



УКРАЇНА

(19) UA (11) 53469 (13) A

(51) 7 C30B33/00, C30B29/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ТЕРМООБРОБКИ ВИРОБІВ З МОНОКРИСТАЛІВ САПФІРА З ТИТАНОМ (ТИКОРА)

1

2

(21) 2002064716

(22) 10 08 2002

(24) 15 01 2003

(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 р.

(72) Кривонос Євген Володимирович, Літвінов
Леонід Аркадійович, Буй Александр
Александрович, ВУ(73) НАУКОВО-ДОСЛІДНЕ ВІДДІЛЕННЯ "ОПТИЧНІ
ТА КОНСТРУКЦІЙНІ КРИСТАЛИ" НАУКОВО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОНЦЕРН "ІНСТИТУТ МОНО-
КРИСТАЛІВ" НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

(57) Спосіб термообробки виробів з монокристалів сапфіра з титаном (тикора), що включає відпал послідовно в насичених парах термічної дисоціації оксиду алюмінію, а потім в газовому середовищі, що містить метан, який відрізняється тим, що відпал в насичених парах оксиду алюмінію здійснюють протягом 8-10 годин при температурі 2010-2040°C, а наступний відпал - в атмосфері аргону з об'ємним вмістом метану в кількості 10-30% при температурі 1750-2030°C та відновному потенціалі середовища відпалювання $\epsilon = -100 \dots -170$ кДж/моль.

Пропонуємий винахід відноситься до області термообробки активованих монокристалів корунду і виробів з них, зокрема, сапфіра, активованого іонами титана ($Al_2O_3 Ti$) - тикора. Вироби з тикора використовуються як люмінесцентні перетворювачі лазерного випромінювання, активні елементи твердотільних лазерів, перенастроюємих по частоті, а також сцинтиляційних датчиків і інш. в приладах квантової електроніки в умовах щільних потоків світлового і іонізуючого випромінювання. Променева міцність тикора визначальний параметр активного матеріалу, що використовується для твердотільних лазерів з когерентною накачкою.

Відомий спосіб високотемпературної обробки корундових виробів, зокрема корундових направляючих стержнів, в замкненому об'ємі у вакуумі при залишковому тиску 6,7 МПа і температурі 1950-1980°C у перебігу 2-3 годин з подальшим охолодженням до кімнатної температури і додатковою термообробкою в атмосфері водню при тиску (1,1-1,3) 105 Па і температурі 1700-1900°C на протязі 2-3 год. [А С 1476982 СРСР, МКІ С30 В 33/00, 29/20]. Спосіб підвищує механічну міцність направляючих вставок, збільшує термін їх служби, але не гарантує підвищення променевої міцності монокристалів корунду.

Відомий спосіб термообробки монокристалів рубіна (сапфір, активований іонами хрому) відпалом в кисні при температурі 1500°C протягом більш 40 годин [Borer W.J., Gimthard Hs.H. Solid state reactions and defects in verneuil laser rubies //

Acta Hel. Phys. 1970. V 43, P 74-92]. Об'ємна променева міцність рубіна після такого відпалу зростає, однак в кристалі формується катіонна розстехіометрія, яка недопустима для кристалів тикора, оскільки збільшує оптичне поглинання кристала на довжині хвилі власної генерації.

Відомий спосіб термообробки активованих монокристалів корунду, в тому числі тикора, і виробів з них послідовним їх відпалом спочатку в окислювальному газовому середовищі з парціальним тиском кисня 1-103-1105 Па, а потім у водні [А С 1736214 СРСР, МКІ С30 В 33/00, 29/20]. Тривалість ізотермічної витримки в обох середовищах визначається мінімальним геометричним розміром кристалів, що відпалюються. Така термообробка, підвищуючи променеву стійкість монокристалів, рубіна і тикора до лазерного випромінювання на довжині хвилі 1060 нм, не забезпечує підвищення променевої міцності тикора в ближній ІК-області спектра, оскільки формує в об'ємі кристала неактивне оптичне поглинання на довжині хвилі генерації в інтервалі 670-1100 нм. Відомий спосіб термообробки монокристалів тикора (з масовою часткою титана від 0,08 до 0,25 %) послідовно в насичених парах термічної дисоціації оксиду алюмінію при температурі 1950-2040°C протягом 2-4 годин, а потім в факелі природного газу, що містить вільний кисень від 0,5 до 10% об'ємних при температурі 1700-1800°C [А С 1616207 СРСР, МКІ С30 В 33/02, 29/20]. Внаслідок високотемпературної обробки в середовищі з лишком кисня в

