

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Баранов В'ячеслав Валерійович

УДК 548.55:[679.822:546.823]

**КЕРУВАННЯ РОЗПОДІЛОМ І ЗАРЯДОВИМ СТАНОМ ІОНІВ
АКТИВАТОРА В ТІ:САПФІРІ ПРИ ВИРОЩУВАННІ МЕТОДОМ ГСК**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті монокристалів НАН України, м. Харків.

Науковий керівник: кандидат технічних наук
Ніжанковський Сергій Вікторович,
в.о. завідувача відділу оптичних та лазерних кристалів
Інституту монокристалів НАН України, м. Харків.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Кудін Олександр Михайлович,
професор кафедри фізико–математичних дисциплін,
Національний університет цивільного захисту України,
м. Харків.

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Купрін Олександр Сергійович,
Національний науковий центр «Харківський фізико –
технічний інститут» НАН України, м. Харків.

Захист відбудеться «11» грудня 2019 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60).

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за посиланням: http://isc.kharkow.ua/page-specialized_concuil.html.

Автореферат розісланий «8» листопада 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фізико – математичних наук

М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ:

Актуальність роботи. Сапфір, легований іонами Ti^{3+} ($Ti:сапфір$), має унікальне поєднання генераційних і термомеханічних характеристик і є одним з кращих лазерних середовищ, яке за багатьма досягнутими параметрами залишається неперевершеним і незамінним для вирішення багатьох прикладних і фундаментальних наукових завдань. Лазери на основі $Ti:сапфіру$ мають широкий спектральний діапазон генерації, що дозволяє здійснювати ефективну перебудову по частоті в діапазоні 630 – 1100 нм, а також отримувати ультракороткі лазерні імпульси з фемтосекундною ($\sim 10^{-15}$ с) тривалістю. Завдяки цьому лазери на $Ti:сапфірі$ є універсальним інструментом для застосувань в медицині та біохімії, в прецизійних вимірювальних системах і нових технологіях обробки матеріалів, надпотужних лазерних системах для фундаментальних досліджень у фізиці високих енергій. Для отримання ультрарелятивістської щільності енергії потрібні широкоапертурні лазерні елементи з діаметром 100 – 200 мм. В даний час, серед існуючих методів вирощування $Ti:сапфіру$, тільки лише технологією НЕМ (НЕМ – heat exchange method) можливе отримання кристалів високої оптичної якості з генераційними характеристиками, придатними для виготовлення лазерних елементів з апертурою понад 100 мм. Однак, апаратурна і технологічна реалізація НЕМ має підвищену складність, в результаті чого широкоапертурні лазерні кристали $Ti:сапфіру$ є унікальними та дуже коштовними виробами, що обмежує їх практичне застосування. Тому актуальною є розробка альтернативних і більш ефективних технологій. Значні можливості для вирощування кристалів $Ti:сапфіру$ має метод ГСК (горизонтально спрямованої кристалізації). До основних переваг методу належать: мала кривизна фронту кристалізації, можливість управління складом кристала з використанням методів зонного плавлення, відносно невисока складність апаратурної реалізації.

Основні проблемами вирощування великих кристалів $Ti:сапфіру$ методом ГСК є спільними з іншими методами. Це утворення дефектних зон, що містять бульбашки і світлорозсіюючі мікрровключення, оптична неоднорідність, пов'язана з нерівномірним розподілом активатора і структурними порушеннями, залишковими механічними напруженнями в кристалах. Крім того, іншою важливою проблемою є необхідність досягнення високого значення параметра оптичної якості FOM (figure of merit), який суттєво залежить від окислювально – відновних умов отримання кристала та ступеня переходу іонів активатора із зарядового стану Ti^{4+} до Ti^{3+} .

Таким чином, успіх розробки нової технології можна забезпечити лише вирішенням усіх зазначених проблем завдяки комплексним дослідженням та оптимізацією умов отримання кристалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась згідно з особистим планом аспіранта Інституту монокристалів НАН України (протокол вченої ради ІМК НАНУ №20 від 20 грудня 2009 р.), а також відповідно до тематичного плану науково–

дослідної роботи Інституту монокристалів НАН України в рамках держбюджетних тем “Дослідження особливостей вирощування у відновних середовищах методом ГСК кристалів тугоплавких оксидів для лазерної, сцинтиляційної техніки та оптоелектроніки, вивчення механізмів формування їх функціональних властивостей” (“Сатурн – 5”, 2007 – 2009 рр., номер держреєстрації 0107U000857), “Дослідження механізмів утворення структурних та оптичних дефектів у кристалах сапфіру різної кристалографічної орієнтації і розробка технології вирощування особливо великих монокристалів сапфіру оптичної якості ” (“Сатурн – 500”, 2010 – 2013 рр., номер держреєстрації 0110U002402), “Вивчення можливості отримання Ті:сапфіру для виготовлення лазерних елементів діаметром 50 мм” (“Яхонт”, 2010 – 2012 рр., номер держреєстрації 0110U002404), “Дослідження та оптимізація теплових умов вирощування великих кристалів Ті:сапфіру методом ГСК” (“Яхонт – 2”, 2012 – 2014 рр., номер держреєстрації 0112U000782), “Фізико – технологічні основи вирощування методом ГСК кристалів Ті:сапфіру та рідкоземельних гранатів з однорідним розподілом активатора” (“Фотосфера”, 2013 – 2016 рр., номер держреєстрації 0113U003233), “Експериментальне та теоретичне дослідження конвективних процесів в розплаві при вирощуванні кристалів методом ГСК” (“Тайфун”, 2014 – 2016 рр., номер держреєстрації 0114U003155).

Мета дисертаційної роботи: на основі комплексного аналізу процесів тепло – і масопереносу в розплаві, закономірностей формування морфологічної стійкості фронту кристалізації, зарядового стану іонів активатора розробити ефективні методи підвищення однорідності розподілу титану та відносного вмісту іонів Ti^{3+} / Ti^{4+} в кристалах Ті:сапфіру при вирощуванні методом ГСК в вуглецевмісних відновних середовищах.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Дослідити умови морфологічної стійкості фронту кристалізації Ті:сапфіру з урахуванням концентраційного і радіаційного переохолодження, особливостей конвективного перемішування розплаву при вирощуванні кристалів методом ГСК.
2. Визначити вплив конвективних і температурних умов в розплаві, вихідного розподілу активатора в шихті, складу і тиску атмосфери вирощування на розподіл активатора і точкових дефектів у кристалах. Розробити умови вирощування Ті:сапфіру з високим ступенем однорідності розподілу іонів титану.
3. Провести термодинамічний аналіз умов росту – відпалу кристалів, карботермічного відновлення системи $Al_2O_3 - TiO_2$ та зарядового стану іонів титану.
4. Дослідити вплив карботермічної обробки шихти на оптичні властивості Ті:сапфіру. Розробити ефективний метод підвищення відносного вмісту іонів Ti^{3+} / Ti^{4+} в кристалах в процесі вирощування.

Об'єкт дослідження – процес вирощування кристалів Ті:сапфіру методом ГСК в вуглецевмісних відновних середовищах.

Предмет дослідження – морфологічна стійкість фронту кристалізації, конвекція в розплаві при вирощуванні Ti:сапфіру, умови вирощування Ti:сапфіру, розподіл іонів титану та точкових дефектів, зарядовий стан іонів титану в кристалі Ti:сапфіру, карботермічна обробка системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

Методи дослідження – оптичні спектрофотометрія та інтерферометрія, рентгено – структурний аналіз та поляризаційно–оптичні методи дослідження структури кристалів, газова хроматографія, математичне та фізичне моделювання.

