

Научно-технический комплекс "Институт монокристаллов"
Академии наук Украины

На правах рукописи

Литвинов Леонид Аркадьевич

**УПРАВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ
ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

01.04.07 — Физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Харьков — 1994

Диссертация выполнена в Научно-техническом комплексе
"Институт монокристаллов" Академии Наук Украины

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук Леонид Федорович Жуков

Доктор технических наук,
профессор, академик АН
Украины

Владислав Викторович Сагалович

Доктор физико-математических
наук, академик РАН

Вячеслав Васильевич Осико

Ведущая организация:

Институт проблем материаловедения АН Украины, г. Киев

Защита состоится *15 июня* 1994 года в *10* час на
заседании специализированного Совета Д 02 II 01 в Институте
монокристаллов АНУ (конференцзал) по адресу:

310001, Харьков, пр. Ленина 60, Институт монокристаллов АНУ.

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке
Института монокристаллов.

Диссертация разослана

1994 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета

Л.В.Атрощенко

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00756443 (Т)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Проблематика и её актуальность. Потребление высокотемпературных кристаллов растет во всех промышленно-развитых странах. Количество серийных изделий только из монокристаллов кварца превышает в СНГ 1000 наименований. Некоторые из них производятся миллиардами штук в год [1,2]. Основные потребители таких изделий на Украине — предприятия Харькова, Киева, Львова, Одессы.

В настоящее время прогресс космической и вычислительной техники, квантовой электроники ряда других наукоемких отраслей техники в значительной мере зависит от состояния науки о росте кристаллов и уровня технологии.

Актуальность темы обусловлена необходимостью разработки принципиально новых изделий из высокотемпературных кристаллов. Хотя парные связи некоторых параметров изделий с условиями получения были изучены [3-6], этого оказалось недостаточно для управления характеристиками изделий на ранних стадиях их получения, так как лазерные, оптические, механические параметры изделий зависят от многих взаимосвязанных факторов, проявляющихся на всех стадиях превращения сырья в кристалл, а затем в изделие. Из-за сложности техпроцесса получения изделий необходима разработка способов прогнозирования характеристик по косвенным параметрам необработанных кристаллов, а так как производство высокотемпературных кристаллов весьма энергоемко (10...50 кВт.час/г), то от того, на каких стадиях технологии будут формироваться функциональные свойства будущих изделий, зависит их выход и себестоимость.

Структурное совершенство технических кристаллов, выращиваемых при значительных скоростях кристаллизации в условиях больших градиентов температур в зоне роста, зависит от стабильности тепловых и кинетических условий выращивания кристалла и изготовления изделия [7-14]. Отсюда важность создания комплекса автоматизированного технологического оборудования.

Работа выполнялась в соответствии с рядом постановлений СМ СССР, ГКНТ СМ СССР и АН СССР.

Состояние проблемы. Открытие лазерного и мазерного эффектов, лазерной голографии сразу же выдвинуло такие требования к ранее известным кристаллам, которые можно было удовлетворить лишь на базе глубокого изучения процессов формирования кристаллической структуры, установления связей свойств кристаллов и изделий не только с условиями роста и последующих термических, механических, химических и радиационных воздействий, но и с условиями синтеза исходных

компонентов.

К моменту постановки темн существовало производство кристаллов корунда методом Вернейля для ювелирной и часовой промышленности, не подлежащее модернизации под новые задачи из-за узкой специализации. В лабораторных условиях высокотемпературные кристаллы выращивали и другими методами. От понимания возможностей и оптимального выбора метода зависела вероятность достижения требуемых параметров разрабатываемых изделий, из которых на первый план вышли рубиновые элементы для военных и гражданских лазеров. Для организации их производства предстояло создать комплекс кристаллизационного и вспомогательного оборудования от аппаратуры приготовления шихты до стенов контроля лазерных и других функциональных параметров.

Цель работы – разработка методов управления качеством и функциональными параметрами изделий из высокотемпературных кристаллов путем направленного формирования физико-химических характеристик кристаллов и исходных компонентов.

В соответствии с целью были поставлены основные задачи: исследование закономерностей образования, наследования и агрегирования дефектов, влияющих на функциональные и конструкционные параметры; изучение влияния условий кристаллизации и последующей обработки на свойства кристаллов; разработка методов изменения структурных, оптических и механических характеристик кристаллов; разработка комплекса ростовой и вспомогательной технологической аппаратуры.

Для возможности обобщения результатов целесообразно вышеупомянутые закономерности изучить в простых и сложных оксидах с разными схемами анионного и катионного окружения, типами кристаллической решетки, отличающихся шириной зоны пластичности. Этим обусловлен выбор объектов исследования – кристаллов корунда, магний-алюминиевой шпинели и титаната стронция.

Научная новизна. Установленные закономерности образования в высокотемпературных кристаллах структурных дефектов и их связи с лазерными, оптическими, механическими параметрами изделий, появившаяся в результате возможность управления плотностью и распределением структурных дефектов изменили отношение к ним: традиционное стремление минимизировать их плотность дополнилось целенаправленным формированием для улучшения функциональных параметров или придания изделиям новых качеств.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования заданной плотности и распределения

дефектов в кристаллах:

- плотности точечных дефектов и примесно-вакансионных комплексов в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала (ϵ) среды роста (отжига); последовательность возрастания ϵ для кристаллов корунда;
- характера распределения и плотности одно-, двух- и трехмерных дефектов в кристаллах, выращиваемых из пленки расплава, в зависимости от физико-химических параметров исходных компонентов, соотношения между параметрами пленки расплава, кинетикой подпитки и условиями кристаллизации;
- характера и степени изменения оптической неоднородности легированных кристаллов после термического и механического воздействия в зависимости от формы фронта кристаллизации.

2. Установленные зависимости функциональных параметров изделий от структурных дефектов:

- прозрачности кристаллов корунда в ВУФ-УФ области спектра от соотношения структурных и примесных центров;
- коррозионной стойкости сапфира и рубина в агрессивных средах от плотности одно- и двумерных дефектов, выходящих на поверхность;
- механических свойств изделий от типа и плотности точечных и примесно-вакансионных комплексов;
- генерационных параметров лазерных элементов и диапазона их изменения от степени приближения термоактивационных процессов к температуре плавления и искажения решетки вблизи активных ионов;
- адаптационных возможностей кристаллических имплантатов в организме от кристаллографических особенностей и состояния поверхности.

3. Способн прогнозирования функциональных параметров изделий (лазерных характеристик, их радиационной стойкости, стойкости в условиях радиации и агрессивной среды) по структурным параметрам необработанных кристаллов.

4. Разработанный комплекс технических средств для повышения однородности кристаллов и получения изделий сложной формы.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований разработаны технологические регламенты получения оптических, акустических и конструкционных элементов из монокристаллов корунда и алмагмагнетитовой шпинели (одно- и многокапиллярных резонаторов волноводных лазеров, акустических элементов для линий задержки, баллонов рубидиевых стандартов частоты, оболочек для водородных лазеров и др.).

Работами * 1969...1978г.г. заложены научные основы технологии лазерного рубина, что дало возможность совместно со специалистами ИК АН, НИИ "Полос", ГОИ разработать широкую номенклатуру рубиновых лазерных элементов. В результате была решена крупная научная проблема, имеющая важное народно-хозяйственное значение.

Созданные многофункциональные методики воздушной сепарации порошков позволили увеличить выход кристаллов ювелирного корунда, лазерного рубина, титаната стронция на промышленных предприятиях и повысить качество кристаллов. Выход кристаллов увеличился от 5,5% (ювелирный корунд) до 5 раз (титанат стронция). Прогнозируемые рабочих характеристик изделий до их обработки по предложенным критериям и управление этими характеристиками на ранних стадиях технологии снизило себестоимость на 10...15%.

Созданы конструкционные и оптические элементы из высокотемпературных кристаллов: стоматологические и ортопедические имплантаты, световоды для металлургии и пирометров излучения, фокусирующие конусы для производства кинескопов, корундовые сопла и фильтры повышенной износостойкости, крупногабаритные изделия из рубина, сапфира, титаната стронция. Сапфировые тигли диаметром 80 мм, подложки из титаната стронция диаметром 40 мм - наибольшие в мире.

Разработанные изделия, методы их получения и контроля, аппаратура широко внедрены в промышленность на предприятиях Минхимпрома, Минудобрений, Минприбора и Минздрава СССР.

Получена премия Совмина СССР "За разработку широкой номенклатуры рубиновых лазерных элементов и организацию их промышленного производства" (1983), 6 медалей ВДНХ, премия Академии технологических наук Украины за разработку профилированного сапфира для новых технологий (1992).

Апробация работы. По теме диссертация опубликовано 120 работ, получено 120 авторских свидетельств и патентов.

Основные результаты диссертации доложены на Кирово-Анжуйских совещаниях по росту и исследованию кристаллов (1978, 1981, 1983, 1984, 1986);

на Всесоюзных конференциях:

по росту кристаллов (Харьков, 1979, 1982, 1985, 1992; Москва, 1977, 1988; Тбилиси, 1977; Ереван, 1985); получению и применению сегнето-

* Отчет по НИР 25-70, 1973. Рук. темы Литвинов Л.А., Отчет по ОКР О.Ю.779а-4/73-74, 1975. Рук. темы Литвинов Л.А., Отчет по ОКР 3.42-13/77-78 "Стрела", 1978. Рук. темы Литвинов Л.А., Яхнис Г.И.

пиро- и пьезоэлектриков (Звенигород, 1980, 1988; Москва, 1981); получению кристаллов методом Степанова (Ленинград, 1979, 1982, 1985, 1988, 1993); моделированию процессов роста кристаллов (Рига, 1984, 1990), механизмам и кинетике кристаллизации (Минск, 1971), тепло- и массопереносу при росте кристаллов (Александров, 1985); прогрессивным методам создания оптических элементов (Минск, 1987), оптическим материалам (Ленинград, 1989), материалам для оптоэлектроники (Ужгород, 1980), оптике лазеров (Ленинград, 1990); новым материалам для гелиоэнергетики (Геленджик, 1992), люминесцентным приемникам и преобразователям излучения (Таллин, 1985); геммологии (Черноголовка, 1985); проблемам биоматериалов в ортопедии и травматологии (Харьков, 1983, 1987, 1992) и стоматологической имплантологии (Москва, 1992); действию заряженных частиц в монокристаллах (Москва, 1976; Рига, 1986); ядерной физике (Харьков, 1983); физике разрушения (Киев, 1980), физхимии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Ленинград, 1983, Свердловск, 1987), физике, химии и технологии люминофоров (Ставрополь, 1989), физике электронных структур на основе ВСП (Москва, 1989);

на Всесоюзных школах по росту кристаллов (Харьков, 1988, Ужгород, 1990);

на международных семинарах (Чехословацкий институт "Монокристаллы", 1979, 1981, 1988; Стамбульский университет, 1991; музей "Земля и люди" АН Болгарии, 1991);

на международных симпозиумах и конференциях по росту кристаллов (Токио, 1974; Бостон, 1977; Москва, 1980; Будапешт, 1989; Сан-Диего, 1982); кристаллографии (Франкфурт на Одере, 1978; Москва, 1989); перестраиваемым лазерам (Иркутск, 1989).

