

Д. ф.-м. н. Г. П. КОВТУН, к. т. н. А. И. КРАВЧЕНКО,
А. И. КОНДРИК

Дата поступления в редакцию
18.03 2005 г.

Украина, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»
E-mail: kondrik@kipt.kharkov.ua

Оппонент к. ф.-м. н. В. Н. КАНИЩЕВ
(Ин-т монокристаллов, г. Харьков)

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ В КРИСТАЛЛЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ ДВУХСТАДИЙНОМ ВЫРАЩИВАНИИ

Установлено существование оптимального значения теплопроводности, при котором достигается наиболее равномерное распределение модуля температурного градиента на фронте кристаллизации.

Монокристаллический иттрий-алюминиевый гранат с неодимом $Y_3Al_5O_{12} \cdot Nd^{3+}$ (АИГ–Nd) считается наиболее эффективной лазерной средой с излучением в области около 1 мкм для создания малогабаритных технологических лазеров. В ряду применяемых в промышленном производстве методов получения монокристаллов АИГ–Nd (метод Чохральского, вертикальный метод Бриджмена, метод горизонтальной направленной кристаллизации, или метод ГНК) наиболее совершенным признается метод Чохральского.

Несмотря на то, что процесс выращивания прозрачного кристалла АИГ–Nd проводят при малой скорости выращивания (0,1...5 мм/ч) в условиях малых значений осевого и радиального компонентов температурного градиента, реальные кристаллы являются неоднородными, а выход годного продукта в виде стержней для лазеров не превышает 15%. Рентабельность производства могла бы быть повышена путем увеличения диаметра кристалла, однако при этом возрастает радиальный температурный градиент на фронте кристаллизации и, как следствие, возрастают термонапряжения в кристалле, что снижает эффективность такого приема.

Следует признать, что возможности улучшения тепловых условий выращивания монокристаллов за счет оптимизации конструкции теплового узла в указанных методах почти исчерпаны. Однако существует малоизученный альтернативный подход к решению этой задачи применительно к кристаллам АИГ–Nd, основывающийся на специфических свойствах системы $Y_3Al_5O_{12} \cdot Nd^{3+}$. Показано, что выращивание кристаллов АИГ–Nd методом ГНК в плоских тиглях в специальном режиме роста с двухступенчатой скоростью кристаллизации позволяет повысить совершенство получаемых кристаллов [1]. Для улучшения тепловых условий выращивания, а также для ускорения процесса, треугольная часть пластины, кристаллизующаяся

от затравочного монокристалла, выращивается в ускоренном режиме (со скоростью до 20 мм/ч), а основная, прямоугольная часть — при обычной скорости выращивания — примерно 1 мм/ч [1].

