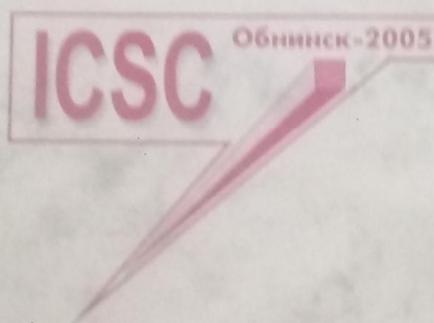


Федеральное агентство по атомной энергии  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени А.И.Лейпунского

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,CO<sub>3</sub>). Кроме активатора кристалл содержит дополнительно соактиватор ( $Na^+$ ), 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,CO<sub>3</sub>) 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,CO<sub>3</sub>) с различным содержанием CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 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<sup>-4</sup> 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 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в решетке CsI, расположенные на частотах 1033 ( $\nu_1$ ); 878 ( $\nu_2$ ); 1362 и 1385 ( $\nu_3$ ); 1705 ( $\nu_1 + \nu_4$ ); 2390 и 2410 ( $\nu_1 + \nu_3$ ); 2690 и 2770 ( $2\nu_3$ ) см<sup>-1</sup>.

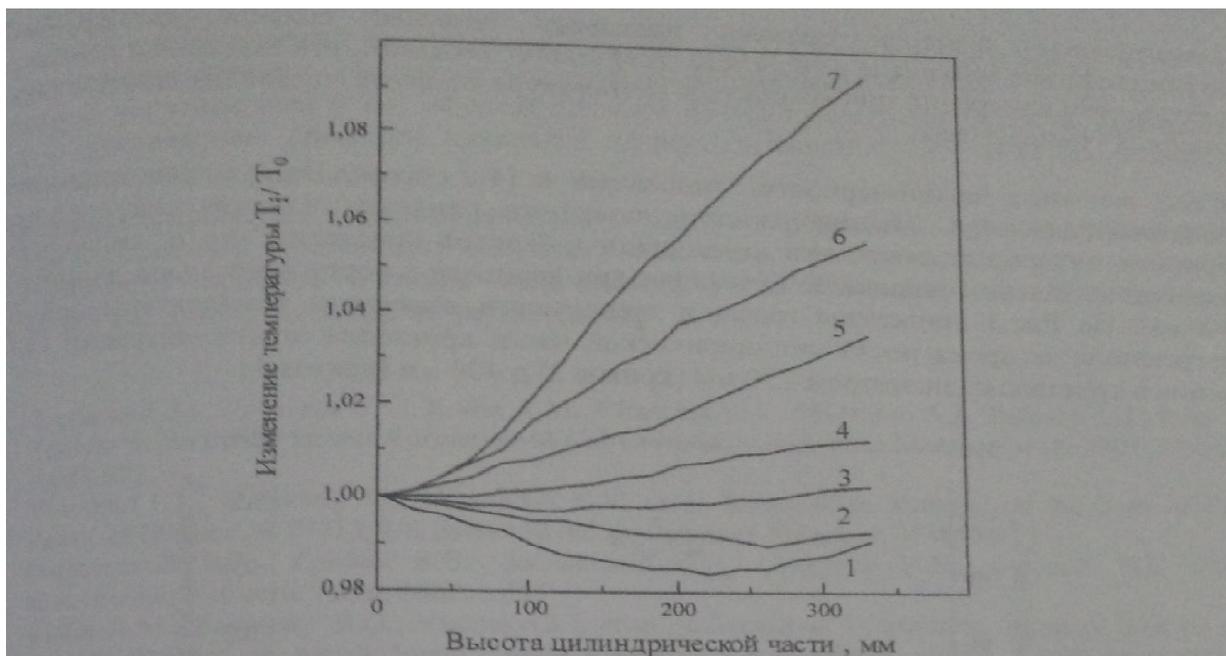


Рисунок 1. Относительное изменение температуры донного нагревателя во время роста кристалла по высоте при концентрациях карбоната: 1, 2 – без карбоната; 3 –  $C_K < 2 \cdot 10^{-5}$ ; 4 –  $4,5 \cdot 10^{-5}$ ; 5 –  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 6 –  $9 \cdot 10^{-4}$ ; 7 –  $2 \cdot 10^{-3}$  мол.%. Диаметр слитка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