Личный вклад автора: диссертация содержит итоги 20-летней работы автора в области технологии получения кристаллов. Все приведенные в диссертации результаты получены автором лично, либо в сотрудничестве, в котором он играл решающую роль в формулировании задачи, постановке эксперимента, обработке и обобщении результатов. Совместно с автором в выполнении экспериментальной части принимали участие аспиранты и соискатели.

Автор благодарен научным сотрудникам Е.Добровинской, В.Пищину, В.Каневскому, Е.Кривоносову в творческом сотрудничестве с которыми было выполнено данное исследование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

I. СВЯЗ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛОВ С ПАРАМЕТРАМИ НАЗНАЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ

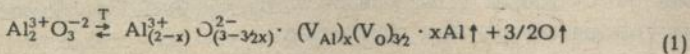
Характеристики изделий из кристаллов зависят от структурных параметров кристаллов, а некоторые закладываются еще раньше — на стадиях синтеза шихты, её компонентов, а также вспомогательных материалов [15–16]. Для установления пределов варьирования величин структурных, механических и спектральных характеристик кристаллы лейкосапфира выращивали методом Вернейля (В) и, используя В-кристаллы как сырье, методами направленной кристаллизации (НК-кристаллы), Киропулоса (К-кристаллы), Чохральского (Ч-кристаллы) и Степанова (С-кристаллы).

Кристаллам, выращенным разными методами, свойственны, в основном, одинаковые дефекты, но их концентрация зависит от режимов выращивания и чистоты исходного сырья (табл. I). При прочих равных условиях с приближением термодинамических параметров процесса кристаллизации к равновесным (К-кристаллы) снижается концентрация центров захвата заряда, уменьшается оптическая плотность [17]. Очистка исходного сырья приводит к возрастанию прозрачности лейкосапфира в ВУФ-области, однако из-за образования большого числа мелких уровней захвата и увеличения концентрации анионных вакансий возрастает поглощение в области 200–250 нм.

Так как все виды структурных дефектов влияют на те или иные параметры назначения изделий из кристаллов, рассмотрим возможности изменения концентрации точечных, одно- и двухмерных микродефектов и трехмерных макродефектов.

Точечные дефекты. Основной движущий фактор зарядообменных процессов в оксидном кристалле — нарушение стехиометрии из-за образования дефектов по Шоттки при термической диссоциации и испарения с поверхности кристалла атомов матрицы.

Корунд стехиометрически испаряется в соответствии с квазихимической реакцией [18]:



с константой равновесия

$$K_1 = \left(P_{\text{Al}}^0 \right)^2 \left(P_{\text{O}}^0 \right)^3 \left[V_{\text{Al}}^{\text{III}} \right]_p \left[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \right]_p^3, \quad (2)$$

где P_{Al}^0 , P_{O}^0 — равновесное парциальное давление паров алюминия и кислорода в продуктах термической диссоциации Al_2O_3 стехиометрического состава; $\left[V_{\text{Al}}^{\text{III}} \right]_p$, $\left[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \right]_p$ — равновесная концентрация анионных и

Таблица I

Структурные и механические свойства лейкосапфира

Образец	Условия получения								
	Контейнер	Сырье	Среда	Скорость роста мм·ч ⁻¹	dT/dz град·мм ⁻¹	ρ см ⁻²	ΣP мм ⁻¹	K _{тс} МН·м ^{-3/2}	H кг·мм ⁻²
В	—	γ -Al ₂ O ₃ из квасцов "ХЧ"	кислород водород	10	20	$2 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^5$	0,5-3	3,0-4,2	2500-2700
НК	Молибден	В-кристаллы	вакуум	10	3	$1 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$	0-0,5	3,1-4,8	2500-2650
К	Вольфрам	В-кристаллы	вакуум	1	0,05-1	$1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$	0-0,5	5-5,5	2500-2650
К	Молибден	В-кристаллы	вакуум	1	0,05-1	$1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$	0-0,5	4,2-5	2500-2600
Ч	Молибден	В-кристаллы	вакуум	6	3	$1 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$	0-0,5	3,8-4,6	2500-2770
С	Молибден	В-кристаллы	аргон	150	~10	$1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$	0,4-3	3,8-4,4	2500-2800

Примечание: dT/dz - вертикальный градиент температуры в зоне роста; ΣP - протяженность границ блоков, найденная методом случайных секущих; H - микротвердость при нагрузке 350 г.; ρ - плотность дислокаций; K_{тс} - трещиностойкость.

катионных вакансий на поверхности кристалла.

Изменение парциального давления одного из компонентов в паровой фазе приводит к изменению содержания соответствующих точечных дефектов в кристалле: насыщению катионными вакансиями при окислении или анионными вакансиями при восстановлении. Окислительно-восстановительный потенциал среды (ε) можно выразить через химические потенциалы алюминия и кислорода в продуктах термической диссоциации (μ_{Al}^o, μ_O^o) и среды роста или отжига (μ_{Al}^*, μ_O^*):

$$\varepsilon = \frac{3}{2}(\mu_{Al}^o - \mu_{Al}^*) - (\mu_O^o - \mu_O^*) = RT \ln \left[\left(\frac{P_{Al}^o}{P_{Al}^*} \right)^{3/2} \frac{P_O^*}{P_O^o} \right], \quad (3)$$

где R - универсальная газовая постоянная; T - температура среды; P_{Al}^*, P_O^* - равновесное парциальное давление компонента.

При $\varepsilon > 0$ кристалл окисляется, при $\varepsilon < 0$ - восстанавливается. Образование точечных дефектов продолжается до термодинамического равновесия ($\varepsilon = 0$) со средой, устанавливающегося при отжиге в насыщенных парах Al_2O_3 .

Движущая сила заряд-обменных процессов при окислительном отжиге оксидов - катионная расстехиометрия, возникает в среде с содержанием кислорода выше, чем в парах термической диссоциации стехиометрического кристалла.

Критерием интенсивности окислительного процесса в рубине может служить оптическое поглощение в области 315 нм, вызванное анионными центрами окраски (ПО) и устраняемое окислением. Из уравнения смещения фронта твердофазной реакции [19] определим параметр смещения

$$\Theta = 2N_0D_0 = X_f^2 \cdot \frac{C}{\tau}, \quad (4)$$

где N_0 - концентрация точечных дефектов на поверхности; C - концентрация примеси, D_0 - коэффициент диффузии точечных дефектов в кристалле; X_f - смещение фронта реакции; τ - длительность отжига.

Кинетика твердофазной реакции взаимодействия диффундирующих в объем кристалла точечных дефектов с ионами примеси меньше зависит от природы примеси, чем от температуры.

$$\Theta_{Al_2O_3;Ti}^{1750K} = 2,2 \cdot 10^{-11} \frac{cm^2}{c}; \quad \Theta_{Al_2O_3;Ti}^{2050K} = 3,8 \cdot 10^{-10} \frac{cm^2}{c};$$

$$\Theta_{Al_2O_3;Cr}^{2050K} = 7,6 \cdot 10^{-10} \frac{cm^2}{c}$$

Анионная расстехиометрия, протекающая в углеродсодержащей среде, определяется (рис.1): взаимодействием в паровой фазе атомов кислорода и оксида углерода; понижением парциального давления кислорода в паровой фазе и образованием на поверхности кристалла анионных вакансий; повышением равновесного парциального давления Al в паровой фазе; частичной аннигиляцией анионных вакансий на поверхности

кристалла в результате отвода атомов Al от кристалла к графиту; диффузией анионных вакансий в объем кристалла.

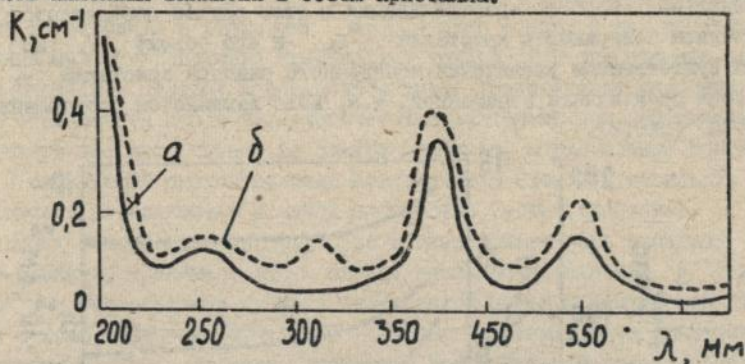
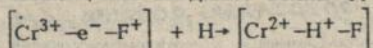


Рис.1. Спектр оптического поглощения рубина, отожженного при 1800K в протоке CO (а) и в вакууме (60 Па) в присутствии графита (б).

Среда водорода способствует увеличению концентрации F-центров в анионно-расстехиометрированном корунде и разрушению ЦО, ответственных за поглощение на длине волны $\lambda = 315$ нм



Поэтому оптическая прочность лазерных рубиновых элементов после H_2 -отжига повышается.

По величине окислительно-восстановительного потенциала среды отжига можно расположить в последовательности: насыщенные пары алюминия ($\xi = -310$ кДж/моль), углеродсодержащая среда с применением графитовой оснастки ($\xi = -200 \dots 50$ кДж/моль); вакуум -10 Па с применением молибденовой или вольфрамовой оснастки ($\xi = -15$ кДж/моль), насыщенные пары Al_2O_3 ($\xi = 0$); воздух ($\xi \approx 270$ кДж/моль).

Одномерные и двумерные дефекты. Высокотемпературные оксидные кристаллы всегда содержат одно- и двумерные дефекты структуры (дислокации, границы блоков), величина которых характеризует степень оптимальности условий кристаллизации [20-22]. Изменяя поперечный размер кристалла и структурное совершенство затравки можно получить изделие с заданным законом распределения одно- и двумерных дефектов. Изменения ρ и $2P$ зависят от градиента температуры в зоне роста и ширины зоны пластичности кристалла. Уменьшение dT/dz в 4 раза приводит к снижению ρ в ≈ 3 раза. Эффект влияния формы и размера кристалла наибольший у кристалла с узким температурным интервалом пластичности. Плотность дислокаций в объемных кристаллах растет с увеличением скорости выращивания (V_n). В профилированных кристал-

лах при хорошо организованном отводе тепла от фронта кристаллизации, достигаемом в методе Степанова, ρ мало зависит от v_k . Предельная скорость кристаллизации в этом случае определяется отношением поверхности кристалла S_k к его объему V_k [23]. При существенном увеличении поперечного размера кристалла v_k остается практически неизменной, т.к. мало изменяется соотношение S_k/V_k (рис.2).

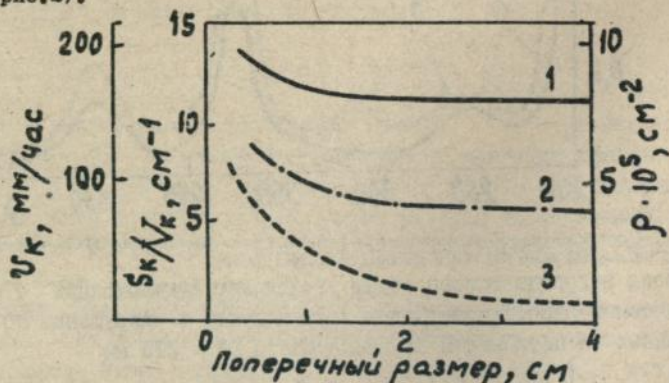


Рис.2. Предельная скорость кристаллизации v_k и плотность дислокаций ρ в зависимости от отношения S_k/V_k . 1 - лента; 2 - трубка; 3 - стержень.