В дисертаційній роботі отримані такі **нові наукові результати**:

1. Визначено узагальнені по Планку і Росселанду коефіцієнти оптичного поглинання розплаву поблизу температури плавлення при вирощуванні Ti:сапфіру у відновному середовищі (CO , H_2), які складають, відповідно, $\alpha_p = 13,5 \text{ см}^{-1}$ і $\alpha_R = 20 \text{ см}^{-1}$.

2. Визначено оптимальні температурні (ступінь перегріву розплаву $\Delta T \sim 80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, градієнт на фронті кристалізації $10 - 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$) і гідродинамічні умови кристалізації (числа Грасгофа $Gr \approx 7,2 \cdot 10^5$, числа Марангоні $Ma \approx (3 - 5) \cdot 10^5$, які забезпечують ламінарну течію розплаву уздовж фронту кристалізації, та отримання кристалів лазерної якості з амплітудою активаторної смугастості $\Delta C / C \leq 1\%$.

3. Встановлено умови вирощування в режимі зонного плавлення з градієнтним допіюванням шихти, що дозволяють забезпечити високу однорідність розподілу активатора ($\Delta C \leq 0,02 \text{ мас. \%}$) у великих кристалах Ti:сапфіру (з розмірами $100 \times 100 \times 30 \text{ мм}^3$).

4. Встановлено оптимальні умови карботермічної обробки шихти на основі порошків Al_2O_3 і TiO_2 : вміст вуглецю $\approx 0,1 \text{ мас. \%}$, температура відпалу $1800 - 1900 \text{ }^\circ\text{C}$, відновне середовище $\text{CO} + \text{H}_2$ ($\approx 10 - 30 \text{ Па}$), що дозволяють знизити в Ti:сапфірі відносний вміст іонів титану в зарядовому стані Ti^{4+} в 3 – 4 рази і паразитне поглинання на довжинах хвиль генерації ($\sim 800 \text{ нм}$) в 2 – 3 рази без додаткового відновного відпалу кристалів.

Практичне значення роботи:

Оптимізовані умови карботермічної обробки шихти та вирощування кристалів Ti:сапфіру методом горизонтальної спрямованої кристалізації, отримані великогабаритні кристали Ti:сапфіру $100 \times 100 \times 30 \text{ мм}^3$ з високою однорідністю розподілу активатора ($\Delta C \approx 0,02 \text{ мас. \%}$). Результати досліджень і технологічні методики, розроблені в дисертаційній роботі, були використані в Інституті монокристалів НАН України при вирощуванні кристалів Ti:сапфіру для фірм Литви, Білорусі та США.

Особистий внесок здобувача:

У дисертаційній роботі узагальнено результати досліджень, виконаних безпосередньо автором або за його визначальною роллю. Автору належить аналіз стану проблеми та вибір об'єктів дослідження, формулювання мети, завдань та основних напрямків досліджень, проведення основних експериментів, узагальнення результатів та формулювання висновків. Планування експериментів і аналіз отриманих результатів виконувалося

спільно з науковим керівником дисертаційної роботи к.т.н. С.В. Нижанковським. Проведено оптимізацію умов підвищення однорідності розподілу активатора при вирощуванні Ті:сапфіру методом ГСК [1]. Виконано фізичне моделювання конвекції в розплаві Al_2O_3 при вирощуванні кристалів Ті:сапфіру методом ГСК [2]. Досліджено зарядовий стан активатора в кристалах Ті:сапфіру, вирощених методом ГСК [3,7]. Виконано математичне моделювання умов стійкості межі розділу фаз при вирощуванні Ті:сапфіру методом ГСК, досліджено оптичні характеристики розплаву Al_2O_3 [4]. Проведено оптимізацію умов карботермічного відновлення шихти [5]. Розроблено методику градієнтного допіювання шихти [6].

Апробація результатів дисертації. Основні положення і висновки дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на міжнародних конференціях: Crystal Materials '2010 (ICCM'2010), May 31 – June 3, 2010 Kharkov, Ukraine; International Conference ICCG – 16 / ICVGE–14, 8 – 13 August 2010, Beijing, China; НКРК '2010, Москва, 6 – 10 грудня 2010 р; Рост кристаллов СНГ – 2012, Харків, Україна; 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland, 11 – 16 August, 2013; ECCG5, 9 – 11 September 2015, Bologna.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи відображені в 16 публікаціях, з них 7 статей у вітчизняних та зарубіжних наукових журналах, один патент і 7 тез доповідей на міжнародних конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел з 106 найменувань і додатків. Повний обсяг дисертації становить 157 сторінок тексту, 49 малюнків і 9 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи і сформульовано її мету. Коротко перераховані основні методи дослідження. Вказані наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, позначено особистий внесок здобувача. Наведено дані про апробацію результатів дисертації, список опублікованих робіт.

У першому розділі представлено порівняльну характеристику основних методів вирощування Ті:сапфіру. Проаналізовано причини формування неоднорідності розподілу активатора в кристалах та активаторної смугастості. Розглянуто можливі способи управління розподілом активатора.

На основі аналізу літературних даних встановлено, що поглинання в смугі генерації обумовлено наявністю в кристалі активаторних комплексів $Ti^{3+} - Ti^{4+}$, та її інтенсивність визначається відносним вмістом активатора в зарядовому стані Ti^{4+} , що, в свою чергу, визначається величиною відновного потенціалу середовища вирощування або наступної термообробки. Розглянуто можливі шляхи зниження концентрації іонів Ti^{4+} в кристалах і збільшення FOM.

Виконано аналіз експериментальних і теоретичних робіт, що відносяться до проблем отримання структурно і оптично досконалих великогабаритних

кристалів Ті:сапфіру, умов морфологічної стійкості фронту кристалізації в високотемпературних напівпрозорих системах кристал – розплав.

У другому розділі розглянуто експериментальне обладнання і методики проведення експериментів. Кристали Ті:сапфіру вирощували методом ГСК на модифікованих установках “Горизонт–2М” зі швидкістю 1 – 2 мм/год. Як шихту використовували бій кристалів і порошки Al_2O_3 і TiO_2 з вмістом домішок $\approx 10^{-4}$ мас.%. Концентрацію CO і H_2 в газовому середовищі контролювали за допомогою газового хроматографа «Кристал 2000М». Для оптичних досліджень використовували поліровані плоскопаралельні зразки з кристалографічною орієнтацією поверхні (0001). Спектри пропускання зразків реєстрували на спектрофотометрі Perkin–Elmer Lambda–35 в діапазоні 190–1100 нм.

Третій розділ присвячений розробці умов вирощування кристалів Ті:сапфіру методом ГСК з морфологічно стійким фронтом кристалізації. Здійснено вибір математичної моделі, що враховує одночасну дію всіх факторів, які впливають на морфологічну стійкість фазової межі. Згідно з моделлю Юферєва і Колесникової, критичний градієнт температури на фронті кристалізації для випадку вирощування сапфіру визначається виразом:

$$G_{cr} = \frac{\beta}{2} \sqrt{\frac{N_s}{1+N_L}} \left(G_c + \frac{Q v}{\lambda_s + \lambda_L} - \frac{\gamma T_m}{Q} \omega_{cr}^2 \right), \quad (1)$$

де $\beta = f(\alpha_{LS}^{PR})$, $N_{s,L} = f(\lambda_{s,L}, \alpha_{s,L}^R, n, T_m)$, $\omega_{cr} = f(\gamma, T_m, Q, v, k, C_0, m, D, \alpha_{s,L}^{PR}, n, \lambda_{s,L})$, v – швидкість вирощування, k – коефіцієнт розподілу домішки, Q – прихована теплота плавлення, T_m – температура плавлення, n – коефіцієнт заломлення, γ – поверхневий натяг на межі розподілу фаз, m – кут нахилу лінії ліквідусу, D – коефіцієнт дифузії, C_0 – початкова концентрація активатора в розплаві, $\lambda_{s,L}$ – теплопровідність твердої та рідкої фаз, $\alpha_{s,L}^{PR}$ – коефіцієнти поглинання твердої та рідкої фаз, усереднені по Планку і Росселланду.

