

Юсим Валентин Александрович

**Разработка новых принципов выращивания и управления
радиационным дефектообразованием в структурах кристаллов
фторидов**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Работа прошла апробацию в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: Клосс Юрий Юрьевич - доктор физико-математических наук, доцент

Научный консультант: Саркисов Степан Эрвандович - кандидат физико-математических наук

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук

∴

Защита состоится **11.05.2022 в 11:00** на заседании диссертационного совета **ФАКТ.01.04.07.002**, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ, Физтех)

по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ, Физтех и на сайте организации <https://mipt.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н.

Быков Александр Андреевич

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Кристаллы фторидов благодаря уникальному сочетанию спектрально-люминесцентных, структурных, кристаллохимических и физических свойств находят широкое применение в таких областях, как квантовая электроника, физика высоких энергий, ядерная медицина. Одним из важнейших аспектов прикладной значимости кристаллов фторидов является их использование в качестве быстродействующих с высоким световым выходом сцинтилляторов (СЦ) и оптических материалов благодаря широкой области оптической прозрачности и малой дисперсии света. Оптические приборы на основе кристаллов щелочноземельных фторидов работают в условиях воздействия жесткого ультрафиолетового (УФ) и ионизирующего излучений. Фториды щелочноземельных элементов обособленно стоят в ряду других галоидных соединений щелочноземельных элементов, так как практически нерастворимы не только в воде, но и в разбавленных кислотах. Это делает перспективным использование этих материалов в химически агрессивных средах. Высокая химическая стойкость фторидов MeF_2 (где Me - Ca, Ba, Sr) в отличие от прочих галогенидов этих же металлов обусловлена малым радиусом ($1,38 \text{ \AA}$) аниона фтора, его высокой электроотрицательностью (4 эВ), очень высоким значением энергии ионизации и высокой энергией решетки.

Способность фторидов образовывать смешанные кристаллы в виде кристаллических твердых растворов типа $Me_{1-x}Re_xF_{2+x}$ в широком интервале концентраций «х» в отличие от простых кристаллов MeF_2 , позволяет плавно менять и управлять целым рядом оптических и спектрально-люминесцентных характеристик, значительно расширяя спектр применений фторсодержащих кристаллических соединений. При создании многофункциональных кристаллических СЦ это свойство фторидов можно использовать для детектирования различных видов ионизирующих излучений в рамках одного ряда твердых растворов. В работе показано, что путем синтеза кристаллических твердых растворов с общей формулой $Li(Y_{1-x}Lu_x)F_{4+x}$, образующихся в системе простых кристаллических соединений $LiYF_4 - LiLuF_4$ при $x = 0,55-0,65$ можно достигнуть значений параметра эффективного атомного номера $Z = 92$, т.е. создать эффективный детектор гамма-излучения на основе исходных материалов с низкими $Z = 40 - 44$, которые в свою очередь являются детекторами нейтронного излучения.

При решении задачи создания мощных технологических лазерных систем, генерирующих сверхкороткие световые импульсы, особенно перспективными являются

кристаллы, активированные ионами иттербия, используются в системах простые с упорядоченной структурой $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ в качестве задающего генератора и смешанные с разупорядоченной структурой $\text{CaF}_2-\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}$ в качестве усилителей излучения. Указанные материалы благодаря своим спектрально-оптическим и физическим (тепловым) свойствам представляют интерес в прикладном аспекте, например, для создания CPA-лазеров (от английских слов “chirp pulse amplification”) с диодной накачкой – лазеров, способных генерировать мощные до 10^{12} Вт фемтосекундные световые пучки.

