

# ЗАВИСИМОСТЬ СОВЕРШЕНСТВА И ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ КРИСТАЛЛОВ РУБИНА ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ

А.Н. Брызгалов, А.В. Колотилов, В.М. Акимова

**Экспериментально установлено, что совершенство кристаллов рубина и энергии излучения связаны с термодинамическими условиями выращивания кристаллов способом Вернейля, внедрением примеси титана и использованием шихты оксида алюминия  $\alpha$ - фазы.**

*Ключевые слова: кристалл рубина,  $\alpha$ -фаза, дефекты, фазовая диаграмма, излучение, концентрация.*

## Введение

Монокристаллы рубина нашли широкое применение: а) в квантовой оптике в качестве активных элементов ОКГ, б) для технических целей как материал, обладающий высокой механической прочностью и радиационной стойкостью.

## Свойства кристаллов рубина

В состав кристалла рубина входят ионы  $O^{2-}$ , которые располагаются в плоскостях (0001) рядами параллельно граням кристалла  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ . Между слоями ионов кислорода располагаются ионы алюминия  $Al^{3+}$ , занимая 2/3 октаэдрических пустот. В кристаллах, используемых в квантовой оптике, ионы хрома составляют 0,05 вес %, изоморфно замещая ионы алюминия. Слоями плотной упаковки являются (0001),  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$  и  $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$ , по которым может проходить смещение в кристаллах в результате термоупругих и концентрационных напряжений, образование дислокаций базисных, призматических, 60-градусных и границ блоков. В кристаллах в процессе выращивания наблюдаются макровключения, которые также являются источником дислокаций и упругих напряжений.

При исследовании совершенства кристаллов, полученных из раствора и расплава выращиванием по разным кристаллографическим направлениям, установлено [1], что наиболее совершенную структуру имеют кристаллы, выращенные по направлениям  $[1\ 0\ \bar{1}\ 1]$  и  $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ . Кристаллы в направлении [0001] не растут. Полученные в направлении  $[1\ 0\ \bar{1}\ 0]$  имеют пластинчатое строение с границами параллельными пассивной грани (0001), а выращенные в направлении  $[2\ 2\ \bar{4}\ 3]$  отличаются большой плотностью макровключений в силу того, что поверхность роста  $(2\ 2\ \bar{4}\ 3)$  имеет ступенчатое строение.

В рассматриваемом случае использовались кристаллы, полученные из расплава методом Вернейля, выращенные в направлении  $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$

С развитием оптоэлектроники, использованием лазеров для получения голограмм, создания и передачи информации по оптическим каналам возросли требования к совершенству излучения и возник ряд задач практического характера [2]:

- 1) добиться сохранения мощности излучения при работе оптического квантового генератора (ОКГ) длительное время,
- 2) получить кристаллы рубина для использования в качестве активных элементов ОКГ с минимальной расходимостью излучения,
- 3) определить возможность получения кристаллов с высокой степенью поляризации излучения,
- 4) получить излучение с однородным распределением интенсивности.

## Методы исследования и результаты

В [3, 4] установлено, что недостатки лазерного излучения связаны с дефектами кристаллов рубина, полученных во время выращивания. В данной работе представлены результаты исследо-

вания совершенства кристаллов рубина в процессе их выращивания методом Бернейля. Для исследования совершенства кристаллов использовались методы гидротермального травления, рентгеновский метод Фудживара, оптические методы опорного пучка и термолюминесценции.

