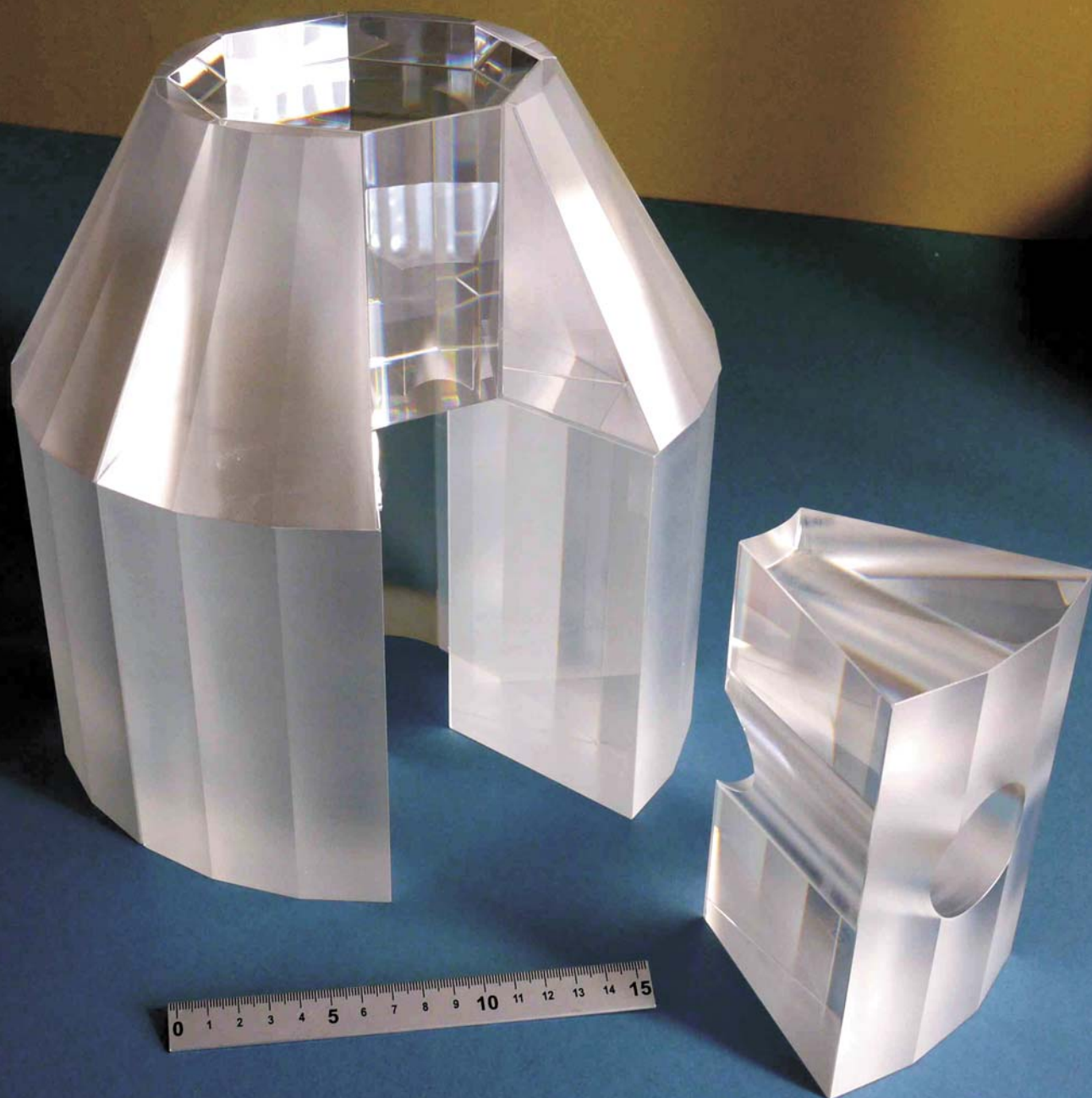


ЗА ГРАНЬЮ КРИСТАЛЛА-СЦИНТИЛЛЯТОРА

В. Н. ШЛЕГЕЛЬ



Кристаллы-сцинтилляторы являются главным элементом многих детекторов ионизирующего излучения, которые широко используются в практических приложениях – от геологоразведки до экологии (радиационный контроль) и медицины (ранняя диагностика онкозаболеваний).

