

ВЛИЯНИЕ ОЧИСТКИ ИНЕРТНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ Mo И W В АЛЮМОИТТРИЕВОМ ГРАНАТЕ

Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, Ю.В. Горбенко, Н.Н. Пулипенко, Н.П. Катрич

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
г.Харьков, Украина; E-mail: gkovtun@kipt.kharkov.ua*

Экспериментально и теоретически исследовано влияние очистки газовой среды в кристаллизационной камере на концентрацию молибдена и вольфрама в алюмоиттриевом гранате. Показано, что очистка аргона при непрерывной его циркуляции через охлажденный до температуры жидкого азота фильтр из активированного угля при выдержке расплава алюмоиттриевого граната в тигле из молибдена или вольфрама позволяет в несколько раз снизить концентрацию в кристаллах алюмоиттриевого граната контейнерного материала. Получены простые алгебраические уравнения, описывающие распределения примесей, растворенных в алюмоиттриевом гранате, как функцию времени; парциальных давлений примесей над расплавом; их кинетических параметров адсорбции, растворения и диффузии.

На сегодняшний день АИГ(Nd)-лазер является наиболее широко используемым твердотельным лазером. Он нашел широкое применение не только в обработке материалов и в измерительной технике, но также и в медицине. В основе лазера лежат кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$ - алюмоиттриевый гранат (АИГ) в которые включаются до 1,5 объемных процентов ионов Nd^{3+} . Монокристаллический алюмоиттриевый гранат с неодимом $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ (АИГ(Nd)) – наиболее эффективная среда с излучением в области около 1 мкм для создания малогабаритных технологических лазеров [1-5]. Наиболее распространенными методами получения АИГ(Nd) являются методы направленной кристаллизации (Чохральского, Бриджмена, горизонтальной направленной кристаллизации) при скоростях выращивания 0,1...5 мм/ч [6]. Генерационные характеристики АИГ-Nd в значительной степени определяются чистотой шихтовых и тигельных материалов, поэтому в практике выращивания алюмоиттриевого граната с неодимом используют исходные материалы с суммарным содержанием примесей не более 10^{-3} ат.% и инертные к окислам при высоких температурах (около 2000 °С) иридиевые тигли. Достоинством иридия является его химическая инертность, а также отсутствие смазываемости иридиевых тиглей расплавом окислом после гальванической полировки их поверхностей. В то же время дороговизна иридия и малое различие между температурами плавления иридия и шихтовых материалов являются его существенными недостатками.

Генерационные характеристики активных лазерных элементов, полученных из монокристаллов АИГ(Nd), выращенных при использовании менее дорогих молибденовых и вольфрамовых тиглей, хуже, чем в таковых, полученных из АИГ(Nd), выращенных с применением иридиевых тигелей.

Исследования показали, что ухудшение генерационных характеристик происходит в результате растворения в кристаллах молибдена и вольфрама,

которые поступают в расплав при восстановлении окислов молибдена и вольфрама. Окислы молибдена и вольфрама образуются при взаимодействии кислорода, выделяющегося из шихты при ее нагревании, со стенками тиглей. При расплавлении шихты окислы молибдена и вольфрама восстанавливаются, атомы молибдена и вольфрама, диффузируя в расплав, загрязняют его. В процессе кристаллизации расплава атомы молибдена и вольфрама и их соединения с другими примесями и матричными частицами (Al, O) входят в кристалл. Этот процесс продолжается в течение всего цикла выращивания кристаллов. В связи с этим при использовании в технологии выращивания кристаллов алюмоиттриевого граната молибденовых и вольфрамовых тиглей, весьма актуальными являются экспериментальные данные о методах снижения скоростей образования окислов молибдена и вольфрама, растворения их в расплаве и вхождении в кристаллы.

Вымораживание продуктов диссоциации алюмоиттриевого граната, окислов молибдена и вольфрама, паров воды и других легколетучих примесей в процессе выращивания кристалла может существенно снизить их парциальные давления в инертном газе. Соответственно этому уменьшится концентрация растворимых окислов вольфрама и молибдена. Очевидно, процесс загрязнения кристалла примесями зависит не только от их парциальных давлений в кристаллизационной камере, но и от кинетики их адсорбции, растворения и диффузии в расплаве и кристалле, концентрации и распределении ловушек для примесей. Рассмотрим этот процесс для случая горизонтальной направленной кристаллизации, когда отношение поверхности расплава к его объему является максимальным.

