

Национальная академия наук Украины
НТК «Институт монокристаллов»
Институт сцинтилляционных материалов

Состояние и перспективы развития функциональных
материалов для науки и техники ®

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Инженерия, устройства, применение

Харьков
2011

НИЗКОГРАДИЕНТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РОСТА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Я.В. ВАСИЛЬЕВ, Ю.А. БОРОВЛЕВ, Е.Н. ГАЛАШОВ, Н.В. ИВАННИКОВА,
Ф.А. КУЗНЕЦОВ, А.А. ПАВЛЮК, Ю.Г. СТЕНИН, В.Н. ШЛЕГЕЛЬ

Метод Чохральского – вытягивание кристаллов из расплава на вращающуюся затравку – начал интенсивно развиваться после работы Тила и Литтла по выращиванию кристаллов германия. Вскоре он стал основным в производстве кристаллов, в том числе – сцинтилляционных. Этапы развития и эволюции метода Чохральского и его модификаций рассмотрены в обзорах [1, 2]. Цель настоящей работы – показать на нескольких примерах возможности низкоградиентной модификации метода Чохральского. Конкретно речь пойдет об успешной разработке и применении низкоградиентной модификации метода в Институте неорганической химии СО РАН (ИНХ СО РАН) для роста сцинтилляционных оксидных кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, CdWO_4 , технология которых доведена до производственной стадии, а также кристаллов ZnWO_4 и ZnMoO_4 , выращенных для экспериментов по поиску “редких событий”. Такой небольшой список объектов обусловлен, прежде всего тем, что метод низких градиентов не получил должного признания и распространения, несмотря на ряд его достоинств. Кроме того, пока что метод реализован в варианте с резистивным нагревом с максимальной рабочей температурой $\sim 1300^\circ\text{C}$.

Описываемый вариант низкоградиентного метода Чохральского в главных чертах был разработан в ИНХ СО РАН при решении задачи

выращивания двойных щелочно-редкоземельных молибдатов и вольфраматов, имеющих общую формулу: $M^+R^{3+}[\text{Mo(W)O}_4]_2$ где $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Tl}$. $R = \text{Ln, Bi, In, Sc, Y, Al, Gd, Fe, Cr}$... Ряд кристаллов соединений указанного класса, например $\text{KGd(WO}_4)_2\text{:Nd}^{3+}$ (КГВ), оказался перспективным для создания новых высокоэффективных сред для лазерной техники. Попытки вырастить объемные однородные кристаллы этого класса соединений с размерами, достаточными для изготовления рабочих элементов, используя традиционные методы и подходы, оказались безрезультатными. В конце 70-х годов А.А. Павлюку удалось решить эту задачу, существенно модифицировав метод Чохральского, в частности, снизив градиенты температуры в зоне кристаллизации до уровня порядка 0.1–1 К/см. В открытой печати сведения о разработанной тогда конфигурации кристаллизационного узла, не претерпевшей позднее принципиальных изменений, были опубликованы лишь в 1992 году [3]. Первоначально метод был реализован для выращивания кристаллов из высокотемпературных растворов. По причинам, обсуждаемым ниже, возможности выращивания из расплава на первом этапе были крайне ограничены и требовали большого искусства. В дальнейшем для стабилизации процесса была применена обратная связь по сигналу веса кристалла, что позволило распространить низкоградиентный метод на рост из стехиометрических расплавов.

Изменения в характере протекания процесса кристаллизации, обусловленные снижением температурных градиентов на порядки, оказались столь существенными, что можно говорить об отдельной разновидности метода Чохральского – низкоградиентном методе Чохральского. В дальнейшем мы будем использовать англоязычную аббревиатуру – LTG Cz (*low thermal gradient Czochralski technique*). Для традиционного метода Чохральского характерны градиенты температуры в десятки и сотни градусов на см, при которых форма фронта кристаллизации практически повторяет форму изотерм. При таких градиентах поверхность раздела кристалл–расплав становится атомно-шероховатой, рост происходит по нормальному механизму, подавлено проявление граней на округлом фронте кристаллизации, приводящих к возникновению неоднородностей в кристалле [2, 4, 5, 6]. Другой крайний случай, т. е. когда весь фронт образован гранными формами [7], возможно реализовать

в методе низких градиентов. Приведенные ниже примеры показывают, что такие условия открывают альтернативный путь выращивания и производства высокосовершенных кристаллов.

После организации выпуска разработанной в ИНХ ростовой аппаратуры на Опытном заводе СО РАН, метод был применен в ИНХ и в других организациях для выращивания парателлурита, молибдата свинца, ниобата лития, КТР и других кристаллов из расплава и из раствора в расплаве, за счет чего удалось существенно улучшить качество кристаллов и увеличить их размеры. Лишь в середине 80-х годов, когда низкоградиентная технология выращивания кристаллов КГВ уже была внедрена в промышленность, метод LTG Cz был впервые применен для выращивания скнтилляционных кристаллов ВГО.

1. Схема и основные особенности метода

Схема метода показана на рис. 1.1. Тигель с расплавом помещен в печь сопротивления, имеющую, как правило, не менее трех зон с независимыми контурами регулирования температуры. Сверху печь закрыта слоем теплоизоляции, в котором имеется отверстие для штока затравкодержателя. В донней изоляции имеется отверстие для грузоприемного штока весового датчика. Тигель закрыт крышкой с патрубком, через который в зону кристаллизации вводится шток затравкодержателя, так что в течение всего процесса кристалл не выходит за пределы тигля. Такая система позволяет поддерживать аксиальный и радиальный градиент в расплаве на уровне 0.1–1.0 К/см.

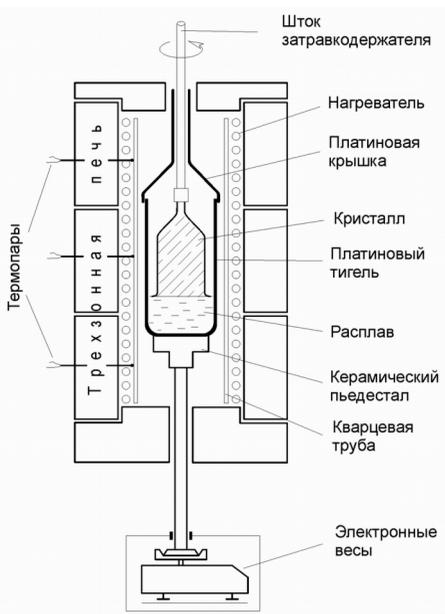


Рис. 1.1. Схема низкоградиентного метода Чохральского

Как видно из конструкции кристаллизационной ячейки, тепловой узел не имеет окон для наблюдения, поскольку они искажали бы тепловое поле. Оператор может судить о происходящем в зоне кристаллизации только по показанию весового датчика. В частности, наблюдая за показаниями датчика, оператор производит затравление.

Наиболее существенные особенности процесса выращивания в условиях таких малых градиентов следующие:

- колебания температуры в расплаве, приводящие к неоднородности кристалла, становятся пренебрежимо малыми;
- термические напряжения снижаются до уровня, при котором они не приводят к образованию дефектов в кристаллах;
- не происходит прорастания дислокаций из затравки в объем кристалла;
- ввод штока затравки через патрубок, играющий роль “диффузного затвора”, а также уменьшение максимальной температуры расплава подавляет процессы разложения и испарения расплава;
- преобладающим становится слоевой механизм роста, при этом фронт кристаллизации может быть полностью ограниченным;
- диаметр кристалла может составлять ~ 0.8 от диаметра тигля, причем при отрыве кристалла от расплава не требуется участка сужения.

Отметим, что снижение градиентов улучшает условия работы нагревательного элемента и увеличивает срок его службы, поскольку при одной и той же температуре расплава температура нагревательного элемента в условиях низких градиентов ниже, чем для традиционной версии метода Чохральского. Кроме того, за счет подавления испарения расплава нагреватель здесь хорошо защищен от взаимодействия с химическими элементами, входящими в состав расплава, а расплав защищен крышкой с патрубком от попадания летучих соединений, выделяющихся из нагревателя.

Следует отметить, что отдельные сообщения о преимуществах применения предельно низких градиентов в методе Чохральского встречались в литературе. В качестве примера можно указать на работу 1969 года [8], в которой почти все перечисленные выше особенности и достоинства низкоградиентного метода Чохральского были сформулированы и продемонстрированы на примере выращивания

прозрачных свободных от полосчатости кристаллов $Ba_2NaNb_5O_{15}$, имеющих температуру плавления около 1450°C . Для снижения градиентов тигель высотой 50 мм, закрытый платиновой крышкой, помещался в печь высотой 400 мм с резистивный нагревателем из сплава Pt-40% Rh. Однако ни этот, ни другие аналогичные результаты не получили надлежащего развития. По-видимому, исследователям не удалось получить воспроизводимых результатов в силу неустойчивости, присущей системе кристалл–расплав при низких градиентах, и не случайно авторам цитируемой работы не удалось вырастить кристаллы диаметром более нескольких мм из тигля диаметром 50 мм.

Из используемых на практике методов роста, имеющих общие черты с методом LTG Cz, следует назвать методы ГОИ и метод теплового обмена.

Метод ГОИ, являющийся модификацией метода Кирополуса, был предложен М.И. Мусатовым для выращивания сапфира в начале 70-х годов [9]. Основные принципы, история создания и развития метода, описаны его автором в работе [10]. Также как и в методе LTG Cz, кристалл растет и охлаждается внутри тигля с минимальным зазором со стенкой тигля; характерный уровень градиентов температуры в зоне кристаллизации, согласно цитированным работам, $-0.5-10\text{ К/см}$ – близок к значениям, полученным в расчетной модели [11].

Сегодня методом ГОИ, называемым также методом Мусатова, в промышленности производят кристаллы сапфира весом до 80 и более кг. Что касается использования метода Мусатова для роста других кристаллов, в частности – скинтилляционных, то все ограничивается единичными публикациями. Так, в работе [12] показано, что кристаллы LSO, выращенные модифицированным методом Мусатова, обладают более высокими скинтилляционными характеристиками, чем полученные по методу Чохральского, причем на спектрах люминесценции этих образцов не наблюдается появления двух скинтилляционных пиков.

В методе теплового обмена (HEM – *heat exchanger method*) градиенты в расплаве могут меняться в широких пределах, и в частности, используются малые градиенты [13]. Пожалуй, основным объектом здесь тоже остается сапфир, но класс соединений, выращиваемых

методом НЕМ, намного шире, чем для метода ГОИ. В частности, этим методом выращиваются кристаллы ВГО [14]

Тепловые условия. Естественно, четкой границы между большими и малыми градиентами провести нельзя, следует говорить о качественных различиях, о порядках величин. Опуская вопросы моделирования тепло- и массопереноса, ограничимся здесь практической стороной дела и покажем на конкретном эксперименте, о каких тепловых условиях идет речь.

Прямых экспериментальных данных об осевых градиентах температуры в расплаве нет, так как при малых градиентах введение датчика в расплав нарушало бы исследуемое тепловое поле. Так, в упомянутой работе [8] говорится о почти однородной температуре в расплаве. В такой ситуации экспериментатору приходится ограничиваться измерениями осевого распределения температуры в тепловом узле. Однако более характеристичным является распределение температуры на стенке тигля. На рис. 1.2 представлены кривые распределения температуры на стенке платинового тигля при росте кристалла германата висмута из тигля диаметром 100 мм и высотой 250 мм. Температура на разных стадиях роста измерялась системой из 17 дифференциальных термопар, приклепанных к стенке тигля с шагом около 25 мм. Первые три точки характеризуют радиальный градиент на дне тигля, и им условно приписаны координаты $(-50 + r)$ мм, где r – расстояние от центра тигля.

Как видно из представленных графиков, на всей длине цилиндрической части тигля перепад температуры не превышает 25 гра-

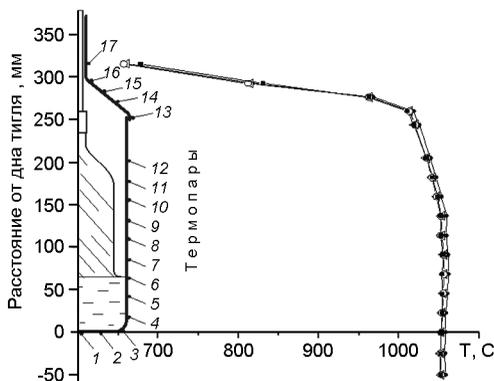


Рис. 1.2. Распределение температуры на стенке тигля при росте кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ на разных стадиях процесса: ● – затравление, ○ – начало участка постоянного сечения, ◁ – на половине длины кристалла; ■ – перед отрывом кристалла

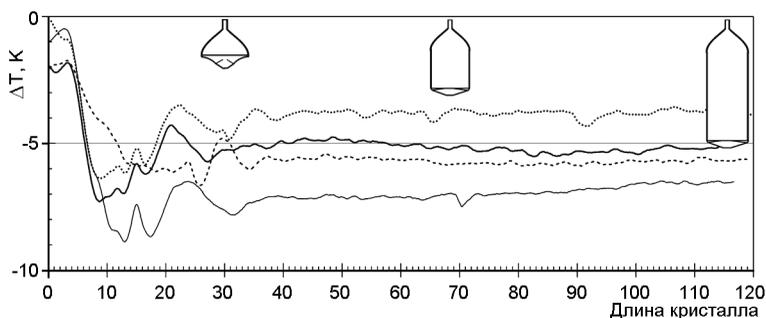


Рис. 1.3. Серия температурных кривых процессов роста кристаллов ВГО диаметром ~ 40 мм и длиной до 120 мм на установке НХ620. ΔT – изменение температуры в средней зоне нагревателя после затравления

дусов, причем в зоне расплава перепады не превышают $1 \div 3$ градуса на расстоянии 5 см. Перепады температуры на дне тигля не превышают $0.5 \div 1$ градуса на радиусе 5 см. Кроме того, кривые распределения температуры практически совпадают после окончания разращивания конуса.

Эта особенность метода отчетливо проявляется на характере кривых изменения температуры, вырабатываемой в процессе роста системой автоматического поддержания диаметра кристалла (температурная кривая процесса). Примеры типичных температурных кривых при росте тестовых кристаллов ВГО диаметром ~ 40 мм и длиной до 120 мм приведены на рис. 1.3. Регистрировалась температура на стенке печи в центральной зоне. Стадии процесса роста показаны пиктограммами.

Как видно из приведенных кривых, после разращивания конуса температура в ходе процесса остается практически неизменной вплоть до отрыва кристалла от расплава. Это может создать иллюзию, что в методе LTG Cz управление процессом может быть произведено по температурной программе. В действительности, как показано в работах В.А. Татарченко, снижение градиентов при росте кристаллов из расплава методом Чохральского сопровождается резким ухудшением динамической устойчивости процесса. По этой причине становится невозможным поддерживать поперечное сечение кристалла при параметрах, изменяющихся по заданной программе. Автоматический весовой контроль, применяемый для

стабилизации поперечного сечения кристалла, в низкоградиентном методе Чохральского играет особую роль – устойчивость процесса в этих условиях обеспечивается только за счет сигнала обратной связи по изменению массы. Иными словами нельзя отладить такой процесс вручную, а затем его автоматизировать. Не будет преувеличением сказать, что без обратной связи по геометрии кристалла низкоградиентный метод выращивания кристаллов вытягиванием из расплава нереализуем. Это утверждение не относится к выращиванию из раствора в расплаве, для которого первоначально был разработан метод, когда массовая скорость кристаллизации может быть задана скоростью охлаждения, выбранной в соответствии с кривой растворимости.

Заметим, что в методе теплового обмена устойчивость обеспечивается тем, что в нем задается не температура, а тепловой поток, определяющий скорость кристаллизации. Сложнее обстоит дело с методом Мусатова, и по-видимому не случайно этот метод используется почти исключительно для выращивания сапфира. Как утверждает автор метода, устойчивость процесса в методе ГОИ достигается за счет повышения градиентов температуры вблизи стенок тигля до уровня ~ 25 К/см.

2. Аппаратура

Мы полагаем, что именно отсутствие на рынке подходящей аппаратуры является одним из основных факторов, сдерживающим распространение метода LTG Cz. В связи с этим мы остановимся на описании аппаратуры достаточно подробно.

