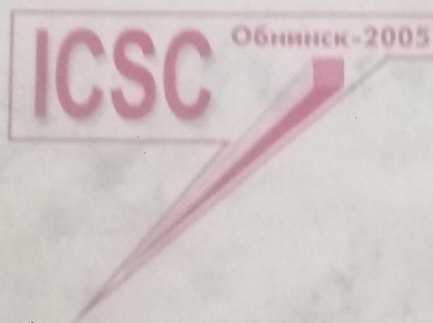


Федеральное агентство по атомной энергии
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени А.И.Лейпунского

6-я международная конференция
**РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ
И
ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС**



СБОРНИК ТРУДОВ
(под редакцией В.П.Гинкина)

ТОМ 4

Обнинск, Россия,
25-30 сентября, 2005

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ЩЕЛОЧНОГЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

**Колесников А.В., Кудин А.М., Заславский Б.Г.,
Васецкий С.И., Митичкин А.И.**

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины (Харьков, Украина)
kolesnikov@isc.kharkov.com

Аннотация. Приводятся результаты исследований по выращиванию крупногабаритных кристаллов CsI, активированных Tl^+ и дополнительно легированных Na^+ и CO_3^{2-} . В данной работе в основном легирование рассматривается с позиций целенаправленного изменения теплофизических свойств материала с целью изменения условий тепломассопереноса в растущем кристалле. На примере кристалла CsI(Tl) сформулированы принципы, позволяющие оптимизировать значения концентраций примесей по критериям улучшения условий роста кристаллов и обеспечения заданных сцинтилляционных характеристик выросших кристаллов. Предложены способы введения примесей в расплав, позволяющие получать кристаллы с контролируемым содержанием всех трех примесей одновременно. Дается объяснение механизма влияния примесного состава кристалла на процессы тепломассопереноса в ростовой установке.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно легирование применяется для придания материалу новых качеств. Например, для увеличения выхода люминесценции в кристалл CsI вводят активатор Tl^+ . В настоящей работе рассматриваются проблемы выращивания сложно легированных кристаллов CsI(Tl,Na,CO₃). Кроме активатора кристалл содержит дополнительно коактиватор (Na^+), который вводится в расплав для обеспечения фото- и радиационной стойкости кристаллов [1]. Для минимизации послесвечения кристалл также содержит в небольшом количестве молекулярные анионы CO_3^{2-} [2]. При выращивании сложно легированных кристаллов возникает проблема обеспечения равномерного и однородного распределения всех трех примесей по объему слитка. Подходы к обеспечению однородного распределения таких катионов, как Tl^+ и Na^+ достаточно подробно описаны в монографии [3]. Что касается примеси карбонат-ионов, то проблема достижения однородного распределения этой примеси наталкивается на определенные трудности. Дело в том, что соединение Cs_2CO_3 разлагается с повышением температуры и его количество в расплаве зависит от парциального давления углекислого газа над расплавом. Интерес к росту кристаллов с примесью карбонат-ионов объясняется еще и тем, что, как было показано ранее, введенная примесь, поглощение которой частично перекрывает область теплового излучения, может существенным образом влиять на перенос тепла и условия кристаллизации при выращивании кристаллов CsI диаметром 160 мм [4].

Цель настоящей работы состояла в анализе условий роста сложнолегированных кристаллов CsI(Tl,Na,CO₃) диаметром 250 и 400 мм для получения дополнительной информации об общности влияния поглощающей в ИК области примеси на тепловые условия роста.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящей работе рассмотрено влияние примеси карбоната на процесс роста кристаллов CsI(Tl) диаметром 250 мм и высотой цилиндрической части до 400 мм. Все кристаллы были выращены автоматизированным методом вытягивания на затравку из тигля переменного сечения в атмосфере аргона при давлении 5-10 торт [5]. Влияние примеси карбонат-ионов в растущем кристалле CsI диаметром 160 мм подробно описано в [4]. Там же показано, что в конечном итоге механизма влияния ИК поглощающей примеси приводит к различному характеру изменения температуры донного нагревателя в процессе роста цилиндрической части кристалла. Выбор изменения температуры донного нагревателя в качестве параметра, характеризующего процессы теплопереноса в растущем кристалле, обусловлен принципом работы автоматизированной системы управления диаметром. Автоматизированная система управления поддерживает постоянным диаметр растущего кристалла посредством стабилизации массовой скорости кристаллизации, а, следовательно, и тепловых условий вблизи фронта кристаллизации. Исполнительным устройством указанной системы управления является донный нагреватель ростовой установки. Таким образом, температура донного нагревателя при работе в автоматическом режиме полностью определяется системой управления исходя из требований поддержания стабильных тепловых условий вблизи границы раздела фаз и несет в себе информацию о происходящих изменениях течения процессов теплопереноса. Именно последнее обстоятельство позволяет судить о качественных изменениях процессов теплопереноса в ростовой установке по наблюдаемым значениям температуры донного нагревателя. Этот путь представляется вполне приемлемой альтернативой значительно более сложному и дорогостоящему пути непосредственных измерений температур и градиентов в расплаве и в кристалле, особенно в условиях промышленного производства кристаллов. Очевидно, основные закономерности, описанные в [4], справедливы и для крупногабаритных кристаллов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 приведены данные об относительном изменении температуры донного нагревателя во время роста кристалла по высоте для слитка диаметром 250 мм. Кривые 1 и 2 относятся к кристаллам CsI(Tl,Na), а кривые 3-7 - к кристаллам CsI(Tl,Na,CO₃) с различным содержанием CO₃²⁻ ионов.

