

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Матросов В.Н.

Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь, E-mail: info@solix-crystal.com

Есть большая группа инконгруэнтно плавящихся соединений, представляющая интерес для лазерной техники, но так как они разлагаются при плавлении, их невозможно вырастить прогрессивными расплавленными методами.

Соединение $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ (ГАБ), активированное ионами Cr^{3+} , Ti^{3+} , является перспективным материалом для создания сверхмощных перестраиваемых лазеров, излучающих в ближнем ИК диапазоне, в том числе и в фемтосекундном режиме, но оно плавится инконгруэнтно [1].

Диаграмма состояния системы $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовалась многими авторами [1-5] и в последнем варианте системы, представленной в [5], показано конгруэнтное плавление $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ при температуре 1910°C .

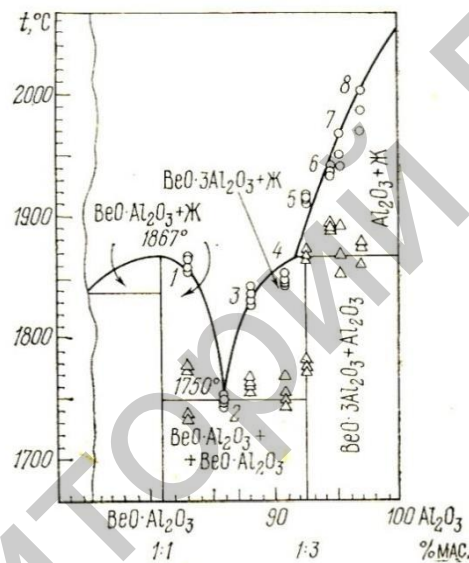


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Однако, все наши эксперименты по получению кристаллов $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ из расплава стехиометрического состава не увенчались успехом – при плавлении соединение разлагалось на BeO и Al_2O_3 , поэтому было принято решение исследовать диаграмму состояния в области от хризоберилла (BeAl_2O_4) до корунда (Al_2O_3). В результате изучения диаграммы оказалось, что соединение $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ плавится инконгруэнтно при температуре 1865°C (рис.1).

Вначале был взят стехиометрический состав соединения ГАБ и выращен кристалл. В результате получен кристалл рубина диаметром 15 мм длиной 50 мм. Далее к стехиометрическому составу ГАБ добавили избыток BeO , равный 1 мас.%, т.е. мы находились еще на краю поля Al_2O_3 . В результате вначале рос кристалл рубина, который в дальнейшем перешел в кристалл ГАБ. Чтобы перейти в поле кристаллизации ГАБ, к стехиометрическому составу добавили избыток BeO в количестве 1,3 мас.%. Был получен кристалл ГАБ \varnothing 15 мм длиной 100 мм высокого оптического качества. Также был выращен кристалл ГАБ с избытком BeO : 1,4 мас.%, 1,6 мас.% и наконец, был получен кристалл эвтектического состава $\text{BeAl}_2\text{O}_4/\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$, поперечные срезы которого изучены в поляризованном свете под микроскопом. Выяснилось, что кристалл состоит из продольных пластин чередующегося состава. Для выращивания кристаллов ГАБ, активированных Cr^{3+} , Ti^{3+} , выбрали состав с избытком BeO , равном 1,3 мас.%.

Кристаллы ГАБ выращивались методом Чохральского из иридиевых тиглей \varnothing 60x60 мм. Скорость вытягивания составляла 1 мм/ч, скорость вращения

варьировалась от 40 до 60 об/мин. В результате были получены кристаллы высокого оптического качества с низкими оптическими потерями, которые составляли для ГАБ, активированных Cr^{3+} , от $0,004 \text{ см}^{-1}$ (для $\lambda=820 \text{ нм}$) до $0,003 \text{ см}^{-1}$ (для $\lambda=900 \text{ нм}$).

Кристаллы относятся к орторомбической сингонии, двухосны. Показатели преломления ($\lambda=0,7 \text{ мкм}$) $n_a=1,737$; $n_b=1,740$; $n_c=1,735$. Физические характеристики кристаллов $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические характеристики кристаллов $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$

| Характеристики | $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ |
|--|------------------------------|
| Плотность, ρ , г/см ³ | 3,74 |
| Теплопроводность, Вт/м К | 12,5 |
| Коэффициент линейного расширения α , 10^{-6} К^{-1} | 6,78 |
| Удельная теплоемкость c_p , Дж/г К | 0,8 |
| Модуль объемной упругости K , 10^{11} Н/м^2 | 2,54 |
| Модуль сдвига G , 10^{11} Н/м^2 | 1,52 |
| Модуль Юнга E , 10^{11} Н/м^2 | 3,81 |
| Коэффициент Пуассона μ | 0,244 |
| Температура Дебая T_D , К | 1030 |
| Средняя скорость звука V_m , 10^3 м/с | 7,1 |
| Показатель преломления n , на длине волны $\lambda=800 \text{ нм}$ | 1,7338 (a) |
| | 1,7382 (b) |
| | 1,7318 (c) |
| Нелинейный показатель преломления n_2 , 10^{-13} ед. СГСЭ | 1,49 (a) |
| | 1,50 (b) |
| Область пропускания, нм | 250-5000 |

Поляризационные зависимости спектров поглощения ионов Cr^{3+} в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$, представленные на рисунке 2, являются характерными для трехвалентных ионов хрома в октаэдрической позиции.