Разработанное в ИНХ СО РАН ростовое оборудование для низкоградиентного метода Чохральского с резистивным нагревом представлено двумя основными базовыми моделями – НХ620 и НХ780, которые поэтапно модифицировались с целью улучшения их показателей с сохранением основных особенностей их компоновки. Основным инструментом, используемым на стадии НИР и для выращивания небольших партий кристаллов, является модернизированная ростовая установка типа НХ620 [3]. В бывшем СССР эти установки, снабженные резистивным тепловым узлом, позволяющим выращивать оксидные кристаллы в условиях

Рис. 2.1. Камера установки НХ620



низких градиентов из тиглей диаметром 60–120 мм, выпускались Опытным заводом СО РАН. Позднее при поддержке проекта РФТР была создана производственная установка НХ780 предназначенная для роста большегабаритных кристаллов из тиглей объемом до 12 литров.

Общая компоновка. Основными узлами установки НХ620 являются камера, тигельная печь, расположенная внутри камеры, механизм вытягивания и вращения. Механизм датчика веса тигля с расплавом размещен в корпусе под камерой установки.

Верхняя и нижняя торцевые поверхности камеры, имеющей форму цилиндра, выполнены в виде двух горизонтальных плит толщиной 30 мм, сваренных с двумя симметрично расположенными массивными вертикальными рамами с вмонтированными в них дверями. Охлаждение камеры и дверей производится с помощью водяных рубашек. На верхней плите смонтирован люк с фланцем, на котором установлен механизм подъема и вращения штока, на нижней плите имеется фланец для крепления корпуса механизма датчика веса (рис. 2.1).

Такая конструкция обеспечивает высокую жесткость камеры, что необходимо для снижения влияния на процесс роста помех, вызываемых колебаниями давления охлаждающей воды, которые приводят к вертикальной деформации камеры и, следовательно, к неконтролируемому перемещению кристалла относительно уровня расплава. Это перемещение вызывает изменение показаний весового датчика за счет действия сил плавучести, а возникающий при этом ложный сигнал рассогласования в системе с обратной связью по весу кристалла усиливается и передается на температур-

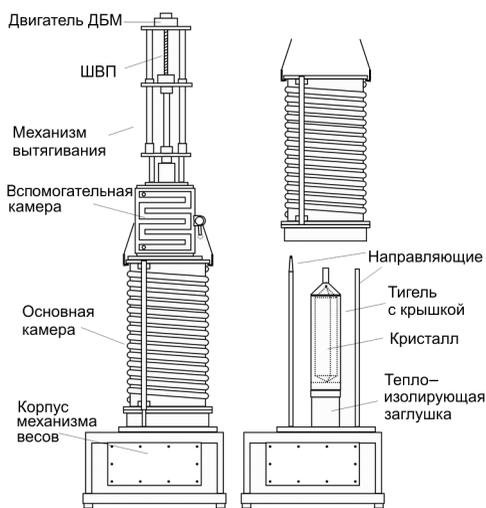


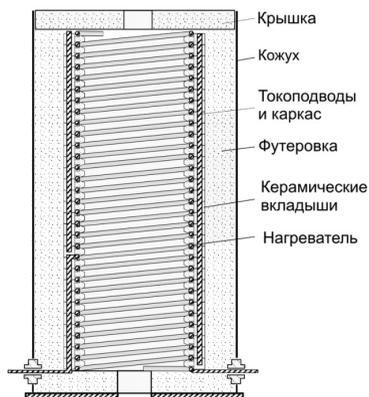
Рис. 2.2. Схема разгрузки установки НХ780

ный канал, вызывая возмущение процесса роста в виде подогрева или охлаждения расплава. В камере установки НХ620 указанная деформация не превышает 10 мкм/атм.

В компоновке установки НХ780 было максимально использовано то обстоятельство, что весь процесс выращивания проводится без визуального наблюдения за зоной кристаллизации, и поскольку в производственных условиях корректировки теплового узла производятся редко, оперативного доступа к нему не требуется. Поэтому не только окна для наблюдения, но и двери на камере, облегчающие доступ к теплому узлу, оказываются избыточными. Схематически компоновка показана на рис. 2.2.

На основной бездверной камере размещается вспомогательная верхняя камера, обеспечивающая доступ к штоку затравкодержателя при установке затравки и при отделении кристалла от затравкодержателя по окончании процесса. Механизм вытягивания крепится на верхней камере. Для загрузки и разгрузки установки сначала с помощью подъемно-транспортного механизма снимается и отводится в сторону вспомогательная камера, а затем — основная камера с тепловым узлом, открывая доступ к керамической грузоприемной площадке весов, на которую устанавливается тигель. Под грузоприемной площадкой расположена теплоизолирующая

Рис. 2.3. Схематическое изображение теплового узла установки НХ620



заглушка, которая при опускании теплового узла входит в рабочее пространство печи с небольшим гарантированным зазором, который необходим для нормальной работы весов.

Тепловые узлы. В установках НХ620 и НХ780 используется безмуфельные низковольтные тигельные печи с максимальной рабочей температурой до 1300°C , разработанные на основе конструктивных элементов диффузионных печей типа СДО. Схематический разрез печи установки НХ620 показан на рис. 2.3. Печь состоит из секционного нагревателя, слоя теплоизоляции, кожуха и крышки, в которой имеется отверстие для кристаллодержателя. В случае необходимости в рабочую камеру вставляется кварцевая или керамическая труба для защиты нагревателя от взаимодействия с веществом расплава.

Нагревательный элемент установки НХ620 в сборе показан на рис. 2.4. Он представляет собой спираль из жаропрочного сплава Х23Ю5Т или Х27Ю5Т диаметром 5 мм, шаг у которой задается фасонными керамическими вкладышами. Вкладыши направляющими пазами надеты на пластины из жаропрочного каркаса, проходящие с внешней стороны нагревателя вдоль его образующей. Часть пластин каркаса служит одновременно токоподводами, приваренными к концам нагревателя и к виткам на границах секций. Это позволяет регулировать тепловую мощность в трех секциях нагревателя независимо друг от друга, что облегчает управление тепловым полем и позволяет создать условия достижения малых градиентов температуры.

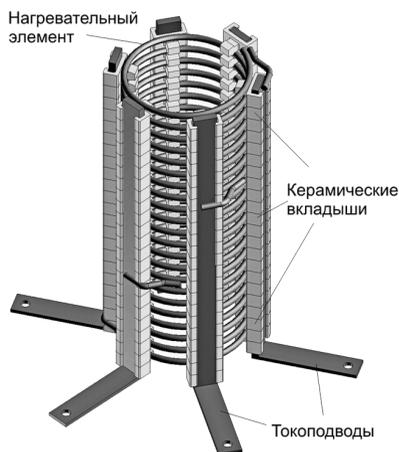


Рис. 2.4. Нагревательный элемент в сборе

В качестве футеровки используется теплоизолирующий материал ТКТ, который, плотно облекая нагреватель, обеспечивает надежную фиксацию его положения и формы. Из того же материала изготовлена крышка печи и дно печи, а также теплоизолирующая заглушка, защищающая механизм весов от тепловых потоков.

Термопары вводятся в рабочее пространство через отверстие в кожухе печи и каналы, которые формируются в футеровке.

Датчики веса. В ростовом оборудовании используются автокомпенсационные весы с магнитоэлектрическим уравновешиванием. В установках НХ620 установлен механизм весового датчика массы ДШТ-042, имеющий максимальную номинальную нагрузку 50 кг и выпускавшийся в СССР Опытным заводом СО РАН, а позднее – Феодосийским приборостроительным заводом. В качестве шарниров в весах применены ленточные упругие опоры из прецизионного сплава. Конструкция весов обеспечивает возможность изменения передаточного отношения коромыслового рычага за счет перестановки положения упругих опор (рис. 2.5). Начальный вес тигля с расплавом уравновешивается рейтерным механизмом, за счет чего снижается дрейф весов при затравлении и на участке разращивания конуса, т. е. когда требуется максимальная чувствительность.

В зависимости от положения опор датчик массы имеет диапазоны электронного уравновешивания в пределах 0–5 кг и 0–25 кг.

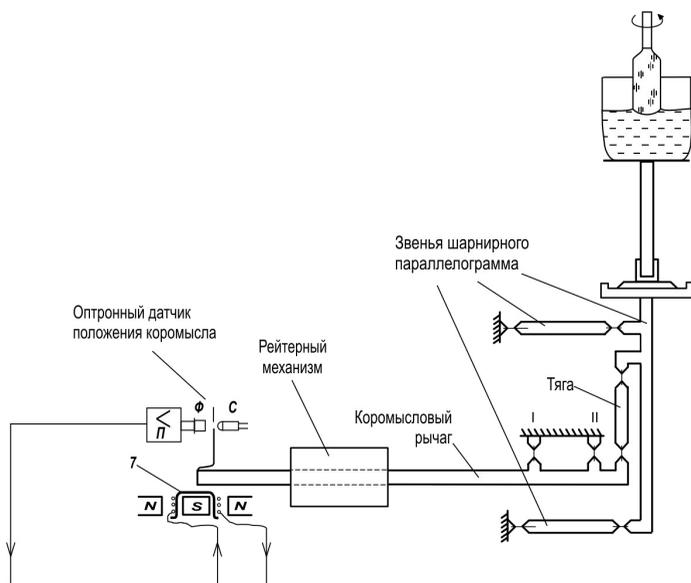


Рис. 2.5. Кинематическая схема механизма весов

Разрешающая способность весов для этих диапазонов ± 0.01 г и ± 0.05 г соответственно.

В установке НХ780 используются двухрычажный весовой механизм с возможностью выбора в широких пределах передаточного отношения рычагов и, соответственно, диапазона электронного уравнивания. Так, при выращивании кристаллов ВГО устанавливается диапазон электронного уравнивания $0 \div 65$ кг при нагрузке 90 кг. При этом разрешающая способность весов сохраняется равной ± 0.05 г.

Механизм вытягивания МВ753. Не останавливаясь на общих требованиях к механизмам вытягивания, подчеркнем, что в методе весового контроля величина перемещения штока затравки должна быть известна с точностью, сопоставимой с относительной точностью весов, так как обе эти величины фигурируют в формуле для расчета площади поперечного сечения кристалла. Вдобавок за счет действия обратной связи по весу небольшая ошибка в положении штока затравки генерирует в системе управления процессом зна-

чительные возмущения. Подчеркнем, что важно обеспечить именно точность позиционирования, тогда как точность поддержания скоростей перемещений в данном случае сколько-нибудь существенной роли не играет.

Решение этих задач было достигнуто, в первую очередь, за счет применения в механизме МВ753 бесконтактного моментного привода (БМП) на двигателях серии ДБМ с безредукторной передачей вращения ротора моментного двигателя винту механизма. Точность позиционирования электропривода на вентильных моментных двигателях обеспечивается за счет применения обратной связи по положению ротора, для чего на оси ротора устанавливается датчик угловых перемещений – вращающийся бесконтактный трансформатор (индукционный редуктосин) ВТ60. В результате достигается точность позиционирования штока около 1 мкм. Помимо высокой точности позиционирования, управление двигателем с обратной связью по положению ротора или по его скорости позволяет изменять скорость вращения ротора в широком диапазоне. Этот диапазон оказывается достаточным, чтобы использовать один и тот же привод не только в режиме вытягивания кристалла, но также и в режиме быстрых установочных перемещений штока заправки на подготовительных операциях процесса.

Функциональная схема системы весового контроля. Анализ систем автоматического регулирования (САР) процесса роста монокристаллов с обратной связью по весу кристалла посвящена обширная литература. Опуская вопросы конкретной аппаратной и программной реализации САР, которая различна для установок разного поколения, остановимся на ключевых моментах функциональной схемы САР, поскольку структурные ошибки при построении САР не редкость, причем они исходят из достаточно авторитетных источников. Первая волна ошибок была порождена родоначальниками метода весового контроля Бардсли и соавторами [15], которые ошибочно утверждали, что системы регулирования по отклонению веса кристалла (*weight mode*) и по отклонению временной производной веса (*differentiated weight mode*) принципиально различаются. В действительности способ формирования сигнала рассогласования в отрыве от алгоритма его преобразования не определяет свойств САР. Условия их эквивалентности рассмот-

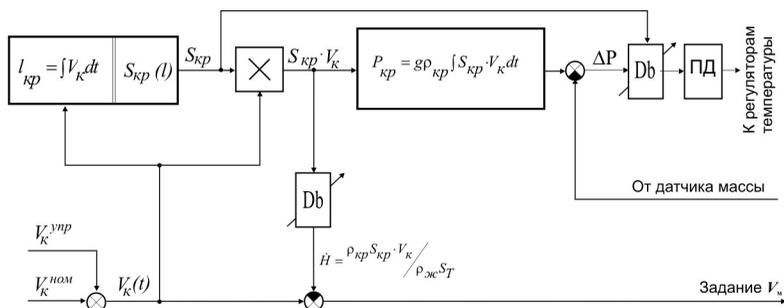


Рис. 2.6. Функциональная схема весовой САР поперечного сечения кристалла рены в работе [17]. В качестве другого примера можно упомянуть работу А.А. Сатункина [16], который с привлечением внушительного аналитического аппарата, в частности, пришел к заключению, что в методе весового контроля управление по скоростному каналу приводит к установившейся ошибке регулирования, тогда как в рассматриваемой им системе воздействие по скоростному каналу изменяло задание поперечного сечения из-за некорректного построения структуры системы.

В системе управления установок НХ620 и НХ780 (рис. 2.6) сигнал рассогласования формируется как разность между весовым сигналом и заданием веса, формируемым как функция текущей длины кристалла. Это – “*weight mode*” в классификации Бардсли и соавторов [15]. Вес задается в соответствии с формулами, вытекающими из баланса масс в первом приближении, т. е. без учета сил поверхностного натяжения и кривизны фронта кристаллизации. Согласно этим соотношениям вес выросшей части кристалла равен

$$P_{KP}(l) = \rho_{KP} g \int_0^l S_{KP}(x) dx = \rho_{KP} g \int_0^t S_{KP}(t) \cdot V_K(t) dt;$$

понижение уровня расплава равно: $\Delta H = \frac{P_{KP}(l)}{g \rho_{жс} S_T}$; перемещение штока механизма

вытягивания и понижение уровня расплава связаны с длиной кристалла выражением $l = \Delta Z_M + \Delta H$; скорость вытягивания и скорость

кристаллизации связаны выражением $V_m = V_K \left(1 - \frac{S_{KP} \cdot \rho_{KP}}{S_T \cdot \rho_{жс}} \right).$

Здесь P_{KP} – вес кристалла; l – длина выросшей части кристалла; S_{KP} – площадь поперечного сечения кристалла; S_T – площадь поперечного сечения тигля; V_K – скорость кристаллизации; ΔZ_M – перемещение штока механизма вытягивания; V_M – скорость вытягивания; ΔH и \dot{H} – понижение и скорость понижения уровня расплава; $\rho_{жс}$ – плотность материала расплава; ρ_{KP} – плотность материала кристалла.

Рассматриваемая функциональная схема адекватно моделирует баланс масс при произвольной скорости вытягивания, что позволяет изменять скорость кристаллизации в процессе выращивания. В системе предусмотрен ПД закон регулирования, который эквивалентен ПИ-алгоритму для системы с формированием ошибки по отклонению от оценки сечения [17]. На практике при выращивании оксидных кристаллов достаточно эффективным оказывался П-алгоритм с плавным автоматическим уменьшением коэффициента передачи по мере разращивания конуса. Заметим, что такая система имеет статическую ошибку по весу. Это означает, что в установившемся режиме кривая фактического веса параллельна кривой заданного веса, т. е. относительно поперечного сечения кристалла САР ошибки не имеет, так как в установившемся режиме сечение определяется наклоном кривой веса. Несмотря на очевидность этого утверждения, на практике нередко возникают недоразумения в силу привычки оператора воспринимать отклонение от нуля стрелки прибора, показывающего рассогласование, как указание на неудовлетворительную настройку САР. Кроме того, наличие статической ошибки требует принятия специальных мер для безударного переключения параметров в процессе роста. Тем не менее, названные выше недостатки окупаются простотой реализации и минимальными преобразованиями сигнала ошибки и, как показала практика, система управления с простейшим П-алгоритмом в регуляторе веса оказалась достаточно эффективной и доступной для операторов.

3. Исходные вещества

Известно, что на свойства скнтилляционных кристаллов оказывают влияние катионные примеси на уровне, близком к пределу их обнаружения современными химико-аналитическими методами.