Критерієм стійкості фронту кристалізації є виконання нерівності:

$$\varphi = \lambda_s T'_s|_{z=0} + \lambda_L T'_L|_{z=0} - G_{cr}(\lambda_s + \lambda_L) \geq 0, \quad (2)$$

де $T'_{TS}|_{z=0}$ – значення температурного градієнта поблизу фронту кристалізації в твердій (S) та рідкій фазах (L).

Проведено детальне вивчення умов морфологічної стійкості фронту кристалізації за моделлю Юферєва при різних варіаціях визначальних чинників – швидкості вирощування, узагальненого градієнта температури на фронті кристалізації, величин, оптичних характеристик розплаву, концентрації активатора і домішок. Отримано критичні швидкості вирощування для $Al_2O_3:Ti$ 1–3 мм/год, для лейкосапфіру близько 12 мм/год, що добре узгоджується з

експериментом. Для ідеального випадку відсутності домішок в розплаві Al_2O_3 отримано значення критичної швидкості вирощування 14 мм/год, наявність якої

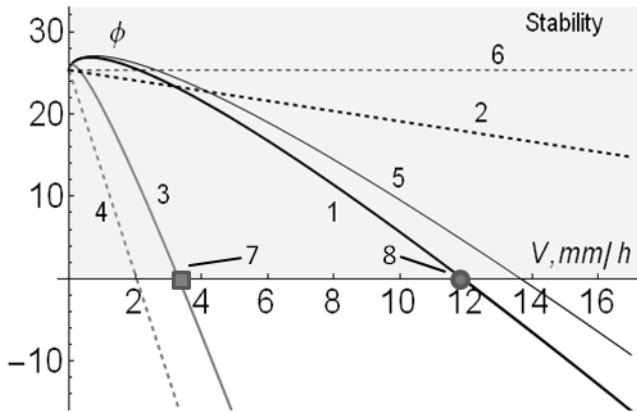


Рис.1. Залежність параметра стійкості ϕ від швидкості вирощування. Суцільні лінії – розрахунок за критерієм Юферєва, пунктирні лінії – за критерієм Тіллера. 1,2 – сапфір, вміст домішок в розплаві $C_\phi = 0,02$ мас. %; 3,4 Ті:сапфір, $C_{Ti} = 0,47$ мас. %; 5,6 – сапфір $C_\phi = 0$; 7,8 – експериментальні дані, критична швидкість вирощування для $C_{Ti} = 0,47$ мас. % та $C_\phi = 0,02$ мас.%, відповідно.

пояснюється радіаційним переохолодженням розплаву поблизу фронту кристалізації завдяки напівпрозорості розплаву та кристала (рис.1). Встановлено, що радіаційне переохолодження розплаву відіграє визначальну роль у формуванні морфологічної нестійкості при концентраціях титану менше 0,5 мас. % в розплаві.

З аналізу критичних швидкостей кристалізації отримані параметри оптичної прозорості розплаву поблизу межі розділу фаз при вирощуванні в відновних умовах (атмосфера вирощування CO, H_2 , тиск 10–30 Па) (Таблиця 1).

параметр	α_L^P	α_L^R
значення	13,4	20,1

Таблиця 1. Узагальнені по Планку та Росселанду коефіцієнти оптичного поглинання розплаву при вирощуванні Ті:сапфіру ($T = 2323$ К).

Величина ефективної теплопровідності розплаву може значно змінюватися в межах одного порядку (від 2 до 20 Вт/м К) в залежності від умов перемішування. Крім того, розвиток конвективних течій супроводжується виникненням локальних областей з низькими швидкостями течії розплаву поблизу фронту кристалізації та призводить до морфологічної нестійкості цих ділянок ФК і появи в кристалах областей, що містять газові включення. З метою візуалізації конвективних течій в розплаві, отримання розподілу швидкостей течії розплаву поблизу ФК і визначення умов росту великогабаритних кристалів з морфологічно стійким ФК було застосовано метод фізичного моделювання (ФМ) гідродинамічних процесів, який засновано на принципах подібності у теплопередачі та гідродинаміці. Залучення методу ФМ для вивчення конвекції в розплаві при вирощуванні методом ГСК обумовлено високою температурою розплаву (2050 – 2200°C) і неможливістю проведення

прямих експериментальних досліджень. Наявність особливостей конструкції теплового вузла (піддону, нагрівача, неоднорідної системи теплових екранів та ін.) призводить до суттєвого ускладнення геометрії температурного поля та математичної моделі.

В даному випадку подібність конвективних процесів в модельній системі та в розплаві виконується при однакових значеннях наступних безрозмірних чисел (чисел подібності) в цих системах: число Прандтля Pr , число Марангони Ma і число Грасгофа Gr , які визначаються фізичними властивостями рідин, геометрією рідких шарів і температурними градієнтами.

Вибір модельної рідини здійснено на основі порівняльного аналізу фізичних характеристик різних рідин. В якості модельної рідини був обраний 65% – ний водний розчин гліцерину, який при температурах 50 – 70 °С має достатній ступінь фізичної подібності гідродинамічних параметрів розплаву Al_2O_3 в інтервалі температур від 2050 ($T_{пл}$) до 2150 °С (температурні умови при вирощуванні кристалів $Ti:sapфiру$).

Створено модельний стенд, який складається з шару модельної рідини заданої геометрії, розміщеного в прозорій кюветі, двохсекційного нагрівача і системи теплових екранів. Незалежне живлення секцій нагрівача дозволяє моделювати теплове поле в теплових вузлах різних конструкцій, з різною величиною і напрямком вертикального градієнта температури.

Проведене моделювання показало істотну залежність структур конвективних течій в розплаві від конфігурації теплового поля. Встановлено, що при перегріванні розплаву знизу з $\Delta T \sim 100^\circ C$ і гідродинамічних параметрах $Gr \approx 7,2 \cdot 10^5$, $Ma \approx (3 - 5) \cdot 10^5$ в розплаві встановлюється стаціонарна ламінарна течія поблизу всієї поверхні ФК та забезпечується відсутність “застійних” областей з низькими швидкостями течії розплаву поблизу ФК, а також мінімальний рівень температурних збурень, що є найбільш сприятливими умовами для вирощування кристалів без захоплень включень, пухирців та активатора.

На основі отриманих даних виконана експериментальна розробка умов вирощування великогабаритних кристалів $Ti:sapфiру$ методом ГСК. Проведено вимірювання характеристик температурного поля в гарячих зонах різних конструкцій, їх результати зіставлені з результатами фізичного моделювання. Встановлено, що температурні градієнти в зоні розплаву, що визначають тип структури гідродинамічних течій, залежать від конструкційного виконання нагрівача і складу середовища вирощування. Розроблено оптимізовані умови вирощування кристалів (таблиця 2) та отримано патент.

Таблиця 2. Оптимізовані умови вирощування кристалів методом ГСК.

ΔT (вертикальний), $^{\circ}\text{C} / \text{см}$	5 – 10
ΔT (осьовий), $^{\circ}\text{C} / \text{см}$	10 – 30
ΔT (по ширині кристала), $^{\circ}\text{C} / \text{см}$	2 – 10
V вирощування, мм / год (Ti:сапфір)	2 – 3
V вирощування, мм / год (сапфір)	8 – 10

В результаті рентгеноструктурних досліджень встановлено високу структурну досконалість кристалів Ti:сапфіру, отриманих в оптимізованих умовах. Значення FWHM (ширина кривої гойдання на напіввисоті) не перевищує ≈ 20 кут. сек. при концентрації Ti до 0,2 мас. %.

