

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛЮМИНАТА ИТТРИЯ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА

К.Л.ОВАНЕСЯН, А.Г.ПЕТРОСЯН, Р.Г.МАНУЧАРЯН, Г.О.ШИРИНЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 5 мая 1995 г.)

Найдены критические параметры нагрева алюмината иттрия в жидкой фазе, определяющие переход от нормальной кристаллизации вблизи температуры плавления в область глубоких переохлаждений. Изучена реальная структура образцов в зависимости от механизма кристаллизации. Определены условия и получены монокристаллы с ионами церия, иттербия, тулия, гольмия и хрома удовлетворительного оптического качества.

Активированные монокристаллы сложных оксидных соединений, и алюмината иттрия ($YAlO_3$) в частности, играют важную роль в квантовой электронике и сцинтилляционной технике [1,2]. Благоприятные структурно-физические, кристаллохимические и спектральные свойства соединения, а также хорошо отработанная технология выращивания монокристаллов стимулируют активный поиск новых материалов на основе алюмината иттрия. Одним из факторов, лимитирующих этот поиск, является ограниченная доступность кристаллических материалов разнообразного состава. Основными методами получения сложных оксидов по-прежнему остаются методы Чохральского и Бриджмена, обеспечивающие качественные монокристаллы крупных размеров [3]. Вместе с тем, современный уровень диагностики спектроскопических свойств на образцах малых размеров ставит задачи развития методов, обеспечивающих экспресс-получение небольших монокристаллов при малых общих затратах, что может существенно активизировать поисковые работы. Потенциально одним из таких методов является прямое охлаждение расплава в температурном поле, близком к изотермическому. Различные варианты этого подхода очевидны,

являясь модификациями классических методов кристаллизации из расплава [4]. Однако, как свидетельствует опыт [5], для обеспечения условий образования кристаллов, удовлетворительного качества и размеров необходимы надежные данные по механизмам кристаллизации и их взаимосвязям с экспериментальными условиями. Это обусловлено, в частности, тем, что в зависимости от термической предыстории кристаллизация может протекать при различных переохлаждениях и, значит, по различным механизмам [6-11].

В настоящей работе изучена кристаллизация расплавов $YAlO_3$ в зависимости от температурно-временных условий, в которых они находились перед кристаллизацией. На этой основе определены граничные значения параметров нагрева в жидкой фазе, в пределах которых кристаллизация протекает вблизи температуры плавления, обеспечивая формирование крупных кристаллитов.

Опыты проводились по методике, близкой к описанной в [11]. В качестве исходных материалов использовались монокристаллический $YAlO_3$, полученный методом Чохральского из высокочистых компонентов-оксидов ($Y_2O_3-Al_2O_3$), и оксиды редкоземельных элементов. Компоненты плавилась в молибденовых тиглях объемом 2 см³ в защитной атмосфере. Переменными параметрами являлись степень перегрева (ΔT^+) по сравнению с температурой плавления ($T_{пл}$) и время отжига (t) в жидкой фазе при ΔT^+ , которые изменялись в пределах 20-100°C и 0,5-180 мин соответственно. Измеренные значения максимального переохлаждения (ΔT^-), усредненные по трем измерениям, отмечались на диаграмме "степень переохлаждения - время отжига". Опыты проводились от минимальных значений ΔT^+ и t . Значения ΔT^+ , $T_{пл}$ и ΔT^- измерялись по напряжению на нагревателе с помощью цифрового вольтметра, показания которого предварительно калибровались по $T_{пл}$ известных соединений. Температура ликвидус $YAlO_3$, равная 1934°C [9], достаточно точно ($\pm 10^\circ C$) воспроизводилась во всех опытах.

Охлаждение в области ниже $T_{пл}$ проводилось со скоростью 10–20°С/мин. Скорость нагрева и охлаждения в области между $T_{пл}$ и ($T_{пл} + \Delta T^+$), составляла 200 °С/мин.

