

УДК 548.31; 548.73 (575.2) (04)

МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ФТОРИДА НАТРИЯ

Т.С. Королева – канд. физ.-мат. наук

First time there have been developed fiber crystals NaF-U and NaF-U,Cu by methods of Micro Pulling Down (MPD) and Laser Heated Pedestal Growth (LHPG).

Сцинтилляционные материалы на базе фторидов натрия являются перспективными для создания эффективных детектирующих устройств. Большой интерес представляет создание экранов на основе кристаллов NaF для визуализации потоков рентгеновского, электронного и нейтронного излучений, что может найти широкое применение в системах неразрушающего контроля в томографии, рентгенографии, геологии, дозиметрии, таможенной практике и в сфере безопасности.

Необходимо отметить, что разработка сцинтилляционных экранов высокого пространственного разрешения на базе монокристаллов сопряжена с некоторыми трудностями, связанными с вопросами разделения сцинтиллирующих областей и придания им минимально возможных размеров. Использование для этих целей волоконных структур решает вышеуказанную проблему, обеспечивая пространственное разрешение на уровне нескольких микрон. В связи с этим выращивание кристаллов фторида натрия в виде волокон представляется весьма актуальным.

Обзор традиционных методов выращивания щелочно-галогидных кристаллов. Традиционно для выращивания объемных щелочно-галогидных кристаллов используются методы Бриджмена-Стогбаргера и Киропулоса [1–3]. Метод Бриджмена-Стогбаргера не нашел широкого применения из-за низкого качества получаемых образцов. Его суть заключается в кристаллизации содержимого расплава, находящегося в тигле специальной формы.

Для получения крупных монокристаллов фторидов часто используется метод Киропулоса, при котором кристалл растет на вращающейся затравке вне контакта со стенками тигля, что позволяет создавать образцы с хорошей структурой. Однако при этом методе рост происходит в воздушной среде, следовательно, элементы воздуха (кислород, азот и др.) входят в состав выращенных образцов в качестве неконтролируемой примеси. Следует отметить, что при синтезе кристаллов NaF, активированных ураном, это обстоятельство является преимуществом, так как многочисленные исследования показали, что шестивалентный уран (обладающий яркой люминесценцией) входит в кристаллическую решетку фторидов лития и натрия только в присутствии кислорода [4].

Для выращивания ионных кристаллов с малой плотностью дислокаций разработан модифицированный метод Киропулоса – метод “перетяжек” [1–4]. При этом способе рост кристалла идет ступенчато: выращенный небольшой кристалл поднимается над расплавом и затем сам играет роль затравки для следующего участка растущего кристалла. Основанием для разработки этого метода послужили следующие соображения. При выращивании кристалла из расплава в растущий кристалл переходят дислокации, существующие в затравке. Дислокационные линии распространяются во все стороны и заканчиваются на боковой поверхности кристалла. При ступенчатом выращивании на каждом этапе роста с расплавом будет соприкасаться лишь нижняя часть кри-

сталла с меньшим числом дислокационных линий, поэтому в каждый следующий участок (ступеньку) кристалла перейдет меньшее количество дислокаций.

Существуют и другие способы и модификации известных методов выращивания кристаллов, однако ни один из них не позволяет получать образцы в виде волокон. Методы лазерного разогрева (Laser Heated Pedestal Growth) и микровытягивания (Micro Pulling Down), которые будут описаны ниже, – единственные на данный момент способы получения монокристаллов фторидов щелочных металлов такой формы.

Выращивание волокон методом микровытягивания. Суть метода микровытягивания (Micro Pulling Down Method) заключается в том, что разогретый в тигле расплав, вытягивается монокристаллической затравкой через микроотверстие тигля (рис. 1).