Четвертий розділ присвячений розробці ефективних методів підвищення однорідності розподілу активатора і точкових дефектів при вирощуванні кристалів Ti:сапфіру методом ГСК.

Для вирішення завдання вирощування кристалів з мінімальним градієнтом концентрації активатора вздовж напрямку росту розроблено дві методики вирівнювання, засновані на використанні різних фізичних механізмів, що компенсують сегрегацію та випаровування титану.

Перший метод заснований на принципі підживлення розплаву активатором за рахунок нерівномірного легування шихти по довжині тигля при кристалізації в режимі зонного плавлення. У разі розміщення додаткової концентрації активатора в початковій частині тигля

$$C_{cr} = C_m + [k(C_{m1} - C_m) - C_m(1 - k)] \exp(-kx / l_m), \quad (3)$$

де k – коефіцієнт розподілу, C_{cr} – концентрація активатора в кристалі, C_m – вихідна концентрація активатора в розплаві, C_{m1} – концентрація активатора в початковій частині шихти, l_m – довжина зони розплаву. Для забезпечення рівномірного розподілу активатора необхідно виконання умови

$$C_m = kC_{m1}. \quad (4)$$

Інший розроблений метод вирівнювання розподілу активатора по довжині кристала заснований на використанні особливостей вирощування Ti:сапфіру. Тиск пару Ti_2O_3 в умовах кристалізації на порядок перевищує тиск парів

розплаву Al_2O_3 . Внаслідок цього та великої вільної площі поверхні розплаву, крім сегрегації активатора, значний вплив на розподіл активатора надає випаровування титану. Тоді при спрямованій кристалізації (вся шихта розплавлена)

$$C_{cr} = kC^0 \cdot (1 - x/L)^{k+e-1}, \quad (5)$$

де C_0 – рівноважна з газовою фазою концентрація активатора в розплаві, e – коефіцієнт випаровування. Зі співвідношення (5) випливає, що при виконанні

$$k + e - 1 = 0 \quad (6)$$

можна отримувати однорідно активовані кристали із заданою концентрацією $C_{cr} = kC_0$. Швидкість випаровування титану задається тиском, складом атмосфери вирощування і ступенем перегріву розплаву. Проведені експерименти в середовищі аргону, гелію і СО різного тиску показали можливість управління розподілом активатора в кристалах (рис.2).

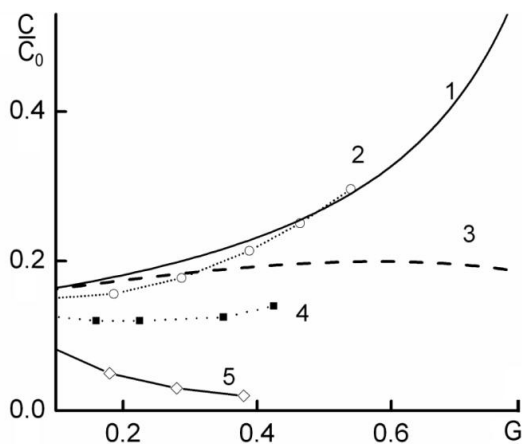


Рис.2. Розподіл титану по довжині кристалів. Теоретичний вид розподілу для $K = 0,15$, $e = 0$ (крива 1), для $K = 0,15$, $e = 0,3$ (крива 3), а також для реальних кристалів, вирощених в різних атмосферах: Ar, 0.1 МПа (крива 2), He, 0.01 МПа (крива 4), CO, 10 Па (крива 5). G – частка розплаву, що закристалізувався.

При спрямованій кристалізації рівномірний розподіл титану з концентрацією $\Delta C_{Ti} \sim 0,1$ мас.% на 100 мм було отримано в атмосфері гелію при тиску ~ 1 кПа.

Умови (4), (6) можуть істотно порушуватися через вплив таких чинників як нерівномірність швидкості кристалізації, зміна форми фронту, довжини зони розплаву, перегріву розплаву та випаровування активатора в процесі вирощування. Це призводить до того, що методики, засновані на співвідношеннях (4) і (6), дозволяють отримати ефективність вирівнювання на рівні не більше ніж $\Delta C \approx 20\%$ на 100 мм кристала. У зв'язку з цим був розроблений модифікований спосіб вирощування однорідних кристалів методом ГСК з градієнтним допіюванням шихти. У цьому способі умова (5) модифікується в узагальнену умову для градієнтного розподілу активатора в вихідній шихті по довжині тигля:

$$C_{m1} = \alpha_1 C_o \quad x = [0; L_m]$$

$$C_m = C_o + \alpha_2 \cdot \text{grad } C_{cr}(x) \quad x = (L_m; L],$$

де $\alpha_{1,2}$ – емпіричні коефіцієнти і $\text{grad}C_{cr}(x)$ – градієнт концентрації активатора в кристалі, попередньо вирощеному при однорідному допуванні шихти, визначаються експериментально.

Встановлено, що в цьому випадку ефективність вирівнювання становить $\Delta C \leq 10\%$, або 0,02 мас. % на 100 мм (рис.3).

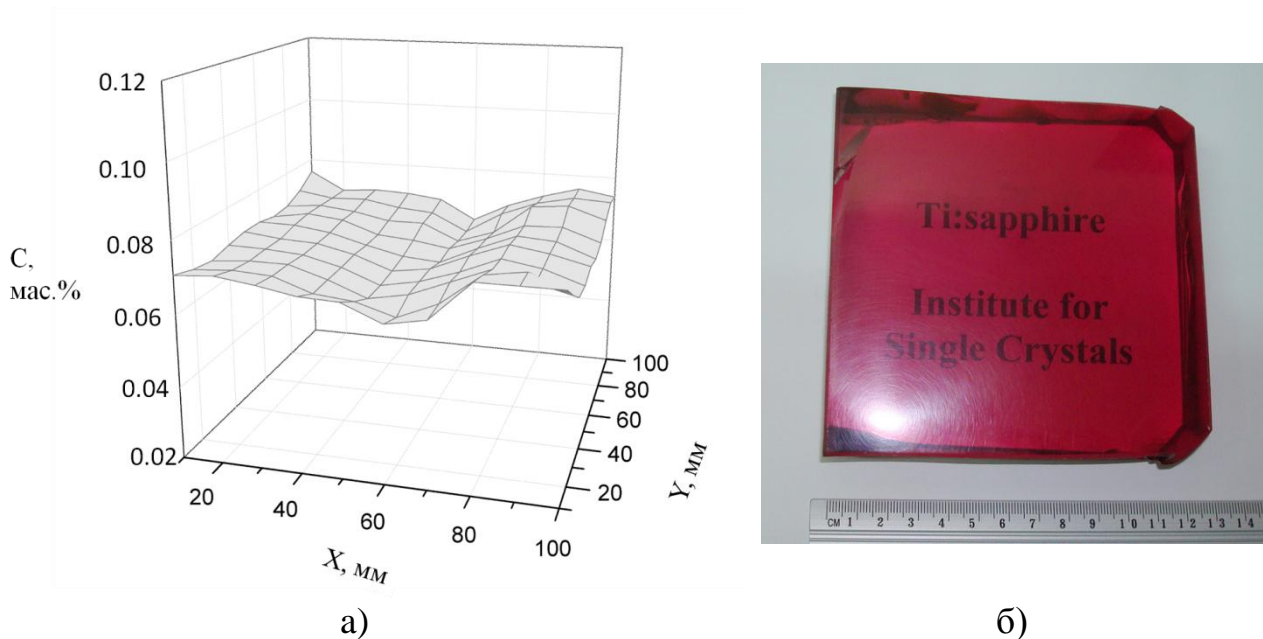


Рис.3. Розподіл активатора в кристалі на ділянці 100×100 мм (а), кристал Ті:сапфіру 110×110×30 мм, вирощений з використанням методики градієнтного допування шихти (б).

