

Розглядається лабораторна установка для вирощування галоїдних кристалів діаметром 40 мм висотою 15 мм з температурою плавлення до 900 °С методом спрямованої кристалізації в гарнісажі. Показана схема системи управління і конструкція теплового вузла. На прикладі кристалів LiF і PbF₂ описана процедура вирощування і показано, що метод є ефективним для вирощування лабораторних кристалів

Ключові слова: метод спрямованої кристалізації, гарнісажний метод, кристал, лабораторна установка, вирощування кристалу

Рассматривается лабораторная установка для выращивания галоидных кристаллов диаметром 40 мм высотой 15 мм с температурой плавления до 900 °С методом направленной кристаллизации в гарнисаже. Показана схема системы управления и конструкция теплового узла. На примере кристаллов LiF и PbF₂ описана процедура выращивания и показано, что метод является эффективным для выращивания лабораторных кристаллов

Ключевые слова: метод направленной кристаллизации, гарнисажный метод, кристалл, лабораторная установка, выращивание кристалла

УСТАНОВКА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГАРНИСАЖЕ

В. И. Таранюк

Заведующий сектором внедрения технологии
выращивания монокристаллов*
E-mail: taranyuk@isma.kharkov.ua

А. В. Гектин

Доктор физико-математических наук
Заместитель директора по науке*
E-mail: gektin@isc.kharkov.com

А. В. Колесников

Кандидат технических наук
Заместитель заведующего отдела технологии
выращивания монокристаллов*
E-mail: kolesnikov@isma.kharkov.ua

*Институт скнтилляционных материалов НАН Украины
пр. Ленина, 60, г. Харьков, Украина, 61001

1. Введение

Область применения кристаллических материалов затрагивает многие сферы науки и техники. Диэлектрические галоидные кристаллы занимают широкую нишу в физике высоких энергий, ядерной медицине, геофизике, мониторинге биологических объектов и окружающей среды. Развитие этих направлений напрямую связано с достижениями в получении новых типов материалов и исследовании их свойств. Благодаря непрерывному поиску и развитию новых методов получения кристаллов стало возможным появление новых материалов, либо существенное улучшение характеристик известных. На сегодняшний день существует множество способов получения кристаллов. Однако не многие из них позволяют получать кристаллы, как для лабораторных исследований, так и в промышленном производстве. Развитие методов способных удовлетворять условиям лабораторных исследований с возможностью последующего промышленного масштабирования является актуальной задачей.

2. Анализ литературных данных и постановка задачи исследования

В настоящее время доминирующими при получении диэлектрических кристаллов для лабораторных исследований являются методы Бриджмена-Стокбаргера [1], Киропулоса [2]. Эти методы позволяют получать совершенные кристаллы достаточно больших размеров для различных практических применений. Однако, для исследовательских кристаллов, эти методы избыточно сложны, имеют существенные недостатки, ограничивающие и усложняющие их применение. Например, в методе Бриджмена-Стокбаргера контакт растущего кристалла со стенками ростового тигля может приводить к накоплению внутренних напряжений и даже растрескиванию кристалла. В методе Чохральского - высокая стоимость оборудования и тигля, и сложность технологического процесса выращивания. Поэтому в последние годы получил развитие μ -pulling down метод [3]. Этот метод достаточно прост, но, в то же время, имеет существенный недостаток - выращенные кристаллы имеют маленький диаметр и аномально

высокую неоднородность распределения примеси по сечению кристалла-образца [4]. Как следствие, неоднородность характеристик получаемых кристаллов во многом отличается от кристаллов, полученных в промышленных условиях. Все это является причиной поиска более простых, недорогих, высокопроизводительных методов выращивания кристаллов. Одним из таких методов является метод VGF (Vertical Gradient Freeze) [5] и, в частности, его модификация с применением гарнисажного тигля [6, 7]. Вообще, применение гарнисажных тиглей известно давно, как в металлургии, для получения особо чистых металлов [8], так и при получении кристаллов, например оксида циркония [9]. Особенностью данного метода является наличие не расплавленного слоя материала – гарнисажного слоя – вдоль стенок тигля, препятствующего контакту расплава с тиглем. Благодаря этому исключается загрязнение расплава материалом тигля и становится возможным применение недорогих материалов для его изготовления.