Высокотемпературный отжиг увеличивает подвижность дислокаций. В зависимости от исходных величин ρ и σ , а также критической плотности дислокаций $\rho_{кр}$ дислокации могут выстраиваться в малоугловые полигонизационные границы либо эти границы могут "рассыпаться" [24, 25]. Величина $\rho_{кр}$ меняется более чем на порядок в зависимости от метода выращивания кристаллов и системы скольжения (табл.2).

Таблица 2

Величина критической плотности дислокаций [20, 22]

Метод выращивания	$\rho_{кр}^{(0001)}, \text{см}^{-2}$	$\rho_{кр}^{(11\bar{2}0)}, \text{см}^{-2}$
Вернейль	$(3...6) \cdot 10^5$	$(5...8) \cdot 10^5$
Степанов	$(1...4) \cdot 10^5$	$(3...6) \cdot 10^5$
Чохральский	$(5...7) \cdot 10^4$	$(6...8) \cdot 10^4$
НК	$(2...3) \cdot 10^4$	$(4...5) \cdot 10^4$
Киропулос	$(7...9) \cdot 10^3$	$(1...2) \cdot 10^4$

Выстраивание точечных дефектов тоже приводит к созданию двумерных образований - микроструктурных ячеек - "зерен", обнаруженных сначала в кристаллах корунда [26], а затем в кристаллах других оксидов.

Размеры "зерен" зависят от концентрации примеси. Сменой метода выращивания удается варьировать размеры "зерен" от 70 до 1500 Å.

Трехмерные дефекты. Основные макродефекты кристаллов, выращиваемых из расплава с вязкостью $\mu > 0,4$ пуаз, — поры и их скопления. Источник питания растущего кристалла — тонкий слой окружающего зону роста расплава. Поэтому наибольший интерес представляет изучение связи образования пор с технологическими факторами при выращивании кристаллов непосредственно из пленок расплава, когда пленка сообщается с окружающей средой боковой поверхностью (метод Степанова), или боковой поверхностью и одной плоскостью (метод Вернейля).

Вклад технологических факторов в газонасыщенность расплава можно оценить, принимая, что в пленке расплава плотностью ρ_n толщиной δ газообразная примесь переносится путем молекулярной диффузии с коэффициентом диффузии D ; фронт кристаллизации движется со скоростью v_k , оттесняя примеси с коэффициентом распределения K ; массообмен между расплавом и окружающей средой происходит по закону Ньютона-Рихмана с коэффициентом массообмена β_N ; при концентрации газообразных примесей в расплаве C_e расплав насыщен и находится в равновесии с окружающей средой.

Уравнение диффузии газообразной примеси в слое расплава в системе координат, движущихся с постоянной скоростью, при наличии функции источников

$$f(z) = \begin{cases} 0 & 0 < z < (\delta - a) \\ \text{Im } C' / a & (\delta - a) < z < \delta \end{cases} \quad (5)$$

где a — глубина проникновения частиц в расплав, I — интенсивность падения частиц со средней массой m и газонасыщенностью C' , будет иметь вид

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{v_k}{D} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{f(z)}{\rho_n D} = 0 \quad (6)$$

Решая уравнение (6) получаем выражение для концентрации газообразного компонента на фронте кристаллизации

$$C_{\text{ф}} = \frac{C_e + C' M}{K^*}, \quad (7)$$

где функция $M = \frac{e^{-x} - 1 + x + \frac{v_k}{\beta_N} (1 - e^{-x})}{K^*}$; $x = \frac{C_{\text{ф}} \cdot a}{D}$; $K^* = K + (1 - K) \left(1 - \frac{v_k}{\beta_N}\right) e^{-\frac{v_k \delta}{D}}$

— эффективный коэффициент распределения примеси в пленке.

Величина $C_{\text{ф}}$ растет с увеличением глубины погружения частиц.

При малых значениях δ K^* зависит прежде всего от $\frac{v_k \delta}{D}$. Чем

меньше $\frac{v_k \delta}{D}$, тем K^* ближе к единице и тем самым меньше $C_{\text{ф}}$.

С увеличением размеров частиц и их газонасыщенности растет вероятность образования пор.

Не достигают фронта кристаллизации ($a \cdot b$) частицы, если их радиус

$$r < B \sqrt{1 + \frac{\sigma}{B}} - i \quad (8)$$

где $B = \frac{9\mu}{2\rho_{\text{л}} v_x}$; v_x - скорость частицы при $a=0$.

Из выражений (7-8) следует, что для уменьшения концентрации пор следует снижать скорость подачи частиц, удалять из шихты фракции, которые в соответствии с (8) могут достичь фронта кристаллизации.

В методе Степанова на образование и распределение пор существенно влияние оказывает конструкция формообразователя и гидродинамика потоков на его формообразующей поверхности. При выращивании кристаллов с многокапиллярной подпиткой пленки, потоки расплава взаимодействуют друг с другом. Поры в кристаллах образуются над зонами взаимодействия, величина которых зависит от скорости истечения расплава из капилляра, т.е. от размеров капилляра и капиллярного давления [27-29].

Рассеивающие области в объеме растущего кристалла ухудшают теплоотвод. В этих местах наблюдается увеличение радиального градиента температуры. Гидравлические удары и изменение ΔT_r могут быть причиной образования блоков в зоне скопления пор (рис.3).

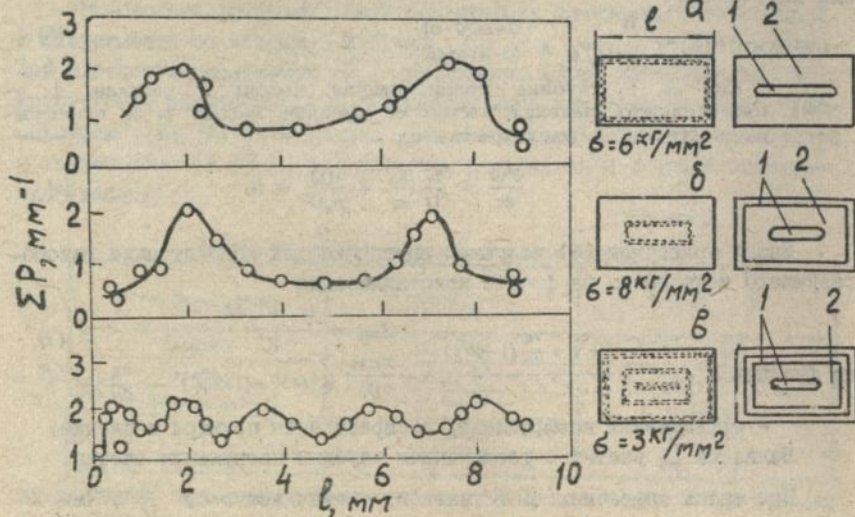


Рис.3. Распределение пор (a, b, l) и блокности в зависимости от расположения капилляров 1 на формообразователе 2.

Изменяя конструкцию формообразователя, можно направить потоки расплава таким образом, чтобы зоны взаимодействия оказались под наименее ответственными участками сечения кристалла, под участками, удаляемыми последующей обработкой, или там, где поры улучшают параметры изделий.

Оптические характеристики. Структурные ЦО, имеющие полосы поглощения с максимумами 175, 200, 206, 230, 250 и 260 нм [17,30], и примесные ЦО, добавляющие свои полосы, определяют поглощение сапфира в ВУФ-УФ области спектра. Традиционный путь снижения поглощения - очистка шихты. Но оказалось, что наиболее чистые кристаллы, выращенные в вакууме из ОСЧ-шихты, имеют большее поглощение в области 200...350 нм, чем вернейлевские кристаллы, выращенные из УЧ-шихты.

Энергия связи у F-центров порядка нескольких эВ, поэтому уже незначительные искажения решетки примесными ЦО препятствуют их образованию. Элементы с достраивающейся 3d-оболочкой, имеющие полосы поглощения в областях поглощения структурных ЦО или близких областях спектра - Mn (163), Fe (164,194), $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ (260), Cr (177, 180,252), Ni (176), Ti (180,193), Co (172,187,212), могут при определенной концентрации образовывать центры захвата заряда, нейтрализующие структурные ЦО, "перехватывающие" электрон у анионных центров [31,73]. Введение малых количеств ($1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3} \%$ масс.) элементов группы железа уменьшает коэффициент поглощения в ВУФ-УФ области спектра. Наиболее эффективно "перехватывают" заряды ионы Cr^{3+} (рис.4).

Используя всегда имеющиеся в кристалле неконтролируемые примеси Cr и Ti за счет перезарядки их ионов и преобразования ЦО, связанных с избытком кислорода и имеющих полосы поглощения при 200 и 250 нм, можно просветлить кристалл в УФ-области, облучая его малыми дозами электронов [30].

Оптическая неоднородность в кристаллах уменьшается только отжигом. Особенность высокотемпературных кристаллов (рубина [75], ювелирных корундов [76], шпинели [77], фианита [78]) - необходимость предплавильных температур для стимулирования процессов, определяющих термофлуктуационное преодоление потенциальных барьеров и приводящих к снижению плотности структурных дефектов. После такого отжига разрешающая способность оптического лейкосапфира возрастает: в необыкновенном луче в среднем с $j_o = 2,3$ до $j_o = 1,4$, в обыкновенном - с $j_o = 2,3$ до $j_o = 1,6$ [33]. Большое значение Δj_o связано с распадом части границ блоков, вносящих вклад в искажение

волнового фронта [32,74] .

После предплавленного отжига остаточные напряжения снижаются более чем в два раза, а связанное с этим улучшение монотонной неоднородности показателя преломления составляет 2...4 интерференционных полос.

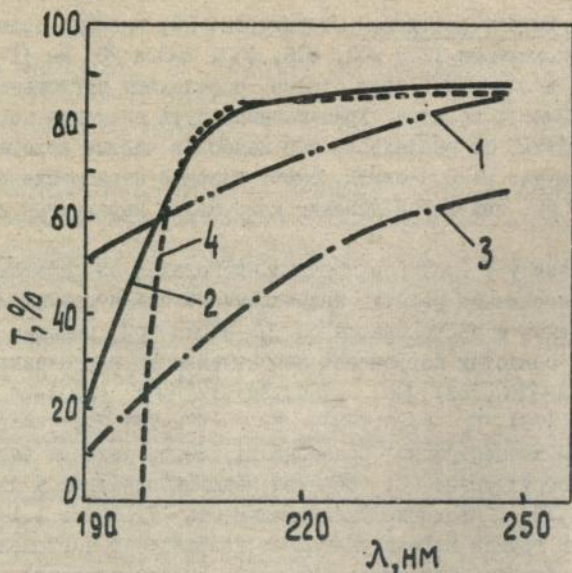


Рис. 4. Спектры оптического пропускания Al_2O_3 . 1. Кристалл, выращенный в вакууме $C_{\text{Cr}}=5 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{Fe}}=9 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{Ti}}=2 \cdot 10^{-5}$ мас. 2. Кристалл, выращенный в вакууме $C_{\text{Cr}}=3 \cdot 10^{-4}$ мас. 3. Кристалл, выращенный в вакууме $C_{\text{Cr}}=3 \cdot 10^{-3}$ мас. 4. Кристалл, выращенный из ХЧ-шихты методом Вернейля. $C_{\text{Cr}}=5 \cdot 10^{-4}$ мас.