**Характеристика фазовой диаграммы системы**

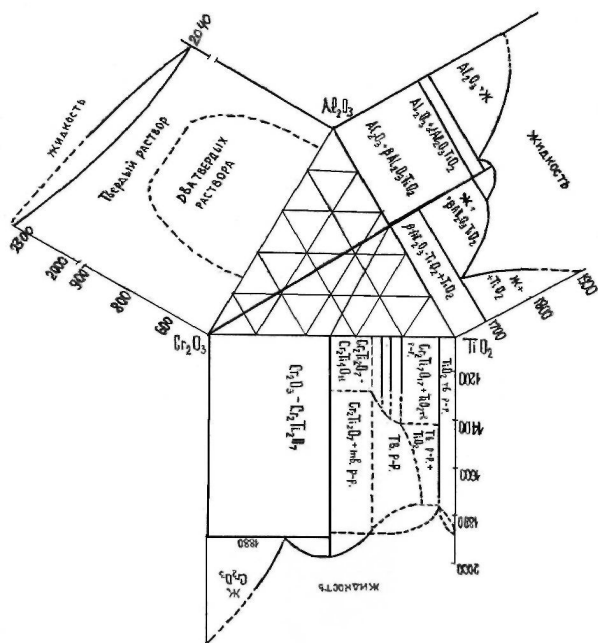


Рис. 1. Диаграмма состояния  $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2$

Исходили из того, что монокристалл рубина представляет собой твердый раствор оксида хрома в оксиде алюминия, воспользовались тройной диаграммой растворимости оксида хрома в оксиде алюминия  $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiO$  (рис. 1) [5, 6]

Рассмотрим свойства диаграммы по отдельным участкам.

*Первый участок диаграммы  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ .*

Температура плавления  $Al_2O_3$  составляет  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ , а для  $Cr_2O_3$  равна  $2300\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому при выращивании из расплава в кристалл рубина попадают макровключения (непроплавы) оксида хрома, которые являются источниками дефектов. Необходимо было снизить температуру плавления оксида хрома.

*Второй участок диаграммы  $Cr_2O_3$  и  $TiO_2$*

В состав этого участка входит оксид  $Cr_2O_3$  и комплексы  $Cr_2Ti_2O_7$  с температурой плавления  $1880\text{ }^\circ\text{C}$ . В этом случае при наличии титана концентрации  $0,003\text{ вес. \%}$  растворимость оксида хрома возрастает, толщина слоя расплава на поверхности растущего кристалла увеличивается в 2 раза и происходит более равномерное распределение ионов хрома в объеме кристалла.

*Третий участок  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$*

В состав этого участка входит оксид  $Al_2O_3$ ,  $\beta-Al_2O_3$  и  $TiO$ . Причем  $\beta$ -фаза имеет кубическую решетку, а кристалл рубина - тригональную. В тонком слое расплава фаза (3 не успевает перейти в  $\alpha$ -фазу и создает упругие напряжения в кристалле. При более высокой температуре образуется состав  $Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  и  $TiO_2$ , где фаза -  $\alpha-Al_2O_3$  имеет тригональную решетку, сходную с решеткой кристалла рубина. Повышением температуры или путем термической обработки можно получить кристаллы без дислокаций, используя шихту  $\alpha$ -фазы.

**Исследование кристаллов рубина методом опорного пучка**

Суть метода опорного пучка заключается в следующем [7]. На пути пучка лазерного излучения с равномерным гауссовым распределением интенсивности излучения прошедшего через длиннофокусную линзу, ставится кристалл рубина с отполированными торцевыми поверхностями. Получают два изображения расходимости пучка: в ближнем поле вблизи торца кристалла и в дальнем в фокальной плоскости. Исследуемые кристаллы с геометрической осью  $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$  были разделены на три группы (рис. 2).

*Кристаллы первой группы* получены без примеси титана из шихты  $\beta$ -фазы с кубической решеткой. В центральной области кристалла имеется скопление криволинейных границ блоков. На изображении лазерного пучка наблюдаем диффузное рассеяние и деполяризацию его в результате различной ориентации блоков. Влияние границ зонарности проявляется слабо.