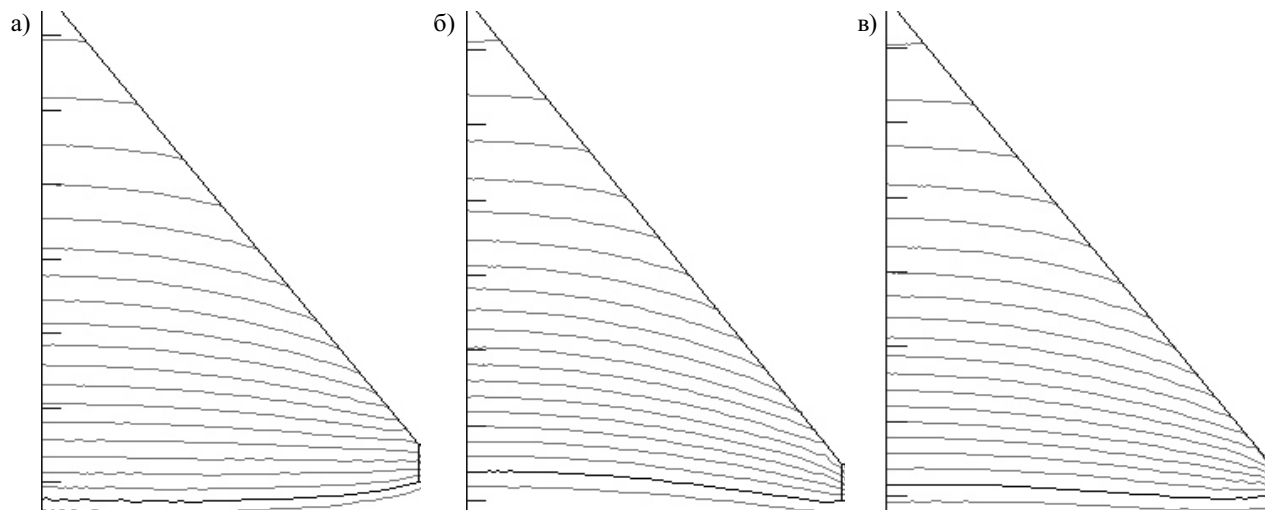
При большой скорости выращивания треугольной части пластины вблизи фронта кристаллизации образуется пересыщенный неодимом слой расплава, а фронт кристаллизации преобразуется от гладкого к ячеистому. В углублениях между ячейками выпадают частицы второй фазы, а также концентрируются газовые пузырьки. Врастая в кристалл, эти оптически непрозрачные образования с размером 1...1000 мкм (содержание которых достигает порядка 10^7 см^{-3}) резко уменьшают прозрачность монокристалла. В результате растущий монокристалл получает дополнительный нагрев, радиальный градиент на фронте кристаллизации уменьшается, а внутренние напряжения в растущем кристалле снижаются.

Отметим, что процесс выращивания кристалла в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ имеет сложный характер. В частности, он сопровождается образованием фазы $YAlO_3$ (или $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$) вследствие более интенсивного испарения компонента Al_2O_3 [2–4]. А вследствие превышения коэффициента захвата ионов неодима фазой $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (или $YAlO_3$) по сравнению с фазой $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (или $Y_3Al_5O_{12}$) происходит преимущественный захват активатора Nd этой фазой [5].

В рамках задачи улучшения тепловых условий выращивания монокристаллов цель настоящей работы — установление закономерностей формирования температурного поля в кристалле иттрий-алюминиевого граната в момент перехода от первой (ускоренной) стадии выращивания кристалла ко второй (медленной) стадии в зависимости от теплопроводности λ_1 конусной части кристалла.

Для компьютерного моделирования растущего кристалла использовалась разработанная в ХФТИ программа GALEZ [6]. Моделирование выполнялось при различных значениях диаметра кристалла d и тигля D ($d=40, 80, 120$ мм; $D=1,5d$ или $1,1d$; высота тигля $H=1,5d$) при следующих значениях теплопроводности λ_1 конусной части кристалла: $\lambda_1=1\lambda, 0,5\lambda, 0,3\lambda$ и $0,1\lambda$, где $\lambda=0,13 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — справочное значение теплопроводности кристаллического граната. Соответственно излучательная способность кристаллического граната принималась равной $\epsilon_{c1}=1\epsilon_c, 0,5\epsilon_c, 0,3\epsilon_c$ и $0,1\epsilon_c$, где $\epsilon_c=0,8$ — справочное значение излучательной способности кристаллического граната.

Публикация подготовлена при выполнении работы по гранту 1881 НТЦУ.



Форма фронта кристаллизации конусной части иттрий-алюминиевого граната, выращенного стандартным методом Чохральского (а) или на первой стадии двухстадийного метода (б, в):

а — $\lambda=0,13 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $\varepsilon_c=0,8$, $D=1,5d$; б — $\lambda_1=0,3\lambda$, $\varepsilon_{c1}=0,3\varepsilon_c$, $D=1,5d$; в — $\lambda_1=0,3\lambda$, $\varepsilon_{c1}=0,3\varepsilon_c$, $D=1,1d$