Степень изменения оптической неоднородности зависит от ростовой предистории. У образцов лазерного рубина, имевших вогнуто-выпуклую изотерму роста, после отжига при $T = T_{\text{пл}} - 100\text{K}$ повышается симметрия колец, но монотонная неоднородность показателя преломления снижается, в основном, на периферии, где меньше активатора отношение

$\frac{\Delta n_{T_{\text{пл}} - 100\text{K}}}{\Delta n_{T_{\text{пл}} - 100\text{K}}} \approx 1$. У кристаллов с плоской изотермой существенно снижается неоднородность показателя преломления по всему сечению, которая в этом случае обусловлена только остаточными напряжениями, т.к. хромовая линза при плоском фронте кристаллизации незначительна,

отношение $\frac{\Delta n_{T_{\text{пл}} - 100\text{K}}}{\Delta n_{T_{\text{пл}} - 100\text{K}}} = 0,63$. Кристаллы с выпуклой изотермой роста занимают промежуточное положение, $\frac{\Delta n_{T_{\text{пл}} - 100\text{K}}}{\Delta n_{T_{\text{пл}} - 100\text{K}}} = 0,88$ [34].

Дискретная неоднородность показателя преломления, вызванная границами блоков, снижается во всех случаях, что подтверждается величиной малоуглового рассеяния [35] и объясняется распадом малоугловых границ.

При выращивании и отжиге титора создается больше вариаций типов структурных дефектов, т.к. титан легче хрома меняет валентность и при меньших энергиях активации образует вакансионные комплексы [36-38].

Механическая обработка может легко исказить достигнутую описанными способами высокую оптическую однородность, причем степень и форма искажений также зависит от ростовой предистории кристалла [39]. Если фронт кристаллизации был выпукло-вогнутым, после механической обработки интерференционные картины изменяются на периферии сечения, где напряжения, вызванные обработкой, релаксируют путем пластической деформации. У кристаллов, выращенных при выпуклом фронте кристаллизации, локализованные на периферии примеси затрудняют релаксацию. Интерферограмма меняется по всему сечению.

Механические характеристики. На механические характеристики изделий влияют метод выращивания [7], т.е. dT/dz , v_k , среда в зоне роста [40], примесный состав [41], вид обработки поверхности и среда отжига, изменяющая стехиометрию кристалла. Роль среды возрастает с увеличением концентрации примесей в кристалле. Максимальное изменение трещиностойкости и микрохрупкости (F_{xp}) в зависимости от потенциала среды отжига наблюдается у концентрированного рубина [42], что связано с малоподвижными примесно-вакансионными комплексами, образующимися при взаимодействии примеси и точечных дефектов.

Влияние среды отжига можно оценить по суммарным баллам хрупкости для различных нагрузок (Z_p):

$$Z_p = \sum_{i=0}^{i=5} i \cdot n_i \quad (10)$$

где n_i — относительное число отпечатков с баллом хрупкости i , p — нагрузка на индентор; и по объемной хрупкости [43], характеризующей интенсивность дробления (истирания) материала при дозированной нагрузке.

Поскольку релаксация напряжений под индентором сопровождается увеличением числа трещин либо их развитием, то $\Delta Z_{(p_2-p_1)} = Z_{p_2} - Z_{p_1}$ характеризует эффективность стопоров для интервала нагрузок p_2-p_1 . Чем эффективнее действие стопора, тем выше интервал нагрузок, соответствующий интенсивному развитию трещин. После отжига в нейтраль-

ной среде влияние активаторных комплексов заметно лишь при концентрации активатора порядка 1% масс.

Также не эффективны в качестве стопоров развития трещин катионные вакансии, образованные в рубине окислительным отжигом. В интервале нагрузок 100...150 г большее влияние на развитие трещин оказывают анионные вакансии, а с образованием примесно-вакансионных комплексов эффективность их влияния возрастает, сопровождаясь увеличением критических нагрузок на индентор ($\Delta Z_{(200-150)} = 1.62$).

Максимальной стойкостью к ударным нагрузкам обладают кристаллы с пониженным содержанием точечных дефектов. Дефекты по Шоттки охрупчивают кристалл, причем в большей степени при анионной расстехиометрии [44]. Наибольший коэффициент объемной хрупкости у титора, что объясняется высоким содержанием титана в неизоморфном состоянии, а следовательно, высокой плотностью точечных дефектов.

2. РАЗРАБОТКА ИЗДЕЛИЙ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Медицинские имплантаты. Сапфир и рубин как материалы для остеосинтеза были предложены в 1983г. [45,80] после испытаний на собаках и микросвиньях, а затем - в клинике [1,46]

Принципиальное отличие сапфировых имплантатов (ИС) - возможность при кристаллографическом соответствии сращиваться с кристаллическими волокнами минеральной составляющей костной ткани. Согласно оценкам по методике, применяемой для расчетов эпитаксиального ориентированного роста одного вещества на другом, суммарное линейное и угловое несоответствие периодичности и углов между парами взаимно сопрягающихся атомных цепочек сапфира и гидроксилатапата

$$\Delta = \frac{2(a_{A_1} - a_{B_1})}{a_{A_1} + a_{B_1}} + \frac{2(a_{A_2} - a_{B_2})}{a_{A_2} + a_{B_2}} + \frac{2(Y_A - Y_B)}{Y_A + Y_B} \quad (II)$$

где a_{A_1} и a_{A_2} - периодичность расположения атомов металлов вдоль 1-й и 2-й цепочек; Y_A - угол между ними в веществе А; a_{B_1} , a_{B_2} , Y_B - аналогичные параметры в веществе В.

Из (II) следует $\Delta = 0,2...0,25$ [47], что вполне удовлетворяет условиям гетероэпитаксии.

ИС или их части должны плотно сращиваться с костной тканью либо сохранять автономность (например, плоскости скольжения суставо-эндопротезов). Автономность достигается полировкой поверхности до $R_z = 0,05$ мкм. Лучшему сращиванию способствует несколько решений.

Более активную поверхность с выходом пор, микротрещин, границ

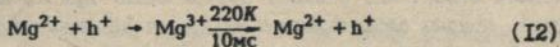
блоков, обогащенных точечными дефектами, получают механической обработкой до керамического состояния [48] или покрытием тонким слоем $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Na$ [81], что резко снижает работу образования критического зародыша при срашивании. Впоследствии Na замещается Ca костной тканью, а между Si и протеином коллагена может образоваться химическая связь.

После общего упрочнения ИС примесями, термообработкой и специально разработанных способов экспресс-контроля [82] и отбраковки [83] наиболее нагруженные зоны локально упрочняют проплавлением тонкими вольфрамовыми нагревателями. После проплавления меняется конфигурация границ с большими углами разориентаций. Трещиностойкость возрастает с 2...2,5 до 3,5 МН·м^{-3/2}. Макродефекты (поры, трещины) заглаживаются, если эти нагреватели перемещать с усилием, большим предела текучести материала [84].

Разработаны, испытаны и применяются в ортопедии, травматологии, риносептопластике, хирургии ИС для замещения ткани позвонков [85], межпозвоночных дисков и других частей скелета. Впервые разработаны сборные конструкции, например, челюсть, содержащая челюстную дугу, соединительные планки, сустав и вставляемые в гнезда дуги стоматологические имплантаты. Серийно выпускаются 3I типоразмер одно- и двухэтапных стоматологических плоских, цилиндрических и винтовых ИС [49, 50, 86, 150].

Сцинтилляторы на основе Al_2O_3 . Механические и оптические характеристики титора делают его перспективным материалом для детектирования потоков α - и γ -частиц, а также низкоэнергетического гамма и рентгеновского излучения. В предложенном сцинтилляторе [87]

$Al_2O_3:Ti^{3+}, Me^{2+}$, где Me-Mg или Ca, двухвалентный акцепторный соактиватор создает мелкие уровни захвата заряда. Образующиеся при захвате электрона ионом Ti^{4+} дырки оседают на этих уровнях



с последующей рекомбинацией электронно-дырочных пар.

Таблица 3

Сравнительная характеристика сцинтилляторов

Тип сцинтиллятора	Световыход, отн.ед.	Время высвечивания, мкс	Послесвечение через 10 мс, %	Максимум излучения, нм
CsI:Ti	100	1	0,5...2	550
$Al_2O_3:Ti,Ca$	30...40	3...4	0,05...0,08	750

Световыход сцинтилляторов уменьшается при катионной или анионной расстехиометрии из-за рекомбинации заряда на точечных дефектах.

Поэтому восстановительный потенциал среды отжига должен быть в пределах $-20 \dots -150$ кДж/моль в зависимости от St .

Преимущества корундового сцинтиллятора: излучение в красной области спектра (630–900 нм), достаточно высокий световыход, низкий уровень послесвечения (табл.3), незначительная реасорбция собственного излучения ($-0,15 \text{ см}^{-1}$). Благодаря радиационной стойкости матрицы стабильность корундового сцинтиллятора к воздействию излучения выше, чем у других сцинтилляторов (табл.4).

Таблица 4

Радиационная стабильность сцинтилляторов под воздействием излучения (мощность излучения $600 \text{ р/мин}\cdot\text{м}^2$, энергия квантов тормозного γ -излучения — 4 МэВ)

Тип сцинтиллятора	Выходной сигнал, отн. ед.									
	Время возд., мин	1	2	5	10	пауза	21	22	25	30
Ca:Ti		100	97	94	87		90	87	84	77
Al ₂ O ₃ :Ti,Ca		100	99	98	97		99	99	98	97

После прекращения воздействия излучения сцинтилляционные характеристики восстанавливаются через несколько секунд.

Луминофорные экраны на основе легированных кристаллов корунда разработаны для ускорителей, используя высокую радиационную и термическую стойкость матрицы [51]. Экраны предназначены для регистрации параметров интенсивных пучков цифровой TV-техники и обладают большим световыходом, чем другие материалы

Лазерные элементы из корунда. Энергетическая эффективность активного элемента определяется оптической однородностью, с которой связаны пространственно-временные характеристики излучения, коэффициентом усиления и коэффициентом потерь.

Наиболее эффективно снижает потери отжиг при предплавильной температуре, причем эффективность процесса повышается по мере приближения к $T_{пл}$. Такой отжиг снижает порог генерирования, что особенно ощутимо для более однородных элементов P7x80 (рис.5). Энергия излучения в свободном режиме увеличивается на 30...45%, а в режиме модулированной добротности — на 60%. Генерация начинается при меньших энергиях накачки ($E_{ни}$), уменьшается интервал $E_{ни}$, в котором наблюдается нитевидная генерация (рис.6)

Качество лазерного тикора кроме однородности определяется отношением $Ti^{3+}:Ti^{4+}$. Усилению генерации способствует снижение поглощения в ближней ИК-области спектра (600...1100 нм), обусловленное комплексом $[Ti^{3+}-Ti^{4+}]$, что достигается отжигом в восстановительной среде. Разрушение комплекса увеличивает долю Ti^{3+} .