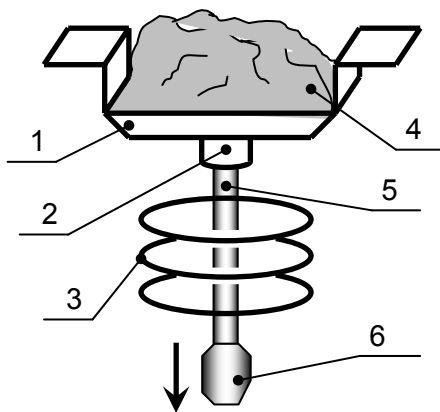


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для метода микровытягивания: 1 – тигель; 2 – микроотверстие для вытягивания; 3 – нагреватель; 4 – расплав; 5 – выращиваемое волокно; 6 – затравка.

Для выращивания волокон этим методом использовали установку Micro-Pull Down System S08-4521 (Japan) – рис. 2. Весь процесс разогрева шихты и роста волокна контролировали при помощи цифровой видеокамеры, изображение с которой подавалось на монитор.



Рис. 2. Внешний вид экспериментальной установки Micro-Pull Down System S08-4521 (Japan) для выращивания монокристаллов в виде волокон методом микровытягивания.

Выращивание проводилось из платиновой чашки с отверстием на дне, которое имеет наружный диаметр 400 мкм, а внутренний – 200 мкм. Температура расплава – 1040–1050°C. Шихта загружалась в чашку и, расплавляясь, стекала в микроотверстие на дне чашки. Когда расплав достигал нижнего выхода микроотверстия, к нему подводилась закрепленная на штоке затравка. Этот начальный этап, предшествующий процессу роста волокна, представлен на рис. 3 а, б.

После того, как возник контакт между расплавом и затравкой, начиналось медленное движение затравки вниз с вытягиванием волокна из расплава. Скорость движения затравки и температура расплава определяют толщину выращиваемого волокна. В процессе вытягивания, во избежание образования трещин на сформированном волокне, затравка и кристалл по всей длине подогреваются радиальной печью.

На рис. 4 показаны фотографии волоконных кристаллов в процессе роста: (а) – самое начало ростового процесса, видно ярко светящееся растущее волокно и затравка, имеющая больший диаметр. При скорости роста образца – 0,86 мм/мин по краям затравки наблюдалась спонтанная кристаллизация в виде дендритов. (б) – процесс роста – видна часть уже выращенного кристалла (кристалл имеет ступенчатую поверхность).

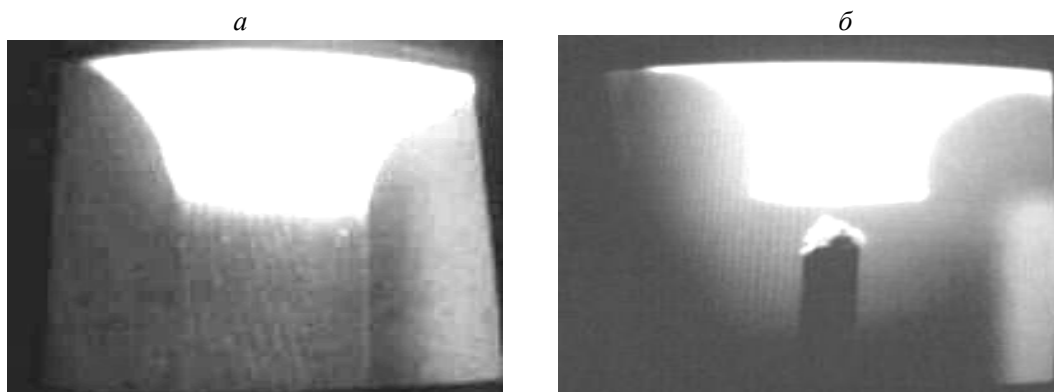


Рис. 3. Фотографии, сделанные в процессе микровытягивания: а – вид микроотверстия тигля без заправки; б – заправка подведена к выходному микроотверстию тигля.