Из данных Рис.1 можно заключить, что наблюдаемый ход температуры в общих чертах аналогичен результатам, полученным в работе [4]. Качественное объяснение этого эффекта, данное в [4], основано на следующих соображениях. Известно, что коэффициент теплопроводности щелочногалогидных кристаллов практически не изменяется при введении небольших (порядка 10⁻⁴ мол. %) количеств примесей. Напротив, весьма чувствительным параметром к влиянию примесей является коэффициент поглощения материала в области максимума спектральной мощности теплового излучения элементов ростовой установки. Это обусловлено тем, что коэффициент поглощения наиболее чистых кристаллов CsI в ИК-диапазоне весьма мал. Измерения дают величину $k \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для диапазона длин волн 0,6-2 мкм (спектрофотометрия) и $\sim 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для длин волн 5,5 и 10,6 мкм (лазерная калориметрия [6], рекордные значения). В случае введения в кристалл карбонат-ионов прозрачность кристалла значительно изменяется. В ИК спектрах поглощения легированных кристаллов проявляются как фундаментальные полосы поглощения CO₃²⁻ в решетке CsI, расположенные на частотах 1033 (ν_1); 878 (ν_2); 1362 и 1385 (ν_3); 1705 ($\nu_1 + \nu_4$); 2390 и 2410 ($\nu_1 + \nu_3$); 2690 и 2770 ($2\nu_3$) см⁻¹.