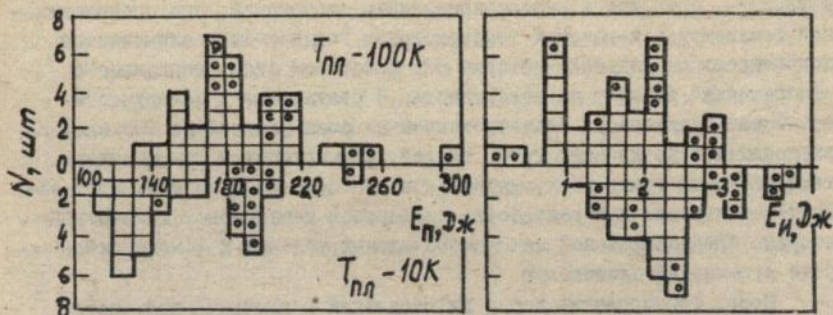


Рис. 5. Распределение рубиновых элементов по величине порога генерирования (E_g) и энергии излучения (E_i) после отжига при разных температурах. \square — P7x8; \blacksquare — PЛ8x120/180.

Лучевая прочность рубина и тикора коррелирует с механической. Для увеличения лучевой прочности вначале устраняют анионную расстехиометрию отжигом в среде с $P_{O_2} \geq 1 \cdot 10^3$ Па при 2020...2070 К в течение

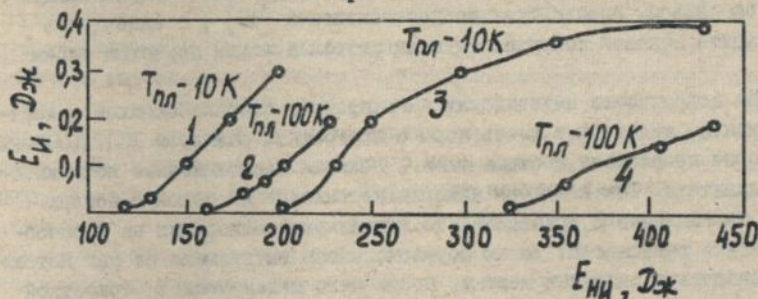


Рис. 6. Зависимость энергии излучения элементов P7x60 в режиме свободной генерации (1,2) и модуляции добротности (3,4) от энергии накачки после отжига при разных температурах.

$$\tau = \frac{l_k^2}{8D}, \text{ где } l_k - \text{минимальный размер элемента, } D - \text{коэф-}$$

фициент диффузии анионных вакансий. Затем среду заменяют водородом, компенсируя катионную расстехиометрию за счет насыщения кристалла атомами водорода. Лучевая прочность лазерных элементов повышается в 1,5...2,5 раза [88,89].

Усиление функциональных характеристик структурными дефектами [52-57].

Дислокации. В местах выхода на поверхность изделия дислокации начинается её растравливание агрессивной средой. Отжиг, описанный

в [23,55], приводит к перераспределению дислокаций. При предплавленной температуре и высоких температурных градиентах увеличивается подвижность дислокаций, которые под действием силы "зеркального отображения" выходят на поверхность. В результате у поверхности возникает практически бездислокационная зона шириной до 200 мкм. На внутренних поверхностях труб, тиглей, формирующихся при меньших температурных градиентах, ширина зоны не превышает 50 мкм. Этот эффект использован при разработке сапфировой и рубиновой химической посуды, предназначенной для экстремальных условий и заменяющей в ряде применений платинову

Поры. Формирование пор и их скоплений в иммерсионной части сапфировых или рубиновых световодов повышает точность измерения температуры расплавов, ибо для выработки управляющего сигнала используется свет, рассеиваемый порами, интенсивность которого не зависит от изменений иммерсионных свойств расплава и формы погруженной в расплав части световода. Стабильность измерений повышается, если иммерсионный торец и часть боковой поверхности, соприкасающаяся с расплавом, предварительно протравливать [91], а надежность — при защите боковой поверхности поликристаллическим пористым слоем [92].

На поверхности медицинских имплантатов, соприкасающихся с костной тканью, желательно иметь поры с поперечным размером 100...300 мкм, в которые прорастает костная ткань, позволяя адаптационные возможности имплантата. Так как поры никогда не выходят на боковую поверхность выращиваемого кристалла, то капиллярные отверстия на формообразователе располагают таким образом, чтобы вытекающие из них потоки сталкивались в заданных местах, после чего механической обработкой вскрывают поры и растравливают их в смеси буры с фтористым литием [93]. Для сталкивания потоков используется эффект отражения газонасыщенного потока от боковой поверхности расплавов (мениска). При взаимодействии отраженной и набегающей волн на расстоянии 100...300 мкм от боковой поверхности профиля образуется пояс (рис.3а) из скоплений пор и высокой плотности дислокаций [29].

Еще больший эффект дает использование сочетания дефектов [58, 94-95]. Например, для повышения КПД лазерного осветителя сапфир выращивают в углеродсодержащей среде с $v_c > 40$ мм/час, создавая на периферии и вокруг одного из отверстий поры, откачивают при предплавленной температуре, а затем облучают. Здесь используется несколько механизмов. Рост в углеродсодержащей среде на большой скорости создает вакансионные центры, диффундирующие при отжиге к скоплениям дислокаций в районах пор. В местах повышенной концентрации вакансии

объединяются в би- и тривакансии, захватывающие заряды при облучении. Появляется начальный уровень люминесценции в области 500...600 нм [56]. Радиационно-стимулированная диффузия приводит к агрегированию F и F⁺-центров, уменьшается поглощение на $\lambda = 205$ и 230 нм, увеличивается свечение в области 505 и 660 нм. Агрегатные центры поглощают излучение в области 215...222, 245, 275, 290 и 325 нм и излучают в области 500...600 нм [57]. Осветитель, продолжая выполнять свои функции, одновременно трансформирует неактивную часть спектра накачки в полезные, люминесцирующие в области накачки лазера центры [95].

3. ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА УПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ИЗДЕЛИЙ

Изменение свойств порошков. Свойства порошков, влияющие на качество кристаллов, можно регулировать на стадиях синтеза и сепарации.

Разработана серия алюминиевых и титановых аппаратов различной производительности для разделения порошков Al_2O_3 и $SrTiO_3$ в псевдооживленном ("кипящем" или фонтанирующем) слое [96-100]. При подаче псевдооживляющего агента через газораспределительное устройство порошок переходит в псевдооживленное состояние. Когда скорость потока газа достигает скорости витания ($W_{вит}$) частиц, последние выносятся газом в приемник. На точность разделения фракций влияют отклонения от стационарности процесса: изменение плотности (порозности) и высоты слоя, несбалансированность масс порошка, выносимого из слоя и подпитываемого его, и даже изменения температуры воздуха. Для повышения точности разделения сепараторы снабжены устройствами автоматического регулирования, содержащими емкостные датчики порозности, детектирующие устройства, схемы сравнения [101, 102].

воздушная сепарация обеспечивает более четкое разделение фракций, чем просев через сито [59-61], так как частицы разделяются по геометрическим размерам и плотности. гидратации веществ, имеющих скорость витания частиц меньшую, чем у основного вещества.

Сыпучесть - одно из важнейших свойств порошка, от которого зависит образование пор в кристаллах, выращиваемых при подпитке пленки расплава. В воздушном сепараторе среднее время пребывания частиц в слое составляет 10...12 ч. Столь долгое пребывание в турбулизированном потоке способствует истиранию поверхности и сглаживанию кромок у частиц. В результате снижается удельная поверхность [59] и склон-

ность к аутогезии. Спучность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается на 50%,
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - на 10%, SrTiO_3 - на 30%.

Разработаны и реализованы технические решения, направленные на снижение тепловой и примесной нестабильности в зоне роста [103-121].

Газодинамический питатель для непрерывной подпитки расплава, основанный на использовании псевдоожженного слоя и уносе кислородом частиц в горелку из этого слоя, решает задачу равномерной подачи малых количеств порошка в длительный период времени [103-108, 151, 152]. Для стационарности процесса газодинамический питатель подпитывается механическим [109]. При введении в зону уноса частиц шихтопровода, коаксиального центральной кислородной трубке, появляется возможность выращивания методом Вернейля трубок [138, 139].

Устройство для автоматического регулирования подачи порошка в зону роста может устанавливаться на все типы питателей, используемых в серийной аппаратуре [110-113]. Входным сигналом служит излучение пленки расплава, которое передается шихтопроводом (он же светопровод) и воспринимается сфокусированным на расплав фотоприемником. Освещенность фотоприемника, а следовательно, выходной сигнал, пропорциональна количеству порошка, находящегося в момент измерения в шихтопроводе.

Способы затравливания. В связи с зависимостью структурного совершенства кристалла от уровня дефектов в его начальной части разработано несколько способов затравливания [122-127].

При выращивании кристаллов методом Киропулоса в условиях низких температурных градиентов в зоне затравливания металлический многокапиллярный переходник между затравкой и растущим кристаллом повышает надежность и воспроизводимость затравливания [123]. В этой конструкции затравка используется многократно.

При выращивании сапфировых труб диаметром более 50 мм методом Степенова для разращивания затравки до заданного диаметра требуется 50...100 мм длины и, соответственно, 2...4 часа [62]. Установка затравки на капилляр через дистанционное кольцо (рис. 7а), которое затем сплавивают до касания затравкой формообразователя (рис. 7б), позволяет использовать в качестве затравки тонкую (0,5...2 мм) пластинку, замыкающую одновременно весь профиль [124]. Пластинка может органически включаться в конструкцию выращиваемого изделия - например, служить дном сапфирового стакана.

Другой вариант затравливания на дискообразную затравку заключается в установке на формообразователь диска и подъема температуры

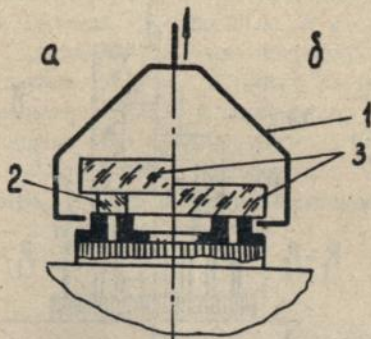


Рис. 7. Устройство для затравливания диском. 1 — подвеска; 2 — дистанционное кольцо; 3 — затравочный диск.

до предплавления. Затем к диску подводят стержень той же ориентации и надавливают им на диск с усилием, большим или разным пределу текучести, но меньшим предела прочности на изгиб (рис. 8а). Стержень приваривается и им же вытягивают профиль (рис. 8б) [125]. После одновременного замыкания всего сечения и начала вытягивания профиля в замкнутом пространстве под пластинкой образуется разрежение, поэтому, если выращивается тонкостенная конструкция, давление в камере вызывает изменение формы профиля. Разница в давлении и её последствия устраняются арочной конструкцией формообразователя (рис. 9) [126]. Производительность повышается при выращивании "бамбукообразного" кристалла с замкнутыми полостями, который затем разрезается на тигли. Для образования доншек используется разрежение в полости, возникающее при периодическом повороте кольца 2.

