

Національна академія наук України
Науково-технічний концерн
"Інститут монокристалів"

На правах рукопису

Смирнов Микола Миколайович

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ
ГАЛОГЕНІДІВ ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.

Спеціальність 05.27.03.- технологія, обладнання та
виробництво матеріалів і
пристроїв електронної техніки

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 1996

АВ 34.301

Дисертацією є рукопис
Роботу виконано в Інституті монокристалів НАН України

Науковий консультант: доктор технічних наук

Гриньов Борис Вікторович

Офіційні опоненти: - доктор фізико-математичних наук,
професор
Рижиков Володимир Діомидович

доктор фізико-математичних наук
професор
Парицька Людмила Натанівна

Провідна організація: Науково-виробниче підприємство

"Карат", м. Львів.

ЛННБ України ім. В. Стефаника
00740430 (1)

Захист відбудеться "24" квітня 1996 р. о 14⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 02.11.01 в
Інституті монокристалів НАН України (310001, Харків,
проспект Леніна, 60)

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту
монокристалів НАН України

Автореферат розіслано "21" березня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої
ради, кандидат технічних наук

Л. В. Атрошенко

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтенсивний розвиток матеріалів електронної техніки і, зокрема, оптичних та сцинтиляційних матеріалів пов'язаний з широким використанням їх у різноманітних галузях народного господарства та фундаментальних наукових дослідженнях (медична діагностика, розвідка корисних копалин, радіаційний моніторинг, обчислювальна та комп'ютерна техніка, зв'язок, керування космічними об'єктами, ідентифікація елементарних частинок та ядерних реакцій, ядерна енергетика, приладобудування та інші).

Область застосування цих матеріалів та вимоги до них щорічно поширюються, а це, в свою чергу, призводить до ускладнення та підвищення жорсткості вимог, що висуваються до технологічних процесів одержання, асортименту та якості виробів.

Вибір даного кола досліджень визначався із спільності проблем, характерних для одержання цих матеріалів - необхідності очищення від кисневих домішок (КД) та керування складом та структурою активаторних центрів світіння (ЦС).

Різниця у стані цих проблем полягала в тому, що для фторидів лужноземельних металів процеси гідролізу були достатньо добре вивчені, а проблеми очищення від КД зводилися до визначення оптимального складу фторуючої атмосфери. Найбільш важливим було питання керування складом домішкових ЦС, створених домішками рідкоземельних елементів (РЗЕ).

Для галогенідів лужних металів, і, зокрема, кристалів NaI та CsI, навпаки, найбільш актуальною є проблема очищення від КД. Були тільки загальні уявлення відносно процесів гідролізу. Не було даних щодо впливу тиску на термодесорбцію води та на розпад кристалогідратів, а також про матеріали для очищення вказаних іодидів від КД.

Проблема домішкових ЦС для даного класу матеріалів виникла в контексті із задачею одержання кристалів з великим відношенням висоти до діаметру. Вона складалася з необхідності компенсації неоднорідності умов світлозбору за рахунок створення оберненої неоднорідності сцинтиляційної ефективності, а також вирішення ряду конструкторських, технічних та технологічних питань, пов'язаних з виходом довгомірних кристалів.

Метою дисертаційної роботи було визначення шляхів прогнозування та керування функціональними характеристиками кристалів лужних та лужноземельних елементів. У якості основних у роботі розглянуто такі питання:

-визначення оптимального складу газової атмосфери для очищення фторидів лужноземельних металів від КД та умов, що забезпечують одержання заданого складу домішкових ЦС;

-проведення досліджень процесів десорбції води та гідролізу іодидів лужних металів і пошук речовин для очищення матеріалів, що досліджуються, від КД;

-розробка способів та обладнання для отримання лужногалоїдних скінтіляторів з великим відношенням висоти до діаметру із заданою неоднорідністю скінтіляційної ефективності по висоті.

Наукова новизна. В роботі вперше проведено комплексні систематичні дослідження фізико-хімічних умов одержання монокристалів галогенідів лужних та лужноземельних металів у зв'язку із впливом цих умов на вихідні характеристики виробів з монокристалів.

Виявлено явище вибіркової стійкості оксидів РЗЕ у розплавах фторидів лужноземельних металів.

Встановлено, що домішка ксеноу у кристалах фторидів лужноземельних металів, активсваних РЗЕ, є донором електронів.

Сформульовано принципи однокомпонентної стійкості іодидів лужних металів до впливу кисень-вмішувючих компонентів повітря.

Виявлені диспропорціювання двоводного кристалогідрату іодиду натрію при тиску ~ 40 Па і термодесорбція води при висушуванні іодиду натрію в області температур 400-620 К.

Знайдено концентраційні залежності рівноважних коефіцієнтів розподілу домішок і побудовано лінії солідусу діаграм "NaJ-TlJ", "CsJ-TlJ", "CsJ-NaJ".