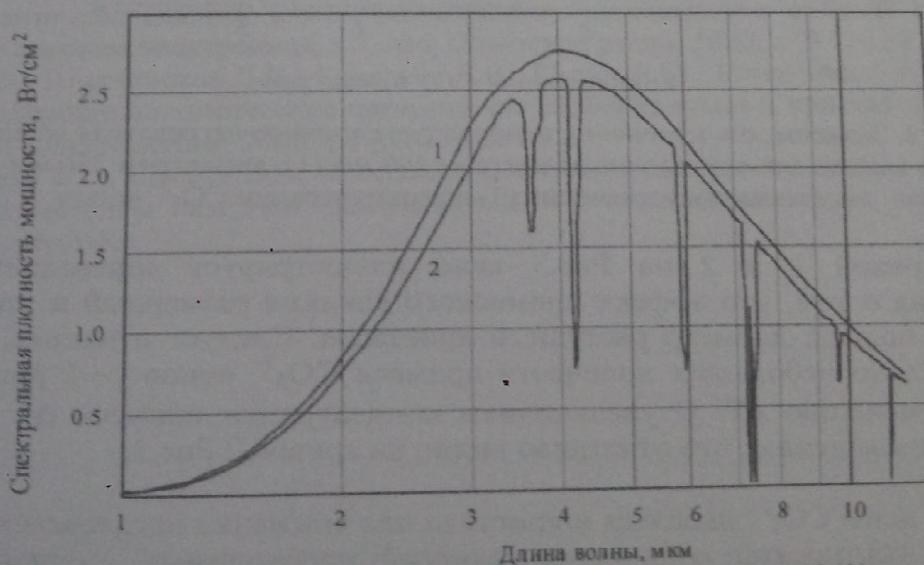


Рисунок 2. Спектр излучения абсолютно черного тела при  $T = 900$  К (1), то же с учетом прозрачности кристалла CsI (2) при комнатной температуре.  $C_K = 1 \cdot 10^{-3}$  мол.%

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  $\text{CO}_3^{2-}$  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 окислительные пленки на поверхности кристаллов окислительного характера в условиях вакуума и ультракороткого излучения при комнатной температуре и в ультракоротком излучении высокой температуры.

Итак, основные закономерности, описанные в [4], справедливы и для кристаллов большого диаметра. Можно отметить зависимость диаметра кристаллов,  $\Delta$ , и диффузионный процесс роста при увеличении диаметра кристаллов. В работе кристаллов диаметра экспериментально определены отклонения при переносе в вакууме температуры по мере нагревателя за время роста индифференциальный центр кристалла от концентрации  $CO_2$  ионов в кристаллах диаметра 250 мкм (кривая 1) и 400 мкм (кривая 2).

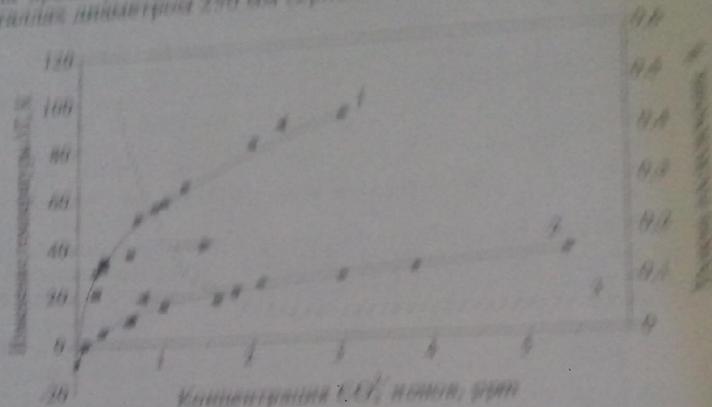


Рисунок 3. Зависимость изменения температуры поверхности нагревателя во время роста по высоте для кристаллов диаметра 400 мкм (1), диаметра 250 мкм (2) и уровня послеосвещения (3) от концентрации  $CO_2$  ионов

Сравнение кривой 1 и 2 на Рис.3 явно иллюстрирует справедливость нашего предположения о том, что эффект приносимости влияния размерный и проявляется тем сильнее, чем больше диаметр пластины кристалла. Следует отметить, что введение еще относительно небольших количества примеси  $CO_2$  ионов ( $\sim 1$  ppm) приводит к заметному изменению  $\Delta T$ . С увеличением концентрации примеси  $\Delta T$  обнаруживает тенденцию к насыщению, что особенно видно на кривой 2 Рис.3.

Согласно [2], ионы  $CO_2$  вводятся в кристалл для снижения послеосвещения. Интересно сравнить, как соотносятся количества примесей, исключивших, с одной стороны, для уменьшения послеосвещения 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 послеосвещения в зависимости от содержания  $CO_2$ . На светловом уровне освещенности минимальные значения послеосвещения реализуются при концентрациях  $CO_2$  ионов  $\sim 2$  ppm, что, как видно из данных Рис.3, Рис.1, 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 сложноподготовленных синтетических веществ 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 CO<sub>2</sub> 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.