В данной работе описывается лабораторная установка, в основе которой лежит метод VGF, как разновидность метода направленной кристаллизации, с применением гарнисажного тигля. Установка применяется для получения образцов кристаллов диаметром 40 мм высотой 15 мм оптически изотропных диэлектрических соединений, расплавы которых взаимодействуют с материалом тигля.

3. Описание конструкции установки

На рис. 1 показана схема конструкции ростовой установки. На данной схеме представлена максимальная комплектация установки, включающая в себя три нагревателя и герметичный контейнер с отдельной линией вакуумирования. Такая конструкция позволяет получать гигроскопичные кристаллы, требующие создания особых условий при подготовке, выращивании и послеростового охлаждения кристалла, а именно, наличие восстановительной газовой атмосферы, изменяемые осевой и радиальный температурные градиенты. Для выращивания менее требовательных к атмосфере роста материалов возможно применение конструкции с меньшим количеством элементов, с использованием одного верхнего нагревателя, открытого контейнера, без отдельной системы вакуумирования.

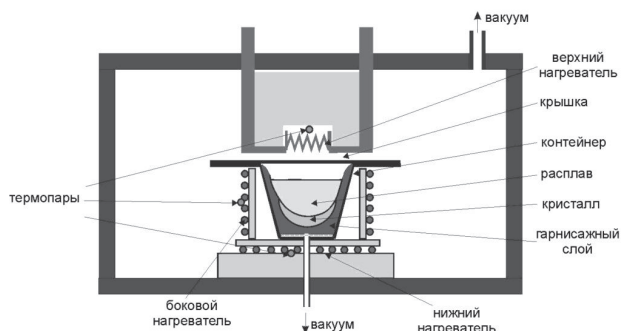


Рис. 1. Схема установки для выращивания кристаллов методом направленной кристаллизации в гарнисаже

Ростовая установка состоит из водоохлаждаемой вакуумной камеры объемом 13 л. В верхней части камеры располагается основной верхний омический нагреватель из нихрома мощностью 0.7 кВт и диаметром 50 мм, используемый для плавления сырья. Под нагревателем, на расстоянии 5 мм, устанавливается контейнер с крышкой цилиндрической или конической формы объемом 0.15 л, изготовленный из никеля. Крышка предназначена для предотвращения попадания в расплав элементов атмосферы ростовой камеры и испарения расплава. Диаметр контейнера на 20 мм больше диаметра нагревателя, это исключает плавление сырья вдоль боковых стенок контейнера и способствует образованию гарнисажного слоя. На дне контейнера находится специальная трубка, предназначенная для его откачки. Под тиглем находится вспомогательный – донный нагреватель, мощностью 0.5 кВт, изготовленный из нихромовой проволоки. Функция донного нагревателя - управление температурным градиентом в рабочей области путем изменения теплоотвода от дна контейнера в процессе плавления, кристаллизации и остывания кристалла. Вокруг тигля расположен цилиндрический нагреватель мощностью 1 кВт, предназначенный для нагрева контейнера с сырьем в процессе сушки и обезвоживания сырья и создания равномерного температурного поля в ходе остывания или отжига кристалла. Для контроля температур нагревателей применяются три хромель-алюмелевые термопары, расположенные в непосредственной близости от нагревателей. Максимальные рабочие температуры нагревателей ограничиваются 1100°C.

Для управления процессом выращивания кристалла служит система управления на базе программируемого логического контроллера (ПЛК) (рис. 2).