В соответствии с полученными результатами (рис.1) для каждого ΔT^+ существует определенное критическое время t , приводящее к изменению свойств расплавов, которое проявляется в переходе от нормальной кристаллизации вблизи $T_{пл}$ в область глубоких переохлаждений.

С повышением ΔT^+ критическое t уменьшается, что ясно наблюдается при $\Delta T^+ \leq 30^\circ\text{C}$. При $\Delta T^+ \geq 30^\circ\text{C}$ точки на диаграмме ложатся в область высоких ΔT^- уже при $t \leq 1$ мин. Таким образом,

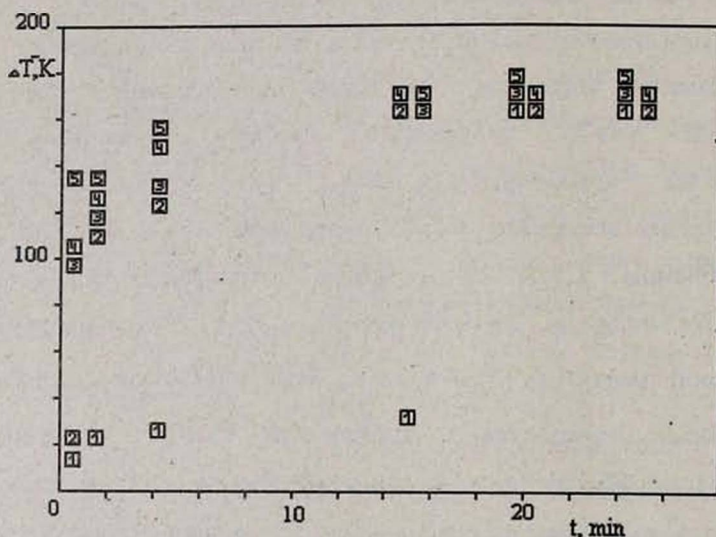


Рис.1. Взаимосвязи между временем отжига (t) и максимальным переохлаждением (ΔT^-) при величине перегрева $\Delta T^+ = 20^\circ\text{C}$ (1), 30°C (2), 50°C (3), 70°C (4), 100°C (5).

между параметрами ΔT^+ и t существует эквивалентность с точки зрения их воздействия на свойства расплавов и механизм кристаллизации. Поэтому в качестве параметра нагрева следует

рассматривать произведение $(t\Delta T^+)_\text{кр}$. По экспериментальным точкам диаграммы рис.1 в координатах $\Delta T^+(t)$ может быть построена кривая, разделяющая области низких и высоких переохлаждений.

Отдельными опытами, в которых скорость охлаждения от $T_\text{пл}$ изменялась в более широких пределах (5–50°С/мин), установлено, что значения ΔT^- сколь-нибудь существенно не зависят от скорости охлаждения. Поэтому изменения свойств расплавов, подвергнутых критическому перегреву, необратимы. Если исходить из предположения о сохранении центров кристаллизации выше $T_\text{пл}$, то критические $t\Delta T^+$ характеризуют температурно-временные условия полного исчезновения этих центров. Отметим, что в расплавах некоторых гранатов ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) [6–11] переход в область глубоких переохлаждений связывается с изменением координации в расплавах при пороговых температурах [7,9], с исчезновением потенциальных центров кристаллизации в процессе перегрева [5,10], либо с некоторой релаксацией в расплавах, время которой, являясь величиной обратно пропорциональной температуре, увеличивается для соединений с низкой температурой плавления [8].

Твердая фаза, выделяющаяся при кристаллизации вблизи $T_\text{пл}$, состоит из прозрачных кристаллитов с поперечным размером до 5 мм, что свидетельствует о нормальном росте ограниченного числа зародышей. В опытах получены прозрачные кристаллы с примесью ионов Ce^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} и Cr^{3+} , пригодные для спектроскопических исследований. Наилучшие результаты с точки зрения прозрачности достигаются, если столбик расплава находится в температурном поле с небольшим (0,5–1°С/мм) отрицательным градиентом. В этом случае на поверхности образуется тонкая пленка с развитыми гранями, которая с понижением температуры растет вглубь расплава.