В настоящее время с развитием многочисленных областей применения сцинтилляторов возникла потребность в создании спектрометров высокого разрешения, калориметров для измерения малых радиационных полей и малых значений активности. Это требует развития методов производства крупногабаритных быстродействующих с высоким световыходом люминесценции кристаллических сцинтилляторов для создания сцинтиблоков больших объемов (не менее 300 мм в диаметре) полностью поглощающих фотоны γ -излучения с малыми энергиями, которые необходимы для исследований в области физики высоких энергий. По комплексному сочетанию указанных свойств эти крупногабаритные СЦ-кристаллы смогут превзойти по эффективности все известные материалы электромагнитных калориметров для детектирования слабых электромагнитных полей с энергией <1 МэВ, а также быть использованы в ускорителях заряженных частиц на встречных пучках, например в LHC (Large Hadron Collider) с большей эффективностью по сравнению с используемыми в настоящее время сцинтилляторами на основе кристалла PbWO_4 , имеющего очень низкий световыход. Использование фторидных и других галоид-содержащих кристаллических матриц благодаря особенностям и преимуществам кристаллохимических и физических свойств позволяет значительно расширить список известных СЦ материалов и создать быстродействующие сцинтилляторы нано- и субнаносекундного диапазона с высоким интегральным световыходом для устройств позитронно-эмиссионной томографии в медицине. Особенность свойств фторидов образовывать смешанные соединения, энергии кристаллических решеток которых ниже, чем у простых соединений позволяет синтезировать радиационностойкие до 10^9 рад. кристаллические сцинтилляторы для электромагнитных калориметров, способных выдерживать воздействие больших доз облучения заряженными и нейтральными частицами от 1 Мрад/год и выше.

К настоящему времени, известны перспективные кристаллические СЦ для создания эффективных детекторов излучения, однако, широкое практическое применение этих СЦ

кристаллов для вышеупомянутых целей ограничивается их малыми размерами. Методы Бриджмена и Чохральского, которыми общепринято в мировой практике выращивать СЦ кристаллы фторидов позволяют в основном получать образцы со средними размерами не более нескольких десятков миллиметров в диаметре.

Цель и задачи работы

Цель диссертационной работы состояла в разработке инновационной технологии получения монокристаллов фторидов, впервые, методом горизонтальной направленной кристаллизации, создании физических и технологических основ промышленного получения крупногабаритных монокристаллов в качестве оптических и сцинтилляционных материалов, изучении физических свойств простых и смешанных фторидных систем с упорядоченной и неупорядоченной структурами для поиска и получения материалов с определенными оптическими свойствами при воздействии на них различных видов ионизирующих излучений.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

1. Спроектирован и изготовлен углеграфитовый тепловой узел (УГТУ) для вакуумного кристаллизационного аппарата «РУБИТЕК-1», позволяющий синтезировать крупногабаритные монокристаллы фторидов методом ГНК.
2. Проведено математическое и физическое моделирование, определены характеристики тепло и массопереноса при различных режимах синтеза кристаллов как в базовом УГТУ, так и в различных модификациях УГТУ методом ГНК.
3. Спроектирован и изготовлен УГТУ для установки по подготовке шихты для производства монокристаллов фторидов.
4. Проведены эксперименты по приготовлению шихты для синтеза монокристаллов путем сухого брикетирования.
5. Спроектировано и изготовлено высокотемпературное вакуумное оборудование, которое позволяет проводить исследования центров окраски полученных монокристаллов в различных газовых средах.
6. Найдены технологические условия для выращивания и синтезированы методом ГНК как беспримесные монокристаллы с упорядоченной кристаллической структурой CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , так и активированные редкоземельными ионами, а также смешанные кристаллические системы твердых растворов со структурным

разупорядочением с гетеровалентным и изовалентным замещением, как беспримесные, так и активированные ионами неодима: $\text{CaF}_2\text{-YF}_3\text{:Nd}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Nd}^{3+}$.

7. Исследовано влияние различных атмосфер выращивания и отжига, на изменение оптических свойств облученных монокристаллов фторидов, синтезированных методом ГНК в УГТУ.

8. Исследовано влияние степени разупорядочения смешанной фторидной флюорит-тисонитовой системы кристаллического твердого раствора на величину радиационного дефектообразования, проявляющегося в наведенных центрах окраски.

9. Изучена природа фотохромных преобразований в смешанных кристаллах $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ в т.ч., в зависимости от содержания второго компонента.

Научная новизна

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Создан углеграфитовый тепловой узел для выращивания фторидных (галоидных) монокристаллов методом ГНК, конструкция которого базируется на результатах решения модельной задачи изучения состояния тепловой системы при разных условиях теплообмена между контейнером (тиглем с исследуемым образцом) и окружающими поверхностями с учетом геометрических и режимных факторов.

2. Создана ГНК технология синтеза и определены основные условия получения крупных монокристаллов фторидов, представляющих прикладной интерес в качестве сцинтилляторов, активных лазерных сред и материалов радиационно-стойкой оптики.