*Кристаллы второй группы* получены с применением шихты  $\alpha$ -фазы с тригональной решеткой, но без примеси титана. Границы зонарного распределения примеси хрома по плоскости (0001) выделяются отчетливо. Ширина полос составляет  $\sim 10^{-4}\text{ м}$ , которые создают дифракционную картину расходимости в виде лучей в направлении оптической оси кристалла [0001]. Вместо криволинейных границ блоков проявляются прямолинейные границы, параллельные оси [0001],

разделяющие кристалл на полосы шириной  $\sim 10^{-3}$  м. Они образуют дифракционные лучи рассеяния в направлении перпендикулярном оптической оси [0001]. Углы расходимости при дифракционном эффекте определяются формулой

$$Q = 1/22 \lambda/d,$$

что составляет  $\sim 22,2'$  - для полос границ зонарности и  $\sim 0,22'$  - для полос границ блоков.

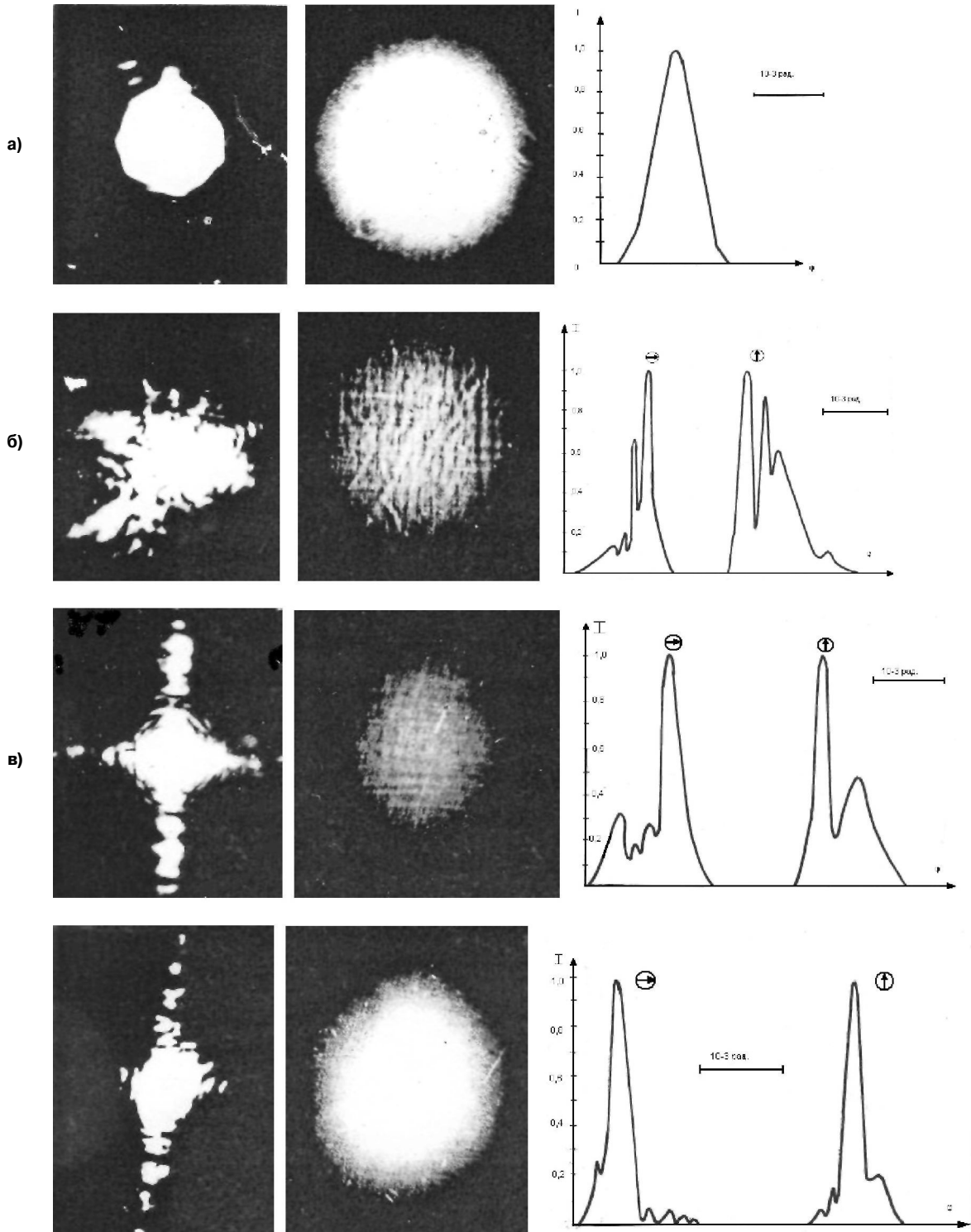
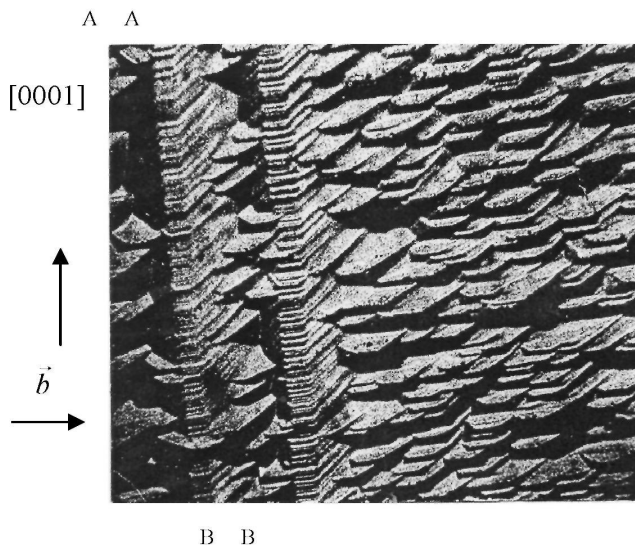


