

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛЕКСАНДРИТА ПРИ ИНДУКЦИОННОМ НАГРЕВЕ

*Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов,
СМ. Лукавый, В.В. Дьячук, Д.А. Жеребцов*

Введение

Александрит – наиболее ценная разновидность хризоберилла (алюмината бериллия). Найденный впервые на Урале в 1834 году этот минерал, по легенде, днем становился изумрудом, а ночью превращался в пурпурный рубин. Позднее этот эффект стали называть александритовым. Считается, что он символизирует жизнь с ее метаморфозами [1].

На территории бывшего СССР находится всего лишь несколько его мелких месторождений в окрестностях п. Малышево Екатеринбургской области. Эти месторождения уже истощены и в промышленных масштабах не эксплуатируются.

Ценность александрита определяется в первую очередь его применением в качестве ювелирного материала. На мировом рынке цены на природные ограненные камни доходят до семисот тысяч рублей за карат. Синтетические камни продаются по ценам до пятнадцати тысяч рублей за карат (граненые), что соответствует ценам на ограночное сырье да пяти тысяч рублей.

Технические применения монокристаллов александрита (синтетических) ограничиваются в настоящее время использованием их в качестве активных элементов перестраиваемых лазеров инфракрасного диапазона для техники атмосферного зондирования (лидары) и медицины.

Технической задачей, на решение которой была направлена данная работа, является создание способа, обеспечивающего выращивание монокристаллов хризоберилла и его разновидностей в условиях гарантированного затравливания единичного монокристалла низкотемпературной фазы и последующего разрастания его в области устойчивости этой фазы с высокой массовой скоростью роста.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводили при температурах вблизи температуры плавления хризоберилла (1870 °С) на модернизированных промышленных ростовых установках «Кристалл-3М» (рис. 1), для которых была разработана новая схема регулирования температуры и система графито-молибденовых арматурных и экранирующих элементов. Несущим элементом конструкции являлась графитовая труба с наружным диаметром 125 мм и термоизоляцией из графитового войлока. Верхняя и нижняя крышки выполнены многослойными из компактного графита и войлока. Для очистки газа

в процессе плавки использовалась титановая губка в поддоне, устанавливавшаяся на верхней крышке.

Установка состоит из кристаллизатора, вакуумной системы, тиристорного преобразователя частоты БПИ 60-006, пульта управления, блока подготовки газов.

Для достижения высокого вакуума в камере I используют насос предварительного разрежения НВР-16Д и турбомолекулярный насос ТМН1500.

Напуск аргона производился после достижения высокого вакуума $(5-7) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при прогреве до 1500 °С.

Выращивание кристаллов вели из молибденовых тиглей с использованием молибденовых формообразователей и экранов в атмосфере аргона при давлении 1 атм.

Ввиду весьма высокой температуры плавления хризоберилла, выходящей, во-первых, за допустимые пределы градуировки термопар ВР5/20, а, во-вторых, по причине сильного дрейфа термопар, о температуре в зоне кристаллизации судили только по активной мощности на индукторе.

Сигнал для системы регулирования, пропорциональный этой активной мощности, снимался со штатного аналогового перемножителя (U^*I) и подавался на регулятор Р17.

В этой статье будет рассмотрена серия опытов по выращиванию монокристаллов александрита массой до 180 г

Эксперименты проводили в тигле с внутренним диаметром 66 мм. Предварительными опытами была установлена наиболее простая и надежная конструкция теплового узла – труба с крышкой из графита, представляющая собой в сборе муфель (рис. 2).

Для предотвращения перегрева затравки крышка теплоизолирована сверху кольцом графитового войлока.

Экспериментальная часть

Поставленная задача решается тем, что в качестве исходной используют шихту, 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 °С, [2]), а выращивание ведут в режиме снижения температуры, в том числе