Наявність локальних збурень в поздовжньому розподілі концентрації іонів титану (активаторна смугастість – АС) і пов'язана з нею оптична неоднорідність також можуть бути перешкодою для отримання кристалів лазерної якості. Основною характеристикою АС служить величина контрастності активаторних смуг $K = (C_{\max} - C_{\min}) / C_{\text{cp}} \cdot 100\%$, значення $K \leq 1$ є допустимим для лазерних кристалів. Для виявлення закономірностей утворення АС в кристалах і розробки оптимізованих умов вирощування проведено статистичний аналіз характеристик смугастого розподілу активатора в кристалах Ті:сапфіру, отриманих методом ГСК в різних теплових умовах вирощування. Встановлено, що величина контрастності активаторних смуг істотно залежить від умов в розплаві поблизу фронту кристалізації, які визначаються структурою конвективних течій, швидкістю течій і величиною флуктуацій температури розплаву і концентрації активатора поблизу фронту кристалізації. Встановлено, що основними параметрами управління цими умовами є градієнти температури в розплаві, ступінь його перегріву і

геометричні розміри зони розплаву. Зі збільшенням градієнта температури на фронті кристалізації спостерігається зниження контрастності смуг і ослаблення залежності величини контрастності від перегріву розплаву (рис.4). Для отримання кристалів, що характеризуються величиною K на рівні 1%, необхідною умовою є обмеження перегріву розплаву $\Delta T \leq 80 - 100^\circ\text{C}$.

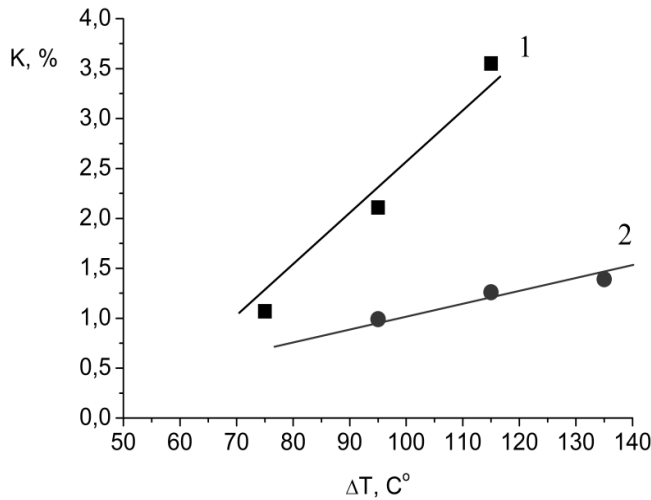


Рис.4. Залежність контрастності АС від рівня перегріву розплаву при різних градієнтах температури на фронті кристалізації. Крива 1 – від 10 до 15 $^\circ\text{C}/\text{см}$, крива 2 – від 35 до 45 $^\circ\text{C}/\text{см}$.

Досліджено розподіл різних центрів забарвлення довжині кристалів, вирощених з використанням методики градієнтного допування шихти. Отримано спектри поглинання кристалів, вирощених в різних умовах в діапазоні 190 – 1100 нм. Виконано розкладання неелементарних смуг поглинання на гаусові складові в ультрафіолетовій частині спектру. Отримані елементарні смуги поглинання пов'язані з наявністю в кристалах вакансій алюмінію V_{Al} (195 нм), Ti^{4+} (225 нм), активаторно–вакансійних комплексів F_{Ti} (F – центр поблизу іона титану, що заміщує Al^{3+}) (210 нм і 240 нм), комплексів $F^+ - \text{Ti}^{3+}$ (268 нм), Ti^{3+} (490 нм), комплексів $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$ (800 нм) та ін. (рис.5). Отримано розподіли коефіцієнтів поглинання в максимумах елементарних смуг по довжині кристала, що відповідає розподілу центрів забарвлення (рис.6).

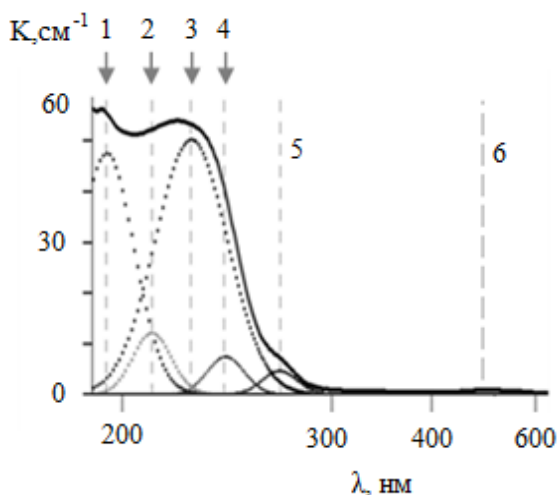


Рис.5. Елементарні смуги оптичного поглинання (ОП) 195 нм (1), 225 нм (2), 268 нм (3), 490 (4) і 800 нм (5), б) – розподіл величини коефіцієнтів ОП в максимумах елементарних смуг поглинання по довжині кристала, вирощеного в атмосфері $P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 1.3$ Па, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 0,01$ з використанням градієнтного вирівнювання розподілу активатора.

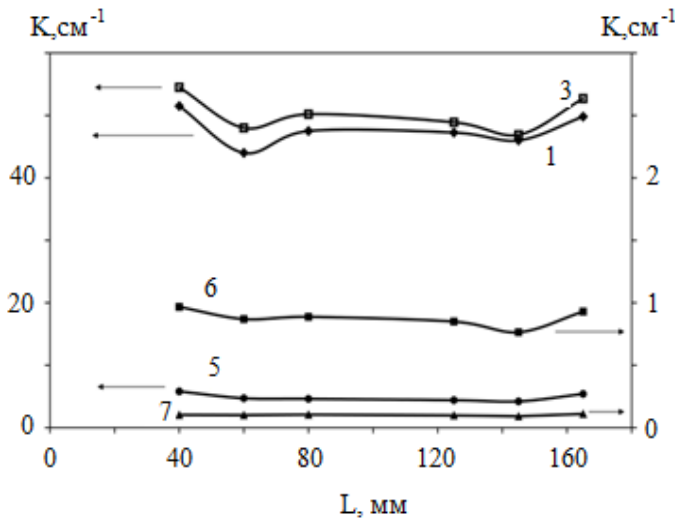


Рис.6. Розподіл величини коефіцієнтів ОП в максимумах елементарних смуг поглинання по довжині кристала, вирощеного в атмосфері $P_{CO} + P_{H_2} = 1.3$ Па, $P_{H_2}/P_{CO} = 0,01$ з використанням градієнтного вирівнювання розподілу активатора.

Встановлено, що використання методу градієнтного допування шихти забезпечує не тільки високу однорідність розподілу активатора в зарядовому стані Ti^{3+} , а й подібний однорідний розподіл всіх центрів забарвлення, пов'язаних з присутністю в кристалі іонів Ti^{3+} , Ti^{4+} та центрів забарвлення (V, F, F+ – центрів), що можна пояснити стаціонарністю умов кристалізації методом ГСК. Цей результат свідчить про те, що дефектна підсистема кристала, незважаючи на будь-яку складність і різноманітність, поводить себе як самоузгоджене ціле.