Рис. 2. Дифракционно-теневые картины кристаллов рубина и распределение интенсивности излучения: а) опорный пучок; б) кристалл, выращенный без Ti на шихте β-фазы; в) кристалл, выращенный без Ti на шихте α-фазы; г) кристалл, выращенный с Ti на шихте α-фазы

*Кристаллы третьей группы.* Кристаллы получены с примесями оксида титана с применением шихты  $\alpha$ -фазы. Они имеют минимальную плотность границ блоков, а границы зонарности проявляются слабо, но наблюдается связанное с ними дифракционное рассеяние.

Прямолинейные границы блоков составлены из краевых базисных дислокаций системы:

(0001) - плоскость скольжения, линия дислокации  $L = [1\ 1\ \bar{2}\ 0]$  и вектор Бюргерса



$\vec{b} = [1\ 0\ \bar{1}\ 0]$ . Линии дислокаций выходят на плоскость  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$  и образуют границы блоков вдоль оси  $[0001]$  в плоскости  $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$  (рис. 3).

Методом Фудживара определялся критерий разворота границ блоков на единицу объема.  $A = Q/V$  составляющий разворот угла между смежными блоками на единицу объема. На рис. 4 представлены графики изменения блочности вдоль оси роста в кристаллах с примесью титана и без неё. Отчетливо просматривается, что плотность блоков у кристаллов без примеси титана возрастает и не меняется у кристаллов с титаном.

Выращивание кристаллов проводят в газовой водородно-кислородной среде. Использовалась трехканальная горелка. В центральный канал поступает шихта и кислород  $\sim O_{II}$ , через средний канал поступает водород, через периферийный снова поступает кислород  $v \sim O_{II}$ .

Кислородно-водородная среда определяет температурный процесс и характер среды. При  $H/O > 2$  среда восстановительная, а при  $H/O < 2$  окислительная. При выращивании кристалла в переменной окислительно-восстановительной среде потенциала  $\Delta O = O_{II} - O_{II}$  без добавки титана блочность возрастает, а у кристаллов с титаном не меняется (рис. 4).