Но наиболее значимое применение сцинтилляторы находят в физике элементарных частиц и в ядерной физике. Для точной регистрации частиц с высокой проникающей способностью нужны большеразмерные прозрачные кристаллы из плотного вещества, имеющие совершенную структуру. Выращивать такие кристаллы умеют в новосибирском Институте неорганической химии СО РАН

Многие перспективные направления в науке и технике связаны с применением специальных кристаллов, которые реагируют на частицы ионизирующего излучения вспышками света – *сцинтилляциями*. На эффекте радиационно-оптического преобразования основана работа сцинтилляционных датчиков, счетчиков и детекторов элементарных частиц. Такие устройства, однако, позволяют решать не только исследовательские задачи в фундаментальных научных проектах (например, в Большом адронном коллайдере), но и прикладные – в самых разных областях.

Так, метод сцинтиграфии в ядерной медицине открывает новые возможности ранней диагностики онкозаболеваний. Приборы радиационной дефектоскопии стали неотъемлемой частью производства оборудования повышенной степени безопасности. Без детекторов на основе сцинтилляционных кристаллов сегодня трудно представить геологоразведку. Кристаллы-сцинтилляторы применяются также в досмотровых системах.

Для точного определения параметров фиксируемой сцинтиллятором частицы необходимо, чтобы кристалл поглотил энергию этой частицы как можно более полно, в идеале все 100 %. Однако существуют частицы, которые легко проходят через любое вещество, т. е. обладают высокой проникаемостью, поэтому для их улавливания нужны кристаллы большого размера. С другой стороны, для точной регистрации световой вспышки необходимо, чтобы фотоны, в каком бы месте кристалла они ни образовались, дошли до фотоприемника без потери энергии, т. е. кристалл должен быть максимально прозрачен для собственного излучения. Чтобы кристалл прослужил долгий срок без деградации (ухудшения оптических характеристик), особые требования предъявляются и к его радиационной устойчивости.

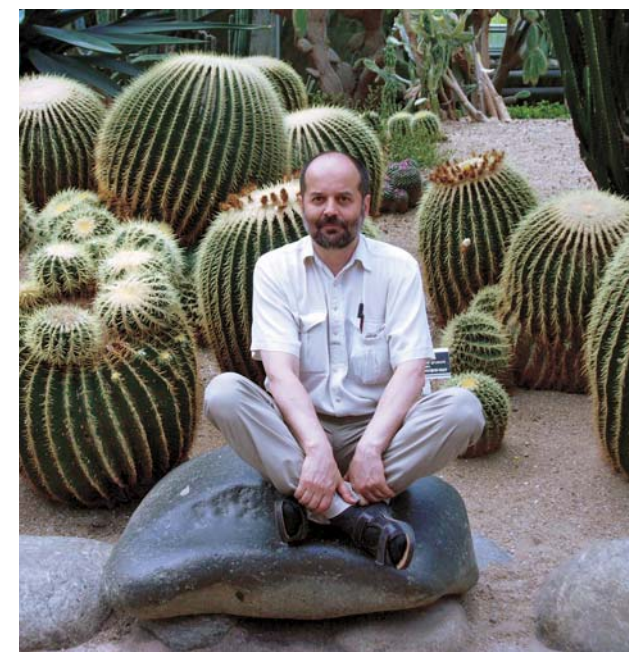
Оболочка из кристаллов ВГО (германата висмута) – элементов защиты детектора гамма-спектрометра от внешнего излучения – в процессе сборки

Ключевые слова: выращивание кристаллов, низкоградиентный метод Чохральского, сцинтилляторы.
Key words: crystal growth, LTG Czochralski process, scintillators

Условия мягче – качество лучше

Для получения кристаллов высокого качества требуется решить целый ряд задач. Во-первых, надо приготовить высокочистые исходные компоненты, в которых элементов примеси должно быть менее одного атома на миллион атомов основного вещества. Во-вторых – разработать оборудование, надежно обеспечивающее непрерывный рост кристалла в автоматическом режиме на протяжении многих недель. Необходимо также отладить методику тестирования (оценки качества) кристаллов.

По причине различия физических и химических свойств веществ не существует универсального метода,



ШЛЕГЕЛЬ Владимир Николаевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией роста кристаллов Института неорганической химии СО РАН имени А. В. Николаева (Новосибирск). Автор и соавтор 38 научных публикаций

которым можно было бы выращивать кристаллы любых соединений. Одним из наиболее широко используемых для выращивания кристаллов из тугоплавких материалов является *метод Чохральского*, классический вариант которого был создан в 1916 г. По мере развития технологий он совершенствовался, но главным образом в техническом плане – например, использовались более точные измерительные приборы. При этом сохранялся главный недостаток классического метода – накопление структурных дефектов из-за термических напряжений при кристаллизации из расплава, из-за чего создание качественных кристаллов крупного размера было невозможным.