Предположим, что начальная концентрация примесей в расплаве равна нулю, а на поверхности в результате адсорбции из газовой среды – C_p^i . Отсчет концентрации примесей в объеме расплава при

$t > 0$ будем вести от их концентрации на поверхности, т.е. $\theta^i(x, t) = C_p^i - C^i(x, t)$. Так как ширина и длина расплава в тигле значительно больше его толщины, принимаем, что концентрация примесей изменяется только в направлении x . Тогда уравнение диффузии принимает вид:

$$\frac{\partial \theta^i(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta^i(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

совмещая начало координат с донной поверхностью кристалла (расплава), начальное и граничное условия при $x=0$ запишем:

$$\theta(x, t) = C_p, \quad t = 0.$$

$$\frac{\partial \theta(x, t)}{\partial x} = 0, \quad x = 0$$

Для вывода граничного условия при $x=h$ воспользуемся представлениями, развитыми в работе [7]. Так как $\theta^i(x, t) = C_p^i - C^i(x, t)$, получаем второе граничное условие:

$$\frac{1}{a_0} \theta^i + D \frac{\partial \theta^i}{\partial x} \approx 0, \quad x=h,$$

где a_0 – расстояние между кристаллографическими плоскостями.

Решение уравнения (1) будем искать в виде

$$\theta^i(x, t) = \phi^i(t) \psi^i(x).$$

Разделяя переменные в (1) получаем частное решение

$$\theta^i(x, t) = [A \sin kx + B \cos kx] \exp(-k^2 Dt). \quad (2)$$

Чтобы уравнение (2) было решением поставленной задачи, необходимо его подчинить начальному и граничному условиям.

Подчиняя (2) граничному условию при $x=h$, получаем

$$\frac{1}{a_0} \cos(kh) - k \sin(kh) = 0. \quad (3)$$

Из (3) получаем характеристическое уравнение

$$\text{cth } \mu = \mu / B_i, \quad (4)$$

где $\mu = kh$, $B_i = h/a_0$. Обозначая $y_1 = \text{cth } \mu$, $y_2 = \mu / B_i$ и построив графики зависимости $y(\mu)$, в точках пересечения котангенсоид y_1 с прямой y_2 находим корни характеристического уравнения $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ Их бесконечное множество. В нашем случае $B_i \approx 10^6 h$, поэтому прямая y_2 практически совпадает с осью абсцисс и, следовательно, $\mu_1 = \pi$, $\mu_2 = 3\pi$, $\mu_3 = 5\pi$, ... $\mu_n = (2n-1)\pi$. Каждому значению μ соответствует свое частное решение. Общее решение представляется суммой бесконечного ряда

$$\theta^i(x, t) = \sum_{n=1}^{n \rightarrow \infty} B_n \cos \frac{\mu_n x}{h} \exp \left[- \frac{\mu_n^2}{h^2} D t \right]. \quad (5)$$

Подчинив уравнение (5) начальному условию, находим:

$$B_n = \frac{C_p^i}{h} \int_0^h \cos \frac{\mu_n x}{h} dx = \frac{C_p^i}{h} (-1)^{n-1},$$

$$\theta^i(x, t) = C_p^i \sum_{n=1}^{n \rightarrow \infty} \frac{(-1)^{n-1}}{\mu_n} \cos \left(\frac{\mu_n x}{h} \right) \exp \left(- \frac{\mu_n^2}{h^2} D t \right). \quad (6)$$

Подставляя в формулу (6) $\theta^i(x, t) = C_p^i - C^i(x, t)$, получаем уравнение для распределения примесей по толщине расплава

$$C^i(x, t) = C_p^i \left[1 - \sum_{n=1}^{n \rightarrow \infty} \frac{(-1)^{n-1}}{\mu_n} \cos \left(\frac{\mu_n x}{h} \right) \exp \left(- \frac{\mu_n^2}{h^2} D t \right) \right]. \quad (7)$$

Ограничиваясь первым членом разложения, имеем

$$C^i(x, t) \approx C_p^i \left[1 - \cos \frac{\pi x}{h} \exp \left(- \frac{\pi^2}{h^2} D t \right) \right]. \quad (8)$$