Практичне значення роботи. В результаті проведених досліджень науково обґрунтовано можливість керування складом та властивостями монокристалів при їх одержанні.

Визначено режими термодесорбції, склад реагентів та умови очищення вихідних речовин від КД.

Встановлено можливість стабілізації умов тепло- та масопеносу при вирощуванні довгомірних кристалів та керування неоднорідністю скінтіляційної ефективності по їх висоті.

Розроблено конструкцію теплового вузла для вирощування кристалів, яка забезпечує реалізацію великих градієнтів температури та

ефективне перемішування розплаву.

Розроблено та виготовлено дослідно-промислові установки для вирощування кристалів іодидів натрію та цезію з розмірами 70x400 та 200x400 мм, розроблено комплекти конструкторсько-технологічних документів та виробничі регламенти (26.035 КТДТ, N283, N3/84, N4/85, N5/87 та ін.). Створено ряд сцинтиляційних детекторів (ДЗ3, Д123, СДН05, СДН73 та ін.), Впроваджено на УПО "Хімпром" (м.Усолье-Сибірське), на Дослідному заводі монокристалів та в Інституті Монокристалів НАН України 27 розробок.

НА ЗАХИСТ ВІНОСЯТЬСЯ:

1.Явище вибіркової стійкості оксидів РЗЕ у розплавах фторидів лужноземельних металів.

2.Положення, що домішка кисню у кристалах фторидів лужноземельних металів, активованих РЗЕ, є донором електронів.

3.Принцип однокомпонентної стійкості іодидів лужних металів при взаємодії з кисень-вміщуючими компонентами повітря.

4.Явище диспропорціонування двоводного кристалогідрату іодиду натрію при зниженому тиску.

5.Конструкція теплового вузла для вирощування кристалів галогенідів лужних металів з великим відношенням висоти до діаметру.

Апробація роботи

Результати роботи докладалися на 1-й, 2-й та 3-й Всесоюзних конференціях з перспектив розвитку методів одержання монокристалів (Харків,1979,1982,1985), 7-й, 8-й та 9-й Всесоюзних конференціях з перспектив розробки та застосування сцинтиляторів та сцинтиляційних детекторів (Харків,1975,1981,1986), 2-й та 8-й Всесоюзних конференціях з вирощування кристалів (Харків, 1982,1992), 7-й та 9-й Всесоюзних конференціях з методів отримання та аналізу високочистих речовин (Горький,1985,1995), Міжнародному симпозіумі з ламінесценції детекторів та перетворення іонізуючих випромінювань (Riga,1991,Tallinn,1994), 33-у Прибалтійському семінарі з фізики іонних кристалів (Таллін,1990), 7-й Всесоюзній конференції з радіаційної фізики та хімії неорганічних матеріалів (Рига, 1990), Міждержавній конференції "Сцинтилятори-93" (Харків,1993).

Публікації та особистий внесок автора

Основні результати та висновки опубліковано у 15 роботах, перелік яких подано в кінці автореферату. В роботах [1,2] дисертан-

том проведено розрахунки рівноваг реакцій у системах, що зміщують фториди лужноземельних елементів, виявлено оптимальний склад фторуючої атмосфери при вирощуванні кристалів, сформульовано положення про вибіркову стійкість оксидів РЗЕ у розплавах фторидів лужноземельних металів та умови одержання кристалів цих речовин із заданим складом ЦС. В роботах [3,4,7-9] дисертантом визначено препаративні та фізико-хімічні умови очищення кристалів лужних металів від КД. В роботах [5,6] дисертантом визначено фізико-хімічні умови одержання довгомірних кристалів іодидів лужних металів з керованим розподілом характеристик. В роботах [10-15] дисертантом розроблено конструкції теплового вузла та установок для одержання довгомірних кристалів з керованою неоднорідністю характеристик та технологічні процеси вирощування кристалів. Положення, що виносяться на захист, сформульовано та обгрунтовано автором дисертації на основі узагальнення та аналізу результатів виконаних ним робіт.

Обсяг та структура дисертаційної роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновку, переліку літератури з 140 найменувань та додатку, містить 118 сторінок машинописного тексту, 16 таблиць та 32 малюнка.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність проведених досліджень, зроблено аналіз стану проблеми, сформульовано мету та завдання досліджень, подано положення, що виносяться на захист, наукова новизна, результати та практична цінність роботи.

У першому розділі проведено порівняльний аналіз хімічної активності речовин, що використовуються для одержання фторуючої атмосфери при вирощуванні кристалів фторидів лужноземельних елементів, та подано результати досліджень стійкості оксидів РЗЕ в розплавах фтористих солей.

В результаті проведених розрахунків рівноваг реакцій взаємодії оксидів лужноземельних елементів із фтором, фтористим воднем та продуктами піролізу тефлону встановлено, що найбільшу активність при очищенні розплавів фторидів від КД мають фтор та продукти піролізу тефлону. Причому при високих температурах, необхідних для вирощування фторидів лужноземельних елементів, найбільша ефективність є характерною для чотирифтористого вуглецю (продукту піролізу тефлону).