Более тридцати лет назад этой проблемой заинтересовались в Институте неорганической химии (ИНХ) СО РАН. Там разработали оригинальное ростовое оборудование, в котором использовалась улучшенная теплоизоляция и многоконтурная система нагревательных элементов с гибким регулированием мощности. Благодаря этому температурные градиенты в расплаве и кристалле были снижены по сравнению с традиционным вариантом метода Чохральского на один-два порядка, поэтому модифицированный метод получил название *низкоградиентного*.

Мягкие тепловые условия, поддерживаемые в рабочей зоне установки, способствуют реализации природных особенностей кристалла. В этих условиях, не нарушаемых внешней средой, преобладает послойный механизм роста кристалла, поэтому его ограничение соответствует кристаллографической структуре вещества. Размеры монокристалла при этом ограничиваются только высотой и диаметром тигля с расплавом.

Интересно отметить, что скорость роста кристалла вопреки распространенному мнению отнюдь не пропорциональна градиенту

РОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛА

Изобрести знаменитый метод выращивания кристаллов помогла случайность. В ходе опыта по измерению скорости кристаллизации польский химик Я. Чохральский в тигель с жидким оловом уронил металлическое перо. Вытаскивая его, он заметил, что из расплава за пером тянется тонкая нить застывшего олова. Сделав анализ, ученый обнаружил, что она имеет монокристаллическую структуру. Суть метода Cz (по первым буквам фамилии экспериментатора) состоит в вытягивании кристалла из расплава на маленькую «затравку» из того же материала. Классический вариант метода характеризуется перепадом температур в десятки и сотни градусов на сантиметр. В таких условиях природная способность кристаллов к огранению подавляется – и форма растущего кристалла определяется полем температур. Из-за высокого температурного градиента в кристаллизующемся материале возникают термоупругие напряжения, способствующие дефектообразованию, что ограничивает размер монокристаллов. Недостатком является также улетучивание компонентов расплава из-за локальных перегревов, что приводит к существенным (до 10 %) потерям сырья и декомпозиции расплава



Кристалл германата висмута, выращенный в ИНХ СО РАН низкоградиентным методом Чохральского

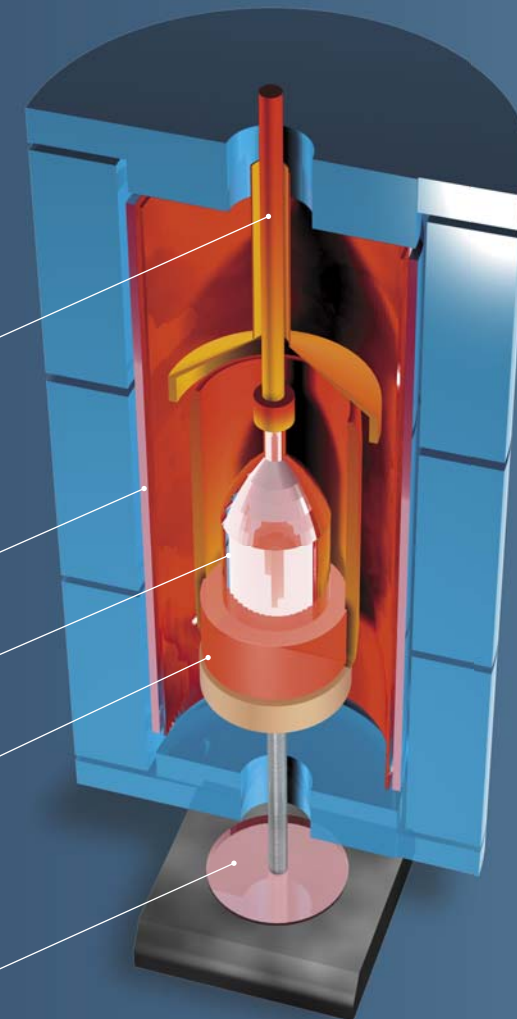
Шток затравкодержателя

Нагревательные элементы

Кристалл

Расплав

Электронные весы



Принципиальная схема выращивания кристалла в низкоградиентном методе Чохральского. Рост кристалла начинается с ориентированной затравки небольшого размера при соприкосновении с расплавом. Управляемая система нагревателей поддерживает заданный с высокой точностью профиль температуры, который обеспечивает необходимые условия для формирования кристалла. Для создания условий равномерного роста кристалл медленно вращают вокруг вертикальной оси, постепенно вытягивая вверх. С помощью электронных весов производится непрерывный мониторинг процесса и обеспечивается автоматическое регулирование геометрии кристалла. Оборудование ИНХ СО РАН позволяет получать высококачественные монокристаллы до полуметра в длину и 0,13 м в диаметре