Из (7), (8) видно, что при малых давлениях инертного газа концентрация примесей в расплаве пропорциональна их парциальным давлениям и не зависит от давления инертного газа. Заметим, что полученные формулы могут быть использованы только для анализа примесей в кристаллах и неперемешиваемых или слабо перемешиваемых расплавах. Такими являются расплавы при выращивании монокристаллов горизонтальной или вертикальной направленной кристаллизацией расплавов в тиглях. В этих случаях температура донной поверхности тиглей всегда меньше температуры свободной поверхности расплавов, поэтому термоконвекция расплавов происходит только в горизонтальной плоскости. Распределение в расплаве концентрации примесей для различных величин t , рассчитанное по формуле (7), показано на рис. 1. Хорошо видно, что при $t \ll h^2/\pi^2 D$ и равномерном распределении ловушек концентрация примесей в АИГ, выращенном горизонтальной направленной кристаллизацией, должна уменьшаться с увеличением расстояния от свободной поверхности кристалла. При $t \ll h^2/\pi^2 D$ их концентрация должна достигь максимальных, одинаковых по толщине кристаллов, величин. Однако экспериментально наблюдаемое распределение примесей противоположно описанному. Отсюда следует, что примеси в АИГ распределяются соответственно распределению вакантных узлов кристаллической решетки, образующихся в результате выделения из объема расплава примесных и матричных атомов.

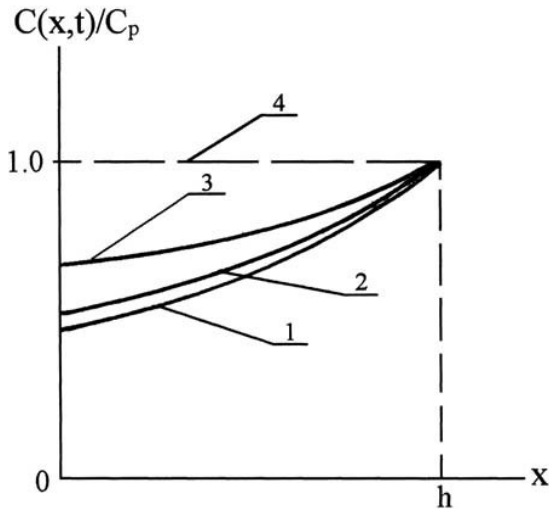


Рис.1. Распределение примесей в расплаве:
 $1 - t=10^2$; $2 - 10^3$; $3 - 10^4$; $4 - 10^5$ с

Зависимость максимальной концентрации примесей от их парциальных давлений для различных величин τ_d/τ_r показана на рис. 2, где $\tau_d = \tau_0 \exp(\varepsilon_a/kT)$ – среднее время жизни частицы на поверхности перед тем, как она десорбируется; τ_0 – период тепловых колебаний атомов в решетке; τ_r – среднее время жизни частицы на поверхности перед тем, как она растворится; ε – энергия активации. В расчетах использованы величины: $a_0 = 5 \cdot 10^8$ см, $D = 10^{-4}$ см²·с⁻¹, $\alpha = 1$. Так как в условиях динамической откачки газов из кристаллизационной камеры парциальные давления окислов вольфрама (молибдена) не могут превышать суммарное давление продуктов диссоциации Al₂O₃, Y₂O₃, видим, что при выращивании монокристаллов АИГ в вакууме $\approx 10^{-5}$ мм рт.ст. концентрация оксидов W и Mo в гранате за счет поступления из газовой среды не может превышать величину, равную 10^{11} см⁻³. Этот вывод справедлив для других примесей.

