ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛИТИЯ

Я. Е. Бич [1], М. Т. Коган [1], А. А. Дунаев [2*], С. Н. Соловьев [2], А. С. Биль [3]

УДК 661.8…36;548.55;548.4:535-34

[1] Инновационный центр "Буревестник", Санкт-Петербург, Россия
[2] НПО ГОИ им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, 192171, Россия; e-mail: dunaev@goi.ru
[3] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила 10 февраля 2021)

Исследованы субструктуры образцов кристаллов LiF, выращенных методом Киропулоса и Бриджмена—Стокбаргера. Измерения проведены методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии. Для каждой дифрактограммы рассчитана угловая ширина пика на половине высоты. Статистическая обработка результатов измерений свидетельствует о том, что образцы, выращенные методом Бриджмена—Стокбаргера, имеют меньшую угловую разориентацию субструктуры и содержат области, пригодные для изготовления заготовок кристаллов-анализаторов рентгеновского излучения заданных размеров.

Ключевые слова: *монокристалл LiF, субструктура, угловое распределение блоков, дифрактограммы отражения.*

We studied the substructures of LiF crystal samples grown by the Kiropoulos and Bridgman–Stockbarger methods. Measurements were made using the double-crystal X-ray diffractometry technique. The peak's angular full width at half maximum (FWHM) was calculated for each diffractogram. Statistical processing of the FWHM measurement data indicates that the samples grown by the Bridgman–Stockbarger method have a smaller angular misorientation of the substructure and include areas suitable for manufacturing crystalline X-ray analyzer blanks of the required size.

Keywords: *LiF single crystal, substructure, angular distribution of blocks, reflection diffractograms.*

Введение. Фтористый литий (LiF) — кристаллический материал, используемый в качестве детекторов для термолюминесцентной дозиметрии [1]. В последнее время в дозиметрической практике большое распространение получили термолюминофоры на основе фторида лития, легированного Mg, Cu, P, Cu [2]. Применение различных методов его выращивания (Чохральского, Киропулоса, Бриджмена—Стокбаргера) обусловлено особенностями ростового оборудования, номенклатурой изделий и др. В условиях нашего производства метод Чохральского используется для выращивания лазерных кристаллов типа гадолиний-скандий-алюминиевого граната, активированного ионами ванадия (GSAG:V), калий-иттриевого вольфрамата, активированного тулием и иттербием (KYW:Yb:Tm) в виде стержней размерами ∅(15—20)×50 мм; методы Киропулоса и Бриджмена—Стокбаргера — для выращивания крупногабаритных заготовок фторидов бария, кальция и лития для ИК-применения [3].

Монокристаллы LiF обладают развитой блочно-мозаичной субструктурой, которая ограничивает возможность их применения в качестве кристаллов-анализаторов спектра в рентгеновских волновых спектрометрах. Светосила и разрешающая способность рентгеновских волновых спектрометров определяются в первую очередь рентгенооптическими параметрами используемых в них кристаллов-анализаторов. Благодаря высокой отражательной способности в рентгеновском диапазоне в их качестве широко применяются монокристаллы LiF [4—6]. Обеспечиваемое ими разрешение напрямую

DEFECT STRUCTURE OF LiF SINGLE CRYSTAL

Y. E. Bich [1], M. T. Kogan [1], A. A. Dunaev [2*], S. N. Solovyev [2], A. S. Bil [3] (*[1] Innovation Center "Bourevestnik", St. Petersburg, Russia; [2] Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, 192171, Russia; e-mail: dunaev@goi.ru; [3] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia*)

связано с угловой шириной области дифракционного отражения. При этом для самого светосильного и наиболее часто используемого отражения от плоскости (200) предельная расчетная полуширина пика на полувысоте (ПШПВ) составляет 1.5—5 угл. мин в зависимости от длины волны в рабочем диапазоне. Вследствие развитой дефектной структуры кристаллической решетки, свойственной монокристаллам фторидов, важным условием их применения является выращивание исходных слитков, пригодных для изготовления кристаллов-анализаторов с ПШПВ в указанном расчетном диапазоне на рабочей поверхности размером 60×20 мм и более. Возросшие требования к прозрачности в УФ-области спектра и совершенству кристаллической структуры LiF диктуют необходимость дальнейшего продолжения работ по технологии их выращивания и исследований структурных особенностей выращенных кристаллов.

