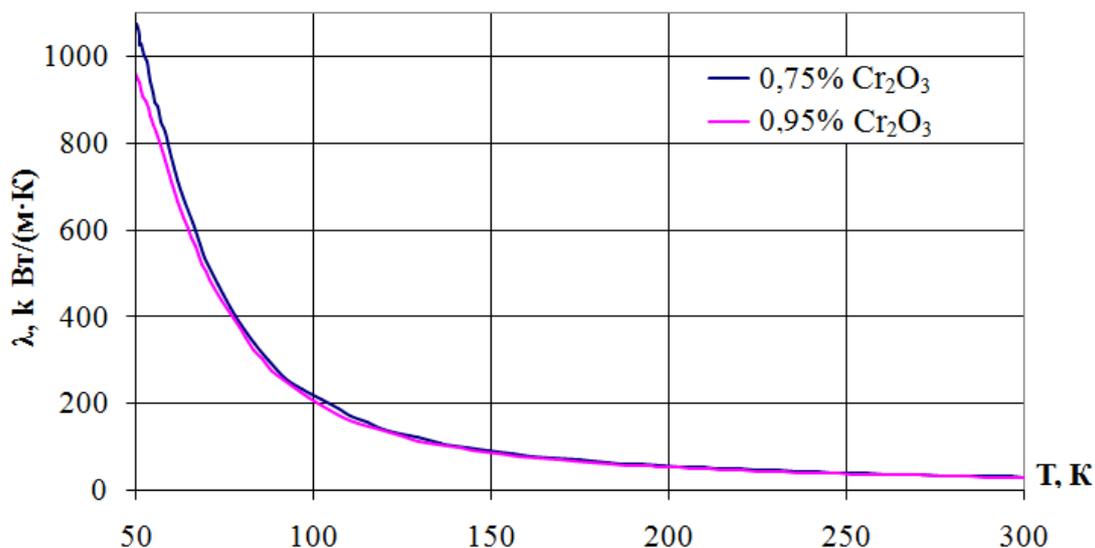


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности александрита

Характер полученных кривых является типичным для диэлектрических монокристаллов с малым содержанием структурных дефектов. Значение коэффициента теплопроводности уменьшается с ростом температуры. В области самых низких исследованных температур наблюдали признаки появления низкотемпературного максимума $\lambda = f(T)$. Во всем исследованном интервале температур кривая $\lambda = f(T)$ для кристалла с большим содержанием легирующей при-

меси лежала ниже соответствующей кривой для более чистого образца. Максимальное различие в значениях λ , превосходившее 10 %, наблюдается при $T = 50$ К. При комнатной же температуре различие теплопроводностей не превосходило обычные для применяемых установки и методики измерений пределы воспроизводимости результатов $\pm 3\%$, определявшие возможность сравнения образцов. Такая зависимость коэффициента теплопроводности от температуры соответствует общепринятым положениям теории теплопроводности монокристаллов с различным содержанием точечных дефектов.

При 300 К величина коэффициента теплопроводности составила $29,0 \pm 1,5$ и $28,2 \pm 1,4$ Вт/(м·К) для образцов, содержащих 0,75 и 0,95 мас. % Cr^{3+} соответственно. Это дает основание утверждать, что решение проблемы отвода тепла при использовании полученных кристаллов в качестве активных элементов лазерных стержней будет в значительной степени упрощено.

В четвертой главе представлены спектры флуоресценции образцов с разной концентрацией хрома. Характерный вид осциллограммы сигнала флуоресценции представлен на рис. 10. В качестве источника накачки использовали лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом с модуляцией добротности и внутррезонаторным удвоением частоты. Лазер генерировал импульсы излучения с длиной волны $\lambda_0 = 532$ нм, длительностью $\tau = 25$ нс с частотой повторения 10 Гц. Энергия в импульсе составляла 7–10 мДж. Выход излучения с длиной волны 1064 нм был менее 1 мДж.