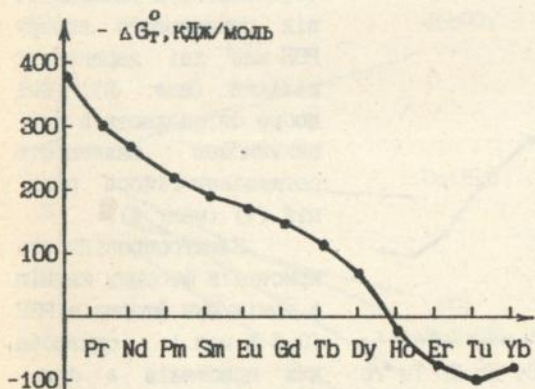
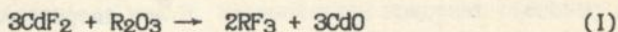
Тефлон, як вихідний матеріал для створення фторуєчої атмосфери, в залежності від температурних режимів піролізу може використовуватись для одержання різноманітного складу газового середовища: C_2F_4 - при температурах 670-1200 K, CF_4 - при 1200-1400 K та F_2 вище 1400 K.

З урахуванням таких вимог, як хімічна активність, технологічність використання та екологічна чистота, оптимальним матеріалом для створення фторуєчої атмосфери слід вважати тефлон.

Оцінювальні розрахунки щодо фторування оксидів інших дво-валентних металів та елементів першої групи (Li, K, Cs) періодичної системи дають аналогічні результати, що вказує на їх універсальність.

Як модельну систему для дослідження стійкості оксидів РЗЕ у розплавах фторидів лужноземельних металів обрано систему "фторид кадмію-оксиди РЗЕ".

Хімічні процеси у цій системі описано серією реакцій типу:



Залежності потенціалу Гіббса від порядкового номеру РЗЕ для реакцій (1) при температурі 1800 K подано на мал. 1.

Як видно з мал. 1, отримано достатньо характерну залежність, яка поділяє оксиди РЗЕ за їх стійкістю до фториду кадмію на дві групи, що дозволяє сформулювати положення про вибіркочну стійкість оксидів РЗЕ. Оксиди РЗЕ поділяються за їх стій-

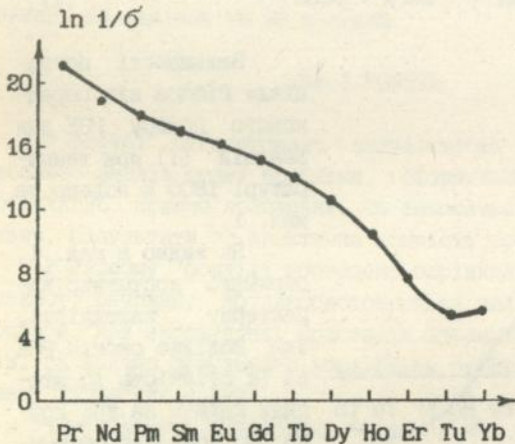
Мал.1. Залежність потенціалу Гіббса для реакцій I від порядкового номеру РЗЕ.

кістю в розплаві фториду кадмію на дві характерні групи. Першу групу складають оксиди легких РЗЕ від La до Tb, для реакцій взаємодії яких із фторидом кадмію характерні великі мінусові значення

потенціалу Гіббса. Це свідчить про ефективність фторування цих оксидів фторидом кадмію. Другу групу складають оксиди від Er до Yb, що стійкі у розплаві CdF_2 . У перехідній області криві зазнають зламу, змінюючи знак потенціалу Гіббса, що свідчить про можливість часткового фторування оксидів Dy та Ho в розплаві CdF_2 .

На підставі встановленого положення визначено препаративні умови керування складом і структурою домішкових ЦС. Щоб одержати кристали тільки з ЦС, до складу яких входить кисень ("R-O" центри), необхідно фторид кадмію легувати оксидами важких РЗЕ, наприклад, ербію, та провести вирощування в інертній атмосфері. Для отримання кристалів з "R-F" центрами - додати фториди легких РЗЕ та провести вирощування у фторуєчій атмосфері. Будь-які проміжні умови будуть призводити до створення змішаних центрів з відповідними змінами властивостей матеріалів, що одержуються.

Експериментальні дослідження показують добре співпадання в розрахунковими даними та прогнозами щодо складу домішкових центрів. Так, зміна електропровідності кристалів CdF_2 , вирощених в



Мал.2. Залежність електропровідності кристалів CdF_2 від РЗЕ, що є введеним.

"R-O" та "R-F" центрами антисимбатні. У першому випадку при збільшенні концентрації введеного оксиду РЗЕ від 0,2 до 2 % мол. електропровідність зростає від 10^{-4} до 10^{-2} $ом^{-1}см^{-1}$. А для кристалів з

інертній атмосфері з домішками оксидів РЗЕ (0,2% мол.), в залежності від порядкового номеру РЗЕ має дві характерні ділянки (мал. 2), які добре співпадають з розрахунковою залежністю потенціалу Гіббса реакцій (I) (мал. 1).