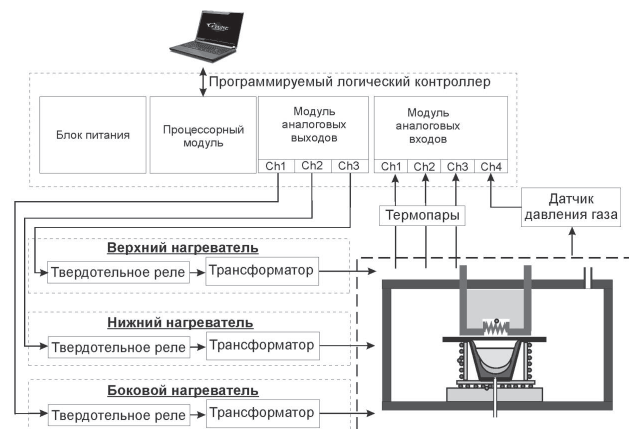


Рис. 2. Схема системы управления установкой

Основные элементы ПЛК - процессорный модуль, модули аналоговых входов и выходов, блок питания. Датчики подключаются к прецизионному четырехканальному модулю аналоговых входов. Модуль характеризуется высокими значениями разрешения и скорости преобразования, имеет гальваническую развязку входных цепей между собой и от общей шины ПЛК. Каналы 1, 2 и 3 модуля сконфигурированы для подключения термопар, канал 4 - вход сигнала от датчика давления. Управление нагревателями осуществляется от модуля аналоговых выходов. Он подает сиг-

нал на твердотельные реле и задает угол их открытия. Нагреватели подключены к твердотельным реле через понижающие силовые трансформаторы. Программа в процессорном модуле осуществляет управление температурами нагревателей, сохранение текущих данных технологического процесса и их передачу на ПК. Связь с ПК осуществляется по сети Ethernet по протоколу UDP. Программное обеспечение на ПК реализует функции визуализации и архивирования технологических данных, задания режимов работы ростовой установки и др. Программа написана на языке C++ в среде Qt Creator. Схема системы управления, используемая на лабораторной установке, рассматриваемой в данной работе, аналогична используемой на полупромышленной установке описанной в работе [7].

4. Схема процесса и результат выращивания кристалла

С помощью описанной выше установки были выращены лабораторные образцы чистых и активированных кристаллов NaI и CsI, а также PbF_2 и LiF.

На примере получения кристаллов PbF_2 и LiF (температура плавления - $824^\circ C$ и $848^\circ C$ соответственно) рассмотрим более подробно процедуру выращивания.

При загрузке контейнера основным требованием, предъявляемым к сырью, является расположение мелкодисперсных частичек диаметром до 2 мм вдоль стенок контейнера. В дальнейшем в процессе плавления из этих частичек формируется гарнисажный слой, препятствующий контакту расплава со стенками контейнера.

Контейнер с сырьем устанавливается в вакуумную камеру, где проходит его сушка с использованием всех нагревателей. В процессе сушки сырья осуществляется откачка вакуумной камеры и контейнера отдельно. Следующим этапом является нагрев контейнера до температуры на несколько десятков градусов ниже температуры плавления сырья. Для этого боковой нагреватель выключается, а разогрев установки осуществляется верхним и нижним нагревателями. По достижении необходимого значения температуру нижнего нагревателя фиксируют, а температуру верхнего нагревателя продолжают повышать выше температуры плавления сырья. Конечное значение температуры верхнего нагревателя подбирается таким, чтобы происходило плавление сырья в контейнере за исключением гарнисажного слоя толщиной 5-10 мм вдоль стенок контейнера. Изменение температурного градиента по высоте контейнера и, соответственно, по высоте расплава и кристалла, осуществляется путем изменения разницы температуры между верхним и нижним нагревателями. Однако температура нижнего нагревателя не должна достигать температуры плавления сырья, так как это приведет к расплавлению гарнисажного слоя. Процесс плавления сырья протекает в восстановительной атмосфере, создаваемой во внутреннем объеме тигля и вакуумной камеры. Кристаллизацию расплава осуществляют путем снижения температуры нагревателей, причем выбором очередности нагревателей можно также управлять градиентом в растущем кристалле. В рассматриваемом примере кристаллизация осуществлялась путем снижения на первом этапе температуры нижнего нагревателя, а

затем снижением температуры верхнего нагревателя ниже температуры плавления сырья. По окончании кристаллизации проводится охлаждение кристалла до комнатной температуры с заданной скоростью. Для этого используется боковой нагреватель. Температуры всех трех нагревателей уравниваются к значению температуры верхнего нагревателя, после чего, включается снижение температур с постоянной скоростью.