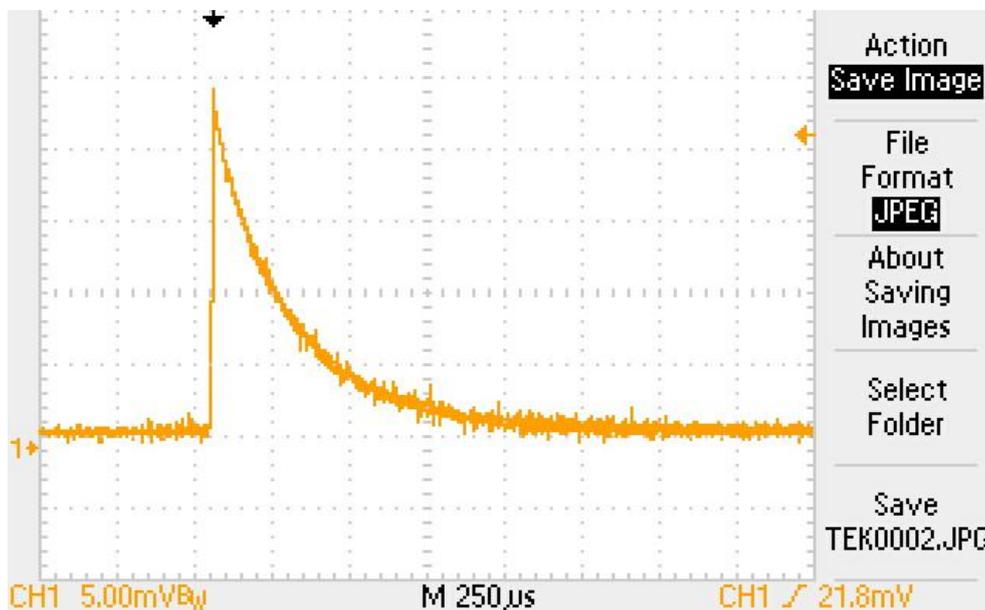


Рис. 10. Осциллограмма сигнала флуоресценции

Излучение накачки фокусировали в образце линзой с фокусным расстоянием 65 мм. В качестве детектора для измерений спада флуоресценции использовали фотодиод ФД-21 (постоянная времени 100 нс) в токовом режиме. Излучение накачки отфильтровывали светофильтром из стекла КС-10 толщиной 5,11 мм.

В качестве детектора для измерений выхода флуоресценции использовали пирозлектрический измеритель мощности лазерного излучения с большой

площадью чувствительной поверхности OPHIR-PE50-SH-V2 (оцененный телесный угол охвата от образца до детектора $\sim 2\pi$). Пропускание образца на длине волны 532 нм измеряли с помощью детектора OPHIR-PE50-DIF-ER-V2.

Коэффициент френелевского отражения на границе раздела воздух-александрит составляет $\rho = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 \approx 0,071$ (где n – показатель преломления). Поглощенную в образце энергию рассчитывали по формуле

$$E = E_0 \cdot (1 - \rho) - E_{\text{вых}} \cdot (1 + \rho), \quad (3)$$

где E_0 – энергия, измеренная калориметром в прямом луче без образца (энергия перед входом в образец), $E_{\text{вых}}$ – энергия, измеренная калориметром в прямом луче после прохождения образца.

Полная энергия флуоресценции равна

$$E_{\text{люм.полн.}} = 2 \cdot E_{\text{люм.изм.}} \cdot (1 + \rho) / \tau, \quad (4)$$

где τ – пропускание светофильтра на длине волны 700 нм (90 %), коэффициент “2” получен из отношения полного телесного угла (4π) к углу охвата образца детектором ($\sim 2\pi$).

В результате проведенных исследований установлено, что люминесцентное время жизни возбужденного состояния хрома в представленных образцах составляло ~ 250 мкс с некоторыми вариациями от образца к образцу. Энергетический выход люминесценции составлял 30–60% (квантовый выход до 80%).

Найдена зависимость энергетического выхода люминесценции от содержания хрома в кристалле (рис. 11). Из графика видно, что с ростом концентрации хрома происходит рост энергетического выхода лишь до некоторого максимума, после которого увеличение числа ионов-активаторов ведет к увеличению потерь в кристалле, что уменьшает энергетический выход. Концентрация хрома, при которой наблюдается максимальный выход, составила 0,153 мас. %.