Эксперимент. Исследованы две группы монокристаллов LiF: 1) выращенные по методу Киропулоса на воздухе в платиновых тиглях на ориентированной затравке, получены кристаллы желтоватой окраски, с полосой поглощения на $\lambda = 2.7$ мкм в ИК-области, связанной с наличием гидроксида лития (LiOH), изоморфно входящего в решетку LiF; 2) выращенные по методу Бриджмена—Стокбаргера в вакууме с применением графитовой оснастки. Из фтористого лития удалялись легколетучие примеси фторидов Si, Al и др. Монокристаллы выращены в НПО ГОИ им. С. И. Вавилова.

Структура кристаллов изучена на стендах на базе аппаратов типа ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) и ХЦГ (Karl Zeiss Jena, Германия). Измерения углового распределения блоков и элементов мозаики субструктуры проведены методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии в параллельном положении первого кристалла-монохроматора и образца LiF. В качестве монохроматора использован монокристалл германия с полированной поверхностью в отражающем положении атомной плоскости (220). Межплоскостные расстояния отражений Ge (220) и LiF (200) практически совпадают, что обеспечивает нулевую волновую дисперсию и позволяет исключить аппаратное уширение дифракционного пика LiF. Для увеличения глубины контролируемого слоя материала измерения выполнены на жестком излучении MoK_α с $\lambda = 0.709$ Å.

Для увеличения площади одномоментно облучаемой поверхности образцов рентгеновские трубки на стендах установлены осями перпендикулярно плоскости дифракции, окно детектора на дифрагированном образцом пучке размещено на расстоянии 80 мм от оси гониометра. На стенде на базе дифрактометра ХЦГ такое расположение элементов обеспечивает пятно засветки на образцах 60 мм в плоскости дифракции и 10 мм в перпендикулярном ей направлении. На стенде на базе дифрактометра ДРОН-3 пятно засветки составляет 70 и 14 мм в соответствующих направлениях.

Получены дифрактограммы отражения (200) от поверхностей скола (100) трех образцов размерами 70×70×17 мм, выращенных по методу 1, и трех образцов сложной формы с частичным сохранением ростовой поверхности, выращенных по методу 2. Образцы, выращенные по методу 1, измерены на стенде на базе аппарата ХЦГ. Из-за большего размера и неправильной формы образцов, выращенных по методу 2, измерения выполнены на стенде на базе аппарата ДРОН-3, позволяющем разместить такие образцы на гониометре. Для подтверждения сопоставимости результатов, полученных на разных стендах, на каждом из них записана дифрактограмма отражения от поверхности скола (100) контрольного безблочного образца LiF размерами 65×25×3 мм (рис. 1, *а*). Для обоих измерений ПШПВ = 0.9′.

Покрытие поверхностей пятнами засветки осуществлялось с шагом 20 мм в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В каждом случае плоскость дифракции располагалась параллельно одной из плоскостей скола (100). На поверхностях, где пятно засветки превышало размер кристалла, измерения не проводились ввиду отсутствия практического интереса. Для каждой дифрактограммы рассчитана ПШПВ дифракционного профиля.

Результаты и их обсуждение. Дифрактограмма экспериментального образца приведена на рис. 1, *б*. Каждый пик соответствует отражению от отдельного блока монокристалла, угол между пиками — углу их взаимной разориентации. Результаты измерений ПШПВ приведены в табл. 1.

Для наглядного представления изменений дефектной структуры в теле слитка для каждой пары противолежащих поверхностей составлены карты распределения ПШПВ в обоих направлениях (рис. 2). На картах нанесены контуры измеренных пятен засветки. В каждом пятне засветки указаны ПШПВ на противоположных поверхностях. С помощью карт отобраны участки монокристаллов, пригодные для изготовления кристаллов-анализаторов LiF. Они находятся на образцах, выращенных по методу 2. В целом выход годного материала составляет 50 % массы образцов.