Результатом процесса является поликристалл диаметром до 40 мм высотой 15 мм. Поликристалл состоит из монокристаллических блоков диаметром до 15 мм. Направление роста блоков (001) – от гарнисажного слоя на дне контейнера в сторону верхнего нагревателя. На рис. 3 можно отчетливо видеть наличие гарнисажного слоя между кристаллом и стенкой контейнера.

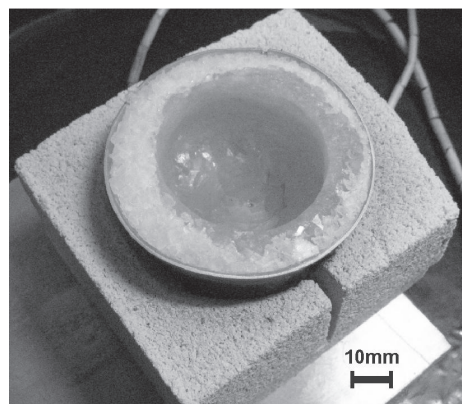


Рис. 3. Вид получаемого кристалла

На рис. 4, а и рис. 4, б показаны примеры образцов кристаллов PbF_2 и LiF, полученных на лабораторной установке методом направленной кристаллизации в гарнисаже. Диаметр образцов лежит в пределах 7 мм – 15 мм, толщина от 1 мм. Образцы имеют монокристаллическую структуру, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

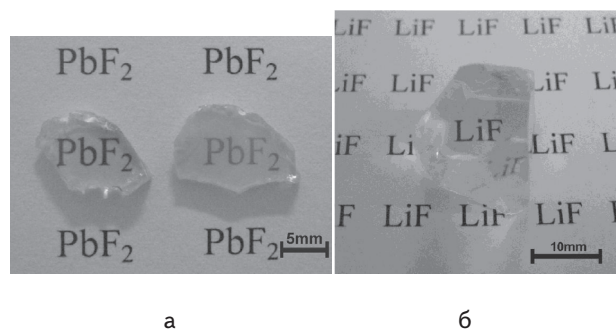


Рис. 4. Образцы кристаллов полученные на лабораторной установке методом направленной кристаллизации в гарнисаже: а – образец кристалла PbF_2 ; б – образец кристалла LiF

Оценка качества кристаллов осуществлялась путем анализа прозрачности в диапазоне длин волн от ультрафиолетовой до инфракрасной (ИК) области. В качестве примера показан спектр поглощения в видимом диапазоне (рис. 5, а) и спектра пропускания в ИК диапазоне (рис. 5, б) кристалла PbF_2 .

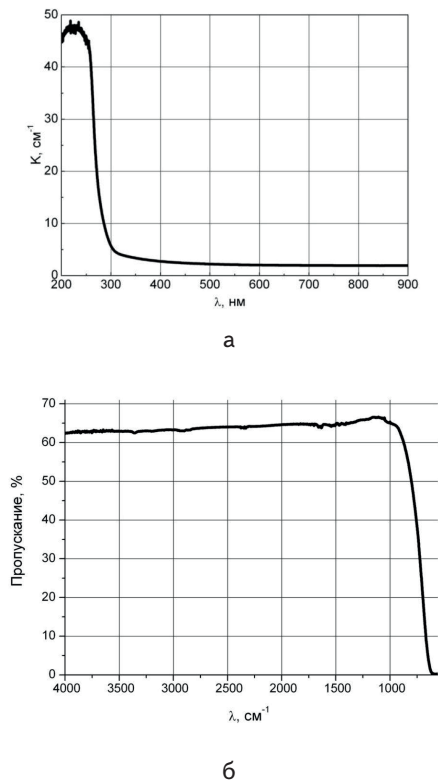


Рис. 5. Спектры поглощения и пропускания образцов кристаллов PbF_2 , выращенных методом направленной кристаллизации в гарнисаже: а — спектр поглощения в видимом диапазоне; б — спектр пропускания в ИК диапазоне