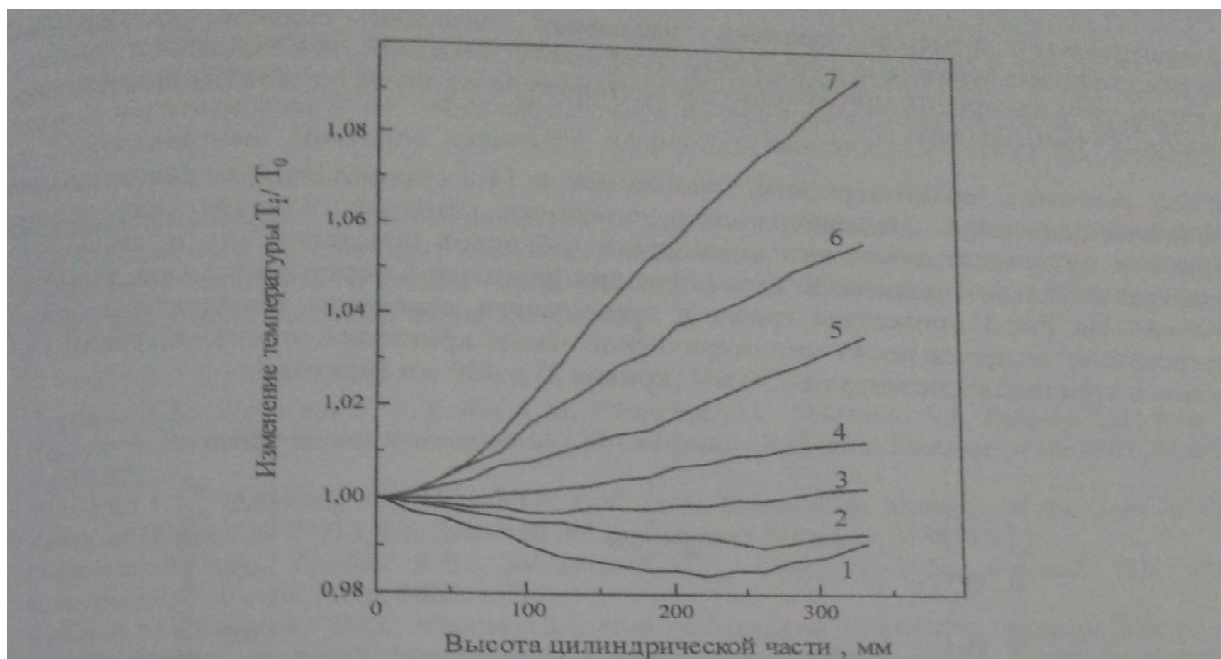


Рисунок 1. Относительное изменение температуры донного нагревателя во время роста кристалла по высоте при концентрациях карбоната: 1, 2 – без карбоната; 3 – $C_K < 2 \cdot 10^{-5}$; 4 – $4,5 \cdot 10^{-5}$; 5 – $2 \cdot 10^{-4}$; 6 – $9 \cdot 10^{-4}$; 7 – $2 \cdot 10^{-3}$ мол.%. Диаметр слитка 250 мм

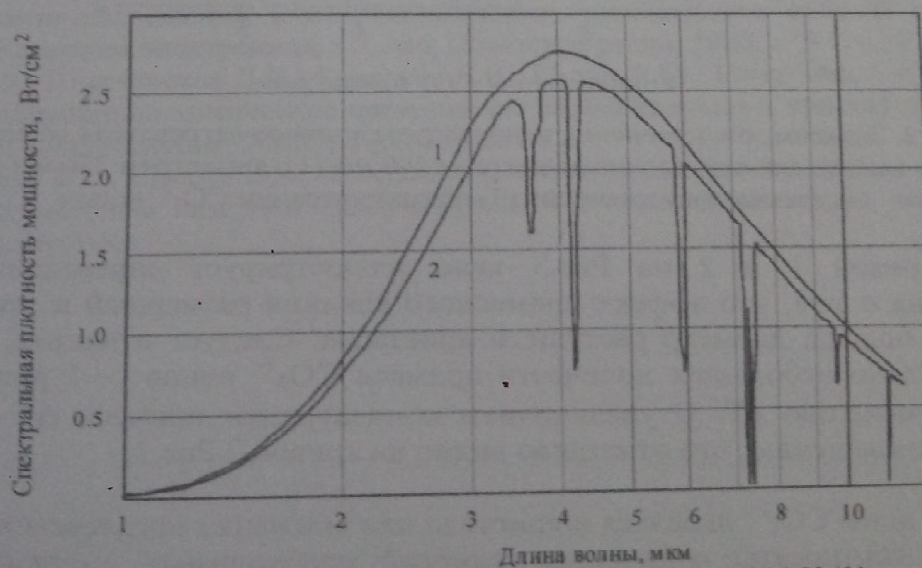


Рисунок 2. Спектр излучения абсолютно черного тела при $T = 900$ К (1), то же с учетом прозрачности кристалла CsI (2) при комнатной температуре. $C_K = 1 \cdot 10^{-3}$ мол.%

Сопоставление положения полос поглощения со спектральной плотностью распределения энергии $b(T, \ln \lambda)$ абсолютно черного тела при температуре 900К (кривая 1) приведено на Рис. 2.

Кривая 2 соответствует спектру излучения абсолютно черного тела, прошедшего через кристалл, с учетом реальных значений коэффициента поглощения k вне [8] и в пределах контура полос поглощения [7] иона CO_3^{2-} в CsI для кристалла толщиной 25 см с содержанием карбоната $C_K = 1 \cdot 10^{-3}$ мол.%. Видно, что для кристалла

880

значительных размеров кристаллы получают в процессе выращивания на поверхности высококачественного кварца в условиях вакуумной атмосферы. Для улучшения результатов выращивания при комнатной температуре от 10 до 100°C (температура выше температуры плавления).

Итак, основные закономерности, описанные в [1], справедливы и для выращивания большого диаметра. Можно отметить зависимость диаметра кристаллов, 100 и миллиметров, привнес на процесс роста при увеличении диаметра кристаллов. Экспериментально определены оптимальные условия при температуре 100°C и 400 мм. На Рис.3 приведены графики зависимости диаметра кристаллов от концентрации CO_2 ионов за время роста (интенсивность роста кристаллов от концентрации CO_2 ионов в кристаллах диаметра 250 мм (кривая 1) и 400 мм (кривая 2)).