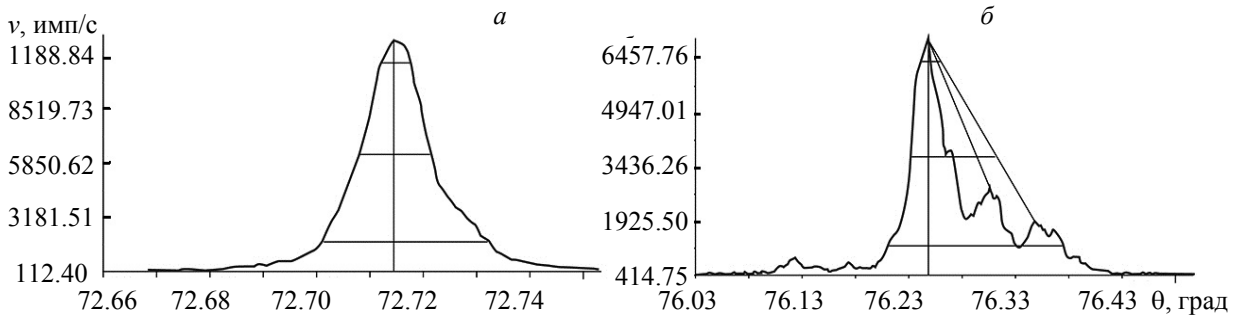


Рис. 1. Дифракционные профили контрольного образца (*а*) и образца № 2055 (*б*); *v* — скорость счета детектора

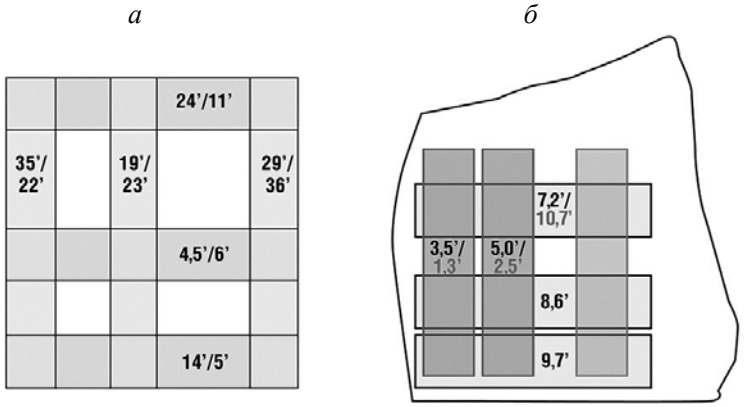


Рис. 2. Карты ПШПВ образцов № 2055 (*а*) и 2062 (*б*)

Т а б л и ц а 1. Результаты измерений ПШПВ (угл. мин.)

Образец	2054			2055			2056			2062			2063				2064				
№ пятна засветки	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4	5
Поверхность	Пятно засветки перпендикулярно нижней поверхности образца																				
передняя	33.0	26.0	23.0	35.0	19.0	29.0	24.0	25.0	46.0	3.5	5.0	10.3	13.5	7.4	6.4		20.9	3.9	1.7		
задняя	35.0	19.0	27.0	22.0	23.0	36.0	31.0	25.0	58.0	1.3	2.5		17.4	14.4	3.5		15.0	2.4	3.5		
левая													10.8	15.8							
верхняя													19.6	23.8							
нижняя													31.5	8.0							
	Пятно засветки параллельно нижней поверхности образца																				
передняя	26.0	24.0	21.0	24.0	4.5	14.0	25.0	26.0	29.0	7.2	8.6	9.7	12.4	18.2	8.3	12.9	16.6	7.4	5.9	9.4	11.3
задняя	40.0	28.0	25.0	11.0	6.0	5.0	13.0	17.0	56.0	10.7			10.7		24.4	20.5	10.2	12.3	9.5	10.8	9.8
левая													41.4	28.8	23.5	12.9					
верхняя													13.1	21.0							
нижняя										10.2	11.2		17.9	28.0							

В пределах пятна засветки субструктура неоднородна по поверхности и по толщине образца и может значительно различаться для взаимно перпендикулярных направлений. Дальнейшая статистическая обработка результатов направлена на выявление характера и сопоставление усредненной дефектной структуры образцов. ПШПВ, усредненные по поверхностям образцов, представлены в табл. 2. Данные наглядно подтверждают более совершенную структуру кристаллов, выращенных по методу 2, по сравнению с технологией 1. Тем не менее в рамках одного технологического процесса образец № 2062 отличается от № 2063 и 2064 существенно меньшей дефектностью структуры.