Успешное решение задачи воспроизводимого получения качественных кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, CdWO_4 , ZnWO_4 и ZnMoO_4 было бы невозможным без включения разработок по химико-аналитическому сопровождению технологии и по синтезу исходных ОСЧ оксидов в общий комплекс исследований. Аналитическая лаборатория ИНХ, помимо входного контроля исходных веществ, проводит комплекс исследований направленных на развитие методов анализа в связи с задачами, возникающими при росте кристаллов [18–21]. На исследовательской стадии и в производстве названных кристаллов в качестве исходных веществ используется как ОСЧ реактивы, доступные на рынке, так и синтезируемые в институте.

В последние годы для роста кристаллов использовались, в основном, ОСЧ оксиды следующих производителей.

Реактив	Производитель	Квалификация, основные примеси
Оксид германия	ГП “ГЕРМАНИЙ” (Красноярск);	Основа ТУ 48-4-545-90. Доработка технологии по содержанию отдельных элементов и снижению содержания влаги
	“ДОНМЕТ” (Украина);	
	Umicore (Бельгия)	BGO grade. По анализу Fe, Mn, Cr, Ni, и др. < 0.1 ppm; Cl < 24 ppm
Оксид висмута	Furukawa (Япония)	High purity Bismuth Oxide Bi_2O_3 , 6N grade. По анализу Fe, Mn, Cr, Ni, и др. < 0.1 ppm (в некоторых партиях Fe до 0.3 ppm); Cl < 5 ppm
Оксид цинка	Umicore	HP ZnO 99.995. Pb < 10 ppm. Fe, As, Cu < 1 ppm
Оксид кадмия	Tohoku Zinc (Япония)	CdO. По анализу Pb < 2 ppm; Fe, Zn, Mn, Ti, Mo, Mg, Al, Ag, Cu < 1 ppm
Шихта CdWO_4	НеоХим (Москва)	CdWO_4 ОСЧ 12-3. По анализу Mo, Na < 5 ppm; Fe < 2 ppm; Pb, Ti, Al, Mg, Ni, Cr, Mn, Cu < 1 ppm

Работы по синтезу особочистых исходных веществ, получаемых в лабораторном масштабе, позволили выявить критические пределы для примесей и выработать требования к спецификации коммерческих продуктов. По мере совершенствования технологии

выращивания и повышения структурного совершенства кристаллов, выявилось, что промышленно выпускаемые реактивы не всегда удовлетворяют возросшим требованиям технологии. В ряде случаев предприятия (ГП “ГЕРМАНИЙ”, “ДОНМЕТ”) произвели корректировку технологий по результатам ростовых процессов в ИНХ, но такое взаимодействие удавалось редко. В связи с этим в ИНХ на базе собственных разработок организовано полупромышленное производство оксида висмута (несколько тонн в год) и укрупненное лабораторное производство оксидов вольфрама и молибдена. Для получения оксида висмута развит метод окисления расплава металлического висмута кислородом во вращающемся контейнере [22–25]. Для получения оксида вольфрама в ИНХ предложен метод, включающий термическую обработку паравольфрамата аммония с переводом его в метавольфрамат с последующим его гидролизом, что позволяет обойтись без использования высокочистых минеральных кислот и, соответственно, избежать образования вредных сбросных растворов [26].

Заметим, что первоначально оксид висмута являлся основным источником загрязнений в производстве германата висмута, поскольку второй компонент – оксид германия – имел полупроводниковый уровень чистоты. В оксиде висмута, производимом в ИНХ по технологии, построенной с учетом параллельно проводимых исследований по влиянию примесей на свойства кристаллов, содержание “вредных” примесей не выше, чем в оксиде германия марки “электронный”, благодаря чему его применение позволило исключить стадию повторной кристаллизации в производстве кристаллов BGO [25]. В зависимости от ступеней очистки примесный состав оксида висмута может отличаться для разных партий, но уровень катионных примесей, влияющих на качество кристаллов, не превышает $0.1 \div 0.01$ ppm. Для сравнения, в оксиде висмута ОСЧ 13-3, выпускавшемся в бывшем СССР, допустимое содержание Fe, Co и Pb составляло 3–5 ppm каждого.

4. Метод LTG Cz в производстве кристаллов BGO

Ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) – широко используемый сцинтилляционный материал, который производится многими

фирмами. Ведущими производителями кристаллов ВГО являются Шанхайский институт керамики и концерн *Saint Gobain* (SG). Китайский производитель использует метод направленной кристаллизации [27], концерн SG – метод Чохральского с ВЧ нагревом [28]. В бывшем СССР ВГО выращивался традиционным методом Чохральского в нескольких организациях [29–32] и на Красноярском заводе цветных металлов (КЗЦМ). Кроме того, во ВНИИСИМС была предпринята попытка выращивать ВГО гидротермальным методом [33]. В 1989 году на КЗЦМ был запущен участок производства ВГО методом LTG Cz по первоначальному варианту разработанной в ИНХ СО РАН технологии. Кристаллы выращивались на установках НХ620 из платиновых тиглей диаметром 100 мм двукратной кристаллизацией. Из каждого кристалла диаметром до 80 мм при длине до 200 мм вырезались 4 элемента размером $25 \times 25 \times 150$ мм для calorиметра КМД 2, построенного в ИЯФ СО РАН [34]. В силу известных событий участок на КЗЦМ просуществовал только до 1993 г. В середине 90-х годов производство ВГО было организовано в ИНХ СО РАН [35], и работы по совершенствованию технологии ВГО удалось продолжить, так что результаты, изложенные ниже – итог двадцатилетнего поэтапного развития низкоградиентной технологии роста этого кристалла.

Основные стадии производства кристаллов ВГО в ИНХ представлены на схеме (рис. 4.1).

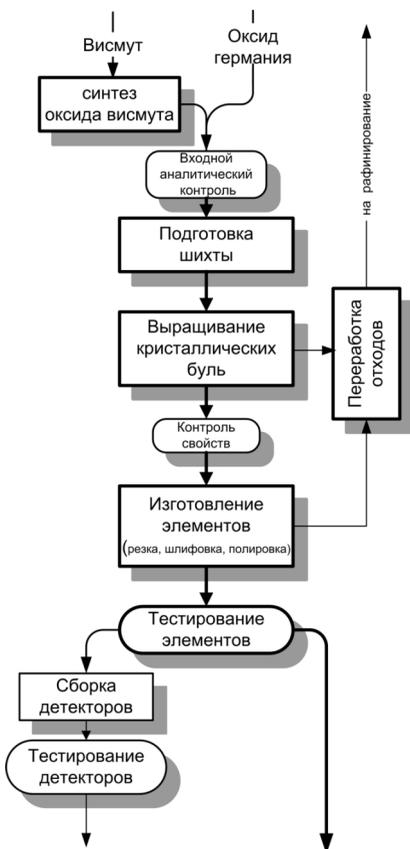


Рис. 4.1. Стадии производства элементов и детекторов на основе кристаллов ВГО в ИНХ СО РАН

В настоящее время выращиваются кристаллы ВГО до 130 мм в диаметре, длиной до 550 мм и весом более 55 кг. Размеры и качество кристаллов обеспечивают возможность их применения для всего спектра известных приложений ВГО.

Закономерности роста кристаллов ВГО в условиях низких градиентов

Известно, что для кристаллов ВГО характерна тенденция к образованию граней на фронте кристаллизации в процессе их роста. Согласно критерию Джексона, F -грани становятся атомно-шероховатыми при $\Delta H/RT_{пл} < 2 \div 5$. Для ВГО с теплотой плавления 44.6 ккал/моль $\Delta H/RT_{пл} \sim 16$, поэтому при кристаллизации из расплава кристаллы легко ограняются.

Морфология кристаллов ВГО при росте из расплава была детально изучена в работе Смета и Энкеворта [36], где показано, что в условиях свободного роста фронт кристаллизации представляет собой тетрагонтриоктаэдр, образованный гранями $\{211\}$. Отсутствие центра симметрии в кристаллах ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (пространственная группа $I\bar{4}3m$) приводит к полярности граней. В этой же работе было установлено, что скорости роста полярных граней $\{112\}$ и $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ различны.

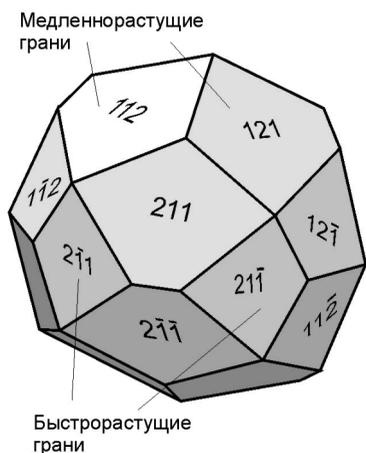


Рис. 4.2. Идеализированные формы кристаллов ВГО в условиях свободного роста [36]

При выращивании кристаллов ВГО традиционным методом Чохральского эффект грани подавляется за счет высоких градиентов температуры. Кристаллы ВГО, выращенные в таких условиях, имеют округлый фронт кристаллизации и цилиндрическую боковую поверхность. По мере снижения градиентов наблюдается эволюция от округлого фронта кристаллизации к гранному, а боковая поверхность кристаллов ВГО приобретает форму нерегулярной призмы, сложенной из псевдограней [37, 38].

Для исследования влияния скорости роста на развитие гранных форм на установке НХ620 была проведена серия опытов, в которых выращивались пробные кристаллы ВГО диаметром 12 мм по направлению [100]. Выращивание велось из тигля диаметром 70 мм. Осевой градиент температуры в расплаве не превышал 1 К/см. Скорость кристаллизации изменялась в интервале 0.6–4.8 мм/час. При малых диаметрах кристалла быстро достигается большое отношение длины к диаметру и поэтому уменьшается влияние размера кристалла на локальное тепловое поле. В таких условиях за сравнительно небольшое время формировались стационарные формы фронта роста. При изменении скорости роста изменялись детали рельефа фронта, тогда как высота выпуклости фронта оставалась практически неизменной. Это означает, что распределение температуры в зоне кристаллизации в этих экспериментах изменялось незначительно. Как видно из рис. 4.3, при скорости кристаллизации менее 2.5 мм/час наблюдается сосуществование округлых и гранных форм, причем площадь, занятая гранями, увеличивается с увеличением скорости роста. При скорости кристаллизации 4.8 мм/час образуется устойчивая полиэдрическая форма, сложенная из граней {211}.

Представленные результаты указывают, что ограничение фронта при выращивании ВГО вытягиванием из расплава в условиях низких градиентов имеет кинетическую природу и связано с анизотропией величин переохлаждения и с увеличением величины переохлаждения при увеличении скорости кристаллизации. Мы считаем это замечание не лишним, поскольку нередко ограничение при росте из расплава связывают с тем, что условия роста в низких градиентах близки к равновесным [39, 40].

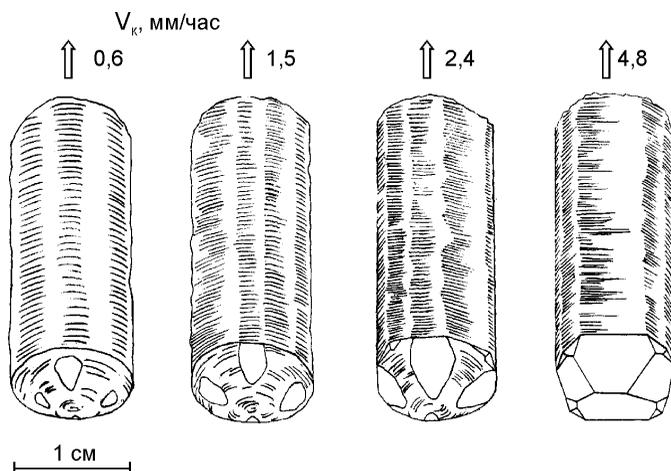


Рис. 4.3. Соотношение гранных и округлых форм на фронте в зависимости от скорости кристаллизации

Идеализированная схема формообразования кристаллов, имеющих полиэдрический фронт, дана на рис. 4.4, где показано возникновение псевдограней, как вертикальных полуплоскостей, начинающихся от линии смачивания. На рис. 4.5 построенные таким образом идеализированные формы фронтов сопоставлены с фотографиями фронтов кристаллов, выращенных по направлениям $[100]$, $[111]$ и $[211]$. Неэквивалентность граней проявляется в том, что пара плоскостей $(\bar{2}11)$ и $(21\bar{1})$ занимает на поверхности

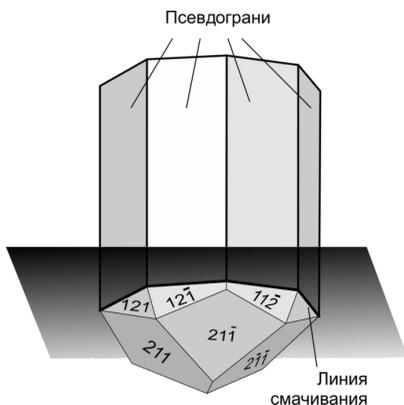


Рис. 4.4. Схема образования псевдограней при росте кристаллов BGO вытягиванием из расплава в условиях низких градиентов

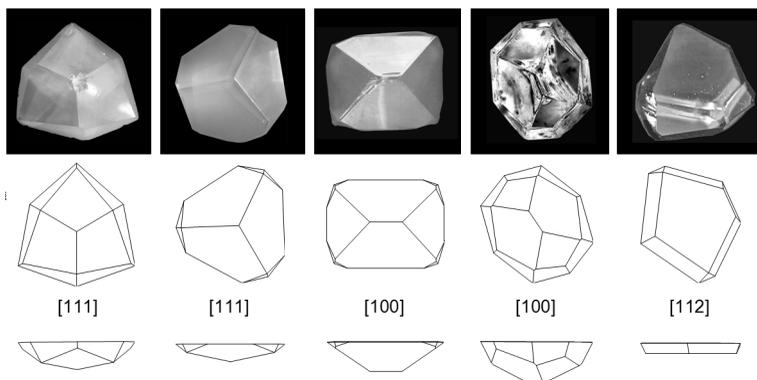


Рис. 4.5. Идеализированные и реальные формы фронта кристаллизации при росте кристаллов BGO методом LTG Cz

фронта меньшую площадь, чем пара граней (211) и $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$. В условиях вынужденного роста это означает, что медленно растущие грани $\{112\}$ растут с большим переохлаждением, чем быстро растущие грани $\{211\}$. Различие форм фронта кристаллов, выращенных по одному и тому же направлению, обусловлено зависимостью высоты фронта кристаллизации от отношения радиального градиента к осевому.

Основные типы несовершенств кристаллов BGO, выращиваемых традиционным методом Чохральского, – “столб роста”, полосы газовых включений, включения платины и др. подробно описаны в работе Горовица и Крамера [42]. Оказалось, что у кристаллов выращенных методом LTG Cz, области, образование которых происходит с гранным фронтом, не имеют включений и других видимых дефектов [38]. Исследование реальной структуры кристаллов BGO, выращенных в условиях низких градиентов, методами рентгеновской топографии и высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии показало, что эти области свободны от малоугловых границ и дислокаций [41].

Условия, при которых у растущего кристалла формируется полностью полиэдрический фронт кристаллизации, достигаются при определенной комбинации скоростей вытягивания и вращения, а также осевых и радиальных градиентов температуры, которая, однако, не является уникальной. Например, при уменьшении

градиентов температуры переход от округлых к гранным формам роста происходит при меньших скоростях роста. При отклонении от этих условий возникают различные нарушения формы фронта, на которых мы подробно останавливаться не будем. Так, после увеличения скорости кристаллизации выше некоторого критического значения, полиэдрический фронт теряет стабильность и распадается на макроступени, за счет чего возникает верхний предел скорости выращивания. Помимо тепловых условий границы устойчивости полиэдрического роста зависят также от уровня примесей. С другой стороны, на фронте могут появляться округлые участки, растущие по нормальному механизму. Участки кристаллов, на которых сосуществует несколько механизмов роста, как правило, содержат большое количество газовых включений и других дефектов и несовершенств, характерных для кристаллов, выращиваемых традиционным методом Чохральского.

Кроме того, для повышения однородности свойств кристаллов целесообразно выращивать кристаллы с фронтом кристаллизации, образованным одним типом граней.

Наблюдаемые закономерности полностью воспроизводятся при росте кристаллов большого размера, и морфологические признаки становятся составной частью технологической документации. На рис. 4.6 показан кристалл весом более 50 кг, выращенный на установке НХ780 из тигля диаметром 180 мм, на рис. 4.7 – нижняя часть такого кристалла с гранным фронтом и в левой части – кристалл ВГО весом ~ 1 кг, выращенный на установке НХ620 из тигля диаметром 70 мм.