Електропровідність кристалів фториду кадмію з домішками фторидів РЗЕ (0,2 % мол.) однакова для кристалів з будь-якими РЗЕ і складає 10^{-7} $ом^{-1}см^{-1}$. Концентраційні залежності електропровідності для кристалів з

"R-F" центрами при збільшенні концентрації введеного фториду РЗЕ у цьому ж інтервалі концентрацій електропровідність зменшується від 10^{-7} до 10^{-10} $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Провідність кристалів у всіх випадках електронна (за знаком термоерс).

Одержані результати підтверджують положення про вибіркочку стійкість оксидів РЗЕ в розплаві лужноземельних металів, а також дозволяють зробити висновок, що домішка кисню у кристалах CdF_2 , що легуються РЗЕ, є донором електронів.

Оціночні розрахунки щодо фторування оксидів РЗЕ в розплавах інших двовалентних фторидів дають аналогічні результати, що вказує на універсальність виявленого явища та на можливість його використання для прогнозування властивостей кристалів.

В розділі 2 подано результати досліджень процесів взаємодії іодидів лужних металів з кисень-вміщуючими компонентами повітря.

Як модельну обрано систему " $\text{NaI} - \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ ".

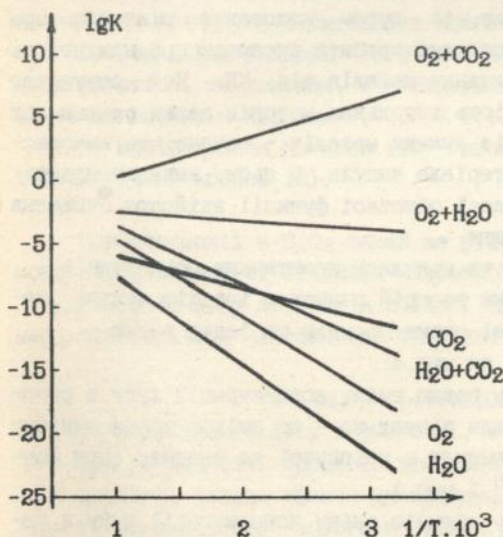
Температурні залежності констант рівноваг основних реакцій у цій системі приведені на мал.3. За значенням констант рівноваг реакції в системі розподі-

ляються на дві групи: реакції з окремими компонентами повітря, рівновага яких зміщена в бік утворення продуктів, і реакції з парами компонентів повітря, рівновага яких зміщена в бік утворення вихідних речовин.

Розрахунок показує, що вихід одних і тих же продуктів у реакціях з окремими компонентами на два порядки нижчий, ніж у реакціях з парами компонентів.

Експериментальна перевірка підтверджує ці висновки.

З одержаних результатів виходить, що поведінка іодиду натрію в розглянутій системі



Мал. 3. Температурна залежність констант рівноваг реакцій у системі NaI -КД.

підпорядковується чіткій закономірності, яку можна назвати принципом однокомпонентної стійкості і сформулювати наступним чином: при взаємодії з компонентами повітря іодид натрію виявляє активність тільки до пар компонентів (O_2+H_2O , O_2+CO_2), а до окремих компонентів повітря іодид натрію хімічно стійкий.

Оціночні розрахунки реакцій взаємодії іодидів Li, K, Cs з кисень-вміщуючими компонентами повітря дають аналогічні результати, що свідчить про можливість застосування принципу однокомпонентної стійкості до всіх іодидів лужних металів.

Подано приклади практичних розрахунків для прогнозування ступеня забруднення кристалів у процесі їх вирощування.

У розділі 3 подано результати пошуку речовин, що забезпечують очищення іодиду натрію від КД, а також експериментальні дослідження кінетики цих процесів та процесів десорбції води.

Для розрахунків рівноваг реакцій було обрано системи "КД - J_2, HJ, SiJ_4 " та "КД - SiO_2 ", як КД розглянуто Na_2O , $NaOH$ та Na_2CO_3 .

Із проведених розрахунків виходить, що найбільш ефективними агентами для очищення NaI від КД є SiJ_4 та SiO_2 . Наприклад, для реакцій взаємодії цих речовин із лугом константи рівноваг при 1000 K складають 10^9 , що дозволяє зробити висновок про можливість глибокого очищення іодидів лужних металів від КД. Цей результат визначає дуже важливу цінність тигельних методів перед рештою при вирощуванні кристалів іодидів лужних металів - можливість використання кварцового скла як матеріала ампули. В цьому випадку матеріал ампули додатково до своєї основної функції здійснює очищення розплаву від шкідливих домішок.

У розділі подано схеми та приклади практичних розрахунків.

Для дослідження кінетики реакцій очищення іодидів лужних металів від КД були застосовані оксид кремнію та іодид водню.