Из представленных на рис. 5, а и рис. 5, б спектров можно видеть, что кристалл прозрачен от 300 нм до 900 cm^{-1} , что подтверждает его высокое качество, находящееся на одном уровне с аналогичными кристаллами, полученными методом Бриджмена-Стокбаргера с применением платиновых тиглей [10].

5. Выводы

Рассмотренная установка, основанная на способе выращивания кристаллов методом направленной кристаллизации с использованием холодного/гарнисажного тигля, является эффективной для выращивания лабораторных кристаллов (по сравнению с классическим методом Киропулоса или Бриджмена-Стокбаргера). Она позволяет быстро получать качественные кристаллы галоидных соединений с температурой плавления до 900°C. Благодаря наличию гарнисажного слоя можно использовать недорогие (по сравнению с платиной) материалы для тигля. Отсутствие контакта со стенками тигля и относительно малый объем кристаллизационной камеры позволяет не только предотвращать загрязнение кристалла компонентами ростовой атмосферы, но в значительной мере варьировать условия вхождения примесей.

Литература

1. Bridgman, P. W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc and tin [Text] / P. W. Bridgman // Proc. Am. Acad. – 1925. – Vol. 60. – P. 305-383.
2. Киропулос, С. Ein Verfahren zur Herstellung grosser Kristalle [Text] / S. Kyropoulos // Anorg. Z. Chem. – 1926. – Т. 154. – С. 308-31.
3. Fukuda, T. Shaped Crystals Growth by Micro-Pulling-Down Technique [Text] / T. Fukuda, V. I. Chani // Springer. – 2007. – XV. – 341 с.
4. Uda, S. Analysis of Ge distribution in Si1 – xGex single crystal fibers by the micro-pulling down method [Text] / S. Uda, J. Kon, K. Shimamura, T. Fukuda // J Cryst Growth. – 1996. – Т. 167. – С. 64-73.
5. Mueller, M. Device for making monocrystalline or multicrystalline materials, in particular multicrystalline silicon [Text] / M. Mueller, M. Finkbeiner, U. Sahr, I. Schwirtlich // patent US 7,811,383 B2 2010.
6. Kasil, I. I. Growing of NaI:Tl crystal plates in garnissage [Text] / I. I. Kasil, V. I. Taranyuk, S. V. Yaroslavkin // Funct Mater. – 2008. – Т. 15(4). – С. 600-603.
7. Taranyuk, V. NaI(Tl) and CsI(Tl) scintillation crystal growth by skull method [Text] / V. Taranyuk, A. Gektin, I. Kasil, A. Kolesnikov // J Cryst Growth. – 2011. – Т. 318(1). – С. 820-822.
8. Неуструев, А. А. Вакуумные гарнисажные печи [Text] / А. А. Неуструев, Г.И. Ходоровский // М.: Металлургия. – 1967. – 272 с.
9. Kuz'minov, Yu S. Cubic Zirconia and Skull Melting [Text] / Yu S. Kuz'minov, E. E. Lomonova, V. V. Osiko // Cambridge International Science Publishing. – 2008. – 420 с.
10. Ren, G. Structural defects and characteristics of lead fluoride (PbF_2) crystals grown by non-vacuum Bridgman method [Text] / G. Ren, D. Shen, S. Wang, Z. Yin // J Cryst Growth. – 2002. – Т. 243. – С. 539-545.