Зависимость модуля температурного градиента G на фронте кристаллизации конусной части кристалла иттрий-алюминиевого граната от расстояния r/R (R — радиус кристалла, r — расстояние от оси кристалла)

d	D	λ_1/λ	$\varepsilon_{c1}/\varepsilon_c$	$G(r/R), \text{К/см}$						Форма фронта кристаллизации
				$r/R=0$	$r/R=1/4$	$r/R=1/2$	$r/R=3/4$	$r/R=7/8$	$r/R=1$	
40	60	1	1	360	340	330	470	590	660	Выпуклая
		0,5	0,5	390	390	400	460	550	640	Слегка выпуклая, почти плоская
		0,3	0,3	350	340	380	420	540	650	Слегка вогнутая
		0,1	0,1	250	260	380	360	500	690	Вогнутая
	44	1	1	460	560	560	550	620	720	Выпуклая
		0,5	0,5	400	380	420	450	500	560	Слегка выпуклая, почти плоская
		0,3	0,3	330	350	380	400	420	450	Слегка вогнутая, почти плоская
		0,1	0,1	220	220	340	390	420	500	Вогнутая
80	120	1	1	340	310	340	360	440	570	Вогнуто-выпуклая
		0,5	0,5	300	300	300	380	410	550	Вогнуто-выпуклая
		0,3	0,3	270	270	290	340	360	500	Вогнутая
		0,1	0,1	220	160	240	260	300	460	Вогнутая
	88	1	1	350	310	300	410	460	560	Вогнуто-выпуклая, почти плоская
		0,5	0,5	260	290	300	370	440	540	Вогнуто-выпуклая
		0,3	0,3	250	260	270	310	360	550	Вогнутая
		0,1	0,1	210	180	260	220	270	660	Вогнутая
120	130	1	1	250	250	290	340	350	410	Выпуклая
		0,5	0,5	260	250	260	300	310	440	Слегка вогнутая, почти плоская
		0,3	0,3	200	200	210	270	380	460	Слегка вогнутая, почти плоская
		0,1	0,1	150	140	200	220	250	400	Вогнутая

Моделировался простой вариант нагрева тигля, в котором удельный тепловой поток внутрь тигля через стенку тигля равен удельному тепловому потоку через дно тигля. Другие параметры расчета взяты из [1, 12, 13]. Примеры расчета теплового поля в кристаллах показаны на рисунке (изотермы проведены с интервалом 50 К, единица длины на осях рисунков равна 1 см, угол разрастания кристалла (от оси кристалла) равен 45° , $d=80 \text{ мм}$, $H=1,5d$). Результаты моделирования представлены в виде таблицы.

Анализ данных таблицы позволяет сделать ряд заключений.

1. Существует оптимальное значение параметра $\lambda_1/\lambda=0,3\dots 0,5$ (при соответствующем значении параметра $\varepsilon_{c1}/\varepsilon_c=0,3\dots 0,5$), при котором зависимость $G(r)$ имеет наиболее равномерное распределение по радиусу кристалла на фронте кристаллизации при малых значениях модуля температурного градиента G . Дальнейшее снижение параметра λ_1/λ до значения 0,1 делает распределение $G(r)$ менее равномерным и сопро-

вождается увеличением модуля G , особенно в периферийной области кристалла, при $r \geq (7/8)R$.

2. При выращивании кристалла из тигля, диаметр D которого близок диаметру d кристалла, распределение $G(r)$ становится менее зависимым от параметра λ_1/λ , а достигаемые значения модуля G становятся меньшими. При приближении D к d более равномерное распределение $G(r)$ достигается при меньшем значении параметра λ_1/λ .

3. При увеличении диаметра кристалла d распределение $G(r)$ становится менее зависимым от отношения d/D .

Полученные результаты должны приниматься во внимание для улучшения технологии выращивания совершенных монокристаллов иттрий-алюминиевого граната.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Пат. 21982А Украины. Способ выращивания монокристаллических пластин сложных тугоплавких оксидов / Н. П. Катрич, А. Я. Данько, Г. Т. Адонкин и др.— 1996.

2. Багдасаров Х. С., Фёдоров Е. А., Жеков В. И. и др. Дефекты и объемное поглощение в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}:Er^{3+}$, выращенных

методом горизонтальной направленной кристаллизации // Труды Института общей физики.— 1989.— Т. 19. Лазеры на кристаллах иттрий-эрбий-алюминиевого граната.— С. 112—152.

3. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидными элементами I—III групп.— М.: Наука, 1983.

4. Бондарь И. А., Королёва Л. Н., Безрук Е. Т. Физико-химические свойства алюминатов и галлатов иттрия // Неорг. материалы.— 1984.— Т. 20, № 2.— С. 257—261.

5. Багдасаров Х. С., Дедух Л. М., Жижейко А. И. и др. Исследование дислокационной структуры и оптических неоднородностей монокристаллов АИГ // Кристаллография.— 1970.— Т. 15, вып. 2.— С. 334—341.

6. Жуков А. И. Расчет температурного поля в кристалле, выращиваемом методом Чохральского.— Препринт ХФТИ 92-17.— Харьков: ХФТИ, 1992.

7. Зверев Г. М., Голяев Ю. Д., Шалаев Е. А., Шокин А. А. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом.— М.: Радио и связь, 1985.

8. Lan C. W., Tu C. Y. Tree-dimensional simulation of facet formation and the coupled heat flow and segregation in Bridgman growth of oxide crystals // J. Cryst. Growth.—2001.— Vol. 233.— P. 523—536.

9. Brandon S., Derby J. J. Heat transfer in vertical Bridgman growth of oxides: effects of conduction, convection and internal radiation // Ibid.— 1992.— Vol. 12.— P. 473—494.

К. ф.-м. н. В. А. БАЛИЦКАЯ, И. М. БРУНЕЦ, к. т. н. Н. М. ВАКИВ,
Г. И. КЛЫМ, д. ф.-м. н. О. И. ШПОТЮК

Украина, г. Львов, Научно-производственное предприятие “Карат”,
Институт пожарной безопасности МЧС
E-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
27.01 2005 г.

Оппонент д. т. н. А. А. ДРУЖИНИН
(НУ “Львовская политехника”, г. Львов)

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОПОЛОГИЧЕСКИ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ: 4. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ

Как известно, деградационный временной «дрейф» того или иного контролируемого параметра материала η , т. е. скорость изменения этого параметра в процессе деградационного теста $d\eta/dt$, в наиболее общем виде описывается дифференциальным уравнением в форме степенной зависимости от времени t и самого параметра η :

$$\frac{d\eta}{dt} = -\lambda\eta^{\alpha}t^{\beta}, \quad (1)$$

где α и β — показатели, зависящие от исследуемого материала.

Различают пять типов решений дифференциального уравнения (1), получаемых в зависимости от характерных значений параметров α и β [1—3], каждое из которых содержит определенный функционал (по-другому, релаксационную функцию — РФ), численно равный отношению изменению контролируемого параметра η в момент времени t . Для простоты изложения условимся рассматривать РФ только в нормализованном виде, т. е. в пределах изменения от 0 до 1.

При $\alpha=1$ и произвольном β все РФ являются экспоненциально-степенными, т. к. в зависимости от продолжительности деградационного теста t они приобретают вид экспоненты, показатель которой, в свою очередь, является степенной функцией, т. е.

$$\eta(t) \sim \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^{\kappa} \right]. \quad (2)$$

При таком подходе постоянная τ в функционале (2) численно равна промежутку времени, в течение которого величина контролируемого параметра η уменьшается в e раз. Аналитически она определяется как

$$\tau = \frac{1+\beta}{\lambda} = \frac{\kappa}{\lambda}. \quad (3)$$

Если параметр β принимает значение 0 (что равнозначно $\kappa=1$), то экспоненциально-степенная РФ (2) превращается в идеальную экспоненциальную РФ

$$\eta(t) \sim \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right) \right], \quad (4)$$

иногда называемую еще мономолекулярной или дебаевской [4].

Постоянная τ в функционале (4), определяющая уменьшение контролируемого параметра η в e раз, называется временем релаксации. По определению, время релаксации вводится только для идеального экспоненциального процесса, т. е. постоянная τ в экспоненциально-степенной РФ (2), несмотря на количественное совпадение с τ в РФ (4), временем релаксации в строгом смысле этого термина не является [5].