Расплавы, подвергнутые отжигу при значениях $t\Delta T^+ \geq (t\Delta T^+)_\text{кр}$, достигая при охлаждении максимальных ΔT^- , кристаллизуются

мгновенно. Полученные образцы представляют собой поликристаллические кластеры, состоящие из мелкодисперсных кристаллитов с максимальным размером 0,1 мм. Такое строение свидетельствует о кристаллизации по механизму массового образования зародышей, которые растут до столкновения с другими аналогичными центрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.J.Weber. Handbook of Laser Science and Technology, vol.1, CRC Press, 1982.
2. Scintillator and Phosphor Materials (Ed. M.J.Weber et al.). Material Research Society Symposium Proceedings, vol. 348, MAS, Pittsburg, 1994.
3. Х.С.Бардасаров. Итоги науки и техники, сер. Кристаллохимия, вып. 21, М., ВИНТИ, 1994.
4. J.C.Brice. The Growth of Crystals From Liquids. Amsterdam, London: North-Holland, 1973.
5. A.G.Petrosyan. J. Crystal Growth, 139, 372 (1994).
6. B.Cockayne, B.Lent. J. Crystal Growth, 46, 371 (1979).
7. M.A.DiGiuseppe, S.L.Soled, W.M.Wenner, J.E.Macur. J. Crystal Growth, 49, 746 (1980).
8. M.Gobbels, S.Kimura, T.Sawada. J. Crystal Growth, 106, 712 (1990).
9. J.L.Caslavsky, D. J.Viechnicki. J.Mater.Sci., 15, 1709 (1980).
10. К.Воронько, А.Б.Кудрявцев, А.А.Соболь, Е.В.Сорокин. Исследование процессов кристаллизации расплавов галлиевых гранатов методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния. Тезисы VII Всесоюзной конференции по росту кристаллов, т.3, с. 35-36, Москва, 1988.
11. A.G.Petrosyan, G.O.Shirinyan, K.L.Ovanesyan, A.S.Kuzanyan. J.Crystal Growth, 52, 556 (1981).

PREPARATION OF ACTIVATED SINGLE CRYSTALS OF YTTRIUM ORTHOALUMINATE BY DIRECT MELT FREEZING TECHNIQUE

K.L.OVANESYAN, A.G.PETROSYAN,
R.G.MANUCHARYAN, and G.O.SHIRINYAN

The critical values of heating parameters of molten yttrium aluminate were experimentally found which cause transition from normal crystallization near to the melting point to a supercooled state. Crystalline structure of the solid phase is studied as a function of the solidification mechanism. Conditions are determined and single crystals doped with cerium, ytterbium, thulium, holmium and chromium ions possessing satisfactory optical quality were prepared.

ԻՏՐԻՈՒՄԻ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԻ ԱԿՏԻՎԱՅՎԱԾ ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ
ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՀԱԼՈՒՅԹԻ ՈՒՂՂԱԿԻ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Կ.Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Ռ.Գ. ՄԱՆՈՒՉԱՐՅԱՆ, Գ.Հ.ՇԻՐԻՆՅԱՆ

Գտնված են խորիմի ալյումինատի հեղուկ փուլում տաքացման այն կրիտիկական պարամետրերը, որոնք պայմանավորում են հալման զերմաստիճանի մոտ նորմալ բյուրեղացումից խորը զերատեցման տիրույթին անցնելը: Ուսումնասիրված է մոնոշների ռեալ կառուցվածքը կախված բյուրեղացման մեխանիզմից: Որոշված են պայմանները եւ ստացված են բավարար օպտիկական հասկոթյուններով ցերիումի, խտրրիումի, քալիումի, հոլմիումի եւ քրոմի խմնեքով խորիումի ալյումինատ միաբյուրեղներ: