

Винахід, що пропонується, відноситься до області отримання монокристалів сапфіра і виробів з них. Вироби з сапфіру використовуються у якості світлопроводів, вікон, тому рівень інтегральних оптичних втрат в УФ-області є важливим параметром таких виробів.

Відомий спосіб отримання виробів з сапфіру шляхом термообробки в атмосфері природного газу при тиску $7 \cdot 10^4 \dots 2 \cdot 10^5$ Па в присутності графіту і температурі $1800 \dots 2000^\circ\text{C}$ протягом часу

$$\tau = 1,4 \cdot (\delta)^2 / (0,012 \cdot T - 19,6), \text{ де} \quad (1)$$

δ - товщина радіаційно-зміцненого шара виробу, (мм);

T - температура ізотермічної витримки, ($^\circ\text{C}$);

[а. с. СРСР 1649859, МКИ С30В33/00, 29/20]. Спосіб підвищує стійкість виробів з сапфіру до УФ - опромінювання, але не зменшує інтегральних оптичних втрат в УФ-області.

Відомий спосіб отримання корундових виробів, зокрема корундових направляючих стержнів, шляхом термообробки в замкнутому об'ємі у вакуумі при залишковому тиску $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па і температурі $1950 \dots 1980^\circ\text{C}$ протягом 2...3 годин з подальшим охолодженням до кімнатної температури і додатковою термообробкою в атмосфері водню при тиску $(1,1 \dots 1,3) \cdot 10^5$ Па і температурі $1700 \dots 1900^\circ\text{C}$ на протязі 2...3 годин [а.с. СРСР 1476982, МКИ С30В33/00, 29/20]. Спосіб підвищує механічну міцність направляючих вставок, збільшує термін їх служби, але не дозволяє отримати вироби з сапфіру із зниженим рівнем інтегральних оптичних втрат в УФ-області.

Відомий спосіб отримання виробів з монокристалів сапфіру з титаном (тікора), що включає послідовний відпал в насичених парах оксиду алюмінію протягом 8...10 годин при температурі $2010 \dots 2040^\circ\text{C}$, а потім в атмосфері аргону з вмістом метану в кількості 10...30% об'ємних при температурі $1750 \dots 2030^\circ\text{C}$ при відновному хімічному потенціалі середі відпалу $\varepsilon = -100 \dots -170 \text{ кДж/моль}$. [Пат Укр. №53469 А МПК7 С30В.33/00, 29/20]. Передплавильний відпал в насичених парах оксиду алюмінію монокристалів тікора поліпшує структурну і оптичну однорідність матеріалу, що відбувається внаслідок руйнування малокутових кордонів блоків і зменшення локальної оптичної неоднорідності кристалу. Насичені пари оксиду алюмінію зменшують початкову розстехіометрію кристалу, сформовану умовами кристалізації. Відпал в насичених парах оксиду алюмінію проводять при температурі не нижче за 2010°C , оскільки термоактивовані процеси нормалізації кристалічної структури навіть при передплавильних температурах протікають з малою швидкістю. При температурі вище за 2040°C може статися аварійний розплав виробів, що відпалюються. Подальший відпал в газовому середовищі, що містить метан, супроводжується насиченням кристалічної матриці аніонними вакансіями і атомами водню. Звичайно, тривалість такого відпалу розраховується так, щоб гарантовано перевести всі іони титану, що знаходяться у кристалічній решітці, у тривалентний стан. Для цього у кристалі формується аніонна розстехіометрія, що приводить до надмірного оптичного поглинання в УФ-області. Таким чином, даний спосіб підвищує променеву стійкість активних лазерних елементів, але не забезпечує зменшення рівня інтегральних оптичних втрат в УФ-області виробів з сапфіру.

Як прототип був вибраний останній з аналогів, тому що він найбільш близький по технічній суті.