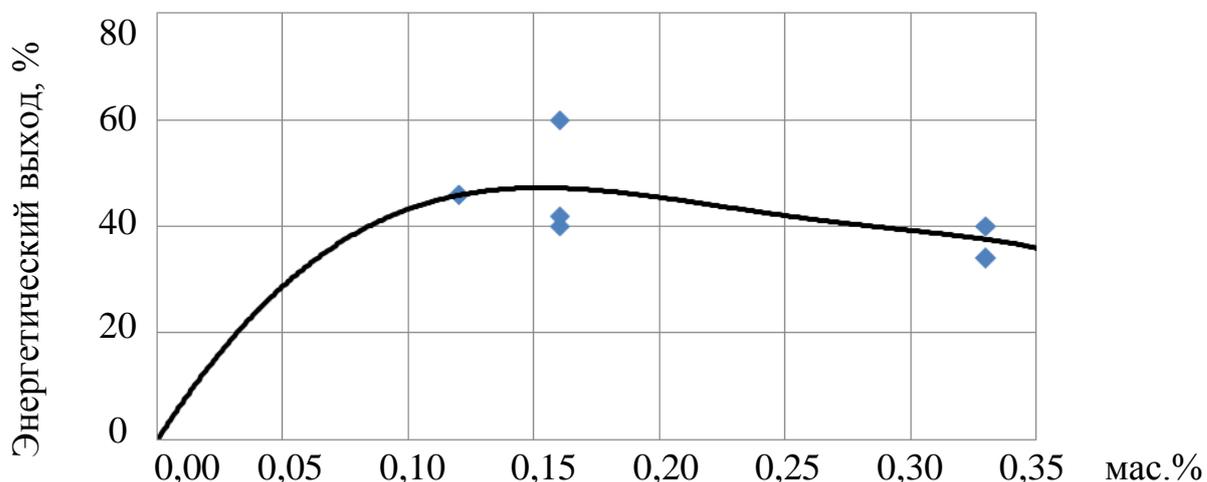


Рис. 11. Зависимость энергетического выхода от содержания хрома

Технические характеристики выращенных кристаллов:

- 1) плотность дислокаций не превышает 10^5 см^{-2} ;
- 2) теплопроводность вдоль направления c равна $29,0 \pm 1,5 \text{ Вт/(м·К)}$ при температуре 300 К;
- 3) время жизни возбужденного состояния хрома составило 250 мкс;
- 4) квантовый выход флуоресценции достигает 80%.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны физико-химические основы технологии получения объемных монокристаллов хризоберилла и александрита из высококонцентрированного раствора алюмината бериллия в оксидном расплаве оксида алюминия и оксида бериллия, что полностью исключает появление высокотемпературной β -модификации алюмината бериллия. Получен Патент РФ на изобретение.

2. Спроектирована, изготовлена и смонтирована экспериментальная ростовая установка, позволяющая реализовать тигельные методы выращивания (Степанова, Киропулоса, Чохральского, Стокбаргера-Бриджмена). Конструкция установки показала свою работоспособность и пригодность для выращивания оксидных монокристаллических материалов (таких, как легированные хромом, титаном, ванадием корунды, хризоберилл, александрит).

3. Спроектированы, изготовлены и смонтированы скользящее крепление кристалла, исключаяющее разрушение механизма вращения и вытягивания кристалла (или затравочного кристалла) при остановке штока, датчик вращения кристалла, обеспечивающий контроль за процессом роста кристалла.

4. Впервые предложена методика затравления единичного монокристалла, основанная на использовании специализированного затравкодержателя, а также протектора затравки, которые, во-первых, исключают преждевременное подплавление затравки, а во-вторых, обеспечивают теплоотвод, необходимый и достаточный для стабильного кристаллообразования александрита.

5. Создана конструкция теплового узла, которая в совокупности с оптимизированными концентрационными и температурными параметрами позволяет получать монокристаллы с плотностью дислокаций не выше 10^5 см^{-2} , теплопроводностью вдоль направления c $29,0 \pm 1,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при температуре 300 К, временем жизни верхнего уровня хрома 250 мкс, квантовым выходом флуоресценции до 80%, что свидетельствует о высоком качестве структуры выращенных монокристаллов и об их пригодности для изготовления лазерных устройств высокой мощности.

6. Проведен комплекс исследований качественных характеристик, включающий в себя исследование дефектной структуры (выявление дислокационных картин методом травления) и измерение физических свойств (катодолюминесценции, флуоресценции, теплопроводности).

7. Впервые подобрано соединение, обеспечивающее эффективное травление монокристаллов хризоберилла и александрита, – расплав бората лития; отработанный режим травления: температура и время процесса.

8. Разработаны технологические рекомендации для реализации выращивания массивных монокристаллов хризоберилла и александрита с применением промышленного ростового оборудования.

Основные публикации

1. Выращивание монокристаллов александрита методом Киропулоса при резистивном нагреве / Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов и др. // Док-

лады Академии Наук. Физическая химия. – 2008. – Вып. 420. – №5. – С. 635–636.

2. Высокотемпературная ростовая установка / Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2009. – №2. – С. 36–38.

3. Выращивание монокристаллов александрита при индукционном нагреве / Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов и др. // Вестник Южно–Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – №21(93). – С. 56–58.

4. Способ выращивания объемных монокристаллов хризоберилла и его разновидностей / С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, С.М. Лукавый, Д.А. Винник // Патент РФ на изобретение №2315134. – Приоритет от 05.06.2006.

5. Разработка способа выращивания объемных монокристаллов александрита и его разновидностей / Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов и др. // Труды Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» – 2008. – С. 65.

6. Устройство печи для выращивания оксидных монокристаллов / С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, С.М. Лукавый, Д.А. Винник // РОСМАН, Актуальные проблемы современной науки. Физическая химия. –2006. – С. 8–12.

7. Разработка способа выращивания объемных монокристаллов хризоберилла и его разновидностей / С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, С.М. Лукавый, Д.А. Винник // XX Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ–2007”– 2007. – С. 329–330.