(13) A

(11) 53469

(19) UA

об'ємі монокристалів, що відпалюються формуються центри оптичного поглинання з максимумом інтенсивності абсорбції поблизу 800нм і півшириною 0,6eV. Такий матеріал може використовуватися для виготовлення модуляторів лазерного випромінювання в ближній ІК-області спектру, однак не годиться для виготовлення активних лазерних елементів з тікора, оскільки відпал у факелі природного газу приводить до формування в відпалюємих кристалах включень чужорідної фази рутіла (TiO_2), що різко збільшує оптичні втрати в кристалі і знижує його променеву міцність.

Задачею пропонованого винаходу є підвищення променевої стійкості активних лазерних елементів з монокристалів тікора до власного лазерного випромінювання і випромінювання оптичної накачки.

Як прототип по максимальній кількості початкових ознак вибраний останній з аналогів.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що у способі термообробки виробів з монокристалів сапфіра з титаном (тікора), що включає послідовний відпал в насичених парах термічної дисоціації оксиду алюмінію, а потім в газовому середовищі, що містить метан, згідно з винаходом, відпал заготовків в насичених парах термічної дисоціації оксиду алюмінію здійснюють протягом 8-12 годин при температурі 2010-2040°C, а потім в атмосфері аргону з вмістом метану в кількості 10-30% об'ємних при температурі 1750-2030°C при відновному хімічному потенціалі середі відпалу $\epsilon = -100 \dots -170 \text{ кДж/моль}$.

Для активної лазерної середі, працюючої у режимі когерентний накачки, лазерна міцність матеріалу визначається його стійкістю до лазерного випромінювання на довжині хвилі когерентної накачки і на довжині хвилі власного випромінювання. Як показали дослідження, променева стійкість тікора до лазерного збудження визначається структурною досконалістю кристалевої матриці, а до власного випромінювання - наявністю в кристалі центрів неактивного оптичного поглинання. Тікор когерентно збуджується лазерним випромінюванням на довжині хвилі 532нм, а сам монокристал випромінює в діапазоні довжин хвиль 680-1150нм з максимумом інтенсивності випромінювання на 780-800нм. Таким чином, променеву міцність тікора можна оцінити по його стійкості до лазерного випромінювання на довжинах хвиль 532 і 800нм. Центрами неактивного оптичного поглинання в тікорі є активаторні комплекси типу $[\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}]$, відповідальні за пасивні оптичні втрати в ближній ІК-області спектра (670-1100нм) на довжині хвилі генерації кристала.

Фізико-хімічна суть методу, що заявляється заснована на нормалізації кристалічної структури тікора з подальшим насиченням кристалевої матриці атомами водня і перекладом іонів активатора в тривалентний стан.

Ti^{3+} Передплавильний відпал монокристалів тікора поліпшує структурну і оптичну однорідність матеріалу, що відбувається внаслідок руйнування малокутових кордонів блоків і зменшення локальної оптичної неоднорідності кристала [Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А. Изменение оптической неоднородности монокристаллов рубина // ОМП 1982 №9 С.35-37, Коневский В.С.,

