

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ВЫРАЩИВАНИЯ ПРОФИЛИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛЕКСАНДРИТА ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ, А ТАКЖЕ НУЖД ЮВЕЛИРНОЙ И ЧАСОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ

Винник Д.А. - аспирант

Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск)
ООО «ЮжУралИнноТех»

Введение

Александрит представляет собой алюминат бериллия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ с небольшим содержанием хромофорных примесей, главная из которых – Cr_2O_3 . В природе этот минерал, являющийся разновидностью хризоберилла, встречается исключительно редко и ещё реже – в виде чистых монокристаллов, достаточно больших для обработки. На территории России находится всего лишь несколько его мелких месторождений, в том числе в окрестностях п. Малышево Екатеринбургской области. Эти месторождения уже истощены и в промышленных масштабах не эксплуатируются.

Синтетические монокристаллы александрита находят применение в качестве активных элементов перестраиваемых лазеров инфракрасного диапазона для техники атмосферного зондирования (лидары) и медицины.

Теоретические основы

Метод выращивания, используемый в настоящей работе, излагается в соответствии с материалами патента автора с коллегами РФ № 2315134 «Способ выращивания объемных монокристаллов хризоберилла и его разновидностей» с приоритетом от 05.06.2006 г. [1].

Суть метода состоит в том, что в качестве исходной используется шихта, в которой по сравнению со стехиометрическим составом увеличено содержание одной из ее составляющих, а именно: или оксида бериллия на 3-6 мас.%, или оксида алюминия на 5-6 мас.% при соответствующем уменьшении содержания другой составляющей. Затравливание монокристалла осуществляют при температурах ниже фазового перехода хризоберилла (около 1853°C , [2]), а выращивание ведут в режиме снижения температуры, в том числе и ниже температур соседних эвтектик (рисунок 1) [2].

Эти температуры равны 1835°C при увеличенном содержании в шихте оксида берил-

лия и 1850°C при увеличенном содержании в шихте оксида алюминия.

Скорость охлаждения может быть выбрана в интервале $0,5\text{--}4^\circ\text{C}/\text{час}$. Исходная шихта может содержать сеткообразующие катионы, например, B^{3+} или Si^{4+} , в виде соответствующих оксидов в количестве 0,3-0,5 мас.%

Описываемый способ выращивания основан на свойстве перехода эвтектических составов в метастабильную область, в результате чего до определенных пределов не происходит ни гомогенного (в растворе), ни гетерогенного (на чужеродной подложке) образования соседних фаз $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, и охлаждение может быть продолжено значительно ниже температур эвтектик. При этом растет только кристалл хризоберилла, оставаясь в пределах области своей термодинамической устойчивости.

Способ иллюстрируется рисунком (см. рисунок 1), на котором изображена часть фазовой диаграммы состояния системы $\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [3].

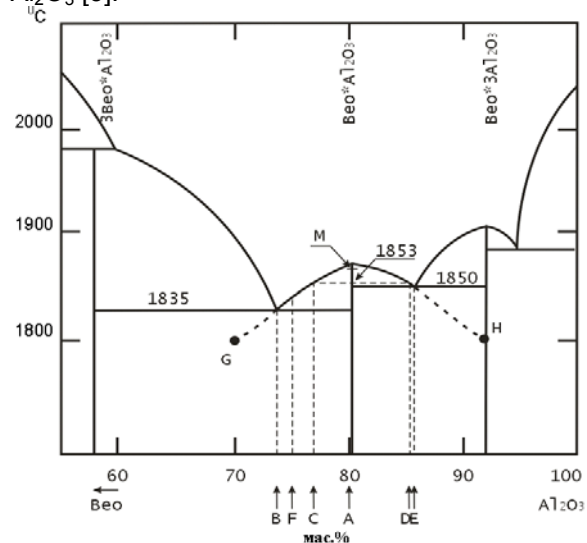


Рисунок 1 – Фрагмент диаграммы состояния двойной системы $\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Введение в шихту хромофорных примесей Cr_2O_3 и/или V_2O_5 , концентрации кото-

ПОЛЗУНОВСКИЙ АЛЬМАНАХ №3 2009 ТОМ 2

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ВЫРАЩИВАНИЯ ПРОФИЛИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛЕКСАНДРИТА ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ, А ТАКЖЕ НУЖД ЮВЕЛИРНОЙ И ЧАСОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЕЙ

рых составляют доли массовых процентов, не вносит в диаграмму существенных изменений.