3. Методом математического моделирования процессов тепло- и массопереноса в тепловых узлах исследованы специфические особенности морфологической устойчивости фронта кристаллизации при выращивании монокристаллов методом ГНК в сравнении с общепринятыми методами выращивания фторидов Бриджмена-Стокбаргера и Чохральского.

4. Предложена упрощенная методика расчетов энергий образований точечных дефектов и энергий активации отжига ЦО в монокристаллах.

5. Изучено влияние воздействия ионизирующего излучения на радиационную стойкость монокристаллов в зависимости от степени их разупорядочения.

6. Изучено влияние различных видов газовых сред отжига кристаллов на интенсивность и устойчивость возникающих радиационных ЦО.

7. Исследовано термическое разрушение наведенных радиационных дефектов в зависимости от степени структурного разупорядочения кристаллических решеток фторидных соединений.

Практическая значимость работы

1. Расширены технологические границы использования метода ГНК в области продвижения кристаллизационного материаловедения к новому классу химических соединений – синтезу монокристаллов фторидов.

2. Создана пилотная промышленная кристаллизационная установка по выращиванию фторидов методом ГНК на базе разработанной конструкции и изготовленного углеграфитового теплового узла.

3. Разработана инновационная ГНК-технология получения монокристаллов фторидов, в т.ч., имеющих важное научное и прикладное значение:

- Для производства широко-апертурных сцинтиблоков больших объемов, чувствительных к рентгеновскому, нейтронному и γ -излучению, могут использоваться в качестве эффективных калориметров для усилителей частиц в области функции высших энергий.

- Для создания альтернативных лазерным стеклам нового класса кристаллических материалов на основе фторидов, активированных редкоземельными ионами в качестве усилителей излучения мощных лазерных систем.

- При изготовлении элементов (призмы, окна и т.п.) радиационно стойкой оптики, способной работать в условиях воздействия рекордных доз ионизирующего излучения (ядерная физика, космос и т.д.).

Работа поддержана рядом государственных программ:

1. Программой фундаментальных исследований НИЦ «Курчатовский институт» «Выращивание радиационно-стойких, широкозонных, диэлектрических материалов на основе фторидных кристаллических сред», в соответствии с приказом от 04.07.2018 № 1579 «О проведении научно-исследовательских работ прикладного характера в 2018-2022 годах».

2. Программой фундаментальных исследований НИЦ «Курчатовский институт» «Выращивание радиационно-стойких, широкозонных, диэлектрических материалов на основе фторидных кристаллических сред», в соответствии с приказом от 14.09.2019 № 1808

«О проведении научно-исследовательских работ прикладного характера в 2019-2023 годах».

3. Государственной программой «Научно-технологическое развитие Российской Федерации»

4. Грант РФФИ 18-08-00291. Анализ физических характеристик детекторов проникающих излучений в задачах моделирования противорадиационной защиты. 2019-2021гг.

Объекты и методики исследования

Объектами исследования являлись, выращенные методом ГНК монокристаллы фторидов CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 и монокристаллы на их основе активированные ионами f – элементов (Eu^{2+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} и тд.), а также смешанные кристаллические системы твердых растворов с гетеровалентным и изовалентным замещением: $\text{CaF}_2\text{-YF}_3\text{:Nd}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Nd}^{3+}$. Комплексный анализ химического состава и спектрометрических свойств проводился современными методами: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) (NexION 300D, Perkin Elmer), спектроскопии в видимом и УФ-диапазонах (СФ-56, PBB2201, Unico-2804, Unico Corp.). Математическое моделирование проводилось по методике расчета сопряженного теплопереноса с использованием CFD-кода SolidWorks Premium в пакете Flow Simulation.

Положения выносимые на защиту

1. Конструкторские разработки УГТУ основной и дополнительных модификаций для выращивания галоидных монокристаллов методом ГНК в кристаллизационной установке «Рубитек – 1».

2. Исследование специфических особенностей морфологической неустойчивости фронта кристаллизации при выращивании монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера, Чохральского и ГНК с помощью математического моделирования.

3. Изучение влияния создаваемых температурных полей на форму фронта кристаллизации в базовой модели УГТУ и его модификациях.

4. Создание ГНК технологии синтеза и определение основных условий получения крупных монокристаллов фторидов, конкретно представляющих прикладной интерес в качестве сцинтилляторов, активных лазерных сред и материалов радиационно-стойкой оптики.

5. Спектроскопические исследования монокристаллов простых и смешанных соединений флюорита, позволившие изучить особенности дефектообразования в условиях воздействия различных доз ионизирующего излучения и влияния разупорядочения структуры на радиационную стойкость монокристаллов.

Степень достоверности и апробации результатов

Надежность и достоверность полученных результатов, связанных с расчётами основывается на экспериментальных данных, полученных при помощи взаимодополняющих современных инструментальных методов химического, спектрометрического и спектроскопического анализа, включающих в себя масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, UV/VIS/IR-спектроскопию.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 20 публикациях, 2 – в изданиях, входящих в Scopus, RSCI, Web Of Science, [13,20], 5 [1-2, 11,16] - включён в перечень ВАК, 9 [6–10, 14–15, 18–19] — в тезисах докладов конференций, 4 [4–5, 12, 17] – в свидетельствах о государственной регистрации на изобретения.

Основные результаты работы были доложены, обсуждены и получили одобрение специалистов в НИЦ «Курчатовский Институт», на семинарах кафедры информатики и вычислительной математики МФТИ, а также на научных конференциях:

1. Тринадцатая Международная конференция по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАГ'2020);
2. 62-я Всероссийская научная конференция МФТИ (18-24 ноября 2019г. Долгопрудный)
3. 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ (18-24 ноября 2020г. Долгопрудный)

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, численном моделировании, экспериментальной части, обсуждения результатов, итогов и списка литературы. Общий объем диссертации – 239 страницы, включая 104 рисунков, 22 таблицы, 39 формул и библиографию, содержащую 209 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, проводимых в рамках данной работы, описано текущее состояние и степень проработанности задач, сформулирована цель и поставлены задачи, описаны научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, описаны положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы, в которой рассмотрены свойства монокристаллов со структурой флюорита. Отмечены характерные преимущества данных монокристаллов, позволяющие применять монокристаллы со структурой флюорита в качестве конструкционных, радиационно-стойких оптических материалов, сцинтилляторов и активных сред твердотельных лазеров для работы в широком спектральном диапазоне длин волн от УФ до ближней ИК области.

Проведено сравнение расплавных методов выращивания кристаллов со структурой флюорита, таких как метод Чохральского и Бриджмена – Стокбаргера. Показано, что данные методы несмотря на их широкое использование имеют ряд серьезных недостатков, такие как невозможность наблюдения за положением фронта роста кристалла, сравнительно большой объем вертикального столба расплава способствующего возникновению сложных вертикальных гидродинамических турбулентных потоков, которые, в свою очередь, становятся критическими для поддержания стабильности процесса роста и кристаллизации, и в дальнейшем приводящий к неоднородному распределению примесей в монокристаллах. Температурные условия кристаллизации (в методе Бриджмена – Стокбаргера), при которых происходит сильный перегрев на периферийной области кристалла и переохлаждение во внутренней области, приводят к неоднородности теплового поля вдоль оси роста кристалла и возникновению условий для периферийного гранного роста. Наоборот, в методе Чохральского из-за удалённости растущего монокристалла от нагревательных элементов имеет место переохлаждение периферийных областей этого кристалла, и как следствие возникают условия для образования вогнутого фронта роста во время кристаллизации, что приводит к образованию

пластической деформации и возникновению различного рода дислокаций. Также отмечено, что в методе Чохральского поверхность межфазной границы вертикально растущего кристалла в результате возникающего аксиального переохлаждения були за счет теплоотвода через шток и соответственно повышения энтропии плавления, становится морфологически неустойчивой с появлением форм гранного роста. При увеличении перегрева и создания осевых температурных градиентов на границе фронта кристаллизации, создаются условия изометрического роста без образования морфологических неоднородностей.

Рассмотрен метод горизонтально направленной кристаллизации (ГНК), который, благодаря своим геометрическим особенностям, лишен перечисленных выше недостатков, присущих вертикальным методам. В этом плане метод ГНК представляется инновационным перспективным методом для выращивания высокосвершенных крупногабаритных монокристаллов со структурой флюорита. Отмечено, что данный метод может оказаться также полезным для создания крупногабаритных многокомпонентных монокристаллов со структурой флюорита, поскольку, на сегодняшний день, выращивание таких кристаллов, используя другие известные классические методы выращивания, упомянутые выше, является трудно достижимой задачей.