В основі даного винаходу поставлена задача отримання виробів з сапфіру, зокрема вікон товщиною 1...10мм, що мають знижений рівень інтегральних оптичних втрат в інтервалі довжин хвиль 200...300нм.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що спосіб отримання виробів з сапфіру включає послідовний відпал в насичених парах оксиду алюмінію, а потім у вуглецевому газовому середовищі, згідно з винаходом, заготовки виробів товщиною $L = 1,67 \cdot l \pm 1$ відпалюють у насичених парах оксиду алюмінію при температурі $1800 \dots 2030^\circ\text{C}$ протягом часу:

$$\tau_1 \geq \tau_0 + L^2 \cdot A \cdot \exp(B/T), \quad (2)$$

а потім у вуглецевому газовому середовищі при температурі $1880 \dots 1930^\circ\text{C}$ протягом часу:

$$\tau_2 = 0,02 \cdot L^2 / D_{L \min} \cdot [1 + k \cdot (L - L_{\min})], \quad (3)$$

де

L - товщина заготовки сапфірового вікна (мм);

l - товщина готового виробу (мм);

τ_1, τ_2 - час ізотермічної витримки відповідної термообробки (година.);

$\tau_0 = 5,8$ годин (час відпалу в насичених парах оксиду алюмінію сапфірових вікон товщиною до 3 мм, що гарантує формування однорідної катіонної розстехіометрії);

$A = 2,24 \cdot 10^{-6}$ година/мм² (передекспоненційний множник);

$B = 19789^\circ\text{C}$;

T - температура ізотермічної витримки ($^\circ\text{C}$);

$L_{\min} = 3$ мм (мінімальна товщина заготовки);

$D_{L \min} = 0,1 \text{ мм}^2/\text{година}$ (коефіцієнт дифузії фронту аніонної розстехіометрії в заготовках товщиною 3мм);

$k = 0,333 \text{ 1/мм}$ (коефіцієнт пропорційності),

після чого відпалені заготовки механічно обробляють, рівномірно видаляючи з усіх сторін шар матеріалу до необхідної товщини готового виробу.

Оптичні втрати включають втрати на поглинання, розсіяння і відбиття. Основний внесок у величину інтегральних оптичних втрат в УФ-області в сапфірових виробах вносить оптичне поглинання. Рівень інтегральних оптичних втрат в діапазоні довжин хвиль 200...300нм можна оцінити, підсумовуючи оптичні втрати на кожній елементарній ділянці діапазону:

$$\eta = \left(1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{e^{(\alpha_i - \alpha_{306}) d}} \right) 100\% \quad (4)$$

де

η - рівень інтегральних оптичних втрат в діапазоні довжин хвиль 200...300нм, (%);

n = 16 - кількість дільниць, на які розбивається оптичний діапазон 200...300нм;

α_i - коефіцієнт оптичного поглинання на i -ої дільниці, (1/см);

α_{306} - коефіцієнт оптичного поглинання на довжині хвилі 306нм, (1/см);

d - товщина дільниці зразка, на якій оцінюється рівень інтегральних оптичних втрат, (см).

Коефіцієнт оптичного поглинання α_{306} враховує оптичні втрати, що залежать від якості поверхні зразка, що вимірюється.