Выращивание качественных монокристаллов возможно в интервалах В-С и D-E. С точки зрения максимального выхода хризоберилла выгодно брать составы С или D, однако с учетом возможных флуктуаций температуры поверхности раствора, подъема мениска по затравке и необходимости ее частичного растворения перед началом роста следует выбирать составы, лежащие внутри указанных интервалов, например, состав F.

Экспериментальная часть

Подготовка процесса выращивания монокристалла александрита начинали с холодной вакуумной откачки печи до $5 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст., после чего производился прогрев до температуры около 1200°C для дегазации шихты (конечное давление $5 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст.). Эта операция занимала 1 – 1,5 часа, после чего в печь напускали аргон до 1,00 ата и включали нагрев до температуры около 1800°C , ориентируясь по показаниям пятидесятиградусного датчика, являющимся аналогом действующего значения напряжения непосредственно на вольфрамовом нагревателе. После 30-минутной выдержки, необходимой для установления температуры около 1835°C , начинали медленный нагрев для определения температуры полной гомогенизации. На завершающем этапе плавления островка кристаллов, плавающих в центре зеркала расплава, скорость нагрева составляла 0,5 К/мин.

После определения температуры гомогенизации (T_g), считающейся реперной точкой, которая учитывает учитывающей в себе все источники нестабильности, осуществляли следующие операции.

1. Быстрый подъем температуры на 20°C с последующей 30-минутной выдержкой. Считается, что такая термообработка разрушает кластеры исходных компонентов и способствует росту многокомпонентных соединений, но единого мнения на этот счет не существует. Если судить по тому, что в процессе гомогенизации растворяются уже образовавшиеся в расплаве кристаллы александрита, перегрев может привести к распаду и его кластеров, и тогда кристалл будет вынужден расти «с чистого листа». Оказывает ли это положительный эффект на процесс кристаллообразования – неизвестно. Перегрев до значительно более высоких температур явно вреден, поскольку увеличивает сте-

пень диссоциации соединений в расплаве. Вопрос образования и разрушения кластеров требует серьезного систематического изучения и выходит за рамки данной работы, а использование перегрева – всего лишь дань традиции.

2. Сброс температуры приблизительно до T_g и опускание затравки после 30- минутной выдержки. Вращение затравки (1 - 6 об/мин) начинали до момента касания. Конкретная величина температуры касания теоретически должна определяться конструкцией кристаллодержателя: чем он тоньше, тем ниже температура. Использовались вольфрамовые кристаллодержатели двух диаметров: 1,7 и 3 мм. Температуры касания с обоими могли варьироваться в пределах 3 градусов вверх или вниз от T_g .

3. Охлаждение со скоростью 10 К/час до начала быстрого разрастания. Этот этап заканчивался по достижении монокристалла александрита размеров около 6х8 мм.

4. Медленное охлаждение со скоростью порядка 0,5-1,5 К/час до момента, при котором кристалл начинал касаться стенок тигля.

5. Подъем кристалла из остатков расплава и охлаждение со скоростью ≈ 500 К/час до комнатной температуры.

Описанный регламент позволяет затравливать и разрачивать единичные монокристаллы. Обычная форма полученных кристаллов – практически круглая плоская шайба диаметром 36-38 мм и высотой 15-16 мм, с незначительными проявлениями гранных форм роста по периферии. Призатравочная область обычно содержала небольшое количество газовых включений, ограниченных полусферой диаметром 3-5 мм. Остальная часть кристаллов была свободна как от пузырьков, так и от включений расплава.