С целью выращивания впервые методом ГНК многокомпонентных фторидных систем с гетеровалентным и изовалентным изоморфизмом, в том числе нестехиометрических фаз, как чистых $MeF_{(1-x)} - R_{(x)}F_{(2+x)}$, (где $Me - Ca, Ba, Sr; R - Y^{3+}$) и $MeF_{(1-x)} - Me^I_x R_{(x)}F_{(2+x)}$, (где $Me - Ca; Me^I - Sr$) соответственно, так и активированных ионами редкоземельных элементов, например, с эмпирическими формулами $Ca_{1-x-y}Y_xNd_yF_{2+x+y}$ и $Ca_{1-x-y}Sr_xNd_yF_{2+x+y}$ в главе рассмотрены фазовые диаграммы состояния данных фторидных систем с целью анализа температурных условий их получения и их количественного состава, соответствующего флюоритовым структурам. Актуальность данных материалов в прикладном плане связана с возможностью получения радиационно-стойких оптических материалов и созданием короткоимпульсного фемтосекундного диапазона лазерных систем с высокими пиковыми мощностями достигающих тераваттных значений.

Вторая глава посвящена описанию основной конструкции углеграфитового теплового узла и его различных модификаций для синтеза монокристаллов фторидов методом ГНК в ростовой установки «Рубитек – 1», а также разрабатываемого

вспомогательного оборудования - аппарата сухого брикетирования и печи для исследования центров окраски.

В разделе 2.1.1 представлен разработанный углеграфитовый тепловой узел основной модификации (Рис.1) для кристаллизационного аппарата «Рубитек – 1», отличающийся высокой технологичностью, состоящей из отдельных углеграфитовых теплоизоляционных модулей и блоков, которые легко собираются друг с другом по принципу «LEGO», образуя цельную конструкцию в виде общего теплоизоляционного объема. Созданная базовая конструкция углеграфитового теплового узла для кристаллизационного аппарата “Рубитек – 1” благодаря сменным тепловым диафрагмам позволяет создавать широкую высокоградиентную область в зоне роста монокристаллов и низкоградиентную температурную область в зоне отжига с шагом изменения температуры твердого тела в зоне роста монокристалла от 10 – 80°C/см и до 20 – 40°C/см и в зоне отжига монокристалла соответственно, что является необходимым условием для синтеза монокристаллов фторидов. Также данная конструкция углеграфитового теплового узла позволяет синтезировать монокристаллы без дополнительного отжига, ввиду большой инерционности узла и как следствие медленному охлаждению.

В разделе 2.1.2 представлены разработанные модификации углеграфитовых тепловых узлов, где модификация первого типа обеспечивает низкоградиентные области (зоны мягкого градиента) в зоне роста кристалла и в зоне охлаждения кристаллов за счет более эффективного энергосбережения, которое достигается путем использования теплоизоляции из графитового войлока, типа “сэндвич-панели”, при этом используемая теплоизоляция уложена в несколько плотно прилегающих друг к другу слоев, так готовая конструкция представляет собой общий теплоизоляционный объем наподобие муфеля.

Модификация углеграфитового узла второго типа позволяет варьировать величиной температурного градиента в зоне фронта роста во время процесса синтеза кристалла, за счет введения дополнительного узла напуска потока газа. В процессе работы печи (синтеза кристалла) инертный газ аргон непрерывно подается по каналу подачи газа непосредственно в зону роста кристалла, что способствует резкому изменению аксиального температурного градиента, при этом управление температурным градиентом осуществляется непосредственно изменением скорости потока подаваемого газа и температуры на нагревателях.