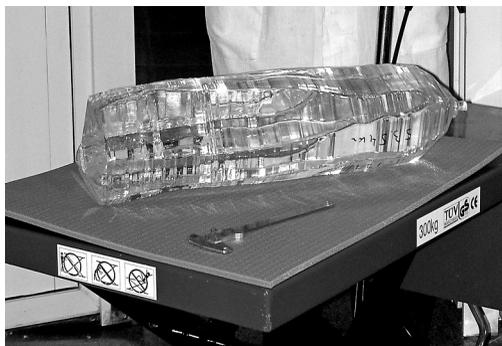
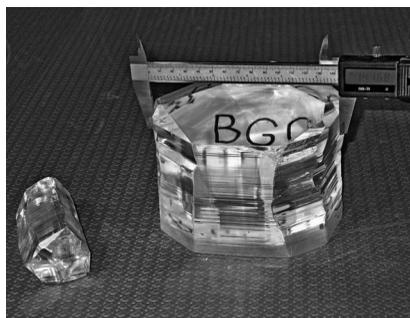


Рис. 4.6. Кристалл ВГО весом ~ 55 кг

Рис. 4.7. Фронт кристаллизации большого кристалла BGO. Надпись "BGO" нанесена на срезе кристалла



Заметим, что шихта загружалась в тигель в виде смеси оксидов германия и висмута, минуя стадию предварительного твердофазного синтеза, но, несмотря на это, при росте BGO методом LTG Cz не наблюдалось образование метастабильных фаз, которое осложняет рост кристаллов методом Чохральского [43]. Кроме того, по нашим наблюдениям, в методе LTG Cz ослаблено взаимодействие платины с расплавом. Потери платины не превышали $0.3 \div 1$ мг на 1 кг веса выращенных кристаллов.

При выращивании кристаллов большого размера основная проблема заключается в том, что при изменении геометрии системы не удается поддерживать локальные тепловые условия на фронте кристаллизации в течение всего процесса роста. На рис. 4.8 схематически показана типичная картина границ гранного фронта роста

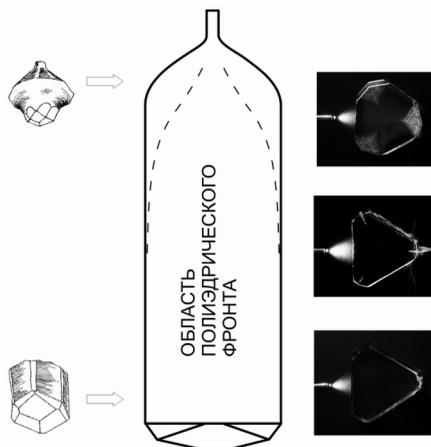


Рис. 4.8. Схема границ области кристалла, растущей с гранным фронтом и визуализация включений в нижней, центральной и верхних областях кристалла

по длине растущего кристалла. В левой части рисунка схематически показаны формы фронта в начальной и конечной стадиях роста, в правой – визуализация включений, возникающих на периферийных областях [38].

Для решения этой проблемы было предпринято немало усилий. В работе [44] были уточнены теплофизические характеристики твердой и жидкой фазы BGO, которые были использованы в серии работ по моделированию тепломассопереноса в процессах роста BGO методом LTG Cz [45]. Используя выводы этих работ, удалось увеличить протяженность участка, образованного ростом с полностью ограниченным фронтом кристаллизации, до 2/3 и более от длины кристалла, но пока результаты нельзя признать вполне удовлетворительным, и работа в этом направлении продолжается. Отчасти трудности управления тепловым полем вызваны доминирующей ролью теплообмена излучением в твердом теле и низкой кондуктивной и радиационной теплопроводностью расплава BGO.

Свойства кристаллов BGO, выращенных методом LTG Cz

Германат висмута – собственный сцинтиллятор, его фундаментальные характеристики хорошо изучены [46–48] и, именно в силу самого сцинтилляционного механизма, такие характеристики, как величина световыхода, спектр люминесценции, время высвечивания и др., стабильны и плохо поддаются модификации, в том числе и улучшению. Мы остановимся только на тех свойствах кристаллов BGO, выращиваемых низкоградиентным методом Чохральского на производственных установках НХ780, которые характеризуют их качество и которые могут различаться у разных производителей и для разных партий продукта. Это – спектр пропускания в области 300–600 нм, радиационная стойкость, наличие включений и других несовершенств, однородность свойств кристаллов по объему були и т. п.

Особенности обработки и изготовления изделий. Неправильная форма кристаллов является некоторым минусом метода низких градиентов, осложняющим рациональное использование кристаллического материала при изготовлении элементов. В этом отношении он проигрывает методу направленной кристаллизации, который позволяет выращивать кристаллические заготовки в виде

брусков, трапеций, призм и т. п., и даже клиновидных изделий. Здесь метод LTG Cz уступает и традиционному методу Чохральского, где есть возможность выращивать кристаллы с диаметром, максимально приближенным к требуемому. Для метода низких градиентов максимальная производительность достигается, когда все кристаллы выращиваются максимально возможного размера, а затем идет их раскрой на элементы. При этом предпочтение отдается безабразивным методам обработки – резке алмазными дисками, доводке в размер алмазным инструментом на горизонтально-шлифовальных станках и т. п. Цилиндрические элементы высверливаются алмазными полыми сверлами. Обрезки кристаллов отмываются и идут в переплавку. Шлам собирается и перерабатывается по методике описанной в работах [25, 49]. Из него выделяется диоксид германия, который направляется на рафинирование на специализированное предприятие. Висмут-содержащие растворы запускаются в цикл производства оксида висмута в ИНХ СО РАН.

Контроль качества массовой продукции. В качестве обязательной характеристики производимых кристаллов используется процедура измерения параметров образцов-свидетелей, которые вырезаются из прилегающей к фронту части були. Типовой размер элемента, служащего образцом-свидетелем – $10 \times 10 \times 40$ мм. Торцевые поверхности элемента полируются, боковые матируются. Измеряются сцинтилляционные параметры образца – относительный световой выход и энергетическое разрешение, а также спектр пропускания после отжига образца и после УФ-облучения. В случае необходимости отслеживается динамика релаксации свойств после облучения при комнатной температуре и при отжиге. Минимальный срок хранения образца – 5 лет. Несколько образцов используются в качестве внутренних эталонов ИНХ. Если требования к качеству повышенные, то размер образца-свидетеля увеличивается до $10 \times 10 \times (100-120)$ мм, причем вырезается не менее 2-х образцов из були, а испытания проводят по расширенной программе, в частности, включая проверку радиационной стойкости под действием гамма-облучения и кинетики последующей релаксации.

Аналогичная процедура введена на этапе контроля исходной шихты. Как показала практика, чувствительности аналитических методов недостаточно для предсказания пригодности сырья. В связи

с этим в производстве принята процедура выращивания пробного кристалла. После прохождения обязательного входного аналитического контроля оксидов висмута и германия из испытуемой партии шихты на установке НХ620 выращивается кристалл весом около 1 кг. Такой пробный кристалл показан в левой части рис. 4.7. Вырезанный из пробного кристалла образец тестируется, как описано выше, после чего принимается решение о возможности использования партий оксидов для роста кристаллов весом до 35 или до 55 кг в зависимости от размера используемого тигля.

Однородность сцинтилляционных свойств. В настоящее время проверка однородности свойств по длине були – часть общей системы контроля качества кристаллов. Для этого при массовом изготовлении однотипных изделий небольшого размера периодически отслеживается, из какой части були они изготовлены. В работе [38] приведены результаты, показывающие однородность световыходов материала булей на расстоянии до 250 мм от фронта кристаллизации, полученные при тестировании заготовок ВГО размером $35 \times 35 \times 38$ мм³, вырезанных из разных частей були.

На рис. 4.9 приведены типичные результаты тестирования элементов размером $4 \times 4 \times 30$ мм³, вырезаемых на разных расстояниях от фронта були. Такая контрольная процедура является одной из обязательных при производстве блоков детектирования для ПЭТ-сканеров, изготавливаемых ИНХ для фирмы GE Healthcare и, соответственно, производится регулярно. Как видно из представленных графиков, вариация световыходов вдоль були не превышают ~ 1 –2%, т. е. не превышает разброса, связанного с погрешностью изготовления образцов и измерений.

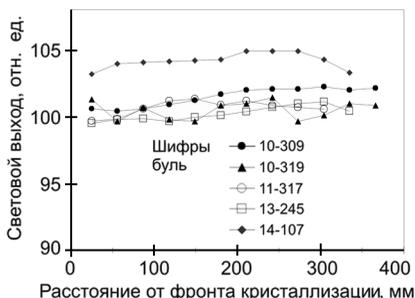


Рис. 4.9. Зависимость светового выхода контрольных элементов $4 \times 4 \times 30$ мм³ от их расположения в буле

Пропускание. Пропускание является важнейшим показателем качества ВГО, особенно для изделий большого размера. Чтобы энергетическое разрешение не снижалась из-за реабсорбции, длина поглощения сцинтилляционного света в кристалле должна значительно превышать длину кристалла. Наименьшие требования на длину поглощения возникают при использовании полированного кристалла постоянного поперечного сечения. В этом случае длина поглощения должна в десятки раз превышать длину кристалла. В случае диффузного рассеяния на поверхности кристалла оптический путь света значительно больше, чем при полированных поверхностях.

В кристаллах ВГО, производимых методом LTG Cz, длина поглощения света достигает 10 и более метров в окрестности длин волн $\lambda = 480$ нм. Это – очень высокая прозрачность, в первых проспектах фирмы Crismatec продукция относилась к высшей категории качества, если длина поглощения света в кристаллах превышала 1 м.

В качестве примера на рис. 4.10 приведены спектры поглощения, измеренные на нескольких образцах радиационно-стойких кристаллов-свидетелей длиной 120 мм, вырезанных из буль, использованных для изготовления вето-экрана спектрометра IBIS спутниковой обсерватории ИНТЕГРАЛ, запущенной в октябре 2002 г. Как видно из рисунка, длина поглощения для этих кристаллов при $\lambda = 480$ нм составила 5–15 м.

Заметим, что прямое измерение поглощения таких прозрачных объектов – методически сложная и трудоемкая операция. На практике для кристаллов с низким поглощением более удобным и надежным свидетельством высокой прозрачности могут служить данные

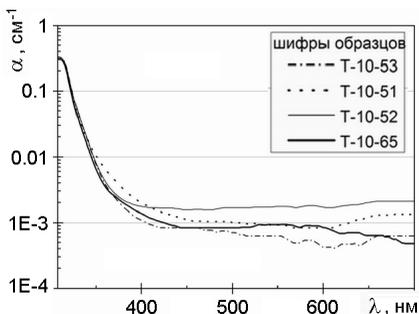


Рис. 4.10. Спектры оптической плотности нескольких радиационно-стойких кристаллов ВГО

измерений неоднородности световыхода по длине кристалла. Так, для партии 32-х кристаллов BGO размером $25 \times 25 \times 150$ мм с полированными гранями, изготовленными для калориметра КМД-3 [50], средний модуль отклонения от однородности световыхода, (отклонение имело оба знака) составил 1.2%. Фактически такая “неоднородность” определяется не поглощением света в кристаллах, а точностью измерений.

Радиационная стойкость. Методом LTG Cz ИНХ СО РАН выращивает кристаллы BGO, имеющие радиационную стойкость на уровне $\sim 10^6$ рад.

Низкая радиационная стойкость, выражающаяся в деградации свойств под действием гамма- и УФ облучения, считалась одним из недостатков кристаллов BGO [46, 51, 52]. Обычно деградация снимается отжигом при $400\text{--}500^\circ\text{C}$, и, если радиационная нагрузка при эксплуатации детектора невелика, достаточно провести такой отжиг перед упаковкой кристаллов в корпус. Однако для приложений в физике высоких энергий и в астрофизике это свойство является критичным [51].

Изучению механизма радиационных повреждений в BGO посвящена обширная литература, которой мы коснемся лишь в минимальной степени. Деградация сцинтилляционных характеристик при облучении связана, в первую очередь, с вызываемой облучением дополнительной абсорбцией в кристаллах. Согласно распространенной, но не вполне обоснованной точке зрения, сцинтилляционный механизм при этом не нарушается (например, [53]). Было установлено, что в первую очередь радиационную стойкость снижают примеси Pb, Cr, Fe и других переходных металлов [54], а также отклонение состава расплава от стехиометрии. Вместе с тем, уже в ранних работах было высказано предположение, разделяемое авторами настоящей публикации, что свободный от примесей германат висмута тоже может не обладать радиационной стойкостью [55]. В той же работе показана возможность повышения радиационной стойкости BGO легированием европием, но как этот, так и аналогичные эксперименты по легированию BGO европием, иттербием и другими элементами не привели к желаемым результатам (например, [56]). Так, в проспекте фирмы Saint Gobain констатируется, что поскольку радиационная стойкость BGO

зависит от присутствия примесей на уровне ppm, то “large differences between individual crystals can occur”.

Оказалось, что при выращивании кристаллов ВГО методом LTG Cz с гранным фронтом кристаллизации условия роста, наряду с содержанием примесей, тоже могут быть отнесены к факторам первого порядка по влиянию на радиационную стойкость ВГО [34]. Впервые различие спектров пропускания материала в секторах, образованных медленно- и быстрорастущими гранями, было обнаружено в упомянутой выше работе Смета и Энкеворта [36]. Это различие было подтверждено и детально изучено нами, но вопреки гипотезе упомянутых авторов, различия коэффициентов сегрегации примесей для быстро- и медленно растущих граней экспериментально обнаружить не удалось. В частности было показано, что разница в абсорбции материала, образованного гранями двух типов, усиливается при повторной кристаллизации, т. е. при повышении чистоты шихты. При этом после отжига оптические свойства областей, образованных быстро- и медленно растущими секторами кристаллов, практически не различались. Хотя природа различного поведения материала в секторах остается неясной, это означает, что из одного и того же исходного сырья можно получать продукты, различающиеся по радиационной стойкости, если соответствующим образом формировать фронт кристаллизации.

Типичный эффект, достигаемый за счет рационального выбора условий выращивания кристаллов методом LTG Cz с учетом явлений, обнаруженных в работе [36], показан на рис. 4.11 *а* и *б*, из которых видно, насколько велико может быть различие в характере деградации спектров пропускания двух кристаллов, выращенных из одной и той же шихты, но с разным ограничением. Пропускание измерялось на спектрофотометре Shimadzu UV-2201 на стандартных образцах-свидетелях размером $10 \times 10 \times 40$ мм³ после их отжига и после УФ-облучения в течение 20-ти минут. На графиках также приведены величины деградации светового выхода $\Delta LO/LO$ для гамма-излучения 662 кэВ. С использованием этого подхода на установке НХ620 трехкратной кристаллизацией был выращен радиационно-стойкий кристалл диаметром 80 мм и длиной 180 мм, успешно примененный в мониторе светимости калориметра КМД-2 в конце 1992 г. [57].

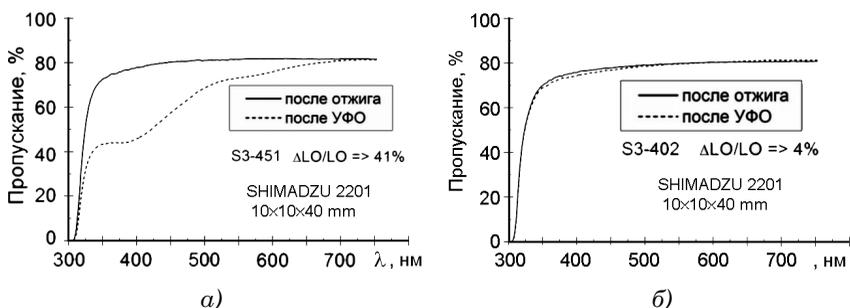


Рис. 4.11. Спектры пропускания двух кристаллов ВГО, выращенных из одного и того же исходного сырья с неоптимальным (а) и с оптимальным ограничением (б). Сплошные кривые – спектр после отжига образцов, пунктир – после УФ-облучения

Однако, первое применение этой методики для изготовления массовой продукции – 320-ти кристаллов для форвард-калориметра детектора BELLE, после успешного начала и успешного испытания образцов длиной 120 мм гамма-облучением дозой 10 Мрад [58], принесло неприятные сюрпризы. Оказалось, что кристаллы, выращенные, казалось бы, по одной и той же технологии, четко разделились по своему поведению на два типа, позднее условно обозначенные *L*- и *N*-типами [59]. Для менее стойких кристаллов *N*-типа зависимость падения интегрального световыхода от дозы облучения характеризуется кривой с четко выраженным насыщением, наступающем при дозе не более 1 крад. У более стойких кристаллов *L*-типа свойства деградируют монотонно (рис. 4.12). Таким образом, поведение кристаллов особенно разительно отличается при малых дозах облучения.