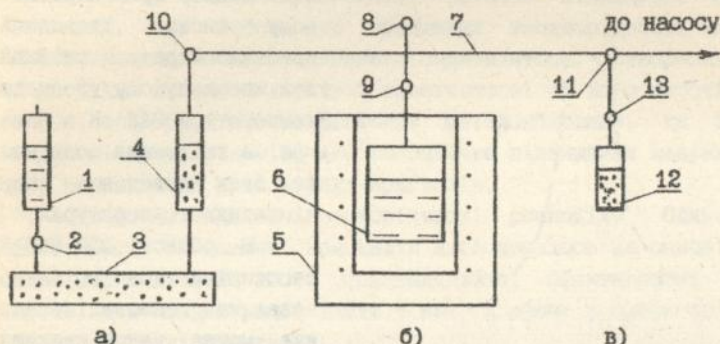
Схему установки подано на мал. 4.

При використанні іодиду водню зміну концентрації луку в розплаві іодиду натрію визначали візуально - за зміною форми меніску розплаву відносно стінок ампули з увігнутої на випуклу (при концентрації луку 10^{-5} - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас.).

При використанні оксиду кремнію зміну концентрації луку з часом здійснювали шляхом визначення маси вимірювальної комірки (12) з п'ятиоксидом фосфору.

При дослідженні кінетичних характеристик реакцій взаємодії КД з іодистим воднем виявлено наступне. При напусканні іодистого вод-

ню у розплав іодиду натрію зміна форми меніску спостерігається через 15-20 хвилин. Характерною особливістю процесів, що досліджуються, є їх велика чутливість до слідів води.



Мал.4.Схема установки для дослідження кінетики реакцій.

а) Пристрій для одержання сухого HI (1 -ємність з іодистоводневою кислотою, 2-технологічний кран, 3-розділювальна ємність з поглиначем вологи, 4-осушувальна колонка з поглиначем вологи).

б) Реакційна комірка (5-піч, 6-ампула з порцією речовини, що досліджується, та домішки, 7 - вакуумна система з датчиком тиску 8 та технологічними кранами 9, 10 та 11).

в) Вимірювальна комірка (12 - пробірка з поглиначем вологи та технологічним краном 13).

При взаємодії з SiO₂ такий же рівень очищення досягається у контакті розплаву зі стінками кварцової ампули за 50-55 годин.

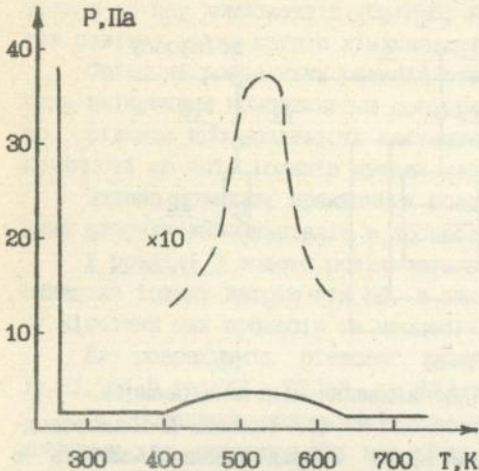
Взаємодія лугу з SiO₂ в області концентрацій нижче за 10⁻⁴ % мас. підкоряється кінетичному рівнянню першого порядку:

$$C_L = -(4 + 0,02t) \quad (1)$$

де: C_L-концентрація лугу в розплаві, t-час експозиції.

При дослідженні процесів десорбції води в іодиді натрію виявлено невідомі раніше ефекти диспропорціювання двоводного кристалогідрату та наявність вологовиділення в інтервалі температур 400-620 K. Вимірювання проводились з використанням реакційної комірки (мал.4б). Вихідна порція іодиду натрію складала ~ 0,5кг. Граничне розрідження у системі - 1,3 Па, швидкість відкачування - 3·10⁻³ м³/с.

Кінетика вакуумного зневоджування NaJ зображена на мал. 5, із якого виходить, що при зниженні тиску характер зневоджування повністю відрізняється від процесу при нормальному тиску.



Мал.5. Зміна тиску у посудині з NaJ в процесі вакуумної термодесорбції.

Двоводний кристалогідрат, стійкий при нормальному тиску до температури 342 К, зникає, а звільнена вода може бути виведеною при кімнатних температурах.

В області 400-620 К спостерігається порівняно невелике газовиділення, яке можна також вважати пов'язаним з водою. Доказом цього є ідентичність картини газовиділення при повторному експерименті з додаванням домішки води.

У розділі 4 розглядається топологія фазових діаграм у системах "NaJ-TlJ", "CsJ-NaJ" і "CsJ-TlJ".

Дослідження фазових діаграм проводилось на основі експериментів по визначенню рівноважних коефіцієнтів розподілу (k) в використанні методів нерівноважної спрямованої кристалізації.

Це дозволило уточнити значення рівноважних коефіцієнтів розподілу активуючих домішок, необхідних для вирішення питань керованої сегрегації скінтіляційної ефективності.