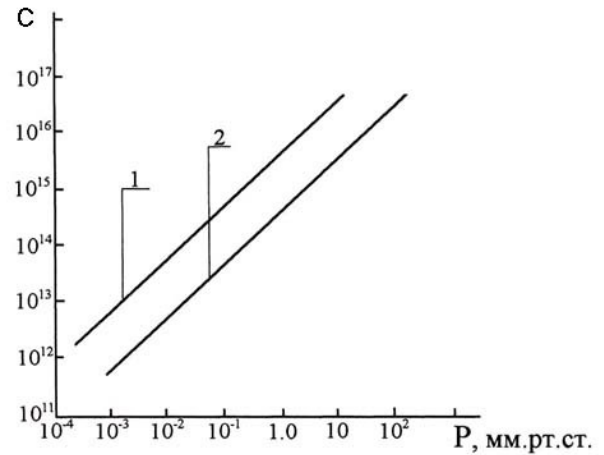


Рис.2. Зависимость максимальной концентрации примесей в гранате от их парциальных давлений над растущим кристаллом:

$$1 - \tau_d/\tau_r = 10^{-1}; 2 - \tau_d/\tau_r = 10^{-2}$$

При давлении газовой среды $p_r > 10$ мм рт.ст. концентрация примесей на поверхности расплава определяется их потоком через диффузионный слой газа над расплавом:

$$v^i = I^i, \quad I^i = \frac{D_r^i}{\delta} (C_r^i - C_{r0}^i), \quad (9)$$

где $v^i = 3,5 \cdot 10^{22} (M^i T)^{-1/2} p^i$, M^i – массовое число частицы, p^i – парциальное давление примесей над расплавом, мм рт.ст.; T – температура; D_r^i – коэффициент диффузии примесей в инертном газе; δ – толщина диффузного газового слоя; $C_r^i = 9,65 \cdot 10^{18} \frac{(P_0 + \frac{aS}{nF})}{T}$ – концентрация примесей на поверхности диффузионного слоя, примерно равная их концентрации в инертном газе вне этого слоя; n – плотность атомов; F – скорость откачки; C_{r0}^i – концентрация примесей на границе расплав-газ. В этом случае уравнение (6) принимает вид:

$$C^i(x,t) \approx \frac{\alpha^i a_0 D_r^i \tau_d^i}{D^i \tau_r^i \delta} (C_r^i - C_{r0}^i) \left[1 - \cos \frac{\sqrt{3} x}{h} \exp \left(-\frac{\sqrt{3} \pi^2}{h^2} D^i t \right) \right], \quad (10)$$

где a – скорость образования окислов, равная скорости выделения кислорода из расплава.

Так как δ зависит от давления инертной газовой среды слабее чем D_r^i , то с увеличением P_r величина D_r^i/δ уменьшается. Соответственно этому должна уменьшаться скорость испарения продуктов диссоциации окислов алюминия и иттрия. При $P=1$ атм она примерно на два порядка меньше, чем в вакууме. На эту же величину меньше и скорость образования окислов вольфрама. Очевидно, при скорости очистки инертного газа от примесей, равной скорости откачки их в вакууме, парциальные давления

примесей в инертном газе тоже должны быть на два порядка меньше, чем в вакууме. Соответственно этому должна понизиться концентрация оксидов W, Mo и других примесей в монокристаллах АИГ, выращиваемых при такой очистке инертного газа.

В условиях непрерывного удаления кислорода из атмосферы ростовой камеры будет изменяться кинетика реакций взаимодействия граната с молибденом или вольфрамом и кислорода с молибденом или вольфрамом. Кислород может удаляться путем непрерывной прокачки атмосферы ростовой камеры через поглотитель.

Эксперименты по очистке атмосферы аргона проводились на устройстве, схема которого показана на рис. 3. На первой стадии работы устройства выполняли вакуумирование до давления 10^{-5} мм рт.ст. рабочей камеры установки и нагретого до температуры $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ фильтра из активированного угля. В это время температура тигля с шихтой АИГ равномерно поднималась до предплавильной температуры ($\sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Дегазацию фильтра и тигля с загрузкой проводили в течение 3 ч. Затем корпус фильтра охлаждали жидким азотом и через него напускали в камеру установки аргон до давления 1 атм и выполняли расплавление шихты АИГ. На стадии выдержки расплава граната в Мо- и W-тиглях в атмосфере инертного газа осуществляли непрерывную прокачку аргона через фильтр, охлажденный жидким азотом, по замкнутому контуру с помощью компрессора с производительностью 5 л/мин.