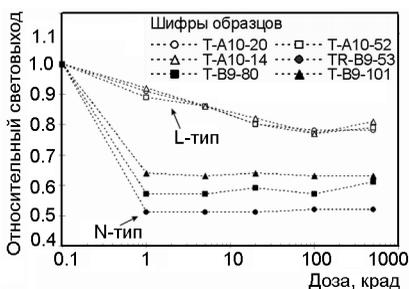


Рис. 4.12. Два типа зависимости свойств кристаллов ВГО от дозы облучения [59]

В 2002 г. было показано, что использование особочистого оксида висмута, синтезированного в ИНХ, позволяет получать радиационно-стойкие кристаллы ВГО *L*-типа однократной кристаллизацией из порошковой шихты [25]. Однако результаты не сразу оказались устойчивыми: сцинтилляционные параметры и радиационная стойкость кристаллов, получаемых однократной кристаллизацией, оказывались чувствительными к минимальной и подчас неконтролируемой вариации условий в технологической цепочке синтеза оксида висмута. Регулярный контроль всех стадий получения оксида висмута, начиная от очистки металла, позволил провести систематическое исследование влияния примесей в оксидах висмута и германия на свойства кристаллов и определить достаточно четкие границы допустимого уровня вредных примесей. Например, предельная концентрация Fe в оксидах равна $2 \cdot 10^{-5}\%$ вес., Cr – $5 \cdot 10^{-6}\%$ вес. и т. д. Параллельно с этим были выявлены примеси, повышающие радиационную стойкость, причем они эффективны, только если вводятся в шихту высокого уровня чистоты, причем некоторые примеси повышают радиационную стойкость при их концентрации в шихте на уровне единиц ppm. Поэтому не удивительно, что проблема радиационной стойкости ВГО неоднократно казалась решенной (например, [54, 60, 61]), но потом возникала вновь. По нашему мнению, многие “обнадеживающие” результаты невозможно было правильно интерпретировать из-за влияния неконтролируемого легирования. По-видимому, это относится и к цитированной выше работе [58], в которой исследована радиационная стойкость “нелегированных” кристаллов ВГО, выращенных в ИНХ. В качестве примера такого рода примеси можно назвать оксид меди. В упоминавшейся выше работе [55] медь была отнесена к группе примесей, не оказывающих заметного влияния на радиационную стойкость ВГО. В более поздней работе [56] обнаружено, что легирование медью повышает радиационную стойкость ВГО, но эффект был слабым. Нами обнаружено, что добавка оксида меди в количестве ~ 20 ppm в шихту, в которой содержание вредных примесей не превышало установленных нами допустимых пределов, сопровождается кардинальным повышением радиационной стойкости кристаллов ВГО, выращенных методом LTG Cz (рис. 4.13).

В результате этих исследований выращивание методом LTG Cz радиационно-стойких кристаллов ВГО *L*-типа однократной крис-

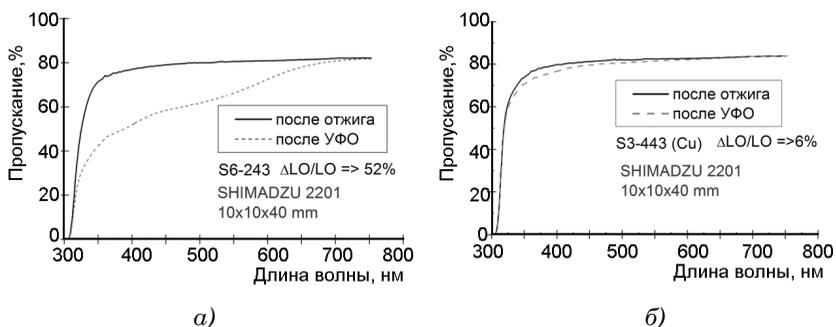


Рис. 4.13. Спектры пропускания нелегированного кристалла ВГО (а) и кристалла, легированного Cu (б), измеренные после отжига образцов (сплошная линия) и после их облучения (пунктир). Условия выращивания кристаллов идентичны

таллизацией с высоким (до 95%) коэффициентом использования пихты обрело, наконец, черты стабильной технологии.

Энергетическое разрешение. Благодаря высокой однородности свойств, отсутствию центров рассеивания и высокой прозрачности детекторы на основе кристаллов ВГО, выращенных методом LTG Cz, имеют хорошее энергетическое разрешение даже при больших размерах изделий. На рис. 4.14 приведены типичные

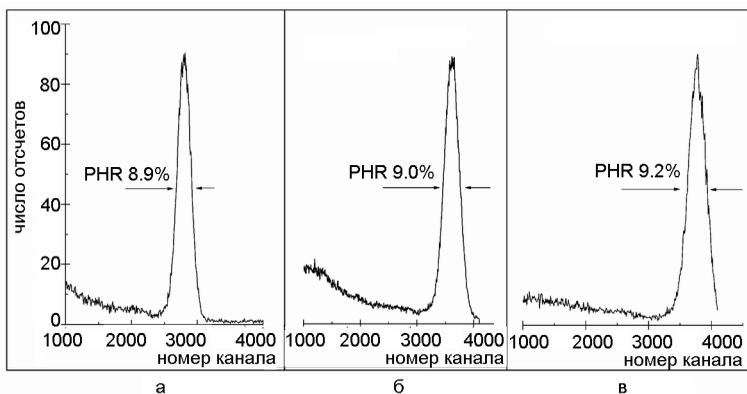


Рис. 4.14. Энергетические спектры кристаллов ВГО для гамма-излучения 662 кэВ: а – Ø50 мм, высота 150 мм; б – Ø76 мм, высота 102 мм; в – Ø32 мм, высота 200 мм

энергетические спектры цилиндров ВГО диаметром 32–76 мм и длиной до 200 мм для энергии гамма-излучения 662 кэВ, полученные с фотоумножителем Hamamatsu R6233-01. Контактная поверхность цилиндров полирована, остальные матированы. В качестве отражателя в детекторах применена пленка VM2000. Как следует из представленных данных, энергетическое разрешение остается высоким даже при большом отношении диаметра цилиндров к длине.

На рис. 4.15 приведена гистограмма энергетического разрешения партии из 50 сцинтилляционных детекторов ВГО диаметром 76 мм и высотой 65 мм, изготовленных из типового материала для досмотровых комплексов ДВиН-2.

Представленные данные показывают, что низкоградиентная технология роста обеспечивает возможность стабильного получения кристаллов ВГО наивысшего качества в производственных масштабах.

5. Выращивание кристаллов CdWO_4 методом *LTG Cz*

Кристаллы вольфрамата кадмия CdWO_4 (CWO) относятся к традиционным материалам [47]. Они используются в медицинской компьютерной томографии, интроскопии, гамма-каротаже и других областях. В последнее время в силу токсичности кадмия их применение в медицинских томографах ограничено, но возросло потребление кристаллов CWO в системах досмотрового контроля. Основным, но далеко не единственным производителем кристаллов

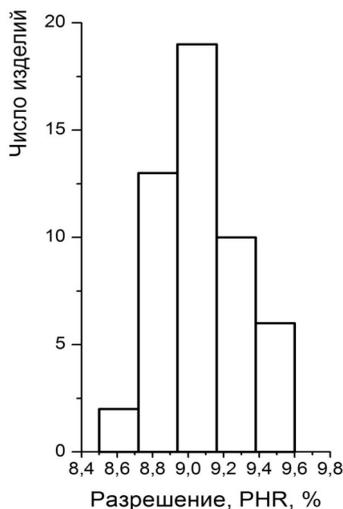


Рис. 4.15. Энергетическое разрешение партии цилиндров ВГО $\varnothing 76$ мм и высотой 65 мм, изготовленных из типового материала

вольфрамата кадмия за рубежом является фирма Nihon Kessho Kogaku Co., Ltd (NKK). В бывшем СССР и СНГ работы по выращиванию этих кристаллов наиболее успешно развивались и продолжают вестись в НТК Монокристаллов (Харьков) и в Львовском НИИ Материалов (сейчас – НПО “Карат”) [62].

Вольфрамат кадмия плавится при температуре около 1300°C, и его выращивание традиционным методом Чохральского производят с использованием ВЧ нагрева. Одной из проблем, осложняющих процесс роста, является летучесть CdO. Поэтому выращивание приходится вести с избытком CdO в расплаве относительно стехиометрического состава. Потери CdO в процессе роста вызывают неоднородность состава кристалла. В работе [63] показано, как уменьшается отношение Cd/W вдоль кристалла по мере его роста. Более того, обеднение материала кадмием в этой работе наблюдалось также в радиальном направлении от центра к периферии кристалла. В работе [64] прослежено вызванное нестехиометрией изменение параметров решетки вдоль кристалла. Несмотря на эти трудности, в настоящее время украинские специалисты выращивают большие прозрачные кристаллы диаметром до 50–60 мм при длине до 140–160 мм. Из-за тенденции к растрескиванию кристаллов [65–67] в большинстве работ рост производят по направлению, параллельному плоскости спайности. Кристаллы CWO, выращиваемые методом Чохральского, имеют заметный желтый оттенок. Небольшое окрашивание не является помехой для использования кристаллов CWO в детекторных линейках или матрицах, где элементы имеют небольшие размеры, но является препятствием для более широкого применения CWO, например, в низкофоновой спектроскопии, так как поглощение света в кристаллах приводит к снижению светового выхода и неоднородности светосбора в элементах больших размеров [62]. В цитированной выше работе [64] удалось получить бесцветные кристаллы CWO большого размера путем “модификации процесса роста”, но не раскрывается, в чем она заключалась. С целью преодоления названных проблем для выращивания CWO в работе [68] был использован вертикальный метод Бриджмена. Кристаллы CWO диаметром до 40 мм при длине до 250 мм выращивались при “низких” ~30–40 К/см градиентах температуры в герметизированных платиновых тиглях, но несмотря на это, избавиться от желтой окраски в авторам тоже не удалось.

Основные закономерности роста кристаллов CWO методом LTG Cz. В ИНХ СО РАН работы по выращиванию кристаллов CWO методом LTG Cz были начаты в конце 90-х годов [69]. Поскольку температура нагревателя в методе низких градиентов лишь незначительно превышает температуру плавления кристалла, для выращивания CWO оказалось возможным использовать установку НХ620 со стандартным резистивным тепловым узлом. В зависимости от формы конечных изделий, кристаллы выращивались как по направлению $[001]$, так и по направлению $[010]$. Каких-либо специальных мер при росте по направлению $[010]$, при котором плоскость спайности перпендикулярна направлению выращивания, принимать не потребовалось. Рост по направлению $[010]$ является предпочтительным при изготовлении цилиндрических изделий, так как механические свойства таких кристаллов изотропны в радиальном направлении, что упрощает их оптическую обработку.

В методе LTG Cz испарение расплава подавлено и практически не сказывалось на процессе роста кристаллов и их свойствах. При выращивании кристаллов CWO весом более ~ 2 кг потери на улетучивание расплава составляли 0.1–0.2%. Остаток расплава в тигле после отрыва кристалла от расплава в конце процесса составлял 10–20%.

Морфология кристаллов. На рис. 5.1а и 5.1б схематически показана морфология кристаллов, выращиваемых по направле-

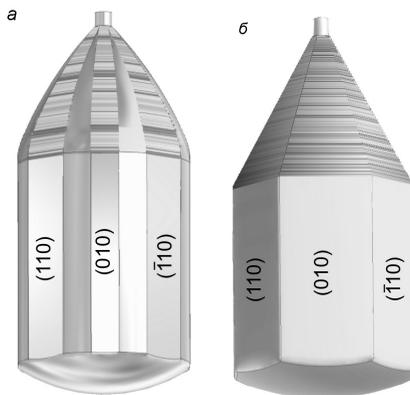


Рис. 5.1. Схематическое изображение морфологии кристаллов $CdWO_4$ при росте из тигля с диаметром 70 мм (а) и 140 мм (б) по направлению $[001]$

нию [001] из тиглей с разным отношением высоты к диаметру со скоростью 1–2 мм/час при скорости вращения 10–20 об/мин. В этих экспериментах перепад температуры между донной частью тигля и крышкой не превышал 20°C. На верхней и боковой частях кристаллов CWO, выращенных в таких условиях, кроме округлых форм, имелись поверхности, образованные гранями пинакоидов {100}, {010} и призмы {110}. На размер граней в данных тепловых условиях влияет примесный состав расплава: наиболее развитые грани образовывались при использовании шихты после повторных (2–3) перекристаллизаций. Торцевая часть кристаллов CWO, выращенных из шихты с малой концентрацией неизоморфных примесей (Si, Al, As и др.) представляла собой гладкую округлую поверхность. С увеличением концентрации таких примесей на округлой поверхности в конце кристалла (рис. 5.2а) образовывались макроступеньки, приводящие к нарушению однородности кристалла (рис. 5.2б, в). По-видимому, такие неизоморфные примеси также ответственны за образование внутри объема монокристалла слабо разориентированных (~1 градусов) блоков, обнаруживаемых при раскалывании кристаллов, выращенных из расплавов, содержащих названные примеси.

Более подробно изучена морфология при росте CWO по направлению [010]. Было установлено [70], что изменение скорости вращения от 5 до 20 об/мин, а также реверсивное вращение существенного влияния на процесс роста не оказывают. За счет изменения тепловых условий удается в широких пределах изме-

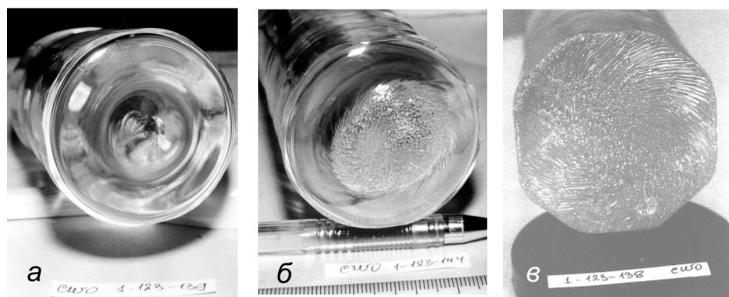
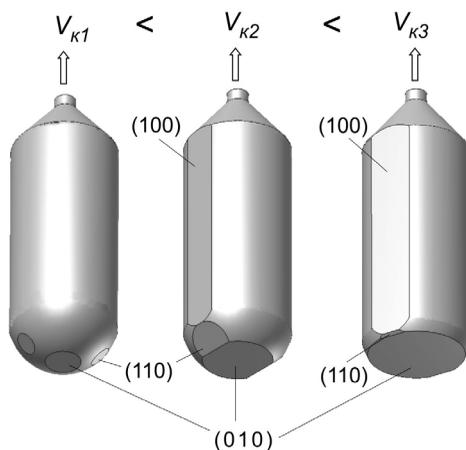


Рис. 5.2. Возникновение макроступеней на фронте кристаллизации, вызываемое неизоморфными примесями. Направление роста [001]

Рис. 5.3. Соотношение гранных и округлых форм на фронте роста в зависимости от скорости кристаллизации V_K . Направление выращивания $[010]$



нять величину прогиба фронта роста при сохранении подобия его формы. Особенностью морфологии кристаллов CdWO_4 в условиях низких градиентов температур при выпуклом фронте роста является сосуществование на нем округлых и развитых гранных форм. Как схематически показано на рис. 5.3, при росте по направлению $[100]$ на фронте наблюдаются грани пинакоидов $\{100\}$, $\{010\}$ и призмы $\{110\}$. При росте по направлению $[010]$ – грани призмы $\{110\}$ и пинакоида $\{010\}$. Как и в случае германата висмута, определяющее влияние на соотношение гранных и округлых форм оказывает скорость кристаллизации. При росте по $[010]$ на первоначально округлом фронте роста при увеличении скорости кристаллизации сначала появляются грани призмы $\{110\}$ и пинакоида $\{010\}$, а по мере дальнейшего возрастания скорости кристаллизации грань $\{010\}$ может занимать почти всю площадь фронта. При этом кристалл может уплощаться за счет развития боковой грани пинакоида $\{100\}$. Дальнейшее увеличение скорости кристаллизации сопровождается появлением на фронте макроступеней, что приводит к поликристаллическому росту. На сочленении гранных форм роста с округлыми на фронте кристаллизации может происходить захват макровключений, вытянутых вдоль направления $[001]$ (рис. 5.4). Кристаллы, свободные от включений, образуются при росте с полностью округлым или с полностью гранным фронтом. Наилучшие результаты получены при рос-

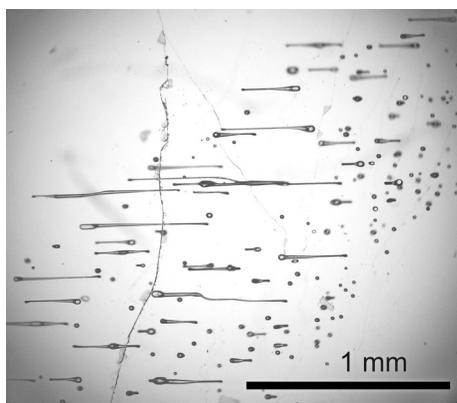


Рис. 5.4. Зона макровключений на сочленении гранных и округлых форм роста. Плоскость (010)

те CdWO_4 по направлению [010] с плоским фронтом, образованным плоскостью {010}. При этом оптимальная скорость выращивания оказывается в 2–3 раза выше, чем для роста по [001]. Заметим, что при росте по направлению [001] тенденция увеличения площади гранных форм на фронте роста при возрастании скорости кристаллизации сохраняется, однако полностью избавиться от округлых форм до появления макроступеней не удастся. По-видимому, по этой причине в кристаллах выращенных по направлению [001], как правило, наблюдаются центры рассеяния, видимые в интенсивном луче лазера.