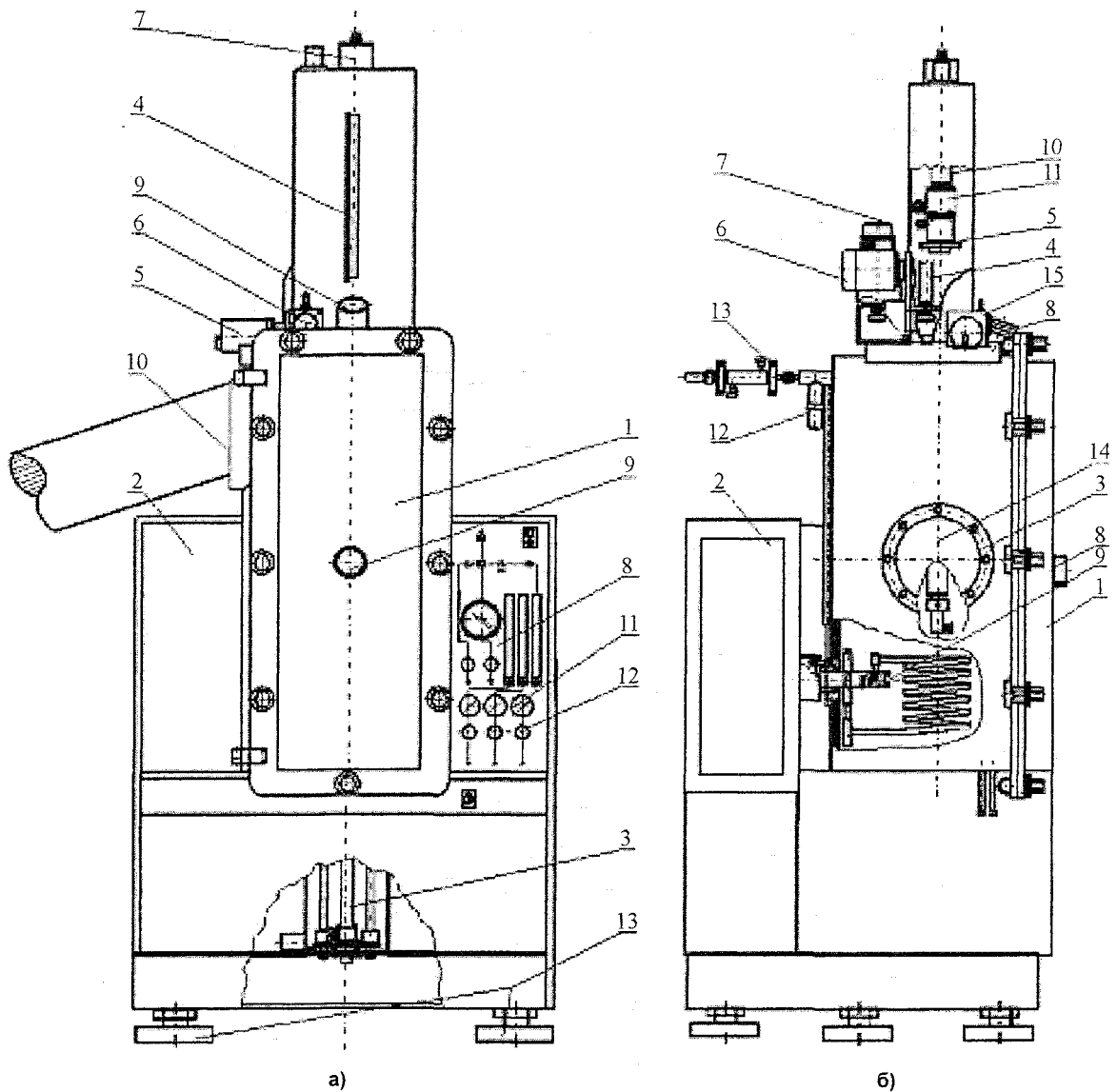


Рис. 1. Установка «Кристалл 3М»: а – фронтальный вид; б – вид сбоку.

1 – ростовая камера; 2 – конденсаторный шкаф; 3 – фланец вакуум-провода; 4 – вал-шестерня привода вращения верхнего штока; 5 – ведомая шестерня вращения верхнего штока; 6 – двигатель установочного перемещения верхнего штока; 7 – двигатель привода вращения верхнего штока; 8 – гляделки; 9 – водоохлаждаемый узел крепления индуктора; 10 – весы; 11 – узел подвода воды к верхнему штоку; 12 – пружинный взрывной клапан; 13 – устройство охлаждения проточного газа; 14 – верхний шток; 15 – шаговый двигатель рабочего хода

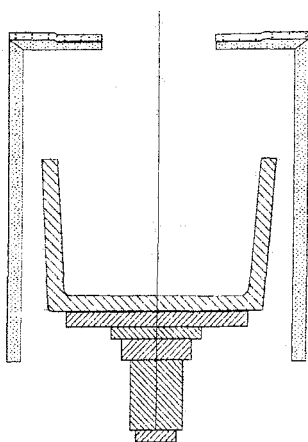


Рис. 2. Тигель в нижнем положении в графитовом муфеле

и ниже температур эвтектик. Эти температуры равны 1835 °С при увеличенном содержании в шихте оксида бериллия и 1850 °С при увеличенном содержании в шихте оксида алюминия (рис. 3).