Использование затравок, ориентированных по трем главным кристаллографическим направлениям, показало лишь незначительное их влияние на форму получаемых кристаллов. Исключение составляет только ориентация [100]; кристаллы, выращенные из таких затравок, часто имели зеркально-гладкую верхнюю грань.

Выводы

1. Проведена работа, которая подтвердила работоспособность предложенного в патенте способа выращивания монокристаллов александрита при резистивном нагреве теплового узла и пониженном градиенте температуры.

ВИННИК Д.А.

2. Установлены впервые интервалы основных параметров технологического процесса, включая скорость вращения кристалла и скорость охлаждения, не приводящие к захвату включений газов и питающего расплава.

3. С помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-6460 LV фирмы "Jeol" было проведено исследование дефектной структуры выращенных монокристаллов. Плотность дислокаций представленного образца - $5,8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. В целом, плотность дислокаций исследованных монокристаллов согласуются с литературными данными: до $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$.

4. Впервые выращены образцы визуально бездефектных монокристаллов ювелирного качества диаметром около 30 мм.

План коммерциализации

Потенциальными потребителями наших профилированных монокристаллов являются ювелиры, производители лазеров, производители точных камней, в т.ч. часовых. С целью предварительного изучения рынка автором проекта были проведены переговоры с ведущими производителями.

Во всех трех направлениях достигнуты договоренности о приобретении у малого инновационного предприятия пробной партии материала.

1. Огранка пробного лота ювелирных вставок с привлечением профессиональных мастеров-огранщиков ювелирных компаний-производителей города Челябинска (переговоры проведены).

2. Изготовление одного-двух лазерных стержней и продажа их мировому лидеру в производстве лазерных систем на александрите (Light Age, США). Переговоры проведены.

3. Изготовление пробной партии часовых камней на заводе точных камней (г. Куся). Тестирование камней. Переговоры проведены.

При положительных результатах тестирования изготовленных изделий сотрудничество с указанными предприятиями будет, безусловно, продолжено – уже оговорено заключение долгосрочных контрактов. Также будет продолжена работа по поиску новых потенциальных клиентов.

Следует отдельно подчеркнуть, что представленный проект не является законченным и требует продолжения исследований. Используемая в настоящее время экспериментальная ростовая установка является исключительно пилотной и может служить лишь для отработки основ получения

монокристаллов александрита высокого оптического качества. Именно поэтому дальнейшая работа будет направлена на:

1. разработку и изготовление новой ростовой установки большей производительности;

2. перенос отработанного способа выращивания расплавленного александрита с экспериментальной установки на промышленную, оптимизация режима выращивания под новые условия;

3. разработку и изготовление новой ростовой установки для выращивания флюсового александрита, оптимизация режима выращивания на ростовой установке большей мощности;

4. получение профилированных монокристаллов с различным поперечным сечением (круг, труба, квадрат и т.д.).

Для дальнейшей разработки проекта необходимо финансирование в размере 500 т.р. в год. Эти деньги будут направлены на создание оптимальной конструкции ростовой установки, обеспечивающей гарантированный выход товарной продукции. Установка должна иметь модульный характер, т.к. не стоит забывать, что конечной целью проекта является создание крупного **производства**, состоящего из десятков ростовых установок. Для случая производства александрита крупным можно считать производство, состоящее из 30 установок. Однако, после запуска производства экспериментальная работа, безусловно, будет продолжена, и в дальнейшем, номенклатура выпускаемых монокристаллов будет расширяться. В зависимости от конъюнктуры рынка будет происходить перераспределение производственных мощностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арчугов С.А., Михайлов Г.Г., Лукавый С.М., Винник Д.А. Способ выращивания объемных монокристаллов хризоберилла и его разновидностей. Патент РФ на изобретение №2315134. 6 С.

2. Гуров В.В., Цветков Е.Г. Исследование низкотемпературного полиморфного фазового перехода в хризоберилле. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. №7. С. 719-724.

3. Lang S.M., Filmore C.L., Maxwell L.H., Galakhov F. Ya.. Phase Diagrams For Ceramists. // The American Ceramic Society. 1964. V.1. № 1. P. 99.