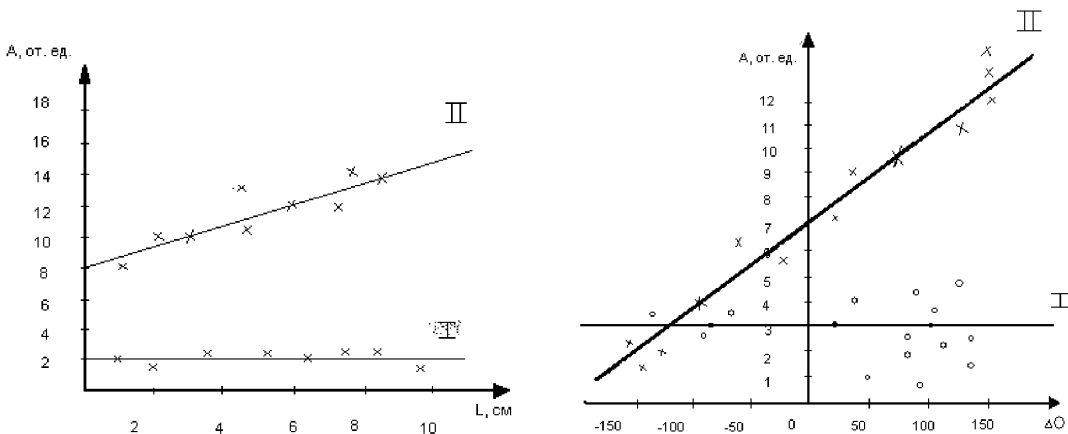


Рис. 4. а) распределение блочности в направлении оси кристалла: I – для кристалла с Ti, II – для кристалла без Ti; б) зависимость блочности от изменения окислительно-восстановительного потенциала пламени горелки  $\Delta O = O_{II} - O_{II}$ : I – для кристалла с Ti, II – для кристалла без Ti

**Сохранение мощности излучения**

Кристаллы выращивались способом Вернейля из расплава в водородно-кислородном пламени горелки. Температура и распределение интенсивности пламени определяются окислительно-восстановительным потенциалом. Кристаллы, полученные в восстановительной среде при дли-

тельном применении в качестве активного элемента ОКГ или при облучении ионизирующим излучением принимают оранжевую окраску, а в спектре образуется максимум на длине волны 315 нм, соответствующий ионам  $\text{Cr}^{4+}$  вместо активных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , что приводит к снижению мощности ОКГ на 15-20 % [8].

Это связано с реакцией кислородных вакансий с излучением  $h\nu$ :  $\text{O}^{2-} + h\nu = \text{e}^- + \text{O}^{1-}$  в дальнейшем  $\text{Cr}^{3+} + \text{O}^{1-} = \text{Cr}^{4+} + \text{O}^{2-}$ , потенциал ионизации ионов  $\text{Cr}^{3+} = 0,51$  эВ, а ионов  $\text{Ti} = 0,43$  эВ.

При последующей реакции получим  $\text{Cr}^{3+} + \text{O}^{1-} + \text{Ti}^{3+} = \text{Cr}^{3+} + \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$ , четырехвалентное состояние ионов титана более устойчиво и они в данном случае играют роль буфера, сохраняя плотность трехвалентных ионов хрома и мощность излучения ОКГ. С этой целью в кристаллы вносят примесь титана 0,003 вес. %.