Применение TV-системы контроля и оптики, увеличивающей изображение на экране, дало возможность разработать прецизионные способы затравливания. Например, затравливание благодаря температурному удлинению нагреваемых элементов технологической оснастки, расположенных по оси затравки [127],

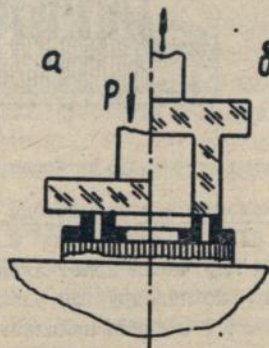


Рис. 8. Двухэтапное затравливание. а — срачивание стержня с диском; б — выращивание профиля.

Рис. 9. Устройство для изменения давления внутри выращиваемой оболочки. 1 — арка; 2 — кольцо.

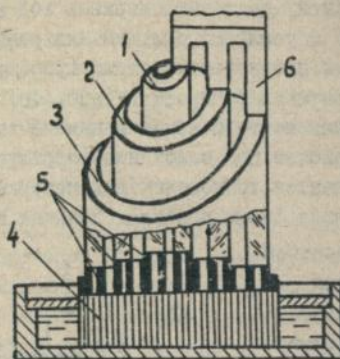
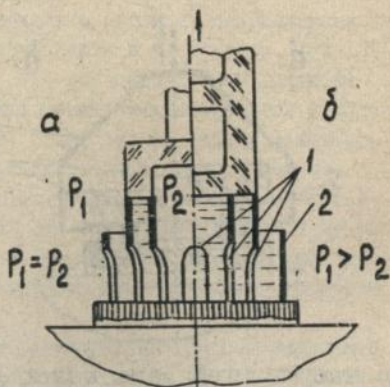


Рис. 10. Коаксиальное выращивание трубок 1, 2, 3; 4 — капилляры; 5 — формообразователи; 6 — заправки.

Технические средства повышения однородности кристаллов

Коаксиальный вариант метода Степанова [128] разработан для снижения dT/dz и d^2T/dz^2 . В отличие от группового выращивания оси всех или части кристаллов совмещены с тепловой осью зоны роста, а ΔT_1 компенсируется разницей в высотах формообразователей (рис. 10). Расчет системы нелинейных интегро-дифференциальных уравнений, учитывающих перенос тепловой энергии вдоль кристалла, показал, что внутренние профили, обмениваясь излучением с наружными, растут в более равновесных условиях [63, 64]. В результате интегральное пропускание внутренних сапфировых трубок на 5...10% выше, чем у наружных.

Принцип коаксиального выращивания может использоваться для получения разнородных кристаллов [129], когда необходимо предотв-

ратить улетучивание одного из компонентов, например, натрия из расплава ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Na}_2\text{O}$). Растущий сапфировый экран защищает расплав и кристалл β -глинозема от расстехиометрии (рис. II).

Отражающее излучение покрытие на растущем кристалле выполняет роль экрана. Покрытие синтезируется в процессе роста из компонентов расплава и материалов, используемых в тепловом узле [29]. Для корунда это Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$. При оптической плотности покрытия, равной 2, остаточные напряжения в сапфировой пластине снижаются в два раза, а разница между напряжением в центре и на периферии пластины — в три раза (рис. I2).

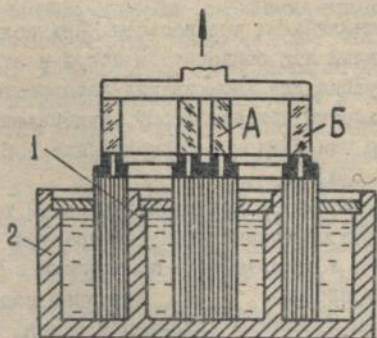


Рис. II. Выращивание разнородных кристаллов. 1 — тигель для кристалла А; 2 — тигель для кристалла Б.

Подогрев боковой поверхности растущих кристаллов буферным кристаллом соответствующей, охватывающей формы снижает градиенты температуры в зоне роста при групповом аксиальном выращивании профилей. Формообразователь буферного кристалла устанавливают по оси симметрии основных формообразователей. Так как температура в этом месте максимальна, то дополнительный формообразователь располагают выше основных формообразователей на $(0,01-0,03)$ величины радиального градиента температуры на фронте кристаллизации [130].

Поворотный-групповой вариант метода Степанова, разработанный для производства одиночных кристаллов, обеспечивает воспроизводимость результатов, т.к. кристаллы или группы кристаллов выращивают последовательно без дегазации и охлаждения расплава [65]. На основе изобретений [90, 131] выпущена серия промышленных установок "Кристалл-606", рассчитанная на выращивание 6-ти групп кристаллов.

Формообразователи. Рассеивающие центры в растущем кристалле ухудшают теплоотвод. Под пористой областью кристалла температура расплава выше, наблюдается излом изотерм, dT , увеличивается со



Рис.12. Распределение остаточных напряжений и трещиностойкости в сапфировой пластине $d = 2$ мм, без покрытия (а), с покрытием оптической плотностью, равной 1 (б) и 2 (в).

120 до 157 К/см, фронт кристаллизации прогибается. При кольцевом пористом участке фронт выпуклый над безпористой зоной и вогнутый над остальными. В такой ситуации для выращивания безпористого профиля формообразующей поверхности придают форму, учитывающую реальное распределение температур или желаемое расположение пор и связанных с ними дефектов [132–134].

Устройство для отжига кристаллов при предплавиной температуре [135, 136] содержит датчик предплавиной температуры – реперный кристалл того же состава, что и отжигаемый – помещенный в наиболее горячую точку рабочего пространства. Наружная поверхность внешнего контейнера выполнена с ребрами переменной длины, снижающими ΔT_z в зоне отжига [137]. Подплавление реперного кристалла вызывает перемещение внутреннего контейнера и связанных с ним деталей, в результате чего отбрасывается шторка, световой сигнал выходит из устройства, преобразовывается и поступает в систему автоматического регулирования. В зависимости от примесного состава отличие в кристаллов достигает десятков градусов. Датчик предплавиной температуры позволяет поднять температуру отжига до $T = T_{пл} - 10 - \delta T$, где δT – нестабильность температуры, которая при использовании системы регулирования [138] не превышает 3...5К. При отжиге кристаллов в собственных насыщенных парах в перегретую часть устройства помещают гранулы, а между контейнером и кристаллами устанавливают оболочку из спеченной керамики пористостью более 60%. Гранулы и керамика, выполненные из того же состава, что и отжигаемый кристалл, создают среду собственных насыщенных паров, препятствуя термическому испарению кристаллов [139, 140].

Способы получения сложных сапфировых конструкций. Сапфир коррозионно стоек в расплавах металлов, сплавов, кислот, солей, а в ряде случаев по коррозионной стойкости превосходит платину [166].

Для химической технологии и металлургии нужны сапфировые изделия сложной формы, которые нельзя получить известными вариантами метода Степанова. Задача решается выращиванием сложных элементов и их последующим соединением.

На базе установки "Кристалл-606" разработана кристаллизационная установка "Кристалл-610" [141], в которой предусмотрено программное перемещение вытягивающего механизма в горизонтальной плоскости по координатному столу. Кинематика позволяет переставлять выращиваемый профиль на другой формообразователь, выращивать кристалл, изогнутый в одной плоскости или пространственно.

Разработаны способы соединения профилей.

Диффузионное сращивание деталей заключается в образовании на соединяемых поверхностях поликристаллического слоя, сдавливания деталей при предплавильной температуре и термической рекристаллизации поликристаллического слоя до монокристаллического [142].

При сращивании деталей с углами разориентации блоков порядка градуса в зоне контакта образуется деформационный рельеф [67,68] из-за проскальзывания микрообъемов по границам блоков. В деталях с $\rho \approx \rho_{кр}$ могут выстраиваться новые легко деформируемые границы. Элементы с $\rho < \rho_{кр}$ в которых блоки не выходят в зону сращивания, пластически деформируются только в узкой зоне контакта. Способ позволяет получать оптически прозрачные вакуумно-плотные сапфир-сапфировые и сапфир-рубиновые соединения, работающие до 2220K. Пластическая деформация в зоне контакта - неременное условие образования прочного соединения; скорость пластической деформации, являясь структурно-чувствительной характеристикой, зависит от температуры и удельного давления [69]. Для диффузионного сращивания разработана специализированная установка "Кристалл-1001".

Соединение с помощью высокотемпературных паст [143,144] не требует применения давления и кристаллографического соответствия, но дает светорассеивающие стыки. Температура эксплуатации - до 2000K.

Используя описанные способы разработана широкая номенклатура сапфировой химической посуды: кюветы для высокотемпературной спектроскопии; тигли диаметром 1,5...80 мм; сосуды, разделенные на секторы; трубы с диафрагмами; лодочки, реакторы для плавки чистых материалов в космосе и др.

4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Стойкость изделий в радиационной и агрессивной средах.

Оксидные керамики из-за диффузии по межзеренным границам плазмы металлов и радиационной ползучести разрушаются. У безблочных монокристаллов радиационная и химическая прочность выше, но этот

параметр неодинаков для кристаллов, отличающихся условиями получения.

В безблочных кристаллах корунда, алгомагнетитовой шпинели, титаната стронция и алмаз-иттриевого граната радиационная и химическая прочность зависит от размеров микроструктурных ячеек—"зерен". Наибольшей стойкостью обладают кристаллы с микроструктурными ячейками, не превышающими 100 \AA (табл.5).

Таблица 5

Радиационные измерения после облучения потоком нейтронов $5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ и протонов 10^{19} м^{-2} с энергией 50 МэВ

Образец	Размер "зерен", \AA	Увеличение объема, %	Уменьшение пробойного напряжения, %
Корундовая керамика (99,9% Al_2O_3)	~10000	5	25
Лейкосапфир	70-100	3	5
	400-500	3,8	15
	1300-1500	4	15
Титанат стронция	70-100	1,9	5
	400-500	2,9	12

Эта величина принята нами за критерий отбора кристаллов, предназначенных для эксплуатации в экстремальных радиационных условиях [145]. Ячейки размером $150 \dots 700 \text{ \AA}$ и выше представляют собой элементы дислокационной сетки с повышенной плотностью дислокаций и их объединений, границы которой уже могут служить стоками дефектов. Пробойное напряжение уменьшается в 3 раза, объем изделия увеличивается.

Детали из лейкосапфира с размерами микроструктурных ячеек менее 100 \AA работали в составе изделия в парах висмута и цезия под напряжением 1,5 кВ при 1170К в течение 2000 час без изменения механических и электроизоляционных характеристик, на порядок дольше, чем детали из других материалов.

Лазерные характеристики. Большинство распространенных твердотельных лазерных сред легированы парамагнитными ионами. Дефекты, влияющие на генерацию, в той или иной мере искажают электрические и магнитные поля вблизи этих ионов. Интегральной характеристикой для оценки лазерных свойств в необработанных кристаллах является суммарное искажение линий ЭПР по всем переходам [146].

В соответствии с методикой [70,71] путем последовательного перемещения кристалла относительно окон ферромагнитного экрана записывают спектр ЭПР одного из переходов парамагнитного иона, соответствующий различным участкам кристалла. Затем для каждого измерения

берут сумму полуинтенсивностей линий, появившихся в спектре вследствие нарушения однородности строения кристалла и дополнительных линий ЭПР и нормируют по интенсивности резонансной линии от недискриминируемой части кристалла. Сумма по всем исследуемым переходам дает общую количественную усредненную характеристику искажений кристаллической структуры

$$\beta = \sum_{j=1}^i \frac{1}{m} \sum_{l=1}^m \frac{1}{I_{lj}} \sum_{k=1}^n \frac{I_{klj}}{2} \quad (13)$$

Здесь i — число переходов, m — число измеряемых участков, I — интенсивность k -того дополнительного пика на l -том измеряемом участке j -того перехода, n — число дополнительных линий ЭПР.