Расплав иттрий-алюминиевого граната выдерживали в молибденовом и вольфрамовом тиглях при температуре $(2000 \pm 50)\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 сут. как с

очисткой, так и без очистки атмосферы ростовой камеры. Такое время выдержки обусловлено временем проведения процессов выращивания монокристаллов АИГ. Для проведения экспериментов использовали тепловой узел резистивного типа, изготовленный из высококчистого графита марки МПГ-7. Такой нагреватель в зоне нагрева способен обеспечивать температуру до $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Размеры нагревателя: внешний диаметр 77 мм; внутренний – 63 мм; высота – 100 мм; тепловые экраны – система вольфрамовых, молибденовых и графитовых экранов. Мощность нагревателя при $T=2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ около 12 кВт ($I = 530\text{ A}$, $U = 22\text{ B}$). Контроль температуры теплового узла осуществляли с помощью вольфрам-рениевой термопары (ВР - 5/20).

Содержание элементов контейнерного материала Мо и W в АИГ до и после выдержки граната в расплавленном состоянии как с очисткой, так и без очистки газовой атмосферы показано в таблице. Содержание элементов контейнерных материалов определяли методом лазерной масс-спектрометрии с помощью анализатора ЭМАЛ-2.

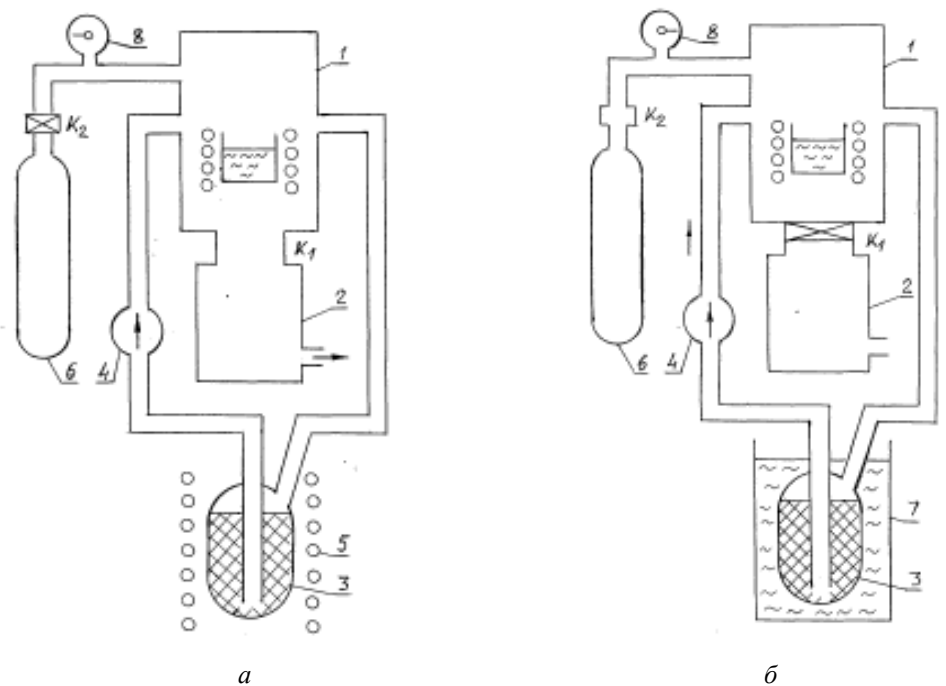


Рис. 3. Схема устройства с непрерывной прокачкой газа через низкотемпературный поглотитель на стадии вакуумирования рабочей камеры, дегазации поглотителя и расплавления шихты (а) и на стадии выдержки расплава граната в атмосфере инертного газа при непрерывной прокачке газа через низкотемпературный поглотитель (б): 1 - рабочая камера с нагреваемым тиглем; 2 - вакуумный насос; 3 - поглотитель; 4 - компрессор; 5 - нагреватель поглотителя; 6 - баллон с инертным газом; 7 - сосуд Дьюара с жидким азотом; 8 - манометр

Содержание элемента контейнерного материала (Мо и W) в иттрий-алюминиевом гранате после выдержки в расплавленном состоянии при температуре $(2000 \pm 50)\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 сут., мас. %

Материал тигля	До выдержки в виде расплава	После выдержки в виде расплава	
		без очистки атмосферы	с очисткой атмосферы
Мо	$<1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
W	$<1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Как следует из приведенных результатов, очистка аргона прокачкой его через охлажденный до температуры жидкого азота фильтр из активированного угля при выдержке расплава АИГ в тигле из молибдена или вольфрама позволяет в 3...4 раза снизить содержание элемента контейнерного материала (соответственно Mo или W) в гранате после выдержки граната в расплавленном состоянии при температуре $(2000 \pm 50)^\circ\text{C}$ в течение 10 сут.