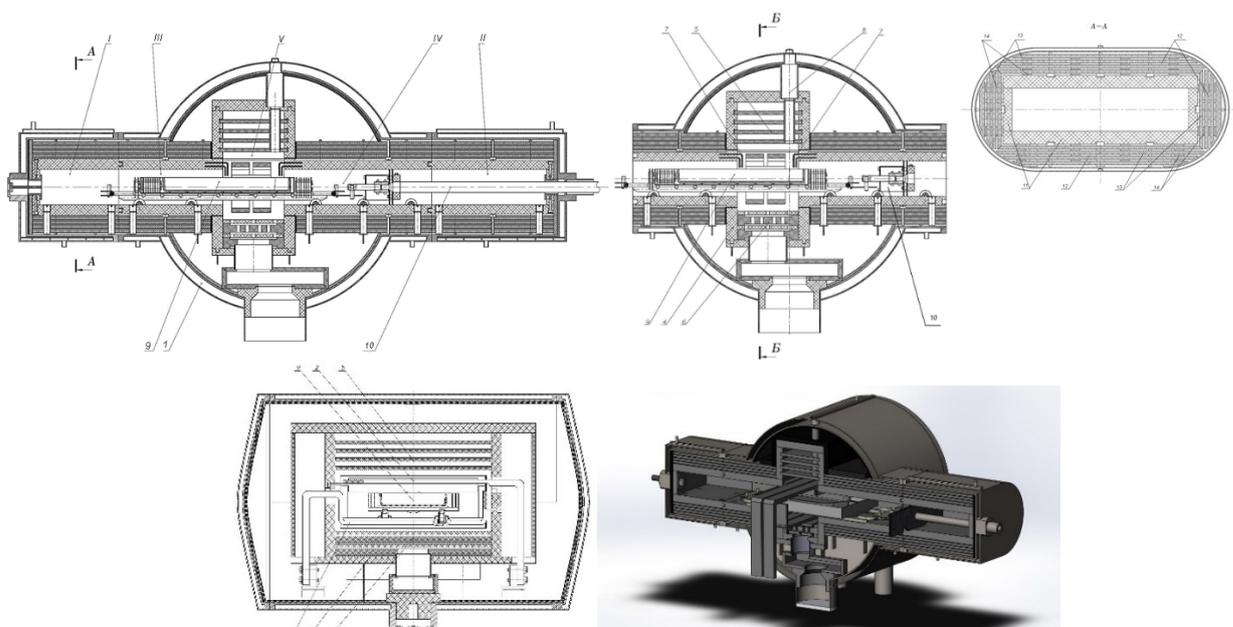


Рис. 1. Базовая компоновочная схема основной конструкции углеграфитового теплового узла, помещенного в кристаллизационный аппарат, где римскими цифрами обозначены: I – загрузочный модуль, II – приемный модуль, III - коридор загрузочного модуля, IV - коридор приемного модуля, V - центральный модуль; арабскими обозначены: 1 – водоохлаждаемый стальной корпус кристаллизационного аппарата, 2 – верхний нагреватель Г-образной формы, 3 – нижний нагреватель перевернутой П-образной формы, 4 – внешний графитовый теплоизоляционный кожух, 5 – верхняя секция внутренних графитовых тепловых экранов, 6 – нижняя секция внутренних графитовых тепловых экранов, 7 – диафрагмы, 8 – смотровое окно, 9 – графитовый тигель с набором тепловых экранов, контейнером и рамой, 10 – механизм горизонтального перемещения, 11 – внутренний графитовый кожух, 12 – внешние сборно-разборные графитовые теплоизолирующие кассеты, 13 – тепловые экраны, 14 – теплоизолирующие проставки.

В разделе 2.2 представлена разработанная конструкция углеграфитового теплового сухого брикетирования (АСБ) на базе кристаллизационного аппарата “Рубитек – 1”. Разработанная конструкция УГТУ позволяет получить твердые, безводные спеки, керамики или поликристаллы из мелкодисперсных порошков фторидов или других галоидных порошков для дальнейшего выращивания монокристаллов из них.

Данный тепловой узел позволяет одновременно отжигать несколько садов с шихтой. Конструкция тиглей, разработанная и применяемая в данном УГТУ, позволяет получить твердые спеки в размер будущего монокристалла, что в дальнейшем позволяет практически

исключить усадку шихты синтезируемого монокристалла, а также предотвращает возникновение «кипящего слоя» при первоначальном вакуумировании, что характерно в случае использования в качестве шихты мелкодисперсного порошка.

В разделе 2.3 представлена разработанная вакуумная высокотемпературная печь с углеграфитовым тепловым узлом для исследования центров окраски, позволяющая отжигать готовые монокристаллы в различных атмосферах.