Величина β позволяет классифицировать кристаллы до отжига и механической обработки [72]. Наиболее совершенной структурой обладают кристаллы с $\beta \leq 0,200$. После отжига при $T_{\text{отж}} - \text{ЮК}$ величина β в них может снизиться до $0,05 \dots 0,100$, $E_{\text{п}}$ — на 50–80%, а $E_{\text{н}}$ вырасти на 150...220%. Кристаллы пригодны для изготовления силовых лазерных элементов, работающих в предельных режимах. Кристаллы с $0,200 < \beta < 0,400$ в меньшей мере улучшающиеся после отжига, могут использоваться при изготовлении элементов для лазерных дальномеров, медицинских лазеров. У кристаллов с $\beta > 0,400$ изменения после отжига мало заметны, кристаллы пригодны для неответственных применений (иммитаторы стрельбы и т.п.).

Радиационная стойкость лазерных элементов.

Элементы облучают слабыми потоками ионизирующего излучения, например, с помощью УФ-излучения лампы-вспышки. Измеряют параметр β' и лазерные характеристики: энергию излучения генератора ($E_{\text{н}}'$), пороговую энергию генерации ($E_{\text{п}}'$), и сравнивают со значениями этих параметров до УФ-облучения ($E_{\text{н}}^0$, $E_{\text{п}}^0$, β^0). По отношению β'/β^0 определяют радиационную стойкость элементов к более жесткому излучению (γ -квантов, потоку электронов и протонов) и отбирают радиационностойкие элементы, исходя из следующего. Если параметр $\beta' \leq \beta^0$ активные элементы сохраняют или улучшат лазерные характеристики после воздействия жесткого излучения. Если $\beta' > \beta^0$, активные элементы не радиационностойкие: после облучения жестким излучением лазерные характеристики ухудшатся ($E_{\text{н}}'$ уменьшится, $E_{\text{п}}'$ возрастет) или исчезнут вообще [147]. При воздействии ионизирующего излучения скорость и легкость рекомбинации возникающих точечных дефектов зависит от степени совершенства решетки. Дефекты решетки, способствующие закреплению радиационных дефектов, затрудняют реком-

бинацию. Искажаются локальные поля парамагнитных ионов, параметр β увеличивается. Кроме того, часть парамагнитных ионов переходит в иновалентное (нерабочее) состояние. В результате лазерные характеристики ухудшаются. Изменения параметра β при воздействии слабого ионизирующего излучения свидетельствует об изменении лазерных характеристик элементов. При более мощном ионизирующем излучении эти изменения возрастут.

Механические характеристики. При порезке часового рубина и ювелирного корунда до 8% кристаллов растрескивается, а при огранке на 3...10% вставок образуются сколы. Обрабатываемость кристаллов можно прогнозировать по величине K_{1c} [83,148]. Если в полубульях корунда $K_{1c} > 2 \text{ МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$, то прикладываемое напряжение релаксирует путем пластического течения, кристаллы могут механически обрабатываться. Если подвижность дислокаций по тем или иным причинам мала

Таблица 6

Возможность улучшения механических характеристик изделий из корунда

Характеристика	Кристалл	Техпроцесс, обеспечивающий максимизацию характеристики	Улучшение параметра, %
Износостойкость	Лейкосапфир Рубин $C_{Cr}=5\cdot 10^{-2}$, % масс	Отжиг в парах Al_2O_3 +отжиг в H_2 Отжиг в парах Al_2O_3	300 190
Микротвердость	Лейкосапфир	Отжиг в парах Al_2O_3 +отжиг в O_2	10
Трещиностойкость	Лейкосапфир Рубин	Рост при минимальном dT/dz (Киропулос) Отжиг в парах Al_2O_3 +отжиг в O_2	200 30
Пластичность	Рубин $C_{Cr}=1,1$ % масс	Отжиг в парах Al_2O_3 + отжиг в O_2	90
Предел прочности на изгиб	Лейкосапфир	Рост в восстановительной среде при $dT/dz=100 \text{ К/см}$	250

и новые дислокации не возникают, то $K_{1c} < 2 \text{ МН}\cdot\text{м}^{-3/2}$ и прикладываемые напряжения релаксируют путем крупного разрушения. Возрастает вероятность разрушения кристаллов при механической обработке. На этом критерии основана методика контроля полубуль, внедренная на ряде предприятий.

Изученные зависимости позволяют рекомендовать для максимизации требуемых механических характеристик кристаллов корунда технологические переделы (табл. 6). Так, рубиновые направляющие электроэрозионных станков после термообработки [149] увеличивают ресурс в 1,4 раза, сапфировые сопла $d = 15 \text{ мм}$ пескоструйных аппаратов – в 1,5 раза, сопла $d = 0,3 \text{ мм}$ манипуляторов для гидравлической резки ракет и других взрывоопасных объектов – в 3 раза.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности образования в высокотемпературных кристаллах структурных дефектов, способы формирования заданной плотности и распределения дефектов, зависимости от них функциональных параметров изделий – коррозионной и радиационной стойкости, лазерных характеристик, механических и оптических свойств.

2. Предложен и экспериментально подтвержден механизм образования пор в кристаллах, выращиваемых из подпитываемой частицами пленки расплава. Установлена зависимость порообразования от термодинамических параметров пленки расплава, кинетики и размеров подпитывающих частиц.

Разработана серия аппаратов для выделения частиц заданных фракций с одновременной очисткой продукта. Сепараторы внедрены на всех предприятиях подотрасли, обеспечивая увеличение выхода цветного корунда на 5,5%, лазерного рубина и титаната стронция – в несколько раз.

3. Предложены методы управления механическими характеристиками кристаллов: повышения износостойкости путем разрушения примесно-вакансионных комплексов, повышения пластичности и обрабатываемости отжигом в углеродсодержащей среде, максимизации требуемых характеристик с помощью определенной последовательности техпроцессов.

4. Для повышения оптической однородности кристаллов разработаны методы коаксиального выращивания профилированных кристаллов, группового выращивания кристаллов с центральным подогревающим кристаллическим профилем, выращивания кристаллов с покрытиями, поворотного группового выращивания.

Впервые решена научно-техническая проблема улучшения однородности и лазерных параметров активных элементов отжигом при предплавильной температуре с учетом ростовой предистории кристалла, что позволило повысить КПД рубиновых лазеров на 30...35%, увеличить энергию излучения на 30...60%, снизить порог генерирования на 20-25%.

5. Разработаны, всесторонне испытаны и внедрены в клиническую практику сапфировые имплантаты и сборные узлы из имплантатов для замещения костной ткани различных участков скелета, методы локального и общего упрочнения имплантатов, способы повышения их адаптационных возможностей в организме.

6. Разработаны и внедрены на промышленных предприятиях технологические регламенты, по которым освоен серийный выпуск кристал-

лов: лазерных рубиновых элементов, титаната стронция для ИК-техники, шпинели для ювелирных целей, шпинели для акустических приборов, сапфировых световодов, а также внедрен ряд устройств, аппаратов, методик, систем автоматизации и контроля производственных процессов.

7. Установленные зависимости базируются на взаимосвязанных критериях структуры и параметров назначения, что сделало принципиально возможным прогнозирование радиационной стойкости и энергетических характеристик лазерных элементов, коррозионной стойкости и обрабатываемости изделий из кристаллов.

Основные публикации по теме диссертации

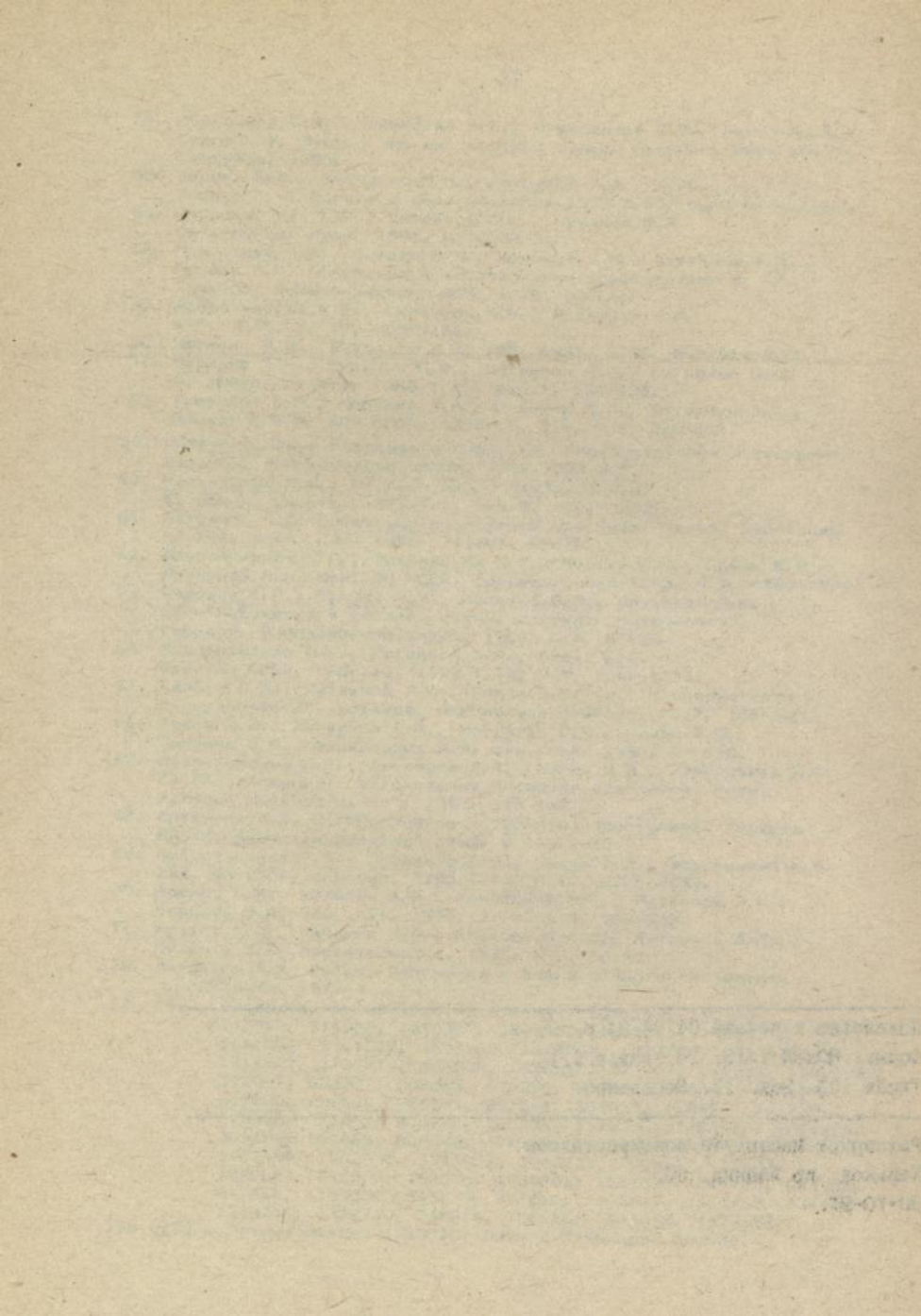
1. Литвинов Л.А. Все о рубине. Харьков. "Прапор", 1991.
2. Litvinov L. Kristall syntesen. 13 Jahrestagung der VFK. Berlin. 1978. Vereinigung fur Kristallogr. in der Wissenschaften der DDR.
3. Добровинская Е.Р., Гринченко Ю.Т., Литвинов Л.А., Пидик В.В., Цайгер А.М. Кристаллография. 1975. Т. 20, вып. 4, 878-879.
4. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Изв. АН СССР, сер. физ. 1976. Т. 40, N 7, 1330-1331.
5. Белая А.И., Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В., Фисун А.И. Кристаллография. 1977. Т. 22, вып. 2, 411-413.
6. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В., Цайгер А.М. Кристаллография. 1977. Т. 22, вып. 4, 879.
7. Белая А.И., Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43, N 9, 1967-1969.
8. Тилян Б.Л., Колотий О.А., Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43, N 9, 1967-1969.
9. Залибовский И.И., Кулагин Н.А., Литвинов Л.А., Подус Л.П. ФТТ. 1981. Т. 23, вып. 3, 846-849.
10. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A. ICCG-4. Intern. Conf. on Crystal Growth. Japan. 1974. 117.
11. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V. ICCG-5. Intern. Conf. on Crystal Growth. Boston. 1977. 239.
12. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V. ICCG-9. The Ninth Intern. Conf. on Crystal Growth. Japan. 1989. 435.
13. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A. Kristall und Technik. 1977, 13, 3, 289-292.
14. Kirejeva S.I., Konevskiy V.S., Kvapil J., Litvinov L.A. Czechoslovak. J. of Physics. 1978. V. 28. 585-586.
15. Багдасаров Х.С., Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Изв. АН СССР, сер. физ. 1973. Т. 27, N 11, 2362-2366.
16. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V. J. Cryst. Growth. 1980. V. 50, 341-344.
17. Kulagin N.A., Litvinov L.A. Cryst. Res. Technol. 1985. 20, 12, 1667-1671.
18. Коневский В.С., Кривоносов Е.В., Литвинов Л.А. Неорг. матер. 1983, Т. 25, N 19, 1486-1490.
19. Коневский В.С., Кривоносов Е.В., Литвинов Л.А. Неорг. матер. 1983, Т. 19, N 11, 1939-1940.
20. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V. Cryst. Res. Technol. 1984. 19, 2, 247-241.
21. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Кристаллография. 1971. Т. 16, вып. 2, 3-7.
22. Belaya A.N., Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A. Cryst. Res. Technol. 1985. 20, 11, 121-124.

23. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V. Kristall und Technik. 1978, 13, 3, 289-292.
24. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V. Kristall und Technik. 1971, 6, 3, k33-k37.
25. Флеров В.И., Флеров А.В., Коняев В.М., Литвинов Л.А., Мусатов М.И. Крист. пография. 1993. Т. 38, вып. 1, 222-228.
26. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47, N 2, 322-326.
27. Андреев Е.П., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Сб. "Материалы X совещания по получению пров. кристаллов и изделий способом Степанова и их примен. в нар. хов." Л. 1986, 87-90.
28. Литвинов Л.А. Сб. "Получение и свойства кристаллов", Харьков. ВНИИмонокристаллов. 1986. N 17, 5-16.
29. Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V. J. Cryst. Growth. 1990. V.104, 165-168.
30. Флеров А.В., Флеров В.И., Литвинов Л.А. Ж. прикл. спектр. 1991. Т. 54, 2, 263-268.
31. Кулагин Н.А., Литвинов Л.А., Рохманова В.О. Ж. прикл. спектр. 1986. Т. 46, 6, 969-972.
32. Белая А.И., Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Кристаллография. 1981. Т. 26, вып. 1, 164-170.
33. Коневский В.С., Литвинов Л.А., Токмакова В.П. Сб. "Монокристаллы и техника", Харьков, ВНИИмонокристаллов. 1974. вып. 1(10), 107-110.
34. Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А. Оптико-нех. пром. 1982, 9, 35-37
35. Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А. Оптико-нех. пром. 1982, 11, 30-31
36. Квятковский С.Ф., Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А. Ж. прикл. спектр. 1989. Т. 51, 1, 90-94.
37. Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А., Шахнович М.И. Ж. прикл. спектр. 1989. Т. 50, 4, 651-654.
38. Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А. Оптико-нех. пром. 1983. 11, 25-27
39. Добровинская Е.Р., Аубовицкий Ф.С., Коневский В.С., Литвинов Л.А. Физика и химия обработки материалов. 1976. N 4, 144-146.
40. Авакумова Л.А., Вессонова Т.С., Бодячевский С.В., Литвинов Л.А. Сб. "Выраживание, исслед. и применение монокристаллов. Харьков, ВНИИмонокристаллов. 1985. N 15, 37-40
41. Белая А.И., Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Цайгер А.М. Физика и химия обработки материалов. 1984. N 1, 128-131.
42. Гороховский А.А., Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А., Ребане Л.А. Ж. прикл. спектр. 1985. Т. 42, 4, 670-672.
43. Кривонос Е.В., Рыбкина С.А., Литвинов Л.А. Оптико-нех. пром. 1986. N 6, 31-33.
44. Вабийчук И.П., Коневский В.С., Кривонос Е.В., Литвинов Л.А. Оптико-нех. пром. 1986. N 4, 34-35.
45. Литвинов Л.А. Гл. I в сб. "За гранью кристалла" Рук. авт. кол. Семинюженко В.П. Харьков. "Прапор". 1989, 5-16.
46. Нападю М.А., Литвинов Л.А., Вессонов В.И., Российский П.В., Боян А.М. II Сапфировые стоматологические имплантаты. Препринт ISC-91-13. 1991. Институт Монокристаллов. Харьков. 21-34
47. Литвинов Л.А. Изв. АН СССР, сер. физ. 1988. Т. 52, N 10, 1911-1913.
48. Добровинская Е.Р., Розенберг Г.Х., Костенко А.Б., Литвинов Л.А., Мильман Ю.В. Поверхность. 1990. 5, 113-117.
49. Литвинов Л.А. I Сапфировые стоматологические имплантаты. Препринт ISC-89-15. 1989. Институт Монокристаллов. Харьков. 1-18
50. Вессонов В.И., Литвинов Л.А. Новое в стоматологии. 1992. N 3, 24-26.

51. Боровиков С.А., Коневский В.С., Мгиваносов Е.В., Литвинов Л.А., Серга Е.В. Экраны для диагностики пучка. Препринт ИФВЗ 90-34, Серпухов, 1990.
52. Верцев В.В., Зинченко М.И., Литвинов Л.А., Рубинов М.А., Соснов Е.Н. Оптика и спектроскопия 1986. Т.60, вып. 4, 807-810.
53. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Рубинов Ю.А. Опτικο-тех. пром. 1991. N 7, 32-34.
54. Григорьев М.А., Зайцев В.А., Кольчир В.В., Литвинов Л.А., Пылаев Г.И. Получение и исследование монокристаллов. Сб. N 1 Харьков, ВНИИМонокристаллов. 1978. 58-61.
55. Добровинская Е.Р., Галагуря А.Н., Литвинов Л.А. ФТТ. 1970. Т. 12, 1839-1841.
56. Чернина Э.А., Литвинов Л.А. УФХ. 1985. Т. 30, N 6, 811-813.
57. Чернина Э.А., Гульчук П.Ф., Литвинов Л.А., Петренко П.Ф. Ж. прикл. спектр. 1985. Т. 43, вып. 1, 132-135.
58. Трееилов В.И., Чернина Э.А., Глинчук М.А., Литвинов Л.А., Бержаты В.И. ДАН СССР. 1990. Т. 314, N 2, 362-363.
59. Литвинов Л.А., Казинирова И.В., Сб. "Монокристаллы и техника". Харьков. ВНИИМонокристаллов. 1972. 203-205.
60. Казинирова И.В., Засорин А.П., Литвинов Л.А. Ж. прикл. спектр. 1977. Т.1, вып. 9, 2101-2102.
61. Литвинов Л.А. Воздушные сепараторы порошков. Интеор. Бюллетень по хим. пром. СЭВ. 1988. 3(120), 69-70.
62. Добровинская Е.Р., Звягинцева И.Ф., Каллун Л.М., Пидик В.В., Литвинов Л.А. Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43, N 9, 1969-1970.
63. Андреев Е.П., Зыкова А.В., Колотий О.А., Литвинов Л.А. Сб. "Получение и исслед. оптич. и скит. материалов". Харьков. ВНИИМонокристаллов. 1984 N 5, 55-59.
64. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43, N 9, 1944-1946.
65. Каллун Л.М., Литвинов Л.А., Пидик В.В. Сб. "Монокристаллы и скитилляторы" Харьков. ВНИИМонокристаллов. 1977. 159-160.
66. Вланк А.Б., Литвинов Л.А., Ильченко О.П., Пидик В.В., Пуляева И.В., Филиппович Л.И. Зав. лаб. 1992. 8, 6-8.
67. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В., Звягинцева И.Ф. Сб. "Капиллярные и адгезионные свойства расплавов". Киев. Изд-во "Наукова думка". 1987. 140-143.
68. Литвинов Л.А. Сб. "Получение и свойства кристаллов" Харьков НПО "Монокристаллреактив". 1968. N 17, 4-15.
69. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пидик В.В., Звягинцева И.Ф. Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 40, N 12, 2380-2392.
70. Аранов Л.Н., Кичигин А.А., Коневский В.С., Литвинов Л.А., Чернина Э.А. Зав. лаб. 1977. Т. 43, N 8, 952-953.
71. Аранов Л.Н., Кичигин А.А., Коневский В.С., Литвинов Л.А., Чернина Э.А. Лектоскопия. 1978. N 2, 62-67.
72. Литвинов Л.А. Рубин. Получение и новые области применения М. НИИТХИМ. 1977.
- 73 -149 . Авторские свидетельства 1729144, 1044159, 319484, 775960, 911924, 1220397, 1649859, 1114412, 1428367, 1641901, 1411635, 1603863, 1653764, 1477710, 1410678, 1616207, 1736214, 855508, 1256572, 712249, 877991, 16020087, 582007, 623587, 642023, 644554, 707616, 818665, 1086601, 205820, 203639, 220951, 292541, 322019, 426691, 341739, 275052, 273803, 405245, 505145, 1115506, 1422448, 1261326, 364194, 566066, 828728, 478820, 1210382, 706008, 1385654, 1443488, 1503355, 1313027, 1048859, 1009117, 1169387, 1382052, 845508, 762256, 1284281, 1591537, 367782, 463467, 477668, 1153588, 515239, 591210, 1603847, 1315199, 837093, 1328118, 1356710, 546814, 753268, 1645169, 1477682.
- 150 -152 . Патент Италии 1228016, Патент Швейцарии 562634,

Подписано к печати 04.04.94 г.
Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 2,1
Тираж 100. Зак. 13. Бесплатно.

Ротапринт Института монокристаллов
Харьков, пр. Ленина, 60.
30-70-97.



457305

AB 30.110

AB 30.110