Оптические элементы, изготовленные из кристаллов ВГО (германата висмута) плотностью 7,13 кг/дм³ (сравнимой с удельным весом стали) используются во многих приложениях, в том числе в позитронно-эмиссионных томографах, позволяющих диагностировать онкологические заболевания на ранней стадии

температуры, а определяется только теплофизическими свойствами материала. Это происходит потому, что при малых температурных градиентах кристаллизация происходит в условиях переохлаждения расплава на растущей грани кристалла. В таких условиях скорость роста кристаллов из расплава обычно даже выше, чем в классических вариантах выращивания, и может достигать нескольких мм/час. При этом получение, например, полуметровых кристаллов германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ занимает несколько недель.

Первоначально с помощью низкоградиентного метода Чохральского в ИНХ выращивали *лазерные кристаллы** из растворов различного состава. После разработки автоматизированной ростовой установки эта разновидность метода была введена в производство и успешно использовалась для получения оксидных кристаллов более широкого спектра приложений.

Как осветить темную материю

Кристаллы молибдата и вольфрамата цинка (ZnMoO_4 и ZnWO_4) в настоящее время используются в криогенных болометрах, с помощью которых возможно напрямую зарегистрировать частицы «темной материи» – одной из величайших загадок в современной физике. Кандидатами на роль «кирпичиков» этой материи являются массивные элементарные частицы, которые не участвуют в электромагнитном обмене, но при механическом соударении с частицами видимой материи, в том числе с ядрами атомов кристалла, могут отдавать им свою энергию.

Образованные в результате взаимодействия фононы (волны колебаний атомов) беспрепятственно перемещаются в идеальном кристалле и поглощаются металлической пленкой, нанесенной на поверхность кристалла. Так как в болометре поддерживается температура вблизи точки перехода металла пленки в сверхпроводящее состояние (порядка 10 мК), то даже небольшая энергия фонона, повышая температуру пленки, значительно изменяет электрическую проводимость. Таким образом достигается фантастически высокое энергетическое разрешение, а в итоге – точность определения энергии детектируемой частицы.

Используя исключительные особенности низкоградиентного метода, в ИНХ СО РАН впервые удалось вырастить большеразмерные кристаллы высокой степени совершенства с хорошими оптическими и скintилляционными свойствами. Поскольку кристалл является еще и криогенным скintиллятором, то неизбежные ядерные распады примесных элементов в кристалле

* Кристаллы, способные усиливать свет, благодаря чему они используются в качестве активной среды твердотельных лазеров

и всевозможные типы фонового излучения им легко распознаются – и отделяются от событий, связанных с ударами частиц темной материи, которые не сопровождаются вспышками света.

У традиционной, «светлой» материи тоже осталось немало загадок. Не так давно был обнаружен редкий тип ядерных процессов, так называемый 2β -распад. Использование кристаллов-скintилляторов, в составе которых атомы выбранного химического элемента* представлены каким-то одним из 2β -активных изотопов, существенно облегчает изучение этого явления. Благодаря тому, что частицы из распадающихся ядер попадают сразу в скintиллирующую среду, упрощается схема детектора и достигается высокая точность определения их энергии.

Однако производство изотопно-обогащенных кристаллов вольфрамата кадмия из-за присущего классическому методу Чохральского перегрева расплава приводило к значительным потерям ценного сырья в результате испарения. Другой проблемой являлось то, что при повышенных температурах кадмий улетучивался быстрее, чем вольфрам, в результате нарушалась стехиометрия расплава – и получение однородного по составу кристалла становилось невозможным.

Низкоградиентный метод и в этом случае оказался наиболее подходящим. Этим способом в ИНХ были успешно выращены крупные высококачественные кристаллы $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$. Коэффициент использования сырья (отношение веса кристалла к массе загруженного материала) при этом составил минимум 85 %, а невозвратимые потери в процессе роста – менее 1 %. Эти кристаллы сейчас тестируются в Национальной лаборатории Гран Сассо (Италия) для исследования процессов ядерного 2β -распада.