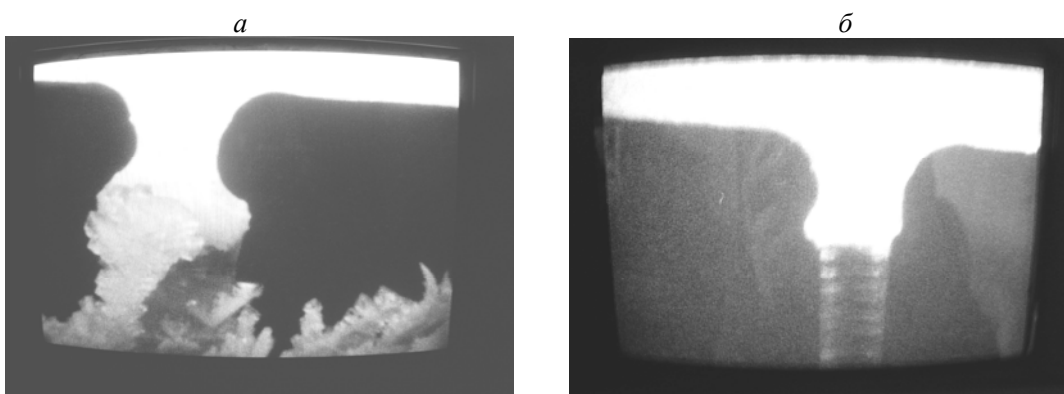


Рис. 4. Фотографии кристаллов NaF-Cu в процессе роста по методу микровытягивания: а – начальный этап; б – заключительный этап

На рис. 5 представлено фото образцов NaF-Cu и NaF-U,Cu, выращенных методом микровытягивания. Часть образца, имеющая больший диаметр, – это заправка, на которой выращивалось волокно.

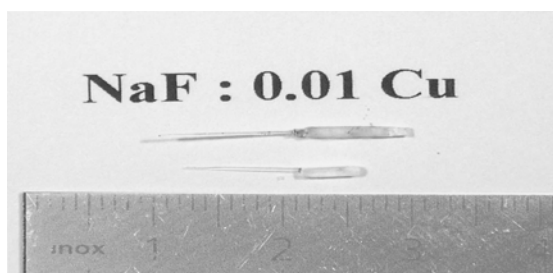


Рис. 5. Образцы волокон NaF-Cu, полученные методом микровытягивания

Выращивание волокон методом лазерного разогрева. Суть метода лазерного разогрева (Laser Heated Pedestal Growth Method) заключается в том, что предварительно заготовленный тонкий монокристалл (или прессованный поликристалл) подвергается локальному разогреву лазерным лучом при одновременном медленном движении образца вверх (рис. 6).

Для выращивания методом лазерного разогрева применялась установка Cyberstar S.A. (Grenoble-Echirolles-France) – рис. 7, состоящая из ростовой камеры, CO₂-лазера ($N_{\text{л}} \approx 250$ Вт) с системой фокусировки на место расплава, механических приводов заготовки и волокна и электронных блоков управления.

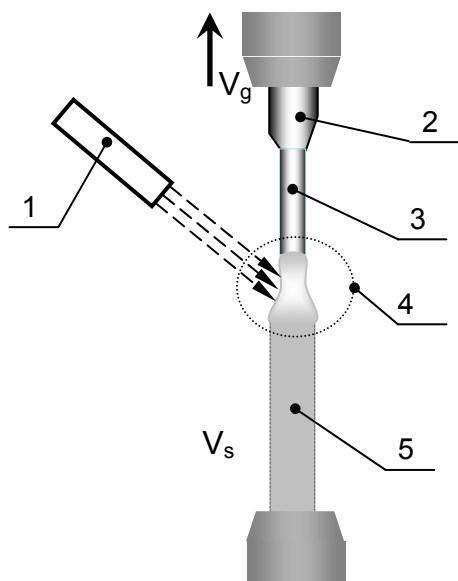


Рис. 6. Схема экспериментальной установки для метода лазерного разогрева: 1 – лазер; 2 – часть исходной заготовки, закрепленная в держателе; 3 – выращиваемое волокно; 4 – область формирования волоконного монокристалла (лазерного разогрева); 5 – исходная заготовка.