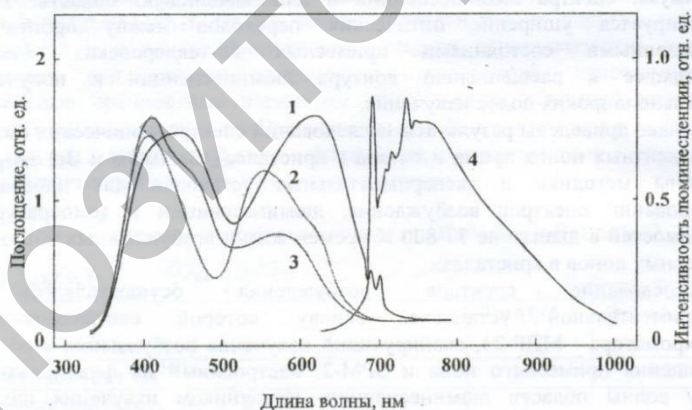


Рисунок 2 – Спектры поглощения (1,2,3) и люминесценции (4) ионов Cr^{3+} в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ при 300 К: 1 – для поляризации $E||a$, 2 – $E||b$, 3 – $E||c$, 4 – для поляризации $E||a$ при возбуждении излучением с $\lambda=514,5 \text{ нм}$

Время жизни люминесценции ионов Cr^{3+} в кристалле гексаалюмината бериллия составляет 18 мкс при 77 К и уменьшается до 13,5 мкс при 300 К на длине волны излучения 807 нм. Температурная зависимость времени жизни возбужденного состояния иона Ti^{3+} в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ характеризуется экспоненциальным законом распада с временем жизни 3,2 мкс при 77 К и 1,2 мкс при 300 К. Энергия термической активации верхнего уровня, определенная по этой зависимости, составляет 900 см^{-1} .

Наличие широкой полосы в спектрах люминесценции трехвалентных ионов титана в гексаалюминате связывается с янтеллеровским расщеплением основного состояния. Особенно четко двугорбая структура проявляется в кристалле

гексаалюмината бериллия (рис.3), при этом ширина полосы люминесценции в $\text{Ti:BeAl}_6\text{O}_{10}$ превосходит ширину полосы известного лазерного материала $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$.

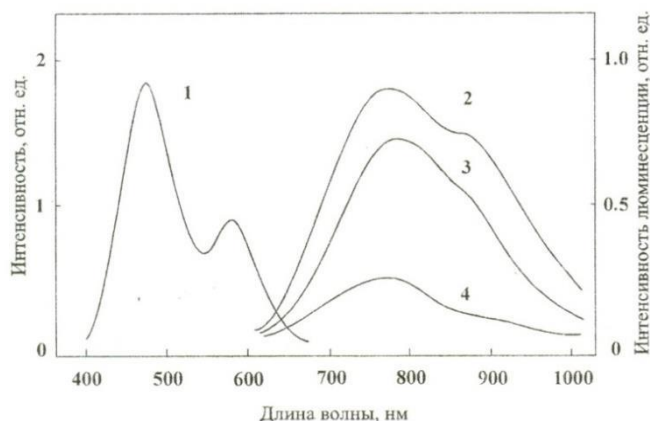


Рисунок 3 – Спектры возбуждения (1) и люминесценция (2, 3, 4) ионов Ti^{3+} в кристалле $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ при 300 К:2 – для поляризации $E||a$, 3 – $E||c$, 4 – $E||b$

Полученные экспериментальные результаты показывают, что гексаалюминат бериллия, активированный трехвалентными ионами хрома и титана, обладает необходимыми лазерными характеристиками для создания на его основе широкополосных твердотельных лазеров, работающих на электронно-колебательных переходах примесных d-ионов.

Впервые реализована генерация на электронно-колебательном переходе ${}^4T_2 - {}^4A_2$ ионов Cr^{3+} в гексаалюминате бериллия при импульсной ламповой накачке и достигнута перестройка излучения в диапазоне 780-920 нм.

Список литературы:

1. Wartenberg H., Reusch H.J. // Z.anorgan. allgem. Chem. 1932. Bd 207, N 1. S. 1
2. Geller R.F., Yavorsky P.J., Steierman B.L. // J.Res. Nat. Bur. Stand, - 1946. -Vol. 36, N 3. -P. 277
3. Foster W.R., Royal H.F. // J. Amer. Ceram. Soc. -1949. -Vol. 32, N 1. -P. 26
4. Будников П.П., Аветиков В.Г., Дудавский Е.И. и др. // ДАН СССР.-1949. -Т. 1, № 2. -С. 68-71
5. Галахов Ф.Я. // Изв. АН СССР. ОХН. -1957. -№ 9. -С. 1032-1036.