ВЫВОДЫ

Проведенные экспериментальные исследования показали, что очистка инертного газа во время выдержки граната в расплавленном состоянии снижает в кристалле концентрацию W и Mo в несколько раз. Можно ожидать, что с дальнейшим увеличением скорости циркуляции атмосферы и с понижением температуры, концентрация примесей в инертном газе понизится до таких величин, при которых в монокристаллах АИГ концентрация контейнерных материалов снизится до величин, при которых генерационные характеристики кристаллов не будут уступать таковым в монокристаллах, выращиваемых из иридиевых тиглей.

Работа выполнена при поддержке Научно-технологического центра в Украине, проект № 1881.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.М. Зверев и др. *Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом*. М.: «Радио и связь», 1985, 144 с.
2. Х.С. Багдасаров, Н.Б. Болотина, В.Н. Калинин и др. Фотоиндуцированные эффекты и реальная структура кристаллов иттрий-алюминиевого граната // *Кристаллография*. 1991, т.36, в.3, с.715-728.
3. A.G. Petrosyan. Crystal growth of laser oxides in the vertical Bridgman configuration // *J. Cryst. Growth*. 1994, v.139, p.372-392.
4. А.А. Каминский. *Лазерные кристаллы*. М.: «Наука», 1975, 250 с.
5. Х.С. Багдасаров, И.И. Карпов, Б.Н. Трегумников. Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната // *Обзоры по электронной технике. Серия: Квантовая электроника*. 1976, в.1 (1313), с. 1-96.
6. Г.П. Ковтун, А.И. Кравченко, А.П. Щербань. *Иттрий-алюминиевый гранат с неодимом: методы выращивания и свойства монокристаллов*: Препринт ХФТИ. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2004, 16 с.
7. Н.П. Катрич, А.Б. Киценко. Влияние неоднородности концентрации ловушек на характеристики внедрения ускоренных газовых ионов // *Выращивание монокристаллов и их свойства*. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1984, № 13, с. 34-45.

ВПЛИВ ОЧИЩЕННЯ ІНЕРТНОГО ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА КОНЦЕНТРАЦІЮ Mo I W В АЛЮМОІТРИЄВОМУ ГРАНАТІ

Г.П. Ковтун, О.П. Щербань, Ю.В. Горбенко, М.М. Пилипенко, М.П. Катрич

Експериментально і теоретично досліджено вплив очищення газового середовища в камері кристалізації на концентрацію молибдену і вольфраму в алюмоітриєвому гранаті. Показано, що очищення аргону при безперервній його циркуляції через охолоджений до температури рідкого азоту фільтр з активованого вугілля при витримці розплаву алюмоітриєвого граната в тиглі із молибдену або вольфраму дозволяє у декілька разів понизити концентрацію в кристалах алюмоітриєвого граната контейнерного матеріалу. Одержано прості алгебраїчні рівняння, що описують розподіли домішок, розчинених в алюмоітриєвому гранаті як функцію часу, парціального тиску домішок над розплавом, їх кінетичних параметрів адсорбції, розчинення і дифузії.

INFLUENCE OF CLEANING OF INERT GAS ENVIRONMENT ON THE Mo and W CONCENTRATION IN YTTRIUM ALUMINUM GARNET

G.P. Kovtun, A.P. Scherban', Yu.V. Gorbenko, M.M. Pylypenko, N.P. Katrich

Influence of cleaning of gas environment in a crystallization chamber on concentration of molybdenum and tungsten in experimental and in theory is explored. It is shown, that cleaning of argon at continuous circulation through chilled to the temperature of liquid nitrogen the filter with absorbent carbon at molten of yttrium aluminum garnet in molybdenum or tungsten crucibles reduce concentration of container material in once or twice in the crystals of yttrium aluminum garnet. Simple algebraic equalizations, describing distributing of the admixtures, dissolved in an yttrium aluminum garnet as a function of time, partial pressures of admixtures above fusion, their kinetic parameters of adsorption, dissolution and diffusion, are got.