Кривонос Е.В., Литвинов Л.А. Влияние отжига при температуре близкой к температуре плавления на малоугловое рассеяние света в рубине // ОМП 1982 №11 С.30-31]. Насичені пари оксиду алюмінію усувають початкову розстехіометрію кристала, сформовану умовами кристалізації. На відміну від прототипу, відпал в насичених парах оксиду алюмінію за способом, що заявляється проводять при температурі не нижче за 2010°C на протязі не менше ніж 8 годин, оскільки термоактивовані процеси нормалізації кристалічної структури мають дифузійний характер і навіть при передплавильних температурах протікають з малою швидкістю. Експериментально встановлено, що монокристали тікора середньої якості поліпшують свою кристалічну структуру внаслідок відпалу при температурі 2010-2040°C протягом 8-12 годин. При цьому, чим вище температура відпалу, тим менше необхідна тривалість ізотермічної витримки. Відпал протягом менш ніж 8 годин не забезпечує максимальних структурних змін в кристалі, а ізотермічна витримка більш за 12 годин недоцільна через відсутність істотного ефекту поліпшення якості кристала. Як показали дослідження, передплавильний відпал в насичених парах оксиду алюмінію підвищує лазерну міцність кристалічної матриці тікора, однак 10-15% іонів активатора (Ti^{3+}) при цьому залишається в чотирьохвалентному стані через наявність в монокристалі іонів дво- і тривалентної неконтрольованої домішки (Ca , Mg). Подальший відпал заготовків у пропонованому газовому середовищі із заданим відновним потенціалом ($\epsilon = -100 \dots -170 \text{ кДж/моль}$) дозволяє зміцнити кристалеву решітку атомами водня і гарантовано перевести всі іони активатора в ізоморфний стан завдяки дозованому введенню в об'єм кристала аніонних вакансій. Заданий відновний потенціал можна, наприклад, формувати варіюванням температури і тиску газової середі відпалу замкненої вуглецеутримуючої системи.

Відпал тікора в газовому середовищі з відновним хімічним потенціалом $\epsilon < -100 \text{ кДж/моль}$ не забезпечує повної компенсації надмірного заряду дво- і тривалентної домішки, що неконтролюється і не усуває оптичних втрати в монокристалі на довжині хвилі генерації. У той же час відновний потенціал $\epsilon > -170 \text{ кДж/моль}$ формує в кристалічній матриці надмірну аніонну розстехіометрію, що приводить до зниження її променевої міцності.

Термообробка в середовищі аргону, що містить метан, відповідає відпалу в присутності водня, оскільки при температурі більше за 1200°C йде процес термічної дисоціації метану з утворенням вільного вуглецю і водня.



Вуглець, хімічно взаємодіючи з продуктами термічної дисоціації тікора, зменшує парціальний тиск кисня у газі і підвищує відновний потенціал середі відпалу. Таким чином, відпал в газовому середовищі, що містить метан, надає комбінований вплив на кристалічну матрицю, насичуючи її атомами водня і усуваючи залишкову катіонну розстехіометрію. Інтенсивність відновного впливу при цьому визначається вмістом метану в газовому середовищі відпалу а також температурою термообробки. При концентрації метану по об'єму мен-

ше за 10%, через недостатнє насичення кристалічної матриці атомами водня, не забезпечується необхідна стійкість кристала до лазерного випромінювання. Необхідно, однак, контролювати кількість вільного вуглецю, що утворюється при дисоціації метану, оскільки його надлишок приводить до термохімічного витравлювання поверхні виробів, що відпалюються, і до зміни їх геометричних розмірів. Експериментально встановлено, що термохімічне труєння монокристалів корунду має місце при тиску газової середовища відпалу нижче атмосферного при змісті метану об'єму більше за 30%. Тому виробу з тікору потрібно відпалювати при тиску не нижче ніж $1,5 \cdot 10^5$ Па в газовому середовищі, основним компонентом якого є інертний газ, наприклад аргон, а оптимальний вміст метану в атмосфері відпалу становить 10–30% об'єму.

Вибір температурного інтервалу відпалу монокристалів тікору в атмосфері аргону з вказаним змістом метану визначається ефективністю дифузійних процесів в монокристалах тікору. Встановлено, що досить ефективно процес «відновлення» тікору протікає при температурі вище за 1750°C , однак відновний відпал при передплавильних режимах ($2035\text{--}2045^\circ\text{C}$) не виправданий через ризик аварійного розплавлення виробів, що випалюються. Тому максимальною температурою для такого відпалу прийнята температура 2030°C .