Оптичне поглинання сапфіру в УФ-області (фіг.1) визначається характером і величиною розстехіометрії кристалічної решітки. Під аніонною або катіонною розстехіометрією слід розуміти надлишок відповідних вакансій в кристалічній матриці. Кристали сапфіру, що мають аніонну розстехіометрію, характеризуються вузькою смугою УФ-поглинання з максимумом на 206нм, що приписується [F]-центрам [D.V. Sandrejev, P.A. Arsenjev, Z.G. Mareeve et. al. Some defects appearing in corundum doped Al₂O₃-monocrystals as a result of thermal treatment // Kristal und technik. - 1973. Bd.8, N.8. S.957-963., B.D. Lee, I.H. Ir. Crawford Electron centers in single crystals Al₂O₃ // Phys. Rev. B. 1977. V.I 5, №8. P.4065-4070.]. Кристали сапфіру, що мають катіонну розстехіометрію, характеризуються широкою смугою УФ-поглинання з максимумом на 220нм. Цю смугу приписують перенесенню заряду на іонах неконтрольованої домішки Ti⁴⁺, надмірний позитивний заряд яких компенсують катіонні вакансії кристалічної матриці [E.M. Akul'onok et. al. Diffusion of point defects participating solid-phase chemical reactions (trap diffusion): demonstration for the Ti³⁺>Ti⁴⁺ transition in corundum. // Journal of Solid State Chemistry. - 1978. - V.26, №1. P/17-25]. У зв'язку з тим, що в початковій сировині завжди присутні неконтрольовані домішки, а хімічний потенціал газового середовища при зростанні монокристалів сапфіру не є оптимальним, вирощені кристали мають надмірне УФ-поглинання, пов'язане з післяростовою розстехіометрією [Е.В. Кривоносов Окислительно-восстановительный потенциал среды выращивания монокристаллов корунда // Функциональные материалы. 1994. Е.1, №2. С.66-70].

Фізико-хімічна суть методу, що заявляється, полягає в анігіляції початкової катіонної розстехіометрії і формуванні стехіометричної кристалічної матриці сапфіру за рахунок її насичення аніонними вакансіями відпалом кристалу сапфіру протягом точно відведеного часу. Такі кристалічні решітки стехіометричного складу володіють зниженим УФ-поглинанням.

Для виготовлення сапфірових вікон, що володіють зниженим рівнем інтегральних оптичних втрат в УФ-області, використовуються заготовки товщиною 3...17мм з номінально чистих монокристалів сапфіру (вміст неконтрольованої домішки не більше за 3,10⁻³%ваг.), які отримані різними методами. Характер розстехіометрії кристалу багато в чому залежить від методу вирощування і визначається хімічним потенціалом атмосфери кристалізації. У зв'язку з цим заготовки можуть мати різний характер розстехіометрії. Відпал заготовок в насичених парах оксиду алюмінію приводить до створення кристалічної решітки з мінімальною мірою розстехіометрії, яка залежить від змісту неконтрольованої домішки. У монокристалах сапфіру, як правило, присутня неконтрольована домішка титану, зарядовий стан якої залежить від виду розстехіометрії кристалічної матриці. При відпалі сапфіру в насичених парах оксиду алюмінію через температурне розупорядкування кристалічної решітки утворюються активаторно-вакансійні комплекси типу [Ti⁴⁺-V_{Al}], деяка кількість яких зберігається після зниження температури та визначає катіонну розстехіометрію кристалу.

Випалювати заготовки сапфірових вікон в насичених парах оксиду алюмінію необхідно при температурі 1800...2030°C. Зменшення температури ізотермічної витримки нижче за 1800°C приводить до зменшення ефективності дифузійних процесів що збільшує тривалість технологічного процесу. Збільшувати температуру ізотермічної витримки вище за 2030°C небезпечно в зв'язку з можливістю аварійного розплавлення кристалів, що відпалюють.

На основі експериментальних даних, процес насичення кристалічної решітки сапфірової заготовки катіонними вакансіями при відпалі в насичених парах оксиду алюмінію з метою створення однорідної катіонної розстехіометрії у всьому об'ємі заготовки апроксимірується емпіричним виразом:

$$\tau_1 \geq \tau_0 + L^2 \cdot A \cdot \exp(B/T) \quad (4)$$

Коефіцієнти τ_0 , A , B отримані експериментальним шляхом.