Третья глава посвящена численному моделированию процессов тепло- и массопереноса в конструкциях тепловых узлов, помещенных в ростовую установку для синтеза монокристаллов. В целях проведения теоретических исследований, касающихся основных вопросов синтеза монокристаллов фторидов в конструкции теплового узла, были построены полноразмерные модели УГТУ базовой конструкции и ее двух модификаций, помещенных в кристаллизационный аппарат «Рубитек-1» для математического моделирования процессов тепло- и массопереноса. Математическое моделирование данных процессов проводилось по методике расчета сопряженного теплопереноса с использованием CFD- кода SolidWorks Premium в пакете Flow Simulation.

В разделе 3.1 произведено математическое моделирование процессов тепло- и массопереноса в базовой и модифицированных конструкциях, разработанных углеграфитовых тепловых узлов, помещенных в кристаллизационный аппарат «Рубитек-1». Установлена полная картина температурного распределения в твердых телах углеграфитового теплового узла (Рис.2) и стальной водоохлаждаемой рубашке, а также картина температурного распределения в текучей среде.

В разделе 3.2 проведено исследование влияния температурного поля на форму фронта роста монокристалла. В данном исследовании процессов тепло- и массопереноса в базовой модели углеграфитового теплового узла и его модификаций были получены необходимые дополнительные данные о влиянии температурных полей на форму фронта роста. Выявлено, что в методе ГНК при небольшой высоте расплава, большой длине и большой площади поверхности расплава открытой по отношению к нагревателю возникают температурные условия мягкой естественной конвекции ламинарного характера в придонной части и по поверхности расплава без вихревых потоков, что исключает образование интенсивных гидродинамических и конвективных потоков, влияющих на степень стабильности процесса кристаллизации и морфологическую устойчивость фронта кристаллизации.

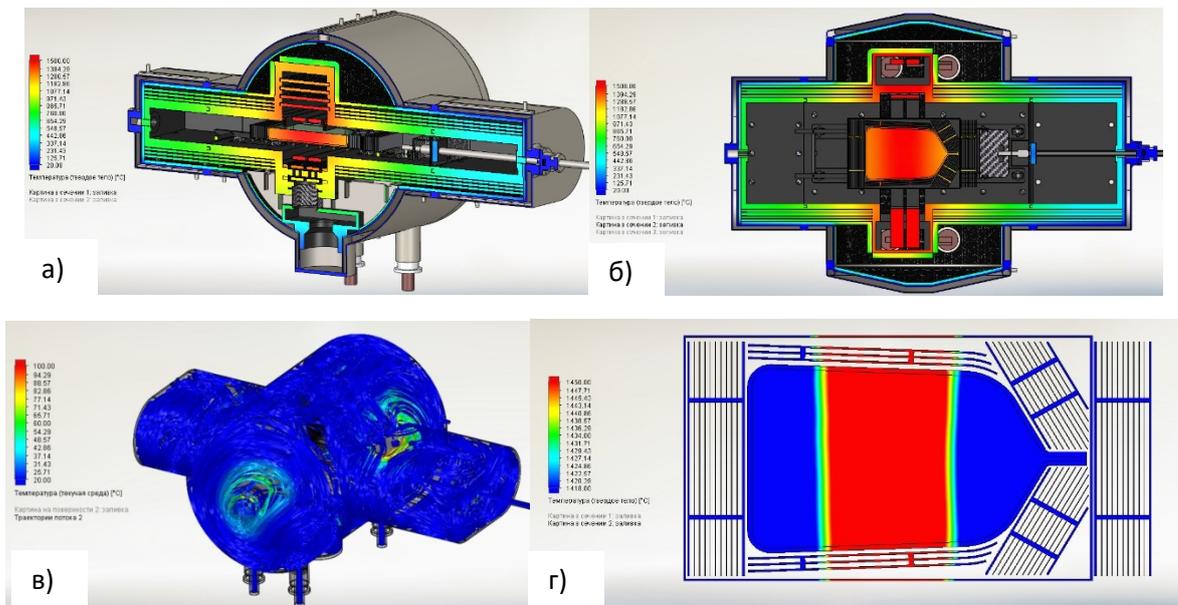


Рис.2. Результаты математического моделирования распределения температуры в твердом теле углеродитового теплового узла базовой модификации (а, б), в текучей среде (в), в монокристалле CaF_2 (г), помещенного в кристаллизационный аппарата «Рубитек-1»