Типичный внешний вид большеразмерной були, выращенной по направлению [001], показан на рис. 5.5, типичный внешний вид кристаллов, выращенных по направлению [010], на рис. 5.6.

Свойства кристаллов CWO , выращиваемых методом LTG Cz. Размеры кристаллов вольфрамата кадмия, выращиваемых методом LTG Cz, даны в таблице.

Направление роста	Размеры тигля, диаметр×высота, мм	Размеры кристалла диаметр×высота, мм	Вес
[001]	70×170	50×120	~ 2 кг
	140×300	(80–100)×(150–200)	~ 10 кг
[010]	70×200	45×190	~ 2.5 кг
	100×250	75×(150–200)	~ 7.5 кг

Рис. 5.5. Кристалл CWO, выращенный из тигля диаметром 140 мм по направлению [001]

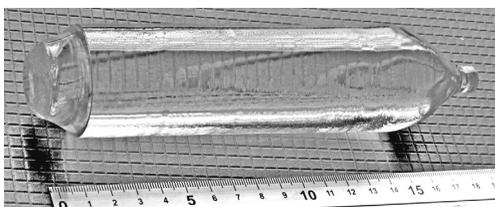


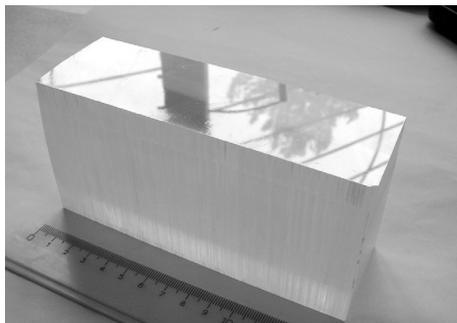
Рис. 5.6 Кристалл CWO, выращенный из тигля диаметром 70 мм по направлению [010]

Для сравнения заметим, что в работе [71] кристаллы диаметром до 60 мм выращивались из тигля, имеющего диаметр 150 мм.

Кристаллы имели совершенную плоскость спайности (010) и легко раскалывались по ней с образованием совершенных плоских поверхностей. Вид блока размером $60 \times 70 \times 140$ мм³, изготовленного сколом по двум плоскостям, показан на рис. 5.7.

Кристаллы, выращенные с использованием оксида вольфрама, синтезированного в ИНХ СО РАН, практически бесцветны. Типичный спектр пропускания кристалла приведен на рис. 5.8. Отсутствие окраски в кристалле отмечено в работе [72], описываю-

Рис. 5.7. Блок CWO размером $60 \times 70 \times 140$ мм³. Верхняя поверхность – скол



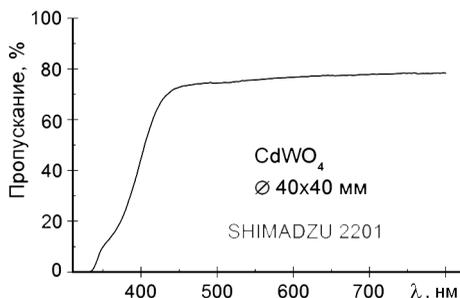


Рис. 5.8. Спектр оптического пропускания кристалла CdWO_4 толщиной 40 мм

щей компактный гамма-спектрометр для межпланетных станций, в котором использован элемент CWO , изготовленный в ИНХ. В этой работе для цилиндра CWO диаметром 30 мм и высотой 30 мм было получено энергетическое разрешение 6.8% по линии 662 кэВ с ФЭУ Hamamatsu R580. В более поздней работе [73] близкая величина разрешения – 7% с ФЭУ Philips XP2412 – была получена на кристалле диаметром 32 мм и высотой 42 мм. Типичное энергетическое разрешение у кристаллов CWO диаметром 40 и высотой 40 мм, изготовленных для технических приложений и завернутых в с отражающий экран из пленки VM2000, составляет для гамма 662 кэВ 8.5–9.5 % с ФЭУ Hamamatsu R6233. Энергетическое разрешение кристаллов, выращенных с использованием покупных реактивов – оксида вольфрама или шихты вольфрамата кадмия – как правило, заметно хуже, и оптические и сцинтилляционные параметры таких кристаллов недостаточно воспроизводимы, так что проблему исходных веществ для производства высококачественных кристаллов CWO нельзя считать решенной удовлетворительно.

6. Рост кристаллов CdWO_4 , ZnWO_4 и ZnMoO_4 для поиска редких событий

Кристаллы молибдатов и вольфраматов двухвалентных катионов в последнее время привлекли особый интерес в связи с перспективами их применения в экспериментах по поиску редких событий – в первую очередь – безнейтринного 2β распада, когда сцинтилляционный кристалл содержит какой-либо из исследуемых изотопов – ^{106}Cd , ^{116}Cd , ^{70}Zn или ^{100}Mo , ^{40}Ca , ^{48}Ca , ^{64}Zn , ^{70}Zn ,

^{100}Mo , ^{180}W и др., а также в криогенных болометрах для поиска темной материи [74–77]. Для этих экспериментов требуются высококачественные кристаллы большого размера с низким радиоактивным фоном [75, 76]. Кроме того, в случае роста изотопно-обогащенных кристаллов, необходимо обеспечить высокий коэффициент использования исходной шихты из-за высокой стоимости изотопов.

В обзоре [77] с этой точки зрения анализируются и исследуются свойства вольфраматов и молибдатов Ca , Cd , Mg и Zn , выращенных, в основном, методом Чохральского. Из этих соединений CdWO_4 , ZnWO_4 и ZnMoO_4 имеют температуры плавления, позволяющие выращивать их низкоградиентным методом на имеющейся аппаратуре. Это позволило ИХХ СО РАН быстро подключиться к данной тематике, когда Ф.А. Даневич привлек ней наше внимание.

Факторы, осложняющие рост кристаллов, имеющих общую формулу $\text{Me}^{2+}[(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4]^{2-}$, рассмотрены выше на примере роста кристаллов CWO . Общим для рассматриваемых соединений является изоморфное вхождение в их решетку катионов металлов группы железа [78], что делает малоэффективным процесс повторной кристаллизации для улучшения качества кристаллов. Как и для CWO , для этих соединений характерна повышенная тенденция к растрескиванию из-за плоскости спайности. Летучесть компонентов расплава может приводить к нарушению исходного отношения $\text{Me}/(\text{W}, \text{Mo})$ в процессе роста. Помимо этого, молибдаты и вольфраматы, так же как и высшие оксиды вольфрама и молибдена, при высоких температурах легко отщепляют кислород с образованием точечных дефектов и других нарушений структуры кристалла. Все это делает метод LTG Cz одним из наиболее подходящих для их выращивания.

Выращивание изотопно-обогащенных образцов кристаллов $^{116}\text{CdWO}_4$ и $^{106}\text{CdWO}_4$

Изотопно-обогащенный кристалл $^{116}\text{CdWO}_4$ был впервые выращен в конце 80-х годов методом Чохральского в НТК Монокристаллов на установке с ВЧ нагревом [79]. С детекторами, изготовленными из этого кристалла, вес которого был более 0.5 кг, в Солутвинской подземной лаборатории проведена большая серия

экспериментов по изучению 2β распада, основные итоги которых приведены в работе [80]. В настоящее время рассматривается возможность проведения экспериментов с новыми пределами обнаружения безнейтринного 2β распада. Для нового эксперимента требуется улучшить качество и увеличить размеры кристаллов CdWO_4 , а также в 20–50 раз понизить их радиационный фон (общая α активность не должна превышать 0.01 mBq/kg). Для полномасштабного эксперимента может потребоваться до 100 и более кг кристаллов $^{116}\text{CdWO}_4$.

В работе [73] показано, что сцинтилляционные характеристики кристаллов CWO, выращенных в ИНХ методом LTG Cz, в основном, удовлетворяет требованиям эксперимента нового поколения. В плане решения задачи выращивания моноизотопных кристаллов у метода низких градиентов, помимо высокого качества и большого максимального размера кристаллов имеются другие важные достоинства, – высокий процент успешных ростовых циклов и, главное, высокий коэффициент использования шихты. Кроме того, полузакрытая кристаллизационная ячейка уменьшает риск радиационных загрязнений.

Для уверенного успешного выполнения задачи выращивания изотопно-обогащенных кристаллов более чем желательно осуществить в рамках одной организации технологические операции, включающие, помимо роста и обработки кристаллов, возможность рециклирования как остатков шихты в тигле, так и отходов при обработке кристаллов и кристаллов, которые выращены с отклонениями от требуемого качества. Однако, в настоящее время такой подход не реализован, и подготовка исходного сырья проходит через несколько стадий в нескольких организациях [81].

К моменту написания данной работы в ИНХ СО РАН методом LTG Cz было успешно выращено два кристалла из изотопно-обогащенного сырья, синтезированного в ЗАО “НеоХим”(Москва) – один кристалл $^{106}\text{CdWO}_4$ и один кристалл $^{116}\text{CdWO}_4$. Перед выращиванием в ИНХ СО РАН произведен входной аналитический контроль сырья на содержание примесей и на стехиометрию шихты. Для определения отношения W/Cd в ИНХ СО РАН разработана методика, основанная на термическом восстановлении вольфрамата кадмия

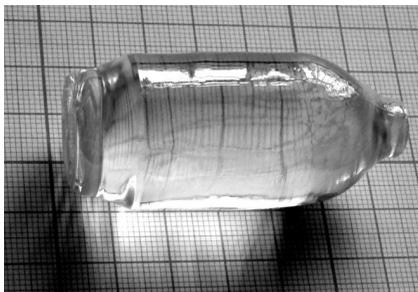


Рис. 6.1. Изотопно-обогащенный кристалл $^{106}\text{CdWO}_4$

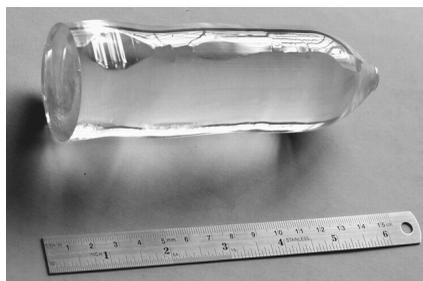


Рис. 6.2. Изотопно-обогащенный кристалл $^{116}\text{CdWO}_4$

в потоке водорода с отгонкой и сбором полученного металлического кадмия. Эта методика дает возможность определять отношение W/Cd с погрешностью в индексе $\pm 0,002$.

Кристалл $^{116}\text{CdWO}_4$ выращен на установке НХ620. В связи с небольшим количеством шихты, обогащенной изотопом ^{106}Cd , и особенностями метода низких градиентов, в котором предпочтительными являются условия, когда диаметр выращиваемого кристалла лишь незначительно меньше диаметра тигля, выращивание кристалла $^{106}\text{CdWO}_4$ было выполнено на установке, специально разработанной ООО «СИЭМЭЛ» для выращивания методом LTG Cz кристаллов из малого объема расплава [82]. И в том и другом случае уникальность задачи заключалась в ограниченном количестве изотопно-обогащенного исходного сырья, когда требовалось вырастить один кристалл максимального веса и качества в одном тщательно подготовленном эксперименте. Отладка режимов роста проводилась серией ростовых циклов с вольфраматом кадмия с природным составом изотопов. Выращивание велось при скорости кристаллизации ~ 1 мм/час и скорости вращения 6 об/мин. Данные о количестве шихты, размерах и весе выращенных кристаллов обогащенных ^{106}Cd и ^{116}Cd представлены в таблице 6.1, фотографии кристаллов – на рис. 6.1 и 6.2.

Выращенные кристаллы переданы в Институт ядерных исследований НАН Украины (Киев), который осуществлял координацию взаимодействия всех участников работы. Исследование кристаллов проводится в подземной лаборатории Gran Sasso (Италия). Измерение оптических и сцинтилляционных характеристик $^{106}\text{CdWO}_4$ про-

Таблица 6.1.

Кристалл	$^{106}\text{CdWO}_4$	$^{116}\text{CdWO}_4$
Вес шихты, г	265	2139
Содержание исследуемого изотопа, %	66,4	82
Размеры тигля, диаметр × высота, мм	40 × 100	70 × 190
Направление роста	[010]	[010]
Диаметр кристалла, мм	27	45
Вес кристалла, г	230.5	1868
Вес остатков, г	33.7	267.5
Потери на улетучивание, г	0.79	2.79
Коэффициент использования шихты, %	87	87.3

водилось на элементе диаметром ~ 27 мм, высотой 50 мм с плоскостью торцов (010), полученном при скальвании исходной були [83]. Несмотря на неоптимальную форму, на детекторе получено энергетическое разрешение PHR для излучения ^{137}Cs 662 кэВ 10.5%.

Выращивание кристаллов ZnWO_4

При комнатной температуре световыход кристаллов ZnWO_4 (ZWO) по разным данным составляет ~ 40 –60% от световыхода CWO. Преимущества использования этого сцинтиллятора в экспериментах по поиску редких событий рассмотрены в работе [84]. Хотя особенности роста кристаллов ZWO, изучаются давно [47, 78, 85, 86], качественные кристаллы вольфрамата цинка остаются коммерчески недоступными. Возможно по этой причине кристаллы вольфрамата цинка не нашли применения в технике, хотя, несмотря на более низкий световыход, в ряде приложений вольфрамат цинка может успешно заменить токсичный CWO. Из-за большей, чем у CWO анизотропии коэффициентов линейного расширения, у кристаллов ZWO сильнее выражена тенденция к растрескиванию, что служит серьезным препятствием для получения кристаллов большого размера [65, 67]. Лишь в 2007 г. в НТК Монокристаллов удалось вырастить традиционным методом Чохральского кристаллы ZWO диаметром 50 мм и длиной 100 мм высокого качества [87]. Почти

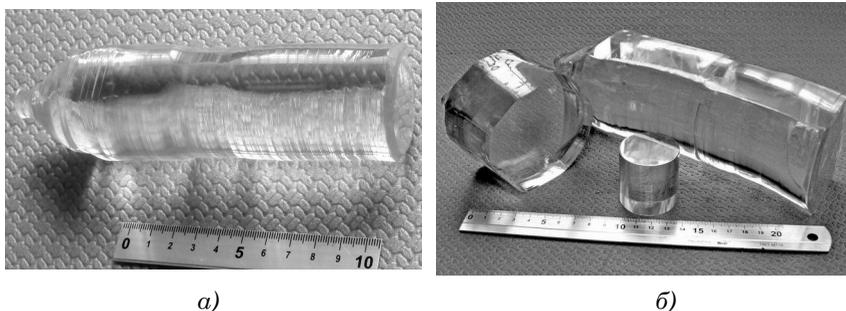


Рис. 6.3. Кристаллы $ZnWO_4$, выращенные из тиглей диаметром 75 мм (а) и 120 мм (б)

одновременно была опубликована работа [67], в которой сообщается, что растрескивание кристаллов ZWO диаметром до 25 мм удалось предотвратить, выращивая их по направлению $[02\bar{3}]$ в условиях пониженных до 10 К/см градиентах температуры.