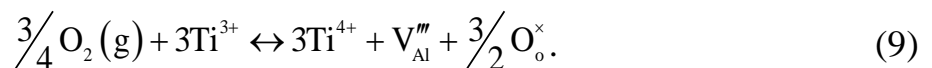
У п'ятому розділі досліджено зарядовий стан іонів титану в кристалах Ti :сапфіру, вирощених методом ГСК у відновних умовах.

Проведено розрахунки величин $[Ti^{4+}]$ і $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}]$ в кристалах, вирощених в середовищі низького тиску $P_{CO} + P_{H_2} = 1.3$ Па і в атмосфері аргону $P_{Ar+CO+H_2} = 1.06 \cdot 10^5$ Па з різним вмістом відновних компонент в цих середовищах. Отримано наближені залежності $[Ti^{4+}]$ і $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}]$ від парціального тиску молекулярного кисню і загальної концентрації активатора:

$$[Ti^{4+}] \approx (3 \cdot K_{ox,v}^{Ti})^{1/4} \cdot (P_{O_2})^{3/16} \cdot [Ti_{tot}]^{3/4}, \text{ cm}^{-3} \quad (7)$$

$$\frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} \approx (3 \cdot K_{ox,v}^{Ti})^{1/4} \cdot (P_{O_2})^{3/16} \cdot [Ti_{tot}]^{-1/4}, \quad (8)$$

де $K_{ox,v}^{Ti}$ – константа рівноваги окислювально-відновної реакції, що визначає валентний стан титану в гратці корунду, як функції парціального тиску кисню:



Аналіз отриманих температурних залежностей $[\text{Ti}^{4+}]$ і $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]$ показав, що при вирощуванні кристалів у вакуумі і середовищі $\text{CO} + \text{H}_2$ низького тиску (1,3 – 13 Па) збільшення ступеня перегріву розплаву супроводжується зниженням $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]$ і $[\text{Ti}^{4+}]$. При подальшому збільшенні тиску цей ефект практично відсутній. При вирощуванні кристалів в атмосфері Ar при концентрації відновної компоненти $\text{CO} + \text{H}_2$ – 1 – 5 об.%, значне збільшення ступеня перегріву розплаву недоцільно, оскільки призводить до збільшення $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]$ і $[\text{Ti}^{4+}]$.

За результатами розрахунків, в кристалах зі змістом титану 0,03–0,1 мас.%, вирощених в нейтральних умовах, розрахункові значення $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}]$ не перевищують 0,05, в середовищі $\text{CO} + \text{H}_2$ при тиску 1,3 – 40 Па і атмосфері $\text{Ar} + \text{CO} + \text{H}_2$ становлять, відповідно, $\approx 0,024 - 0,033$ і $\approx 0,014 - 0,017$. Більш значне зниження (до $\approx 0,0023 - 0,0035$) спостерігається тільки після додаткового відновного відпалу. З аналізу залежності (7) випливає, що з підвищенням $[\text{Ti}_{\text{tot}}]$ величина $[\text{Ti}^{4+}]$ зростає, що супроводжується збільшенням кількості центрів $(\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+})$, які визначають оптичне поглинання при 800 nm, що, в свою чергу, призводить до зниження FOM (співвідношення коефіцієнтів поглинання в максимумах смуг накачування (514 nm) та люмінесценції (800 nm)). Результати розрахунків з достатньою точністю збігаються з експериментальними даними.

Проведено термодинамічний аналіз систем $\text{Ti} - \text{O}$ і $\text{Ti} - \text{O} - \text{C}$, який дозволяє визначити області стабільності різних фаз при різному складі середовища росту – відпалу (рис.7).

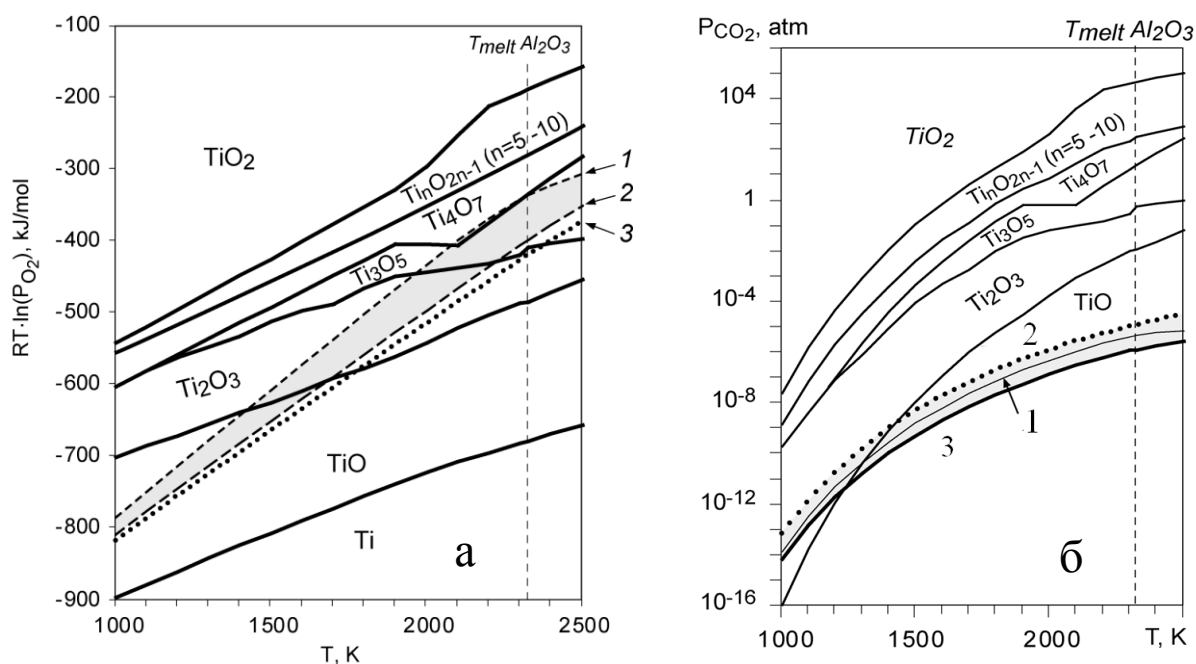
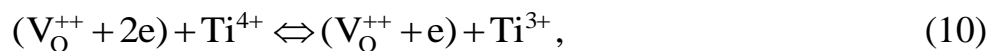


Рис.7. Области стабільності різних фаз в системі $\text{Ti} - \text{O}$ (а) і $\text{Ti} - \text{O} - \text{C}$ (б). Сірим кольором показана область реальних умов при вирощуванні $\text{Ti}:\text{сапфіру}$. 1 – $P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 1,3 \text{ Па}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 0,01$, 2 – $P_{\text{Ar}+\text{CO}+\text{H}_2} = 1,06 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 400 \text{ Па}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 1$, 3 – $P_{\text{Ar}+\text{CO}+\text{H}_2} = 1,06 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = 1,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 1$

Порівняння значень парціального тиску кисню в паровій фазі Al_2O_3 в реальних умовах вирощування кристалів з відповідними значеннями P_{O_2} в області стабільності різних фаз в системі Ti – O дозволяє встановити, що в умовах вирощування стабільною є фаза Ti_3O_5 , яка має змішаний зарядовий стан Ti^{3+} , Ti^{4+} (рис.7а). Область стабільного існування фази Ti_2O_3 поблизу температури плавлення відповідає більш низьким значенням кисневого потенціалу і розташовується за нижньою межею звичайних умов вирощування, існування якої обумовлено утворенням в кристалах підвищеної концентрації світлорозсіюючих центрів (мікрровключень другої фази).