Т а б л и ц а 2. ПШПВ (угл. мин), усредненные по поверхностям образцов

Образец	Пятно засветки перпендикулярно нижней поверхности образца					Пятно засветки параллельно нижней поверхности образца				
	Поверхность					Поверхность				
	передняя	задняя	левая	верхняя	нижняя	передняя	задняя	левая	верхняя	нижняя
2054	27.3	27.0				23.7	31.0			
2055	27.7	27.0				14.2	7.3			
2056	31.7	38.0				26.7	28.7			
2062	6.3	1.9				8.5	10.7			10.7
2063	9.1	11.8	13.3	21.7	19.8	13.0	18.5	26.7	17.1	23.0
2064	8.8	7.0				10.1	10.5			

Установление причин такого различия представляет несомненный научный и практический интерес. Для каждого направления в образце усредненные дефектности в большинстве случаев незначительно различаются для противоположных поверхностей, что свидетельствует об однородности в теле образцов, однако для образцов № 2055 и 2062 наблюдается двух- и трехкратное изменение в одном из направлений, что, возможно, связано с неконтролируемыми изменениями в условиях выращивания. Наконец, различие дефектных структур, усредненных по поверхности образцов, для взаимно перпендикулярных направлений также несущественно, за исключением образцов № 2055 и 2062, что дополнительно указывает на возможное изменение условий их выращивания. Для поиска способов повышения совершенства кристаллов LiF интерес представляет сопоставление угловой разориентации субструктуры по поверхностям и направлениям в образцах с направлениями роста исходных слитков и формой фронта кристаллизации.

Заключение. Качество кристаллов фторида лития и дальнейшее их применение напрямую зависят от чистоты исходного синтетического сырья и последующей технологии выращивания кристаллического продукта: в условиях негарантированного качества исходного синтетического сырья метод Бриджмена—Стокбаргера представляется предпочтительным, позволяющим на стадии выращивания удалять легколетучие примеси. Температурно-временные параметры выращивания позволяют получить безблочные кристаллы фтористого лития диаметром <200 мм. Совершенство кристаллической структуры образцов, выращенных по методу Бриджмена—Стокбаргера, подтвержденное усредненными по поверхностям образцов значениями полуширины пика на полувысоте, позволяет применять их в качестве кристаллов-анализаторов при производстве рентгеновских приборов в АО ИЦ “Буревестник” (группа компаний “Алроса”, Россия) [7].

[1] **А. И. Непомнящих, С. Н. Мироненко, Г. П. Афонин, А. И. Селявко.** Атомная энергия, **58**, № 4 (1985) 257—259
[2] **А. И. Непомнящих, А. А. Шалаев, А. К. Субанаков, А. С. Паклин, Н. С. Бобина, А. С. Мясникова, Р. Ю. Шендрик, Б. Г. Базаров.** Вестн. Бурят. гос. ун-та, № 3 (2011) 9—13
[3] **А. А. Дунаев, С. Н. Бороздин, А. В. Сандуленко, С. Н. Соловьев, А. Н. Титов, В. Э. Якобсон.** Тр. XXV междунар. науч.-тех. конф. и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 24—26 мая 2018 г., Москва (2018) 567—570
[4] **J. Vierling, J. W. Gilfrich, L. S. Birks.** Appl. Spectr., **23** (1969) 342—345
[5] **А. В. Кузнецов, И. О. Кузьмина.** Кристаллография, **21** (1976) 678—682
[6] **Б. Г. Иванов, М. Т. Коган, В. М. Рейтеров.** Опт. журн., **68**, № 1 (2001) 41—43
[7] **Б. Д. Калинин.** Аналитика и контроль, **24**, № 3 (2020) 201—229