За результатами досліджень визначено, що діаграма плавлення системи "NaJ-TlJ" характеризується як евтектична. Коефіцієнт розподілу TlJ дорівнює $0,25 \pm 0,03$ і не змінюється до 55 мол.% TlJ.

Для системи "CsJ-TlJ" характерною є діаграма з безперервною областю твердих розчинів. В області малих концентрацій домішок коефіцієнт k постійний ($0,18 \pm 0,01$), потім плавно зростає до одиниці в точці рівних концентрацій.

Діаграма системи "CsJ-NaJ" - евтектична. Для неї є характерною стрибкоподібна зміна величини k : в області концентрацій до 10^{-4} % мас. k складає 0,42, в іншій області концентрацій - 0,02.

У розділі 5 подано результати досліджень умов вирощування двокомпонентних кристалів іодидів лужних металів з великим відношенням висоти до діаметру та заданою неоднорідністю сцинтиляційної ефективності по висоті.

У якості основних розглянуто питання підвищення прозорості кристалів, яке забезпечує зменшення неоднорідності коефіцієнту світлозбирання по висоті довгого сцинтилятора, створення заданої неоднорідності сцинтиляційної ефективності по його висоті, що компенсує неоднорідність коефіцієнту світлозбирання, та збільшення швидкості кристалізації, яке забезпечує підвищення надійності процесу вирощування довгомірних кристалів.

Створення заданої неоднорідності розподілу сцинтиляційної ефективності по довжині кристалів здійснювалось на основі використання відомої залежності сцинтиляційної ефективності кристалів NaJ(Tl) від концентрації талію у них та ефектів сегрегації домішок при вирощуванні кристалів.

У звичайних умовах системи NaJ(Tl) і CsJ(Tl) є неконсервативними (фактори випаровування домішки та основи дуже відрізняються), що перешкоджає можливості створення сегрегації домішки.

Для переведення цих систем у консервативні було вастосовано методи кристалізації у герметичних ізольованих ампулах, що визначило вирішальну перевагу ампульних методів перед іншими.

Характер розподілу активатора у цьому випадку визначається рівнянням Пфанна, що дозволяє звести завдання одержання керованої неоднорідності сцинтиляційної ефективності до розрахунку вихідної концентрації активатора (C_0) шляхом узгодженого рішення рівнянь:

$$C(0) = k/C_0\{1-g(0)\}^{k-1} \quad C(H) = k/C_0\{1-g(H)\}^{k-1} \quad (2)$$

де: $C(0)$ та $C(H)$ - концентрації активатора у початковій і кінцевій частинах кристалу, що визначаються із відомої залежності сцинтиляційної ефективності від концентрації активатора; $g(0)$ та $g(H)$ - відносні координати початкової та кінцевої частин кристалу на прогнозованій висоті заготовки кристалу.

Вирішення питань підвищення прозорості двокомпонентних кристалів, збільшення швидкості їх росту та надійності процесу одержання визначається умовами відомого співвідношення:

$$G_L/V_d > -mC_L(1-k)/kD_{\text{диф}}. \quad (3)$$

де: G_L - градієнт температури в розплаві в зоні фронту кристалізації (ФК); V_d - допустима швидкість кристалізації; m - тангенс кута нахилу солідусу; $D_{\text{диф.}}$ - коефіцієнт дифузії домішки у розплаві.

Вибір величини допущеної швидкості кристалізації за ознакою масопереносу домішки як критерію процесу, було здійснено виходячи із загальноприйнятих поглядів на процеси кристалізації подвійних систем, згідно з якими масопереніс домішки є лімітуючою стадією процесу кристалізації.

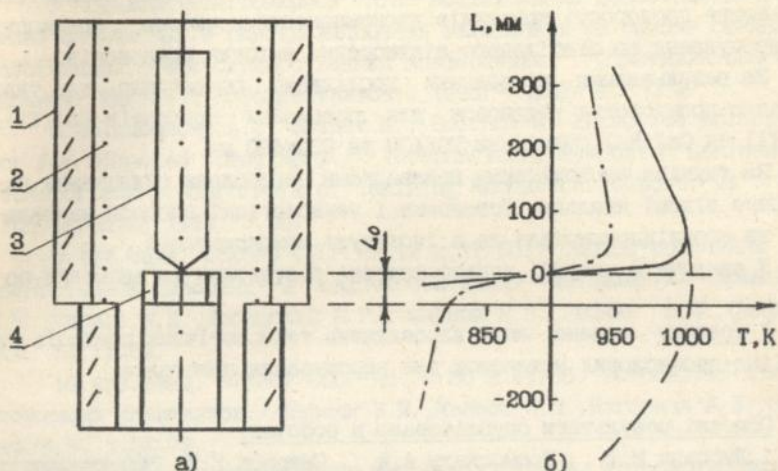
Згідно з виразом 3, збільшення допустимої швидкості кристалізації двокомпонентних систем пов'язано із збільшенням градієнту температури в області ФК та з підвищенням ефективності перемішування розплаву у цій області, рівновзначним збільшенню ефективного значення коефіцієнту дифузії.