Наявність в системі Ti – O вуглецю сприяє відновленню оксидів титану з утворенням нижчого оксиду $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}$ і газоподібних продуктів реакцій CO , CO_2 . З порівняння рівноважного тиску цих реакцій зі значеннями P_{CO} і P_{CO_2} в газовій фазі Al_2O_3 в реальних умовах вирощування кристалів впливає, що в цьому випадку стабільними є фази, що не містять іони Ti^{4+} (рис. 7б).

Досліджено можливість введення вуглецю в систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ на етапі попередньої термообробки шихти. Проведено термодинамічні розрахунки температури початку відновних реакцій оксиду алюмінію з твердим вуглецем з утворенням конденсованої фази алюмінію, які забезпечують глибоке відновлення матриці, а також іонів активатора $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ за схемою:



де $(\text{V}_\text{O}^{++} + 2\text{e})$ – нейтральний F –центр, $(\text{V}_\text{O}^{++} + \text{e})$ – F^+ – центр.

Встановлено, що за рахунок додаткових відновних реакцій, попередній відпал шихти, що містить дрібнодисперсні вуглецеві добавки $\text{C} \approx 1$ мас. % при температурах $1800\text{--}1900^\circ\text{C}$ протягом 5–10 годин, дозволяє додатково знизити в кристалах вміст активатора в зарядовому стані Ti^{4+} в 3–4 рази, що можна бачити з порівняння спектрів кристалів (рис.8).

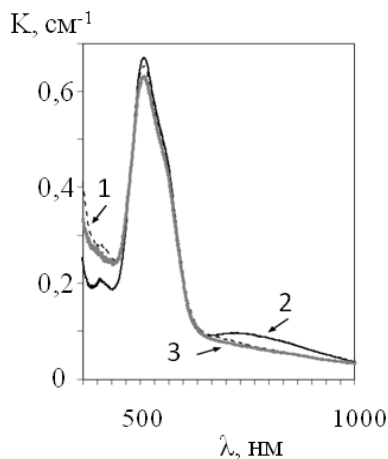


Рис.8. Спектри ОП Ti:сапфіру для кристалографної площини (0001) з вмістом титану $\approx 0,08$ мас. %, вирощених в атмосфері $\text{Ar} + \text{CO} + \text{H}_2$, $P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} \sim 400$ Па, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} \approx 0,1$ (1), середовищі $P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} \approx 0,05$ торр (2), і кристалів, вирощених в середовищі $P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} \approx 7$ Па з шихти з додаванням ≈ 1 мас. % вуглецю (3).

Також встановлено, що використання розробленої методики карботермічної обробки шихти при вирощуванні кристалів Ti:сапфіру не призводить до погіршення оптичної якості кристалів та збільшення концентрації світлорозсіюючих включень. В результаті з отриманих кристалів були виготовлені лазерні елементи з концентрацією активатора до 0,1 мас.% і FOM до 180 без додаткової термообробки.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі були розроблені ефективні методи підвищення однорідності розподілу титану та відносного вмісту іонів Ti^{3+} / Ti^{4+} в кристалах Ti:сапфіру при вирощуванні методом ГСК в вуглецевмісних відновних середовищах. Отримано наступні основні наукові і практичні результати:

1. Створено фізичну модель гідродинамічних процесів в розплаві при вирощуванні сапфіру і Ti:сапфіру методом ГСК. Визначено основні конвективні структури, умови формування нестационарної конвекції та ламінарних течій в розплаві поблизу фронту кристалізації.

2. З аналізу критичної швидкості кристалізації отримано значення коефіцієнтів оптичної поглинання розплаву $\alpha_P = 13,5 \text{ см}^{-1}$ $\alpha_R = 20 \text{ см}^{-1}$ поблизу фронту кристалізації при вирощуванні сапфіру і Ti:сапфіру методом ГСК у відновному середовищі.

3. Визначено оптимальні температурні (ступінь перегріву розплаву $\Delta T \sim 80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, градієнт на фронті кристалізації $10 - 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$) і гідродинамічні умови кристалізації (числа Грасгофа $Gr \approx 7,2 \cdot 10^5$, числа Марангоні $Ma \approx (3 - 5) \cdot 10^5$, які забезпечують ламінарну течію розплаву уздовж фронту кристалізації, та отримання кристалів лазерної якості з амплітудою активаторної смугастості $\Delta C / C \leq 1\%$.

4. Розроблено технологічні умови вирощування методом ГСК в вуглецевмісній відновній атмосфері монокристалів Ti:сапфіру ($100 \times 100 \times 30 \text{ мм}^3$) високої оптичної та структурної досконалості з неоднорідністю розподілу активатора на рівні $\Delta C = 0,02 \text{ мас. \%}$.

5. На підставі оптичних досліджень встановлено, що природа центрів оптичного поглинання однозначно визначається ступенем відновлення активатора, тобто співвідношенням двох параметрів, концентрації активатора і складом середовища вирощування або відпалу. Цими ж параметрами визначається і розподіл різних центрів ОП уздовж вирощеного кристала.

6. Встановлено оптимальні умови карботермічної обробки шихти на основі порошків Al_2O_3 і TiO_2 : вміст вуглецю $\approx 0,1 \text{ мас. \%}$, температура відпалу $1800 - 1900 \text{ }^\circ\text{C}$, відновне середовище $CO + H_2 (\approx 10 - 30 \text{ Па})$, що дозволяють знизити в Ti:сапфірі відносний вміст іонів титану в зарядовому стані Ti^{4+} в 3 – 4 рази і паразитне поглинання на довжинах хвиль генерації ($\sim 800 \text{ нм}$) в 2 – 3 рази без додаткового відновного відпалу кристалів.

7. Узагальнення експериментальних та теоретичних досліджень уможливили проведення оптимізації умов вирощування кристалів Ті:сапфіру методом горизонтальної спрямованої кристалізації для вирощування великогабаритних кристалів Ті:сапфіру $100 \times 100 \times 30$ мм³ з високою однорідністю розподілу активатора ($\Delta C \approx 0,02$ мас. %), зі значенням $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}] < 0,01$, що не містять світлорозсіюючих включень і мають FOM до 180 (для кристалів з концентрацією до 0,1 мас.%).

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Baranov V.V. Morphological stability of sapphire crystallization front / V.V. Baranov, S.V. Nizhankovskyi. // Crystallography Reports. –2016. –Vol.–61, Issue 2. – P. 331–335.

2. Influence of melt convection on the dynamics and capture inclusions for growing oxide crystals by HDC / S.V. Naydenov, S.V. Nizhankovskiy, A.V. Tan'ko, L.A. Grin', V.V. Baranov // Functional Materials. –2015. –Vol.–22, № 3. – P. 380–386.

3. Оптическая однородность кристаллов Ті:сапфира, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации/ С. В. Нижанковский, Е. В. Кривоносов, В. В. Баранов, А. Т. Будников, В. Н. Канищев, Л. А. Гринь, Г. Т. Адонкин // Неорганические материалы. –2012. –Том 48, № 11. – с. 1243–1246.

4. Optical absorption and color centers in large Ti: Sapphire crystals grown by horizontally directed crystallization under reducing conditions / S.V. Nizhankovskii, N.S. Sidel'nikova, V.V. Baranov // Physics of the Solid State. –2015. Vol.–57, Issue 4. – P. 781–786.

5. Charge state of the activator in Ti:sapphire crystals grown by HDC method / N.S. Sidelnikova, S.V. Nizhankovskyi, V.V. Baranov. // Functional Materials. –2015. –Vol.–22, № 4. – P. 461–469.

6. Influence of growth conditions and carbothermic treatment on the charge state of the activator in Ti: sapphire // S.V. Nizhankovskii, N.S. Sidel'nikova, V.V. Baranov. // Functional Materials. –2018. –Vol.–25, № 2. – P. 208–217.