Фронт твердофазної реакції термохімічної взаємодії кристалічної матриці і відновної газової середовища відпалу дифузійно переміщується від поверхні монокристала, що випалюється, в його об'єм. Таким чином, тривалість ізотермічної витримки при відпалі виробів з тікору у відновному газовому середовищі повинна забезпечити відновний процес у всьому об'ємі відпалюваного виробу (заготовки) і визначається його мінімальним розміром.

Глибина дифузійного поширення відновних процесів в об'ємі монокристалів, що випалюються, визначається відомим співвідношенням [Коневський В.С., Кривоносов Е.В., Литвинов Л.А. Восстановление корунда в углеродосодержащей среде // Изв. АН СССР «Неорганические материалы» 1989 Т. 25, №9, С. 1486–1490]

$$x^2 = 2,8 D_{\text{эф}} \tau \quad (2)$$

де $D_{\text{эф}}$ - ефективний коефіцієнт дифузії фронту твердофазної реакції, τ - тривалість ізотермічної витримки.

Для виробів з монокристалів корунду експериментально встановлена залежність $D_{\text{эф}}$ від температури відпалу в інтервалі $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$ [А.С. 1649859 СРСР, МКІ С30 В 33/00, 29/20]

$$D_{\text{эф}} = (0,012 T - 19,6) 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} = 3,6 (0,012 T - 19,6) 10^{-3} \text{ см}^2/\text{г} \quad (3)$$

При умові дифузійного поширення відновного процесу на весь об'єм монокристала, що випалюється ($\delta = 2x$) тривалість ізотермічної витримки відновного відпалу не повинна бути меншою величини, яка для температурного інтервалу $1750\text{--}2030^\circ\text{C}$ визначається по формулі

$$\tau > 0,24 \delta^2 / (0,012 T - 19,6) [\text{годин}] \quad (4)$$

де δ - мінімальний лінійний розмір заготовки,

що відпалюється (мм),

T - температура відпалу заготовки ($^\circ\text{C}$)

Відпал в газовій суміші ведуть протягом часу, достатньому для протікання відновних процесів у всьому об'ємі заготовки. Швидкість зниження температури після ізотермічної витримки до 1200°C в обох випадках не повинна перевищувати $120^\circ\text{C}/\text{годину}$ і далі до кімнатної температури не більше за $550^\circ\text{C}/\text{годину}$. Це дозволяє уникнути залишкових термоупругих напружень в кристалі і «вморожування» високотемпературного розупорядкування кристалічної решітки.

У таблиці приведеш дані по променевої міцності тікору при різних технологічних параметрах, порівнянні з аналогом і прототипом.

Спосіб, що пропонується реалізують таким чином. Заготовки активних лазерних елементів з монокристалів тікору завантажують в замкнений корундовий контейнер, бічна оболонка якого виконана зі спеченого оксиду алюмінію пористістю не менше ніж 60% [А.С. 591210 СРСР, МКІ В01 J 17/00, C21 D 1/00]. Корундовий контейнер із заготовками вміщують в молібденовий контейнер, на дні якого знаходиться шар (10–15 мм) корундових гранул діаметром 2–4 мм - джерело пару оксиду алюмінію. Молібденовий контейнер із заготовками вміщують у вакуумну піч СШВЛ 1 2,5/25, робочий простір якої відкачують до залишкового тиску $2 \cdot 10^{-1} \text{--} 2 \cdot 10^{-2}$ Па. Піч нагрівають з швидкістю $500^\circ\text{C}/\text{годину}$ до температури 2030°C і протягом 9 годин заготовки відпалюють при цій температурі. Після ізотермічної витримки температуру в печі знижують з швидкістю $110^\circ\text{C}/\text{годину}$ до 800°C , потім вимикають нагрів і піч інерційно стигне до кімнатної температури. Після вихолодження заготовки лазерних елементів витягують з вакуумної печі і, вмістивши у відкритий молібденовий контейнер, завантажують у піч з графітовим нагрівником. Робочий простір завантаженої печі відкачують до залишкового тиску $10\text{--}20$ Па, а потім заповнюють його сумішшю аргону і метану до тиску $7 \cdot 10^4$ Па при об'ємному змісті метану 20%. Заготовки в печі нагрівають з швидкістю $350^\circ\text{C}/\text{годину}$ до температури 1900°C . У процесі підйому температури тиск газу в печі збільшується і при досягненні значення 210^5 Па його стабілізують випускаючи надмірну кількість газу в атмосферу. Заготовки ізотермічно випалюють у відновному середовищі при температурі 1900°C протягом 7,5 годин, після чого температуру у відпалювальному просторі знижують з швидкістю $120^\circ\text{C}/\text{годину}$ до температури 1200°C , а потім з швидкістю $250^\circ\text{C}/\text{годину}$ до повного вихолодження печі.