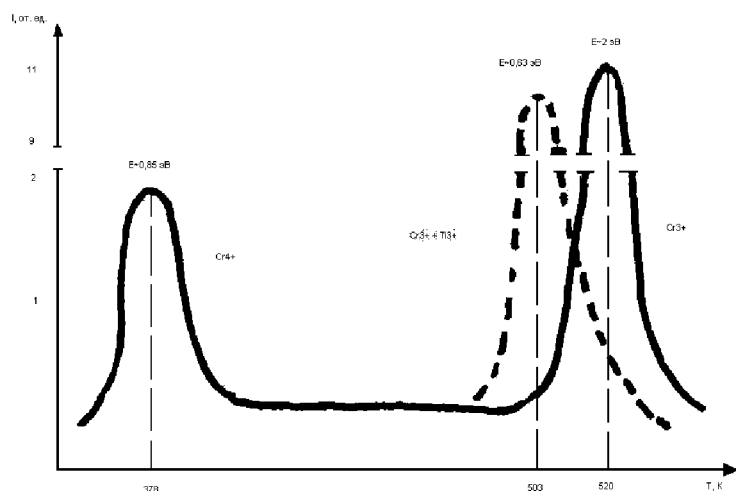


Рис. 5. Графики кристаллов рубина, получены методом термолюминесценции: сплошными линиями – для кристалла без  $\text{Ti}$ , пунктирными – для кристалла с  $\text{Ti}$

примесь титана проявляется только один максимум при  $T_m = 503$  К (рис. 5), сдвинутый в сторону меньшей температуры на 17 К.

Таким образом, с помощью ионов титана малой концентрации и применением шихты  $\alpha$ -фазы удалось решить проблемные задачи.

#### Литература

1. Брызгалов, А.Н. Свойства и дефекты оптических кристаллов // автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / А.Н. Брызгалов. - Уфа, 1998. - 32 с.
2. Акуленок, К.М. Влияние блочной структуры и плоскостей скольжения на расходимость лазерного излучения кристаллов рубина / К.М. Акуленок, Х.С. Багдасаров, В.С. Попков и др. // Кристаллография. - 1967. - Т. 12. - 286 с.
3. Брызгалов, А.Н. Связь расходимости лазерного пучка с распределением примеси хрома и структурой кристалла рубина / А.Н. Брызгалов, Н.П. Тиханов, В.Н. Пучков // Физика кристаллизации. - Калинин: КГУ, 1982. - С. 58-62.
4. Hamelin, M. Contribution a l'etude des reactions a Tetat solide a hautes temperatures dans les systems  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  / M. Hamelin // Bull. Soc, Chim. France. - 1957. - № 11-12.
5. Гулько, Н.В. Петрографическое исследование твердых растворов в системах  $\text{MgO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  / Н.В. Гулько // Труды шестого совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. - М.: АН СССР, 1962. - С. 287-294.
6. Ананьев, ЮА. Оптические резонаторы и проблемы расходимости лазерного пучка / ЮА. Ананьев. - М.: 1979. - 109 с.
7. Зависимость интенсивности излучения кристаллов рубина от их совершенства / А.Н. Брызгалов, Ю.В. Пчелен, Л.С. Довгер, Г.И. Романов // Физика кристаллизации. - Тверь, 1999.-С. 112-119.

8. Грум-Гжимайло, С. В. Спектры рубина / С.В. Грум-Гжимайло, Л.Б. Пастернак, Д.Т. Свиридов и др. // Спектроскопия кристаллов: сб. науч. тр. - М.: Наука, 1966. - С. 168-182.

*Поступила в редакцию 25 февраля 2009 г.*

## **DEPENDANCE OF PERFECTION AND RADIATIVE ABILITY OF RUBY CRYSTALS UPON THERMODYNAMIC CONDITIONS OF GROWTH**

Experimentally it was stated that the perfection of ruby crystals and energy of radiation are connected with the thermodynamic conditions of Verneuil growth, introduction of neodymium impurity and usage of aluminium oxide mixture of a-phase.

*Keywords: ruby crystal, a-phase, defects, phase diagram, radiation, concentration.*

**Bryzgalov Aleksandr Nikolaevich** - Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Брызгалов Александр Николаевич** - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [axmox@ya.ru](mailto:axmox@ya.ru)

**Kolotilov Aleksandr Valerevich** - Post-Graduate Student of the General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Колотилов Александр Валерьевич** - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

**Akimova Vera Mikhailovna** - Post-Graduate Student of the General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Акимова Вера Михайловна** - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [nehestno@mail.ru](mailto:nehestno@mail.ru)