В результаті аналізу теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень температурних полів при використанні різноманітних варіантів теплових вузлів розроблено конструкцію теплового вузла, який забезпечує суміщення великих градієнтів температур з ефективним перемішуванням розплаву.

Схему конструкції теплового вузла установки та розподіл температури по висоті подано на мал. 6а та 6б.

Суть рішення полягає у наступному. Верхню камеру печі виконують таким чином, щоб основна потужність її нагрівача була зосередженою у нижній частині (на висоті, приблизно рівній діаметру ампули). Вимірюючи розподіл температури по висоті камери (штрихова лінія на мал. 6б), визначають координату (L_0) максимуму температури по висоті. Далі у робочий об'єм верхньої камери печі вміщують примусово охолоджуваний кільцевий холодильник (4) таким чином, щоб його верхній торець збігався з координатою (L_0) максимальної температури. При цьому приймаються заходи, щоб температурне поле навколо холодильника викривлювалось якомога менше (теплоізоляція зовнішньої поверхні холодильника, мінімальна товщина кільця тощо). У результаті температурне поле по висоті установки набуває вигляду, зображеному на мал. 6б.

Із мал. 6 видно, що для запропонованого рішення характерні високі плюсові градієнти температури ($50-150^\circ/\text{см}$), локалізовані на невеликій ділянці висоти печі, і достатньо ефективно перемішування розплаву, рушійними силами якого є мінусовий осьовий градієнт температури, максимально наближений до ізотерми кристалізації, та радіальний градієнт в області ФК, впливи яких складаються.



Мал.6. Схема конструкції теплового вузла (а) та температурний профіль вдовж осі печі (б). 1 - верхня камера печі з нагрівачем 2; 3-ампула з речовиною; 4-кільцевий холодильник. - - - температурний профіль вдовж осі печі без холодильника; - - та — - відповідно вдовж осі печі та вдовж внутрішньої поверхні холодильника.

Порівняльна оцінка ефективності конструкції теплового вузла в точки зору гранично допустимої швидкості кристалізації двокомпонентних систем (за ознакою стійкості рівного ФК) дає наступні результати.

При вирощуванні кристалів Na(Tl)J (0,3 % мас. TlJ) діаметром 100 мм з використанням традиційного обладнання "коміркова" структура ФК спостерігається при швидкості опускання ампули 3-4 мм/год.

При використанні запропонованої конструкції теплового вузла стійкість рівного ФК спостерігається при швидкості переміщення ампули до 20 мм/год. При цьому ФК набуває сильно увігнуту відносно розплава форму, що перешкоджає подальшому збільшенню швидкості кристалізації.

Одержані дані дозволяють зробити висновок, що лімітуючим фактором, який визначає допустиму швидкість кристалізації двокомпонентних систем, при використанні запропонованої конструкції теплового вузла є процес теплопереносу, що вважалось характерним для кристалізації тільки чистих речовин.

ЛІНБ ім. В. Стефана
АН Ужгород

З точки зору практичних результатів це означає можливість збільшення прозорості кристалів двокомпонентних систем, швидкості їх вирощування та стабільного відтворення якісних показників.

За результатами проведених досліджень розроблено два типи дослідно-промислових установок для одержання кристалів NaJ(Tl) , CsJ(Tl) та CsJ(Na) розмірами 70×400 та 200×400 мм.

За техніко-економічними показниками розроблене обладнання перевершує відомі аналоги. Установки і технологічні процеси впроваджені на промпідприємствах та в Інституті монокристалів.

У заключній частині подано основні результати та висновки роботи.

У додатку подано акти впровадженя технологічних процесів та дослідно-промислових установок для вирощування кристалів.

Основні результати опубліковано в роботах:

1. Дубовик М.Ф., Промоскаль А.И., Смирнов Н.Н. Эффективность фторирующей атмосферы при выращивании кристаллов фторидов щелочноземельных элементов. // Известия АН СССР, Неорганические материалы. - 1968. - т. IV, - №. - С. 1580-1583.

2. Скоробогатов В.С., Дубовик М.Ф., Промоскаль А.И., Смирнов Н.Н. Аддитивное окрашивание и электропроводность кристаллов CdF_2 , активированных редкоземельными ионами. // Спектроскопия твердого тела. - 1969. - IV. - С. 139-142.

3. Крайнюков Н.И., Смирнов Н.Н. Термодинамика процессов термического разложения йодистого натрия кислородсодержащими компонентами воздуха. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры: Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1969. - Вып. 5. - С. 59-68.

4. Смирнов Н.Н., Любинский В.Р. Термодинамический анализ процессов взаимодействия кислородсодержащих примесей в йодистом натрии с различными раскислителями. // Монокристаллы и техника: Харьков. ВНИИ монокристаллов. - 1972. - Вып. 7. - С. 95-101.