7. Пат. 114121 України, МПК С30В 11/02, С30В 11/14, С30В 29/20, С30В 29/28. Спосіб вирощування монокристалів тугоплавких оксидів методом горизонтально спрямованої кристалізації / Л.А. Гринь, С.В. Нижанковский, А.В. Танько, А.О. Романенко, В.В. Баранов. – Заяв. та патентовласник Інститут монокристалів НАН України. – № а201505721; заявл. 10.06.2015; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8/2017

8. New Tecnology of Large Sapphire, Laser and Scintillation Crystals Growth/ A.Ya. Dan'ko, G.T.Adonkin, S.V.Nizhankovsky, E.V. Krivonosov, V.M.Puzikov, L.A.Grin', V.V.Baranov// ICCM'2010, Kharkov, May 31– June 03, 2010, p 114.

9. The Peculiarities of the Activator Distribution In Ti:Sapphire Grown by HDCM in Gaseous Media / S.V. Nizhankovsky, A.Ya.Dan'ko, E.V.Krivonosov,

L.A.Grin', V.V. Baranov, A.T.Budnikov, A.M.Stepanenko// ICCM'2010 ,Kharkov, May 31– June 03, 2010 , p 153.

10. ID PB107, New Technology of Large Sapphire, Laser and Scintillation Crystals Growth, ISC NAS of Ukraine / A. Ya. Dan'ko, G. Adonkin, S.Nizhankovskiy, E. Krivonosov, V. Puzikov, L. Grin', V. Baranov // International Conference ICCG–16 / ICVGE– 14, 8–13 August ,2010, Beijing, China.

11. Тепломассоперенос в расплаве и качество кристаллов сапфира при выращивании методом ГНК/ В.В.Баранов , С.В.Нижанковский, А.Я. Данько, Г.Т. Адонкин // НКРК ' 2010, Москва, 6–10 декабря 2010 г, т.1, с 189.

12. Совершенство структуры монокристаллов Ti:сапфира, выращенных методом ГНК в восстановительных условиях / В.Ф. Ткаченко, С.В. Нижанковский, В.В. Баранов, А.Т. Будников, А.В. Толмачев // РК СНГ–2012, Харьков, с 166.

13. Устойчивость границы раздела фаз при выращивании кристаллов Ti:сапфира методом ГНК В.В Баранов, С.В. Нижанковский, А.Г. Трушковский, // РК СНГ–2012, Харьков, с 173.

14. Growth of large–size sapphire and Ti:sapphire crystals with high optical and structural characteristics by HDC method / V.Puzikov, G.Adonkin, V.Baranov, A.Budnikov, L.Gryn, S.Nizhankovskiy, N.Sydelnikova, A.Tanko // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland, 11th–16th August, 2013, p 86.

15. Influence of melt transparency on critical growth rate of sapphire / V.V. Baranov, S.V. Nizhankovskiy // ECCG5, 9–11 Sept 2015, Bologna.

АНОТАЦІЯ

Баранов В.В. Управління розподілом і зарядовим станом іонів активатора в Ti:сапфірі при вирощуванні методом ГСК. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальності 05.02.01 «Матеріалознавство». – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2019.

Вперше методом ГСК отримано структурно однорідні плоскопаралельні пластини Ti:сапфіру з розмірами $100 \times 100 \times 30$ мм³, з однорідним розподілом активатора в межах $\Delta C < 1\%$ на 100 мм, рівнем контрастності активаторних смуг менш 1%. Для досягнення цих результатів вирішені наступні завдання: вивчено умови морфологічної стійкості фронту кристалізації з урахуванням прозорості та теплопровідності кристала і розплаву, конвекції в розплаві.

Досліджено вплив карботермічної обробки шихти на зарядовий стан іонів титану. З шихти, що пройшла карботермічну обробку в атмосфері вирощування з вмістом відновлювальних компонент $P_{CO} + P_{H_2} \approx 7$ Па, $P_{H_2}/P_{CO} \approx 0,01$, отримано кристали зі значенням $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}] < 0,01$, що не містять світлорозсіюючих включень і мають FOM до 180.

Ключові слова: Ti:сапфір, метод ГСК, конвекція, активаторна смугастість, сегрегація, зарядовий стан активатора, карботермічне відновлення шихти.

АННОТАЦИЯ

Баранов В.В. Управление распределением и зарядовым состоянием ионов активатора в Ti:сапфире при выращивании методом ГНК. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 «Материаловедение». - Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2019.

Впервые методом ГНК получены структурно однородные плоскопараллельные пластины Ti:сапфира с размерами $100 \times 100 \times 30$ мм³, с однородным распределением активатора в пределах $\Delta C < 1\%$ на 100 мм, уровнем контрастности активаторных полос менее 1%, соотношением $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}] < 0,01$.

Для достижения этих результатов решены следующие задачи: изучены условия морфологической устойчивости фронта кристаллизации с учетом прозрачности и теплопроводности кристалла и расплава, конвекции в расплаве, для широкого диапазона концентраций активатора. Исследовано влияние этих факторов на критическую скорость кристаллизации.

Построена физическая модель гидродинамических процессов в расплаве. Определены условия формирования конвективных структур различных типов в зависимости от соотношения вертикального и горизонтального градиента температуры в зоне кристаллизации. Установлены наиболее благоприятные условия для получения кристаллов, не содержащих газовых включений, имеющих высокое структурное совершенство и низкий уровень активаторной полосчатости.

Разработана методика градиентного допирования шихты, которая позволяет обеспечить однородность распределения активатора по длине тигля на уровне $\Delta C \leq 1\%$ на 100 мм в режиме зонной плавки.

Выполнен термодинамический анализ влияния состава среды выращивания и степени перегрева расплава на концентрацию титана в зарядовом состоянии Ti^{4+} . Исследовано влияние карботермической обработки шихты на зарядовое состояние ионов титана. Установлено, что предварительный отжиг шихты, содержащей мелкодисперсные углеродные добавки $C \approx 1$ масс.% при температурах 1700-1900°C в течение 5-10 часов, позволяет дополнительно снизить содержание в кристаллах активатора в зарядовом состоянии Ti^{4+} в 3-4 раза. Из шихты, прошедшей карботермическую обработку, получены кристаллы со значением $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}] < 0,01$, не содержащие светорассеивающих включений и имеющие FOM до 180.

Ключевые слова: Ti:сапфир, метод ГНК, морфологическая устойчивость фронта кристаллизации, конвекция, активаторная полосчатость, сегрегация, зарядовое состояние активатора, карботермическое восстановление шихты.

Baranov V.V. Control of distribution and charge state of the activator ions in Ti:sapphire during HDC growth – Manuscript

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences (speciality 05.02.01-materials research”. – Institute for Single Crystals of NAS of Ukraine, Kharkiv, 2019. For the first time, plane-parallel Ti:sapphire plates measuring $100 \times 100 \times 30 \text{ mm}^3$ and characterized by homogeneous structure, uniform distribution of the activator within the limits of $\Delta C < 1\%$ per 100 mm. To achieve these results, there were investigated the conditions of morphological stability of the crystallization front taking into consideration the transparency and thermal conductivity of the crystal and the melt, convection in the melt, for a wide range of the activator concentrations. Studied was the influence of these factors on the critical crystallization rate.

The raw material subjected to carbothermal treatment was used to obtain the crystals with the ratio $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{Ti}^{3+}] < 0.01$ not containing light scattering inclusions and characterized by FOM up to 180.

Keywords: Ti:sapphire, HDC method, convection, activator striation, segregation, activator charge state, carbothermal reduction of raw material