Заготовки для получения волокон были сделаны из выращенных ранее в Институте физики НАН Кыргызстана монокристаллов NaF:Cu и NaF:U,Cu, путем нарезки последних

на пластины толщиной 1 мм алмазной пилой ISOMET low speed (Boecheer LTD). Пластины затем разрезались на стержни размерами 1×1×15 мм струной Precision Diamond Wire Saw. Альтернативным способом изготовления заготовок является прессование кристаллической шихты.

Рост волокон LHPG-методом происходит следующим образом. Стержень заготовки крепится торцами в держателе штока, который медленно движется вверх. На верхнюю часть заготовки направляется лазерный луч, энергии которого хватает, чтобы на небольшом участке заготовки полностью расплавить ее материал. При движении штока расплавленный участок выходит из зоны разогрева, при этом происходит перекристаллизация материала с формированием волокна. Одновременно в зону действия лазера попадает следующий участок заготовки. Процесс роста волокна представлен на рис. 8.

Форма вытягиваемого волокна близка к цилиндрической, что связано с наличием сил поверхностного натяжения в расплаве, которые, стремясь минимизировать потенциальную энергию поверхности жидкости, придают ей форму с наименьшей свободной площадью.

Методом лазерного разогрева были получены LHPG-волокна NaF:Cu и NaF:U,Cu длиной до 4 см и диаметром порядка 1 мм (рис. 9). Скорость роста волокон – 50 мм/ч.

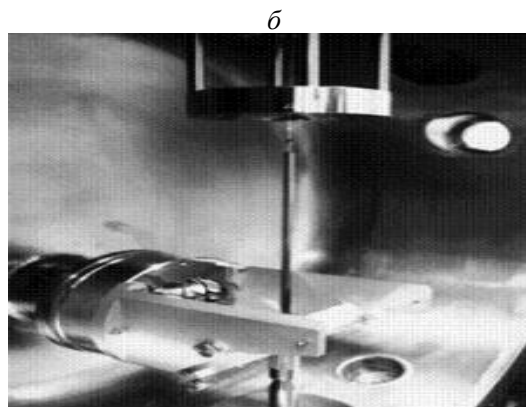
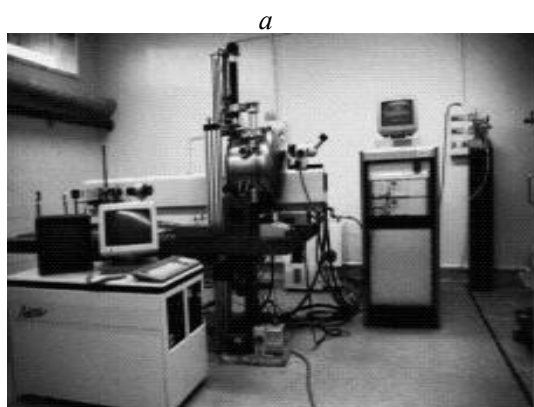


Рис. 7. Внешний вид экспериментальной установки Cyberstar S.A для выращивания монокристаллов в виде волокон методом лазерного разогрева: а – общий вид; б – вид в области лазерного нагрева