5. Вершинина С.П., Говорова Р.А., Зубенко Л.С., Кисиль И.И., Кравченко Н.Г., Нагорная Л.Л., Смирнов Н.Н., Цирлин Ю.А. Спектрометрические характеристики детекторов на основе кристаллов NaJ(Tl) с большим отношением высоты к диаметру. // Монокристаллы и сцинтилляторы: Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1977. - С. 72-74.

6. Вобырь В.И., Вершинина С.П., Глобус М.Е., Смирнов Н.Н., Янкевич В.Л. Компенсация осевой неоднородности светового выхода сцинтилляционных неорганических кристаллов. // Монокристаллы, их полу-

чение и свойства: Харьков: Институт монокристаллов. 1982. С.93-98.

7. Ковалева Е.Н., Смирнов Н.Н. Исследование особенностей получения оптических и сцинтилляционных материалов на основе смешанных галогенидов. // Межгосударственная конференция "Сцинтилляторы-93": Харьков: Институт монокристаллов. - 1993. - Часть 1. - С.97.

8. Dolgoplova A., Grinev B., Smirnov N. Effective scintillator for computed tomography. // International symposium Luminescent Detector and Transformers of Ionizing Radiation "Lumdetr'94". Tallinn. Estonia. 1994. - P.35.

9. Авт. свид. 262859 СССР кл.12 g,17/00. Способ получения монокристаллов щелочных и щелочноземельных металлов. // Крайнюков Н.И., Кисиль И.И., Любинский В.Р., Смирнов Н.Н., Рыбкин Ю.Ф., Смирнова О.М. 24.11.69.

10. Авт. свид. 575807 СССР кл. С 30 В 11/00. Устройство для выращивания кристаллов. // Вирман Б.И., Иванов Н.П., Нагорная Л.Л., Смирнов Н.Н. 2.04.73.

11. Авт. свид. 665426 СССР кл. В 01/J 17/06. Устройство для выращивания кристаллов. // Иванов Н.П., Нагорная Л.Л., Смирнов Н.Н. 8.02.79.

12. Авт. свид. 989912 СССР кл. С 30 В 11/00. Устройство для выращивания кристаллов из расплава в ампуле. // Смирнов Н.Н., Вобыр В.И. 14.09.82.

13. Авт. свид. 1061533 СССР кл. С 30 В 35/00. Устройство для выращивания кристаллов из расплава в ампуле. // Вобыр В.И., Иванов Н.П., Радкевич А.В., Рябовол А.В., Смирнов Н.Н., Стадник П.Е. 15.08.83.

14. Авт. свид. 1673652 СССР кл. С 30 В 11/00. Ампула для выращивания кристаллов из расплава. // Смирнов Н.Н., Сухостат В.А., Ковалева Е.Н., Гресь Н.В. 1.05.89.

15. Авт. свид. 1580884 СССР кл. С 30 В 11/0. Устройство для выращивания кристаллов. // Вобыр В.И., Михайлов И.Н., Смирнов Н.Н., Чиненов А.А. 22.03.90.

Смирнов Н.Н. Физико-химические особенности получения кристаллов галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.03 - технология, оборудование и производство материалов и приспособлений электронной техники, Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 1996.

Защищается 6 научных работ, 7 авторских свидетельств и тезисы 2 докладов на конференциях, которые содержат теоретические и экспериментальные исследования процессов дегидратации и очистки материалов от кислородных примесей и управления составом и распределением примесных центров свечения. Сформулированы положение избирательной устойчивости оксидов редкоземельных элементов в расплавах фторидов двухвалентных металлов и принцип однокомпонентной устойчивости йодидов щелочных металлов при взаимодействии с кислородными компонентами воздуха. Разработана конструкция теплового узла для выращивания смешанных кристаллов и технология получения длинномерных сцинтилляторов.

Smirnov N.N. Physico-chemical features of the preparation of alkali and alkali-earth halide crystals.

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences in Speciality 05.27.03 - Technology, equipment and production of electron engineering materials and devices, Institute for Single Crystals of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, 1996. 6 scientific publications, 7 autor's certificate and 2 reports abottracts on scientific Conferences are being defended including theoretical and experimental studies of materials dehydration and purification from oxygen-containing impurities and of impurity emission centers composition and distribution control. The statement about the selective stability of rare-earth oxides in a melt and the single-component stability principle for alcali iodides under interaction with the air oxygen components has been formulated. The heat bloc construction to grow mixed crystals and long-dimension scintillator production technology has been developed.

Ключові слова: сцинтилятор, розподіл активатора, центри світіння, кисневі домішки, прозорість, градієнт температури, фронт кристалізації, швидкість кристалізації.

ПОС. Н. С. А

Подписано к печати 6.02.96 г. Формат 60x84 1/16.

Уч.-изд. л. 1. Тираж 100. Зак. 16,

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

11150