Подальший відпал катіонно-розстехіотетрізованих заготовок у вуглецевому газовому середовищі супроводжується насиченням кристала аніонними вакансіями та аніонною розстехіометрією кристалічної решітки. В обмеженому об'ємі заготовки, при певній концентрації аніонних та катіонних вакансій, відбувається їх анігіляція. В тій частині об'єму заготовки, де розстехіометрія змінює свій тип (на межі аніонної розстехіометрії), кристалічна матриця має стехіометричний склад. В процесі відпалу межа аніонної розстехіометрії просувається від поверхні кристалу в його об'єм. На початковій стадії відпалу кристал має приповерхневий шар з аніонною розстехіометрією та внутрішню область з початковою катіонною розстехіометрією. Надалі при певній тривалості

відпалу (τ^2) відбувається анігіляція початковою катіонною розстехіометрії у внутрішній області заготовки, а в середній її частині формується стехіометрична кристалічна матриця. При перевищенні цієї тривалості аніонна розстехіометрія розповсюджується на весь об'єм заготовки.

Випалювати заготовки у вуглецевому газовому середовищі необхідно при температурі 1880...1930°C. Коефіцієнт дифузії аніонних вакансій в сапфірі залежить від температури. При виході температури відпалу за межі вказаного інтервалу зміниться характер розподілу аніонних вакансій по перерізу кристалу. Тому неможливо буде отримати в об'ємі заготовки середню частину стехіометричного складу. Крім того, збільшення температури відпалу вище за 1930°C супроводжується інтенсивним термохімічним травленням сапфіру і приводить до браку заготовок.

Глибина дифузійного поширення фронту аніонної розстехіометрії описується виразом [Бокштейн Б.С. Атоми блукають по кристалу. М.: Наука., 1984. 208с.]:

$$x^2 = 2D_L \cdot \tau_2, \text{ де (5)}$$

x - глибина поширення фронту аніонної розстехіометрії, (мм);

τ_2 - час відпалу, (година.);

D_L - ефективний коефіцієнт дифузії фронту аніонної розстехіометрії, (мм/година).

Коефіцієнт дифузії аніонних вакансій в сапфірі при 1880...1930°C змінюється слабо і його можна вважати постійним в даному інтервалі температур. Тому ефективний коефіцієнт дифузії фронту аніонної розстехіометрії при відпалу у вуглецевому газовому середовищі за способом, що заявляється, не залежить від температури.

Процес поширення аніонної розстехіометрії у сапфірі носить складний характер і його швидкість залежить від товщини заготовки.

Процес поширення аніонної розстехіометрії у сапфірі носить складний характер і його швидкість залежить від товщини заготовки. Встановлено емпіричний вираз для визначення ефективного коефіцієнту дифузії D_L в інтервалі температур 1880...1930°C:

$$D_L = D_{L_{\min}} \cdot [1 + k \cdot (L - L_{\min})] \quad (6)$$

Коефіцієнти $D_{L_{\min}}$ та k отримані експериментальним шляхом.

Експериментально встановлено, що за час формування в обмеженому об'ємі заготовки кристалічної матриці стехіометричного складу глибина поширення фронту аніонної розстехіометрії становить $0,2 \cdot L$. Тоді вираз (5) приймає вигляд:

$$(0,2 \cdot L^2) = 2D_L \cdot \tau_2 \quad (7)$$

Підставляючи вираз (6) в (7), можна визначити тривалість відпалу при температурі 1880...1930°C, необхідну для формування усередині заготовки обмеженого об'єму кристалічної матриці стехіометричного складу:

$$\tau_2 = 0,02 \cdot L^2 / D_{L_{\min}} \cdot [1 + k \cdot (L - L_{\min})] \quad (8)$$

Сапфірові заготовки, які відпалені послідовно в насичених парах оксиду алюмінію і у вуглецевому газовому середовищі протягом часу, розрахованого по формулах (2, 3), мають характерний розподіл оптичного поглинання на довжині хвилі 206 нм по перерізу заготовки (фіг.2).

Після відпалу з усіх боків заготовок необхідно видалити приповерхневий шар товщиною не менше за $0,2 \cdot L$, що має надмірне УФ-поглинання.