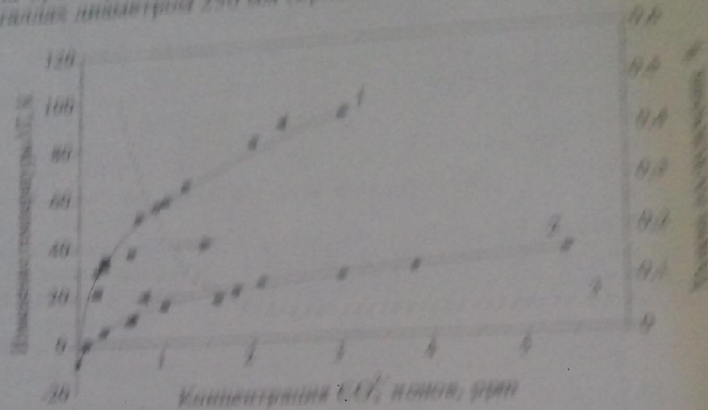


Рисунок 3. Зависимость изменения температуры поверхности нагревателя во время роста по высоте для кристаллов диаметра 400 мм (1), диаметра 250 мм (2) и уровня послесвечения (3) от концентрации CO_2 ионов

Сравнение кривой 1 и 2 на Рис.3 явно иллюстрирует справедливость нашего предположения о том, что эффект привнесения влияния уменьшения и проявляется тем сильнее, чем больше диаметр поверхности кристалла. Следует отметить, что введение еще относительно небольшого количества примеси CO_2 ионов (~ 1 ppm) приводит к заметному изменению ΔT . С увеличением концентрации примеси ΔT обнаруживает тенденцию к насыщению, что особенно видно на кривой 2 Рис.3.

Согласно [2], ионы CO_2 вводятся в кристалл для снижения послесвечения. Интересно сравнить, как соотносятся количества примесей, исключивших, с одной стороны, для уменьшения послесвечения и, с другой стороны, для улучшения условий роста. Представления об этом можно получить из сравнения хода кривых 1 и 2 на Рис.3 с кривой 3. Кривая 3 описывает уровень послесвечения в зависимости от содержания CO_2 . На светловом уровне оптимальные минимальные значения послесвечения уже вполне достаточно для существенного улучшения условий роста (смотри также Рис.1).

Оказалось, что при содержании карбонат-ионов на уровне $(1-2) \cdot 10^{-4} \%$ характеристики сложноподобных синтетических ионов не уступают таковым, изготовленным из кристаллов $CaK(1)$.

ВЫВОДЫ

Проведен анализ условий роста кристаллов диаметром 250 и 400 мм в зависимости от концентрации примеси. Получено подтверждение общности вывода о существенном влиянии поглощающей в ИК-области примеси на тепловые условия роста. Показано, что с увеличением диаметра кристалла эффект примесного легирования выражен заметно сильнее.

Продемонстрирована целесообразность такого подхода при выращивании крупногабаритных кристаллов, поскольку при этом можно использовать меньшие концентрации примеси в таких количествах, когда основные сцинтилляционные свойства материала заведомо не ухудшаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trefilova L.N., Kovaleva L.V., Kudin A.M., Charkina T.A., Mitichkin A.I., Belenko L.E. Role of Sodium in Radiation Defect Formation in CsI Crystals // *Radiation Measurements*. - 2001. - Vol. 33. - P. 687-692.
2. Vinograd E.L., Goriletsky V.I., Kovaleva L.V., et al. Scintillation material on the base of cesium iodide and method for its preparation // Patent US 5876630, 1999.
3. Горилецкий В.И., Гринев Б.В., Заславский Б.Г., Смирнов Н.Н., Суздаль В.С. *Рост кристаллов*. Харьков: Акта, 2002, 535 с.
4. Kudin A.M., Zaslavsky B.G., Vasetsky S.I., Kolesnikov A.V. Influence of Polyatomic Impurity Ions on the Growth Process of Alkali Metal Iodide Crystals // *Proc. of the fourth international conf. on Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer (ICSC-01)*, Obninsk, Russia, 2001, p.176-182.
5. Zaslavsky B.G. Automated pulling of large-diameter alkali halide scintillation single crystals from the melt // *J. Crystal Growth*, 1999, vol. 200, P. 476-482.
6. Дианов Е.М., Митичкин А.И., Панова А.Н. и др. Измерение объемного и поверхностного коэффициента поглощения в высокопрозрачных кристаллах в области излучения CO₂ лазера // *Квантовая электроника*, 1980, т 7, с.1345-1347.
7. Гринев Б.В., Шпилинская Л.Н., Ковалева Л.В., Кудин А.М., Митичкин А.И., Чаркина Т.А. Фото- и радиационно-химические превращения карбонат-ионов в кристаллах CsI и CsI(Tl) // *Оптика и спектроскопия*, 2000. Т. 89, № 1, с. 57-62.
8. Плотниченко В.Г., Сысоев В.К. Измерение спектров поглощения в высоко прозрачных ИК материалах методом лазерной калориметрии // *Оптико-механическая промышленность*, 1983, № 12, с. 1-5.