Вольфрамат цинка плавится при температуре около 1200°C , что делает этот кристалл удобным объектом для выращивания методом LTG Cz. В ИНХ СО РАН выращивание кристаллов $ZnWO_4$ проводилось на установках НХ620. Изучение закономерности роста кристаллов ZWO показало, что в условиях низких градиентов их морфологическое поведение в высокой степени подобно рассмотренному в предыдущем разделе морфологическому поведению кристаллов CWO. Однако, у кристаллов ZWO тенденция к ограничению проявляется сильнее и в идентичных тепловых условиях гранный фронт у кристаллов ZWO формируется при скоростях кристаллизации примерно в два раза меньших, чем для кристаллов CWO.

В первых экспериментах использовались тигли диаметром 70 мм и высотой 200 мм. При росте в направлении $[010]$ были получены высококачественные кристаллы диаметром 45 мм и длиной 180 мм (рис. 6.3а) [88]. Следующим шагом было выращивание кристаллов диаметром до 90 мм, длиной до 240 мм и весом до 8 кг (рис. 6.3б) из тиглей диаметром 120 мм и высотой 250 мм [82]. Как и в случае кристаллов меньших размеров, наиболее совершенные кристаллы были выращены при росте по направлению $[010]$ с полностью гранным фронтом кристаллизации. Масштабирование режимов, найденных при росте кристаллов меньшего размера, прошло без

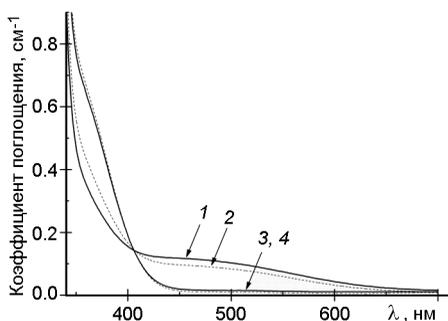


Рис. 6.4. Спектр полных оптических потерь $ZnWO_4$ до (1, 2) и после отжига (3, 4) в центральной части (сплошная линия) и на периферии кристалла (пунктир)

каких-либо осложнений, и принципиальных ограничений для дальнейшего увеличения размеров кристаллов пока не видно.

Выращенные кристаллы $ZnWO_4$ имели розоватый оттенок, который почти полностью снимался отжигом в атмосфере кислорода в течение 10 часов при температуре $800^\circ C$.

Спектры полных внутренних оптических потерь вольфрамата цинка, измеренные с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3100 в центральной части образца диаметром 42 мм и высотой 45 мм и на его периферии до и после отжига, представлены на рис. 6.4.

Как видно из рис. 6.4, после отжига поглощение в полосе с максимумом на 500 нм, т. е. вблизи максимума спектра сцинтилляционной эмиссии, уменьшилось более чем на порядок и составляет, соответственно, $\sim 0.015 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$ для центральной и периферийной областей образца. Однако поглощение в полосе, прилегающей к краю фундаментального поглощения, как правило, характеризующей структурное совершенство и упорядоченность материала, наоборот, возросло. Отметим, что у неотожженного образца поглощение в этой области спектра на периферии заметно выше, чем в центре. После отжига различие в спектрах поглощения в центральных и периферийных областях кристаллов становится пренебрежимо малым.

Для отожженных кристаллов диаметром 40 мм и высотой 40 мм, у которых контактная поверхность была полирована, а остальные шлифованы и закрыты отражающим экраном из пленки VM2000, получено энергетическое разрешение 11% для гамма-квантов с энергией 662 кэВ. Использовался фотоумножитель PMT Hamamatsu R6322-01, время интегрирования устанавливалось рав-

ным 13 мкс. Эти элементы были успешно использованы при изготовлении криогенного болометра в институте Макса Планка (Мюнхен) [89]. Кристаллы имеют низкий радиоактивный фон, однако он оказался несколько выше, чем у кристаллов, выращенных в НТК Монокристаллов [90], что на наш взгляд связано с разным содержанием радиоизотопов в исходном сырье.

Выращивание кристаллов $ZnMoO_4$

Сцинтиллятор $ZnMoO_4$ (ZMO) совмещает низкий радиоактивный фон (у цинка отсутствуют естественные радиоактивные изотопы) и высокий световыход при низких температурах. Вместе с относительно дешевой изотопа ^{100}Mo это делает кристаллы молибдата цинка перспективным для использования в экспериментах по 2β -распаду. Однако, как отмечено в обзоре [77], оптимизация этих кристаллов “is only at the very beginning.” В настоящее время есть единичные работы по росту кристаллов объемом более 1 см^3 традиционными методами. В работе [91] сообщается о выращивании кристаллов диаметром и высотой до 30 мм. Кристаллы имели интенсивный оранжевый цвет, происхождение которого не установлено. В работе [92] сообщается о выращивании кристаллов $ZnMoO_4$ методами Чохральского и Киропулуса. Чтобы уменьшить эффект, вызванный улетучиванием MoO_3 , в шихту добавляли избыток MoO_3 в интервале 1–7 вес.% сверх стехиометрии. При избытке 6.5% MoO_3 удалось получить кристаллы $ZnMoO_4$ без включений и трещин. В работе [93] интенсивная окраска выращенных кристаллов приписана примеси железа.

В ИНХ СО РАН эксперименты по росту кристаллов $ZnMoO_4$ методом LTG Cz производились на ростовой установке, описанной в работе [82] из платиновых тиглей диаметром 40 мм. В качестве исходных использовался оксид цинка производства Umicore (см. раздел 4) и оксид молибдена, синтезированный в ИНХ. Для синтеза MoO_3 за основу была взята методика, аналогичная технологии синтеза оксида вольфрама, описанной в работе [26]. По данным химического анализа содержание Fe, Cr, Co в оксиде, синтезированном по этой методике, составляло $(1\div 3)\cdot 10^{-3}$ %вес. Для улучшения очистки от примесей исходная технология была

модифицирована. На промежуточной стадии в отфильтрованный раствор метамолибдата аммония вводился оксалат аммония для комплексобразования примесей переходных металлов, которые в дальнейшем сосаждаются при добавлении высокочистого ZnO . За счет этого удалось снизить содержание упомянутых примесей на порядок. Происходящее при этом небольшое загрязнение раствора ионами Zn не критично, т. к. получаемый по этой технологии MoO_3 предназначен для выращивания кристаллов $ZnMoO_4$.

Выращивание велось по направлению $[001]$ из стехиометрического расплава. Скорость кристаллизации варьировалась в интервале 0.5–1 мм/час. Согласно работе [94], молибдат цинка плавится с разложением при температуре $\sim 1000^\circ C$. В более поздней работе [95] плавление $ZnMoO_4$ характеризуется, как конгруэнтное. В наших экспериментах при нагревании расплава выше температуры $\sim 1015^\circ C$ в системе, кроме $ZnMoO_4$, наблюдалось образование игольчатых кристаллов $Zn_3Mo_2O_9$. При меньших перегревах расплава кристаллизуется только $ZnMoO_4$ и процесс роста протекал без осложнений.

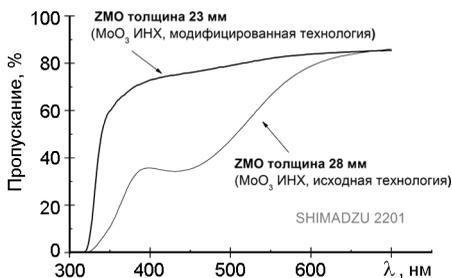
Свободные от включений и прозрачные кристаллы $ZnMoO_4$ длиной до 70 мм, диаметром до 30 мм и весом до 200 грамм (рис. 6.5) были выращены со скоростями кристаллизации 0.8–1 мм/час с фронтом роста, сформированном гранью (001) .

Спектры пропускания, кристаллов, выращенных с использованием оксида молибдена, синтезированного по исходной и модифицированной методике синтеза оксида молибдена, приведены на рис. 6.6. Как видно из рисунка, у кристаллов, выращенных из более чистого сырья, широкая полоса поглощения в видимой



Рис. 6.5. Прозрачные кристаллы $ZnMoO_4$

Рис. 6.6. Спектры пропускания кристаллов $ZnMoO_4$, выращенных с использованием MoO_3 разной чистоты



части спектра, о которой сообщалось в работе [93], отсутствует. Это подтверждает мнение авторов этой работы, которые связывают окрашивание кристаллов $ZnMoO_4$ с примесью катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Однако мы полагаем, что помимо присутствия примесей железа окрашивание может быть вызвано отклонением от стехиометрии, вызванным интенсивным испарением с поверхности расплава, которое характерно для метода Чохральского. Так, в упомянутой работе [92], где использовался традиционный метод Чохральского, градиенты температуры в расплаве составляли 50 К/см.

7. Заключение

Представленные примеры успешного выращивания высококачественных кристаллов BGO, CWO, ZWO и ZMO показывают, что благодаря разработке специализированной аппаратуры, а также отработке системы методических приемов, низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz) доведен в ИХХ СО РАН до уровня “рутинного”, что сделало возможным его использование не только в практике исследовательских работ по росту оксидных кристаллов, но и в производстве. Показано, что вопреки принятой точке зрения, кристаллы, выращиваемые из расплава с гранным фронтом кристаллизации, могут иметь высокую однородность свойств. То, что метод LTG Cz мало распространен, не имеет рациональной основы. Ограничение по температуре плавления, связанное с использованием резистивного нагрева, не носит принципиального характера. Разумеется, чтобы в полной мере реализовать преимущества и потенциал метода LTG Cz (как и любого другого способа роста кристал-

лов), необходимо для каждого объекта изучить физико-химические закономерности образования кристаллов, связь их свойств с условиями роста, закономерности вхождения примесей и т. д. Если говорить о сцинтилляционных кристаллах, то в настоящее время такой путь пройден более-менее удовлетворительно для кристаллов ВГО. Хотя в найденных закономерностях осталось немало загадок, они явились прочной основой для построения устойчивой технологии. В значительной мере это оказалось возможным благодаря реализованному в ИНХ СО РАН комплексному подходу, включающему синтез исходных веществ, ориентированное на ростовые задачи аналитическое сопровождение работ, аппаратурные разработки, моделирование процесса роста и т. д.

Что касается роста изотопно-обогащенных кристаллов, то высокий коэффициент использования шихты и высокий процент выхода качественных кристаллов делают преимущества метода LTG Cz решающими. Представленные данные позволяют заключить, что технология процесса выращивания кристаллов CWO методом LTG Cz доведена до уровня, позволяющего уверенно решать задачи выращивания кристаллов для следующего этапа возможного эксперимента с кристаллами $^{116}\text{CdWO}_4$. Основные нерешенные проблемы связаны с недостаточной проработкой, как в организационном, так и в научном плане, химико-технологических стадий производства таких кристаллов — очистки исходного металла, синтеза CdO или шихты CdWO_4 , рециклировании отходов и т. д. В первую очередь это касается содержания радиоактивных загрязнений. Вопрос о радиационной чистоте остается самым слабым звеном и при решении задачи выращивания кристаллов оксидных сцинтилляторов, предназначенных для использования в экспериментах по поиску темной материи, однако его рассмотрение выходит за рамки данной публикации.

Литература

1. Hurle D.T.J. The Evolution And Modelling of The Czochralski Growth Technique // *J. of Cryst. Growth.* – 1987. – **85**. – P. 1–8.
2. Muller G. The Czochralski Method – where we are 90 years after Jan Czochralski’s invention // *Cryst. Res. Technol.* – 2007. – **42**, No. 12. – P. 1150–1161.
3. Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A. Low Thermal Gradient Technique and Method for Large Oxide Crystals Growth From Melt and Flux // *Proceedings of APSAM-92. Shanghai, China 26–29 April 1992. Published on 23 July 1993 in Japan.* – P. 164–171 [Proc. APSAM-92, Shangai, China. – 26–29 April, 1992 (1993). – P. 164.]
4. Bagdasarov Kh.S. Fundamentals of High-Temperature Crystallization // *Crystallography Reports.* – 2002. – **47**, Suppl. 1. – P. S27–S34.
5. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. – Физматлит, 2004.
6. Чернов А.А. / Современная кристаллография, под ред. Б.К. Вайнштейна, т. 3. – М., 1980. – С. 174–175.
7. Багдасаров Х.С. / Современная кристаллография, под ред. Б.К. Вайнштейна, т. 3. – М., 1980. – С. 373–374.
8. Zupp R.R., Nielsen J.W., Vittorio P.V. Growth of Transparent, Striation Free $Ba_2NaNb_5O_{15}$ Single Crystals by a Low-Thermal-Gradient Czochralski Technique // *J. of Cryst. Growth.* – 1969. – **5**. – P. 269–273.
9. Мусатов М.И. Оптимизация метода выращивания крупных кристаллов корунда высокого качества // *ОПИМ.* – 1975. – №8. – С. 36–40.
10. Мусатов М.И. Создание в государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова метода выращивания крупногабаритных кристаллов оптического лейкосапфира // *Оптический журнал.* – 2009. – **76**. – №2. – С. 67–70.

11. Demina S.E., Bystrova E.N., Postolov V.S., et al. Use of numerical simulation for growing high-quality sapphire crystals. by the Kyropoulos method // J. of Cryst. Growth. – 2008. – **310**. – P. 1443–1447.
12. Бессонова Л.О., Гармаш В.М., Гармаш М.В., Тепжетов В.А. Получение и исследование влияния условий выращивания на совершенство и морфологические особенности кристаллов силиката лютеция, легированного церием // Материалы Электронной Техники. – 2007. – №1. – С. 40–44.
13. Xiong H.B., Zheng Y., Ma L.L. A modified HEM system for optical crystal growth with high melting temperature // J. of Cryst. Growth. – 2007. – **299**. – P. 404–412.
14. Wanga Jong Hoe, Kima Do Hyu, Huh Jeung-Soo. Modelling of crystal growth process in heat exchanger method // J. of Cryst. Growth. – 1997. – **174**. – P. 13–18.
15. Badrley W., Hurle D.T.J., Joyce G.C., Wilson G.C. The Weighing Method of Automatic Czochralski Crystal Growth. II. Control Equipment // J. of Cryst. Growth. – 1977. – **40**. – P. 21–28.
16. Satunkin G.A., Rossolenko S.N. Analysis of the Dynamics of the Controlled Crystallization Process Using the Czochralski Method // Cryst. Res. Technol. – 1986. – **21**. – P. 1125–1138.
17. Васильев. Я.В. О типовых алгоритмах в методе весового контроля поперечного сечения монокристаллов / Материалы электронной техники. Ч. 1. Физико-химические основы методов синтеза. – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 143–149.
18. Шелпакова И.Р., Чанышсва Т.А., Цыганкова А.Р., Родионов С.Г., Троицкий Д.К., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с концентрированием примесей отгонкой основы пробы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – **73**, №8. – С. 15–20
19. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А. и др. Методы аналитического обеспечения технологий получения высокочистых оксидов // Перспективные материалы (спец. выпуск). – 2008. – №6, Ч. 1. – С. 222–226.

20. Полякова Е.В., Шуваева О.В., Сапрыкин А.И. Определение содержания примеси хлора в Bi_2O_3 и GeO_2 // Неорг. материалы. – 2008. – **44**, №9. – С. 1108–1111.
21. Шелпакова И.Р., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесного состава висмута и его соединений // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – **2**, №2. – С. 117–129.
Петрова Н.И., Сапрыкин А.И., Новоселов И.И. Контроль производства высокочистого висмута и его оксида методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Неорг. материалы. – 2011. – **47**, №8. – С. 1–5.
22. Новоселов И.И., Шубин Ю.В., Макаров И.В., Бызов Г.П. Способ получения порошка оксида висмута (III) / Патент Р.Ф. на изобретение № 2385294, 2010.
23. Новоселов И.И., Петрова Н.И., Троицкий Д.Ю., Ткачев Д.С. Рафинирование висмута вакуумной дистилляцией // Химия и химическая технология. – 2006. – №8. – С. 40–44.
24. Шевцов Ю.В., Новоселов И.И., Бызов Г.П. Способ очистки висмута / Патент Р.Ф. № 2281979.
25. Новоселов И.И. Рафинирование висмута и синтез Bi_2O_3 с использованием отходов производства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / Автореферат дисс. канд. хим. наук, 2004.
26. Иванов И.М., Стенин Ю.Г., Шлегель В.Н. и др. Особо чистый WO_3 для получения монокристаллов // Неорг. материалы. – 2008. – **44**, – №12. – С. 1–5.
27. Chongfan H., Shiji F., Jingying L. et al. Growth and characterization of BGO // Progress in Crystal Growth and Characterization. – 1985. – **11**. – P. 253–262.
Xu J., Ye C., Chu Y. et al. Bridgman growth of oxide scintillators for industrial applications // Rengong Jingti Xuebao / J. of Synth. Cryst. – 2007. – **36**. – P. 957–961.
28. Lal H. Le, Damelet J.L. Process for the production of bismuth germanate monocrystals with a high scintillation response / US patent 4664744 (1984).
29. Каргин В.Ф., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. и др. Синтез и изучение сцинтилляционных свойств монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Неорг. материалы. – 1984. – **20**, №5. – С. 815–817.