Последние десятилетия в ИНХ СО РАН проводятся систематические исследования закономерностей роста кристаллов в условиях низких градиентов температуры. Обобщение накопленной информации позволило приблизиться к детальному пониманию многих вопросов кристаллизации и на этой основе создать устойчивое производство ряда кристаллов.

Помимо уже упомянутых скintилляционных кристаллов, в институте производят большеразмерные кристаллы для лазерной оптики, содержащие редкоземельные металлы. Все кристаллы имеют наивысшие показатели качества, в том числе и при сравнении с соответствующей продукцией ведущих зарубежных фирм. Так, благодаря уникальной комбинации размеров

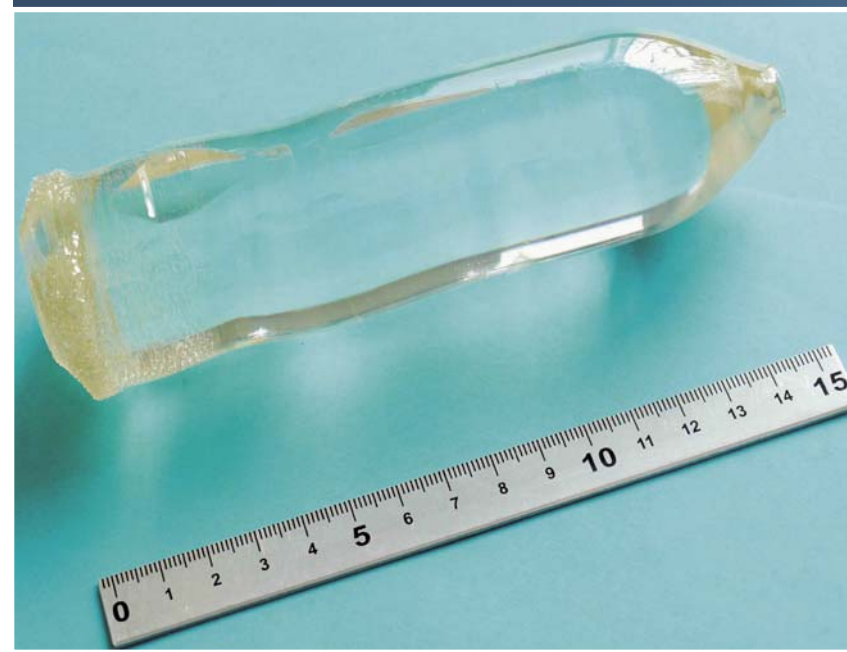
* В списке 2β -активных элементов наиболее пригодными для изучения скintилляционным методом считаются кальций, кадмий, молибден и др.

Кристаллы вольфрамата цинка, выращенные в ИНХ СО РАН низкоградиентным методом Чохральского имеют рекордный вес и показывают уникальные оптические свойства в сравнении с выращенными в традиционных условиях. Используются как материал для криогенного болометра (детектора ионизирующих частиц, работающего при сверхнизких температурах) в экспериментах по обнаружению «темной материи» и многих других приложениях.

На фото – кристаллы весом до 7,4 кг

и свойств кристаллов серии ВГО, произведенных в Новосибирске, их потребителями стали многие научные центры мира. Среди них Окриджская и Лос-Аламосская национальные лаборатории США, ядерный центр КЕК в Японии, подземная лаборатория Гран Сассо в Италии, институты Общества научных исследований имени Макса Планка в Германии. На регулярной основе ведутся поставки кристаллических изделий для позитронно-эмиссионной томографии в компанию GE Medical Systems (США) и другие приборостроительные фирмы.

В настоящее время предъявляются все более высокие требования к функциональным материалам, в том числе и к кристаллам. Ежегодно предлагаются сотни веществ, потенциально перспективных в качестве скintилляторов, но на практике реализуется менее 1 % из них, остальные же отсеиваются из-за дороговизны сырья, отсутствия необходимых технологий переработки и по разным другим причинам. Используя уникальные возможности метода выращивания кристаллов при низких градиентах температуры, в ИНХ совместно с другими институтами СО РАН ведется поиск новых неорганических соединений с подходящими характеристиками для различных приложений.



Кристалл $^{116}\text{CdWO}_4$ (вольфрамата кадмия с обогащением изотопом Cd-116) весом около 2 кг выращен в тигле диаметром 70 мм и предназначен для изготовления скintилляционного детектора для изучения процесса 2β -распада

Литература
Скintилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. Харьков: ИСМА, 2011. 320 с.

В публикации использованы фото автора и к. х. н. Я. В. Васильева (ИНХ СО РАН, Новосибирск)