Охлаждение производят со скоростью 0,5–4 °С/час. Исходная шихта может содержать сеткообразующие катионы, например, V^{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 $3BeO \cdot Al_2O_3$ и $BeO \cdot 3Al_2O_3$, и охлаждение может быть продолже-

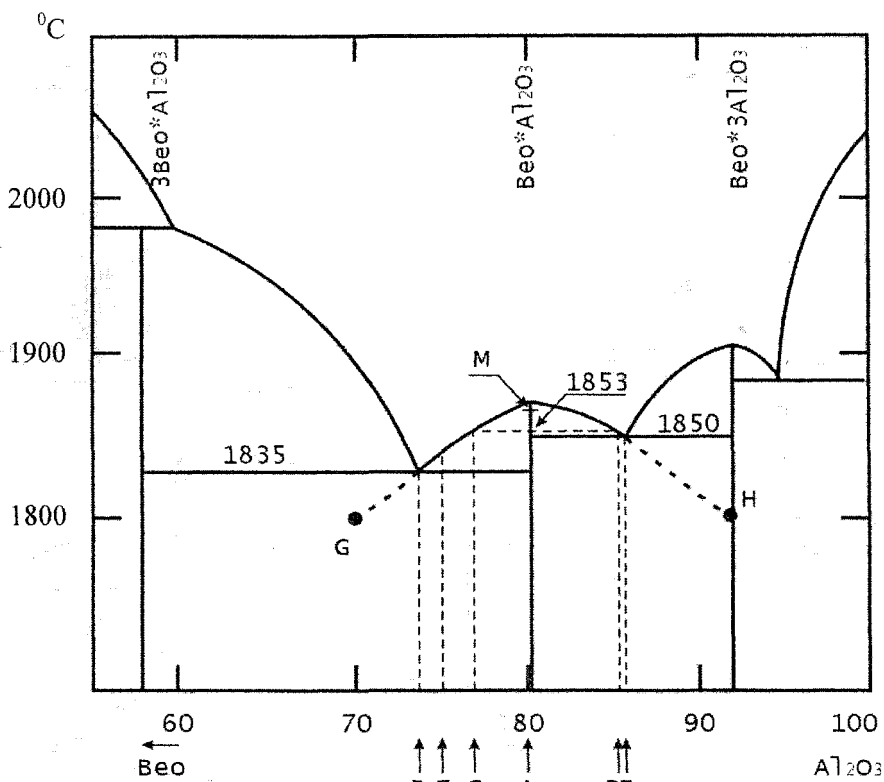


Рис. 3. Фрагмент диаграммы состояния $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

но значительно ниже температур эвтектик. При этом растет только кристалл хризоберилла, оставаясь в пределах области своей термодинамической устойчивости. Скорость охлаждения выбирают исходя из условия получения чистого материала, учитывая, что чем выше скорость охлаждения, тем выше скорость роста кристалла, и при скорости более $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ в кристалле начинается образование дефектов.

Способ иллюстрируется рисунком, на котором изображена часть фазовой диаграммы состояния системы $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [3]. Введение в шихту хромофорных примесей Cr_2O_3 и/или V_2O_5 , концентрации которых составляют доли массовых процентов, не вносит в диаграмму существенных изменений.

Выращивание качественных монокристаллов возможно в интервалах В–С и D–Е. 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. Шихту расплавляют, гомогенизируют и опускают в нее вращающуюся затравку при температуре на $1\text{--}2$ градуса выше температуры ликвидус. После частичного растворения затравки начинают снижение температуры со скоростью, обеспечивающей сохранение мениска до начала разрастания кристалла. Процесс кристаллизации, в зависимости от состава

исходной шихты, заканчивают либо в точке G, либо в точке H, что в обоих случаях соответствует примерно $1800\text{ }^\circ\text{C}$. При достижении этой температуры около 50 % массы исходной шихты превращается в хризоберилл. Для «затягивания» процесса кристаллизации за счет увеличения вязкости раствора в исходную шихту, на стадии ее подготовки, вводят сеткообразующие катионы V^{3+} или Si^{4+} в виде соответствующих оксидов в количестве 0,3–0,5 мас.%. Существенного изменения температур при этом не происходит, однако скорость охлаждения должна быть значительно снижена. При этом выход хризоберилла достигает 75 % от массы исходной шихты.

Выводы

В результате проведенных исследований было установлено влияние элементов ростовых систем и режимов выращивания на качество получаемых кристаллов, выявлены оптимальные. Отработана технология выращивания его массивных монокристаллов по методу Киропулоса.

Литература

1. Козлов, Ю.С. Александрит / Ю.С. Козлов. – М.: Наука, 2003. – 74 с.
2. Гуров, В.В. Исследование высокотемпературного полиморфного перехода в хризоберилле / В.В. Гуров, Е.Г. Цветков // Неорганические материалы. – 1998. – № 7. – С. 864–866.
3. Phase Diagrams For Ceramists / S.M. Lang, C.L. Filmore, L.H. Maxwell, F. Ya. Galakhov // The American Ceramic Society. – 1964. – V 1, № 1. – P 99