На фіг.1 приведено характерний спектр поглинання сапфіру з різною розстехіометрією: а - аніонна розстехіометрія, б - катіонна розстехіометрія.

На фіг.2 приведено розподіл оптичного поглинання на довжині хвилі 206нм по поперечному перерізу заготовки сапфірового вікна товщиною L , яке відпалено у вуглецевому газовому середовищі.

У таблиці 1 наведено приклади реалізації технологічних режимів способу, що пропонується: T_1 , τ_1 - температура та тривалість відпалу в насичених парах оксиду алюмінію; T_2 , τ_2 - температура та тривалість відпалу у вуглецевому газовому середовищі.

У таблиці 2 приведено спектр оптичного поглинання сапфірового вікна товщиною 10мм.

Для виготовлення сапфірового вікна діаметром 30мм та товщиною 6мм спосіб, що пропонується, реалізують таким чином. Сапфірові заготовки діаметром 34мм і товщиною 10мм завантажують в замкнений корундовий контейнер, бічна оболонка якого виконана із спеченого оксиду алюмінію пористістю не менше за 60% [а. с. СРСР 591210, МКИ B01J17/00, C21D1/00]. Корундовий контейнер із заготовками вміщують в молібденовий контейнер, на дні якого знаходиться шар 15мм корундових гранул діаметром 2...4мм - джерело насиченого пару оксиду алюмінію. Молібденовий контейнер із заготовками вміщують у вакуумну піч СШВЛ 1.2,5/25, робочий простір якої відкачують до залишкового тиску $13 \cdot 10^{-3}$ Па. Піч нагрівають зі швидкістю 400°C/година до температури 1950°C і заготовки відпалюють протягом часу, розрахованому по вираженню (2):

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \tau_0 + L^2 \cdot A \cdot \exp(B/T) = \\ &= 5,8 + 102 \cdot 2,24 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(19789/1900) = 11,5 \text{ годин.} \end{aligned}$$

Після ізотермічної витримки температуру у печі знижують зі швидкістю 250°C/година до 800°C. Потім вимикають нагрів і піч інерційно остигає до кімнатної температури. Після цього заготовки сапфірових вікон витягують із вакуумної печі і, помістивши у відкритий молібденовий контейнер, завантажують їх в піч з графітовим нагрівником. Робочий простір завантаженої печі відкачують до залишкового тиску 66 Па. Заготовки в печі нагрівають зі швидкістю 350°C/годину до температури 1900°C та ізотермічно відпалюють у відновному середовищі протягом часу, розрахованому по виразу (3):

$$\begin{aligned} \tau_2 &= 0,02 \cdot L^2 / D_{L_{\min}} \cdot [1 + k \cdot (L - L_{\min})] = \\ &= 0,02 \cdot 102 / 0,1 \cdot [1 + 0,333 \cdot (10 - 3)] = 6 \text{ год.} \end{aligned}$$

Далі температуру у відпалювальному просторі знижують зі швидкістю 250°C/година до повного охолодження печі. Після термообробки з усіх боків заготовки шліфуванням видаляють шар матеріалу товщиною 2мм, а потім робочі площини полірують. Таким чином отримується сапфірове вікно діаметром 30мм і товщиною 6мм з інтегральним рівнем оптичних втрат на 1мм товщини виробу в діапазоні довжин хвиль 200...300нм, який дорівнює 2,9%.

Приклади при інших режимах параметрів, що заявляються, наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

№ п/п	Товщина заготовки, мм	Відпал у насичених парах Al_2O_3	Відпал у вуглецевому газовому середовищі	Товщина готового	Інтегральні оптич. втрати 1мм товщини
-------	-----------------------	------------------------------------	--	------------------	---------------------------------------