30. Бурачас С.Ф., Тиман Б.Л., Бороденко Ю.А., Глобус М.Е. и др. Спектрометрические сцинтилляционные блоки на основе кристаллов германата висмута // Приборы и техника эксперимента. – 1993. – №3. – С. 71–74.
31. Бурачас С.Ф., Тиман Б.Л., Бондаренко С.К. и др. Условия выращивания кристаллов германата висмута ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) методом Чохральского // Кристаллография. – 1994. – **39**, №3. – С. 544–546.
Бурачас С.Ф. Влияние радиуса тигля на качество кристаллов германата висмута, выращиваемых методом Чохральского // Кристаллография. – 1996. – **41**, №3. – С. 574–6.
32. Заднепровский Б.И., Нефедов В.А., Нефедов П.В., Дороговин Б.А. Влияние условий выращивания на сцинтилляционные параметры $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Неорг. материалы. – 1992. – **28**, №10–11. – С. 2182–2185.
Заднепровский Б.И., Нефедов В.А., Нефедов П.В. и др. Получение и испытание в приборах активационного каротажа сцинтилляторов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Разведка и охрана недр. – 1992. – №9. – С. 23.
33. Кожбахтеев Е.М., Марьин А.А. Синтез и выращивание кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в гидротермальных условиях / Синтез минералов и методы их исследования. Т. XIV. – Александров, 1997. – С. 53–64.
34. Vasiliev Ya.V., Borovlev Yu.A., Shlegel V.N. et al. BGO crystals grown by a low thermal gradient Czochralski technique // Nucl. Instr. Meth. – 1996. – **A379**. – P. 533.
35. Васильев Я.В., Кузнецов Г.Н., Стенин Ю.Г., Шлегель В.Н. Экспортно-ориентированное производство сцинтилляционных элементов ВГО // Материалы электронной техники. Известия вузов. – 2001. – №3 – С. 18–22.
36. Smet F., Van Enkevort W.J.P. On the Distribution of Point Defects in Large Sized Bismuth Germanate Crystals // J. of Cryst. Growth. – 1988. – **88**. – P. 169–179.
37. Боровлев Ю.А., Васильев Я.В., Иванникова Н.В. и др. Морфология кристаллов ВГО, выращенных низкоградиентным методом Чохральского // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2002. – №3. – С. 108–111.

38. Borovlev Yu.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V., Gusev V.A. Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique // *J. of Cryst. Growth.* – 2001. – **229**, Issue 1–4. – P. 305–311.
39. Santos M.T., Marín C., Diéguez E. Morphology of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal grown along [111] directions by the Czochralski method // *J. of Cryst. Growth.* – 1996. – **160**. – P. 283–288.
40. Diéguez E., Plaza J.L., Aggarwal M.D., Batra A.K. Czochralski Growth of Oxide Photorefractive Crystals / *Springer Handbook of Crystal Growth*. Ed G. Dhanaraj, K. Byrappa et al. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – P. 245–280.
41. Lal K., Murthy A.R.V., Choubey A., Goswami N. Growth and Characterization of Technologically Important Oxide Single Crystals / *Crystal Growth Technology*. Ed. Byrappa K., Ohachi K. Wiley. – 2003. – P. 387–416.
42. Horowitz A., Kramer G. The Growth Of High Quality Large $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) Crystals // *J. of Cryst. Growth.* – 1986. – **79**. – P. 296–302.
43. Жереб В.П., Скориков В.М. Влияние метастабильных фаз на совершенство монокристаллов стабильных соединений с оксидом висмута // *Неорганические материалы.* – 2003. – **39**, №11. – С. 1365–1372.
44. Golyshev V.D., Gonik M.A., Vasilyev Ya.V., Shlegel V.N. Heat transfer in growing $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals under weak convection: I-thermophysical properties of bismuth germanate in solid and liquid state // *J. of Cryst. Growth.* – 2004. – **262**. – P. 202–211.
45. Fogelson A.B., Mamedov V.M., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V., Makarov Yu.N. Global analysis of heat transfer in growing BGO crystals ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) by low-gradient Czochralski method // *J. of Cryst. Growth.* – 2002. – **235**, Issues 1–4. – P. 371–376.
Yuferev V.S., Budenkova O.N., Vasiliev M.G. et al. Variations of solid-liquid interface in the BGO low thermal gradients Cz growth for diffuse and specular crystal side surface // *J. of Cryst. Growth.* – 2003. – **253**. – P. 383–397.
Vasiliev M.G., Budenkova O.N., Yuferev V.S. et al. Effect of heat shield on the shape of the solid–liquid interface and temperature field in the BGO-eulithine LTG Cz growth // *J. of Cryst. Growth.* – 2005. – **275**, Issues 1–2. – P. e745–e750.

46. Шульгин В., Полупанова Т.И., Кружалов А.В., Скориков В.М. / Ортогерманат висмута. – Екатеринбург, 1992. – 170 с.
47. Глобус М.Е, Гринев Б.В. Неорганические сцинтилляторы / Новые и традиционные материалы. – Акта, 2000.
48. Lecoq P., Annenkov A., Gektin A., Korzhik M., Pedrini C. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Springer, 2006.
49. Новоселов И.И., Коренев С.В., Васильев Я.В. Переработка отходов производства кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – №8. – С. 711–714.
50. Ахметшин Р.Р., Григорьев Д.Н., Казанин В.Ф., Царегородцев С.М., Юдин Ю.В Статус торцевого ВГО-калориметра детектора КМД-3 // Ядерная физика. – 2009. – 72, №3. – С. 512–517.
51. Zhu R.Y. Radiation damage in scintillating crystals // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1998. – A413. –P. 297–311.
52. Глобус М.Е., Гринев Б.В., Любинский В.Р., Ратнер М.А., Гринева Т.Б. Пути повышения радиационной стойкости неорганических сцинтилляционных кристаллов для физики высоких энергий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2003. – 84, №6. – С. 89–97.
53. Laviro C., Lecoq P. Radiation damage of bismuth germanate crystals // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1984. – A227. –P. 45–53. Laviro C., Lecoq P. Radiation damage of bismuth germanate crystals // CERN/EF 84-5, 1984.
54. Zhu R.Y., Stone H., Newman H. et al. A study on radiation damage in doped BGO crystals // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1991. – A302. – P. 69–75.
55. Wei Z.Y., Zhu R.Y., Newman H., et al. Radiation resistance and fluorescence of europium doped BGO crystals // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1990. – A297. – P. 163–168.
56. Бузмакова С.И., Шульгин Б.В., Викторов Л.В. и др. Влияние примесей меди и иттербия на сцинтилляционные свойства ортогерманата висмута // Неорг. материалы. – 1994. – 30, №12. – С. 1549–1551.

57. Logashenko I.B., Akhmetshin R.R., Grigoriev D.N. et al. Performance of the BGO luminosity monitor of the CMD-2 detector // Nucl. Instr. and Meth. – 1996. – **A379**. – P. 366–368.
58. Sahu S.K., Peng K.C., Huang H.C., Wan C.H. et al. Radiation hardness of undoped BGO crystals // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1997. – **A388**. – P. 144–148.
59. Gusev V.A., Kupriyanov I.N., Antsygin V.D. et al. Features of radiation damage of BGO crystals grown by the low-thermal-gradient Czochralski technique // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 2001. – **A460**. – P. 457–454.
60. Yin Z.W., Wei Z.Y., Shen D.Z., Xie Y.Y. A new BGO crystals with higher radiation hardness // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1996. – **A369**. – P. 164–168.
61. Yanovsky V.V., Chizhov V.A., Skorikov V.M. BGO crystals – radiation hard scintillators // Nucl. Instr. and Meth. – 1991. – **A309**. – P. 596–597.
62. Георгадзе А.Ш., Даневич Ф.А., Здесенко Ю.Г. и др. Сцинтилляторы CdWO_4 большого объема // Приборы и техника эксперимента. – 1996. – №3. – С. 48–52.
Burachas S.P., Danevich F.A., Georgadze A.S. et al. Large Volume CdWO_4 Crystal Scintillators // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1996. – **A369**. – P. 164–168.
63. Nagornaya L., Burachas S., Vostretsov Yu. et al. Studies of ways to reduce defects in CdWO_4 single crystals // J. of Cryst. Growth. – 1999. – **198/199**. – P. 877–880.
64. Kosmyna M.B., Nazarenko B.P., Puzikov V.M. et al. CdWO_4 Crystal Growth and Production of a Spectrometric Detection Unit with a Large-Volume ($V \simeq 350 \text{ cm}^3$) Crystal // Crystallography Reports. – 2009. – **54**, No. 7. – P. 1265–1267.
65. Ishii M, Kobayashi M. Single Crystals For Radiation Detectors // Prog. Crystal Growth and Charact. – 1991. – **23**. – P. 245–311.
66. Sabharwal S.C., Sangeeta Investigations on cracking in CdWO_4 crystals // J. of Cryst. Growth. – 2000. – **216**. – P. 535–537.

67. Sangeeta, Sabharwal S.C. Role of non-stoichiometry in the cracking of oxide crystals // *J. of Cryst. Growth.* – 2008. – **310.** – P. 2899–2905.
68. Xiao H., Chen H., Xu F., Jiang Ch., Yang P. Bridgman growth of CdWO_4 single crystals // *J. of Cryst. Growth.* – 2008. – **310.** – P. 521–524.
69. Pavlyuk A.A., Stenin Yu.G. Growth of Large Transparent Cadmium Tungstate Crystals by Low Thermal Gradient Cz Technique // *International Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Application, SCINT-1999. Abstracts book.* – P. 147.
70. Галашов Е.Н., Гусев В.А., Шлегель В.Н., Васильев Я.В. Выращивание монокристаллов ZnWO_4 и CdWO_4 из расплава низкоградиентным методом Чохральского // *Кристаллография.* – 2009. – **54**, №4. – С. 733–735.
71. Сольский Я.М. Выращивание крупногабаритных монокристаллов вольфрамата кадмия с высокой оптической однородностью // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2005. – №6. – С. 47–52.
72. Eisen Y., Evans L.G., Starr R., et al. CdWO_4 scintillator as a compact gamma ray spectrometer for planetary lander missions // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* – 2002. – **A490.** – P. 505–517.
73. Bardelli, Bini M., Bizzeti P.G. et al. Further study of CdWO_4 crystal scintillators as detectors for high sensitivity 2β experiments: Scintillation properties and pulse-shape discrimination // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* – 2006. – **A569.** – P. 743–753L.
74. Mikhailik V.B., Kraus J. Cryogenic scintillators in searches for extremely rare events // *Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – **39.** – P. 1181–1191.
75. Даневич Ф.А. Сцинтилляторы в астрофизике частиц / Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. – Харьков: ИСМА, 2009. – С. 54–92.
76. Danevich F.A. Radioactive contamination of CaWO_4 , ZnWO_4 , CdWO_4 , PbWO_4 , BGO and GSO(Ce) crystal scintillators // *Proc. 8-th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Use in Sci. and Industrial Applications (SCINT'2005), Ukraine, 19–23.09. 2005.* – Kharkov, 2006. – P. 403–406.

77. Mikhalik V.B., Kraus H. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures // *Phys. St. Sol. B.* – 2010. – **247**, N 7. – P. 1583–1599.
78. Лимаренко Л.Н., Зоренко Ю.В., Батенчук М.М. и др. Роль собственных дефектов и примесей в формировании оптических характеристик кристаллов ZnWO_4 и CdWO_4 // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2000. – **67**, №2. – С. 211.
79. Даневич Ф.А., Здесенко Ю.Г., Николайко и др. Поиск 2β -распада ^{116}Cd с помощью сцинтиллятора $^{116}\text{CdWO}_4$ // *Письма в ЖЭТФ.* – 1989. – **49**. – P. 417–420.
80. Danevich F.A., Georgadze A.Sh., Kobaychev V.V. et al. Search for 2β decay of cadmium and tungsten isotopes: Final results of the Solotvina experiment // *Phys. Rev. C.* – 2003. – **68**. – P. 035501.
81. Бернабей Р., Вирич В.Д., Гринев Б.В. и др. Получение Cd и ^{106}Cd высокой чистоты для сцинтилляторов CdWO_4 и $^{106}\text{CdWO}_4$ // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2008. – **30**, Спецвыпуск. – С. 477–486.
82. Galashov E.N., Denisova T.M., Ivanov I.M. et al. Growing of $^{106}\text{CdWO}_4$, and ZnMoO_4 scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Czochralski technique // *Functional Materials.* – 2010. – **17**, N 4. – P. 504–508.
83. Bernabei, Boiko R.S., Brudanin V.B. et al. Development of enriched $^{106}\text{CdWO}_4$ crystal scintillators to search for double β decay processes in ^{106}Cd // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* – 2010. – **A615**. – P. 301–306.
84. Kraus H., Danevich F.A., Henry S. et al. ZnWO_4 crystals as detectors for 2β decay and dark matter experiments // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* – 2009. – **A600**. – P. 594–598.
85. Takagi K., Oi T., Fukazawa T. Growth of High Purity ZnWO_4 Single Crystals // *J. of Cryst. Growth.* – 1981. – **52**. – P. 580–583.
86. Foldvari I., Peter A., Keszthelyi-Lan Dori S., Capelletti R., Cravero I., Schmidt F. Improvement of the quality of ZnWO_4 single crystals for scintillation applications // *J. of Cryst. Growth.* – 1986. – **79**. – P. 714–719.

87. Nagornaya L.L. et al. Growth of ZnWO_4 crystal scintillators for high sensitivity 2β experiments // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2008. – **55**. – P. 1469.
Nagornaya L.L. et al. Large volume ZnWO_4 crystal scintillators with excellent energy resolution and low background // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2009. – **56**. – P. 994.
88. Galashov E.N., Gusev V.A., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V. Growing of ZnWO_4 Single Crystals from Melt by the Low Thermal Gradient Czochralski Technique (LTG Cz) // Functional Materials. – 2009. – **16**, N 1. – P. 63–66.
89. Bavykina G., Angloher D., Hauff M. et al. Development of cryogenic phonon detectors based on CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals for direct dark matter search experiments // Opt. Mat. – 2009. – **31**. – P. 1382–1387.
90. Belli P., Bernabei R., Cappella F. et al. Radioactive contamination of ZnWO_4 crystal scintillators // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. – 2011. – **A626-627**. – P. 31–38.
91. Nagornaya L.L., Dubovik A.M., Grinyov B.V. et al. Research and development of alkali earth tungstate and molybdate crystal scintillators for search for rare events // Functional materials. – 2009. – **16**, No 1. – P. 54–58.
92. Ивлева Л.И., Воронина И.С., Березовская Л.Ю. и др. Рост и свойства монокристаллов ZnMoO_4 // Кристаллография. – 2008. – **53**, №6. – С. 1145–1148.
93. Spassky D., Vasil'ev A., Kamenskikh I., et al. Luminescence investigation of zinc molybdate single crystals // Phys. St. Sol. A. – 2009. – **206**. – P. 1579–1583.
94. Kohlmuller R., Faurie J.P. Etude des systömes $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ et $\text{MoO}_3\text{-MO}$ (M–Cu, Zn, Cd) // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1968. – **11**. – P. 4379.
95. Янушкевич Т.М., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В. Системы $\text{MoO}_3\text{-ZnO}$ и $\text{WO}_3\text{-ZnO}$ // Журнал неорганической химии. – 1978. – **23**, вып. 9. – С. 2485–2492.