Вимірювання променевої міцності відпалених заготовок проводять по методиці, викладеній в галузевому стандарті ОСТІ 070 802-30 «Материалы оптические и электронные твердотельных лазеров. Метод определения лазерной прочности». Метод полягає у визначенні величини потужності лазерного випромінювання на довжині хвилі когерентний накачка тікору 532 нм і на довжині хвилі генерації тікору - 800 нм, при якому наступає руйнування матеріалу, що досліджується.

Приклади реалізації технологічних режимів способу, що пропонується

№ п/п	Відпалювання в парах Al_2O_3		Відпалювання в газовому середовищі $Ar+CH_4$			Промінева міцність W/W_0	
	$T_1, ^\circ C$	τ , час	$T_2, ^\circ C$	$CH_4\%$ об	Хім пот ϵ , кДж/моль	$\lambda=523nm$	$\lambda=800nm$
1	2045	9	1850	25	-130	Підплавлення загот	
2	2040	9	1850	25	-130	2,95	1,42
3	2025	9	1850	25	-130	2,95	1,42
4	2010	9	1850	25	-130	2,94	1,43
5	1960	9	1850	25	-130	2,45	1,25
6	2025	6	1850	25	-130	2,50	1,33
7	2025	8	1850	25	-130	2,94	1,42
8	2025	12	1850	25	-130	2,95	1,43
9	2025	13	1850	25	-130	2,95	1,43
10	2025	9	1650	25	-130	2,85	1,10
11	2025	9	1750	25	-130	2,95	1,41
12	2025	9	2030	25	-130	2,95	1,43
13	2025	9	2045	25	-130	Підплавлення загот	
14	2025	9	2945	5	-130	2,80	0,95
15	2025	9	2045	10	-130	2,93	1,40
16	2025	9	1850	30	-130	2,95	1,43
17	2025	9	1850	40	-130	Термохім втравлен	
18	2025	9	1850	25	-80	2,83	1,02
19	2025	9	1850	25	-100	2,95	1,41
20	2025	9	1850	25	-170	2,94	1,40
21	2020	9	1850	25	-190	2,3	1,10
22	Аналог (термообробка по способу А С 1736214)					1,93	0,95
23	Прототип (термообробка по способу А С 1616307)					0,85	0 5

T_1, τ - температура і тривалість відпалу в насичених парах оксиду алюмінію,

T_2 - температура відпалу у відновному газовому середовищі,

W_0, W променева міцність монокристалів тікора до і після термообробки відповідно, виміряна на довжині хвилі когерентної накачки (532nm) і на довжині хвилі власної генерації (800nm)

Як видно з таблиці, оптимальними є режими, описані в прикладах 2, 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15, 16, 19, 20. Таким чином, режими, обмежені межами, обумовлені способом, що пропонується, забезпечу-

ють підвищення променевої міцності виробів з монокристалів тікора в ≈ 3 рази більше ніж у способу-прототипі і в 1,5 рази в порівнянні з основним аналогом