		T ₁ , °C	τ ₁ , час.	T ₂ , °C	τ ₂ , час.	виробу, мм	виробу, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3	1800	7	1880	1,8	1	2,9
2	3	1800	4	1880	1,8	1	8,9 (недопустимо великі оптич. втрати)
3	3	1750	7,4	1880	1,8	1	7,4 (недопустимо великі оптич. втрати)
4	3	2030	6	1880	1,8	1	3,3
5	3	2030	3	1880	1,8	1	7,6 (недопустимо великі оптич. втрати)
6	3	2045	6	Підплавлення заготовки			
7	3	1950	6,3	1880	1	1	6,8 (недопустимо великі оптич. втрати)
8	3	1950	6,3	1880	3	1	5,9 (недопустимо великі оптич. втрати)
9	3	1950	6,3	1800	1,8	1	8,6 (недопустимо великі оптич. втрати)
10	3	1950	6,3	1930	1,8	1	3,5
11	3	1950	6,3	1930	1	1	5,7 (недопустимо великі оптич. втрати)
12	3	1950	6,3	1930	3	1	7,1 (недопустимо великі оптич. втрати)
13	3	1950	6,3	1980	1,8	1	6,9 (недопустимо великі оптич. втрати)
14	10	1950	11,5	1900	6	6	2,5
15	10	1950	11,5	1900	6	3	1,8 (великий відхід матеріалу)
16	10	1950	11,5	1900	6	8	6,1 (недопустимо великі оптич. втрати)
17	17	1950	22,3	1900	10,2	10	4
18	20	1950	28,7	1900	12	10	9,3 (недопустимо великі оптич. втрати)
19	Прототип (термообробка сапфірового вікна товщиною 6мм по способу Пат Укр. №53469)						8,5 (недопустимо великі оптич. втрати)

Приводимо розрахунок величини інтегральних оптичних втрат на 1мм товщини виробу в діапазоні довжин хвиль 200...300нм:

Сапфірове вікно товщиною 10мм (табл.1 №17), яке було отримано у результаті обробки по методиці винаходу, мало спектр оптичного поглинання, наведений у таблиці 2.

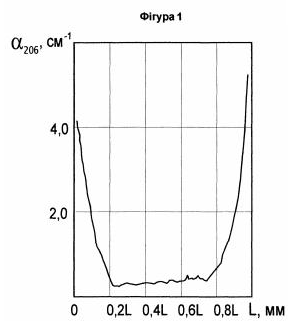
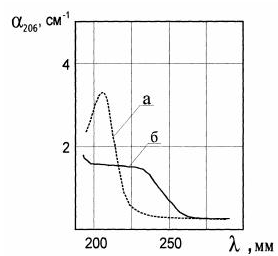
Визначення інтегральних оптичних втрат на 1мм товщини виробу в діапазоні довжин хвиль 200...300нм проводять за спектром його оптичного поглинання, Використовуючи вираження (4) обчислили величину інтегральних оптичних втрат на 1мм товщини виробу в діапазоні довжин хвиль 200...300нм:

$$\eta = [1 - 1/16 \cdot (1/e^{(1,17-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,99-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,83-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,71-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,66-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,62-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,50-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,46-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,37-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,27-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,2-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,16-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,07-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,05-0,02) \cdot 0,1} + 1/e^{(0,04-0,02) \cdot 0,1})] \cdot 100\% = 4\%$$

Таблиця 2

Довжина хвилі (λ), нм	Коеф. оптич. поглинання (α), 1/см	Довжина хвилі (λ), нм	Коеф. оптич. поглинання (α), 1/см
200	1,17	256	0,27
206	0,99	263	0,20
213	0,83	269	0,16
219	0,71	275	0,07
225	0,66	281	0,05
231	0,62	288	0,04
238	0,50	294	0,04
244	0,46	306	0,02
250	0,37		

Як видно з таблиці 1, оптимальними є режими, описані в прикладах 1, 4, 10, 14, 17. Таким чином, режими, які обмежені границями параметрів, що заявляються, забезпечують рівень інтегральних оптичних втрат в інтервалі довжин хвиль 200...300нм (з розрахунку на 1 мм товщини виробу) 1,8...4%.



Фигура 2