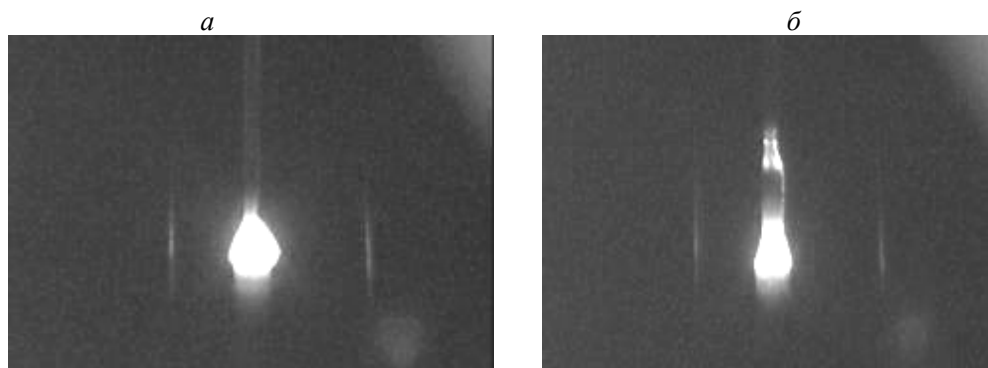


Рис. 8. Фотографии, сделанные в процессе лазерного разогрева:
а – начальная стадия; б – последующая стадия.

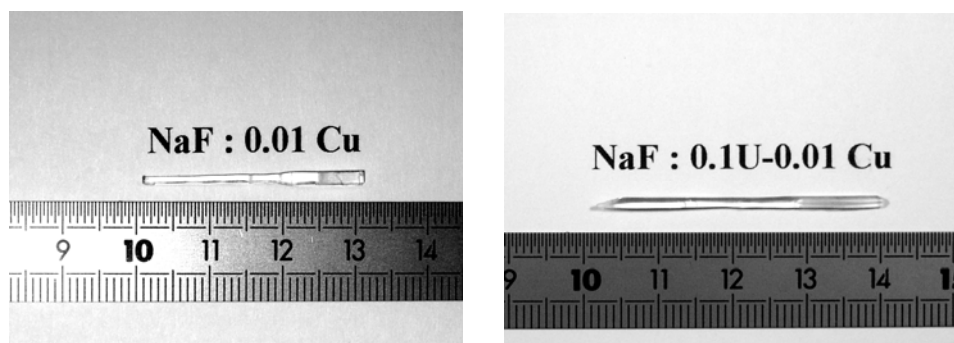


Рис. 9. Образцы волокон NaF-Cu и NaF-U,Cu, выращенные методом лазерного разогрева.

Первичный анализ выращенных волокон показал, что волокна имеют сложную структуру поверхности и объема с параметрами, отличными от параметров эталонных большего размера кристаллов NaF.

В лаборатории люминесцентных материалов Лионского университета (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Université Lyon 1, France) автором были впервые получены волокна монокристаллов NaF-U и NaF-U,Cu методами лазерного разогрева (Laser Heated Pedestal Growth Method) и микровытягивания (Micro Pulling Down Method). Начаты исследования ряда физических и люминесцентно-оптических свойств этих волокон в сравнении со свойствами объемных кристаллов NaF-U и NaF-U,Cu с использованием методов ядерной физики, оптической спектроскопии, методов фото-, рентгено-, катодо- и ионолюминесценции, а также методов оптической и растровой электронной микроскопии.

Автор благодарит сотрудников фирмы Fibercryst (Лион, Франция) за помощь в проведении эксперимента; профессора Б.В. Шульгина (г.Екатеринбург) и профессора Ch.Pedrini (Université Lyon-1, France) за помощь в работе и обсуждение результатов.

Литература

1. Кидибаев М.М. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li,Na)F-U,Me. – Каракол; Екатеринбург: ИГУ, УГТУ, 1999. – 220 с.
2. Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. – М.: ГИ технико-теоретической литературы, 1954. – 411 с.
3. Рост кристаллов: Сб. статей. – М.: Наука, 1957–1968. – Т. 1–8.
4. Алыбаков А.А., Добржанский Г.Ф., Губанова В.А. Выращивание ионных кристаллов с малой плотностью дислокаций // Кристаллография. – 1964. – Т. 9. – Вып. 6. – С. 940– 942.