В разделе 3.3 проведено математическое моделирование процессов тепло- и массопереноса в конструкциях УГТУ основных методов. В данном исследовании решалась задача о процессах тепло- и массопереноса, а также распределения неоднородности теплового поля в расплаве вдоль оси роста кристаллов для основных методов выращивания. Выявлено, что в методе Бриджмена - Стогбаргера неравномерный прогрев вызывает конвекцию расплава у стенок тигля и соответствующую в этих местах флуктуацию температуры в расплаве, что оказывает влияние на температурное изменение и величину энтропии плавления, которая в числе прочих термодинамических параметров определяет кинетику и морфологические особенности растущих кристаллов, связанных с гранным ростом кристаллов. В вертикальном методе кристаллизации по Бриджмену - Стогбаргеру при переходе от кристаллов большего диаметра к меньшему из-за изменения плотности потока излучения от нагревателя до тигля с веществом, для поддержания постоянных энергетических затрат на получение расплава необходимо изменить конструкцию теплового узла, соответственно приблизив нагреватель к тиглю для уменьшения расстояния.

В методе Чохральского тепловые флуктуации в объеме расплава связаны с существованием конвекционных потоков, на которые активным образом оказывает влияние перемешивание расплава, вращающимся кристаллом. Благодаря этому, в методе Чохральского формируется более устойчивая однородная тепловая конвекция в расплаве

вокруг растущего кристалла, в отличие от метода Бриджмена, в котором имеет место неустойчивая нерегулярная конвекция. Однако переохлаждение, создаваемое в центре изотермической поверхности фронта роста, повышает энтропию плавления на границе раздела фаз расплав-кристалл и за счет формирования беспорядка, т.е. шероховатости на поверхности роста, создает условия для образования фасеток в осевом направлении растущего монокристалла.

Четвертая глава посвящена описанию технологии получения монокристаллов фторидов в разработанном углеграфитовом тепловом узле и его модификациях, помещенных в кристаллизационный аппарат “Рубитек-1”.

В разделе 4.1 описана технология получения твердых спеков из порошков (шихты) фторидов методом сухого брикетирования шихты в размер готового монокристалла в аппарате сухого брикетирования и разработанным для него углеграфитовым тепловым узлом. Установлены температурные режимы процесса получения твердых спеков и его рабочая атмосфера. Установлен состав и стехиометрические пропорции при подготовке порошков фторидов для получаемых твердых спеков и последующего синтеза из них монокристаллов.

В разделе 4.2 установлен ряд параметров, оказывающих влияние на процесс кристаллизации полученных во время проведенных высокотемпературных исследований углеграфитового теплового узла. Установлены режимы тепловой инерционности графитового узла, а также режим наступления термодинамического равновесия в нем вплоть до температур 1600 - 1700°C, характерных для температур плавления практически всех галоидных кристаллов. Синтезированы монокристаллы CaF_2 высокого оптического качества без видимых дефектов и включений в углеграфитовом тепловом узле базовой конструкции в различных атмосферах. Установлен полный технологический цикл синтеза монокристаллов фторидов включая процесс обезгаживания шихты, синтеза монокристалла и его отжиг, а также установлены наиболее оптимальные режимы данных процессов. Синтезированы крупногабаритные монокристаллы CaF_2 высокого оптического качества в графитовых тиглях в форме лодочки (размерами 300 x 198 x 40мм) в углеграфитовом узле базовой модификации. Синтезирован ряд наиболее распространенных кристаллических сцинтилляторов $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrF}_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$ $\text{BaF}_2:\text{Tm}^{3+}$, $\text{BaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (Рис.3-а-е) высокого оптического качества без видимых дефектов и включений в углеграфитовом тепловом узле базовой конструкции в различных атмосферах и с различными концентрациями металла активатора. Синтезирован ряд смешанных

монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-YF}_3\text{:Nd}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Nd}^{3+}$ (Рис.3-ж,з) с концентрацией ионов Nd^{3+} менее 0,1% высокого оптического качества без видимых дефектов и включений методом ГНК в УГТУ базовой конструкции в различных атмосферах и с различными концентрациями YF_3 и SrF_2 . Установлены наиболее оптимальные концентрации YF_3 и SrF_2 для получения оптически совершенных монокристаллов без видимых дефектов и включений.

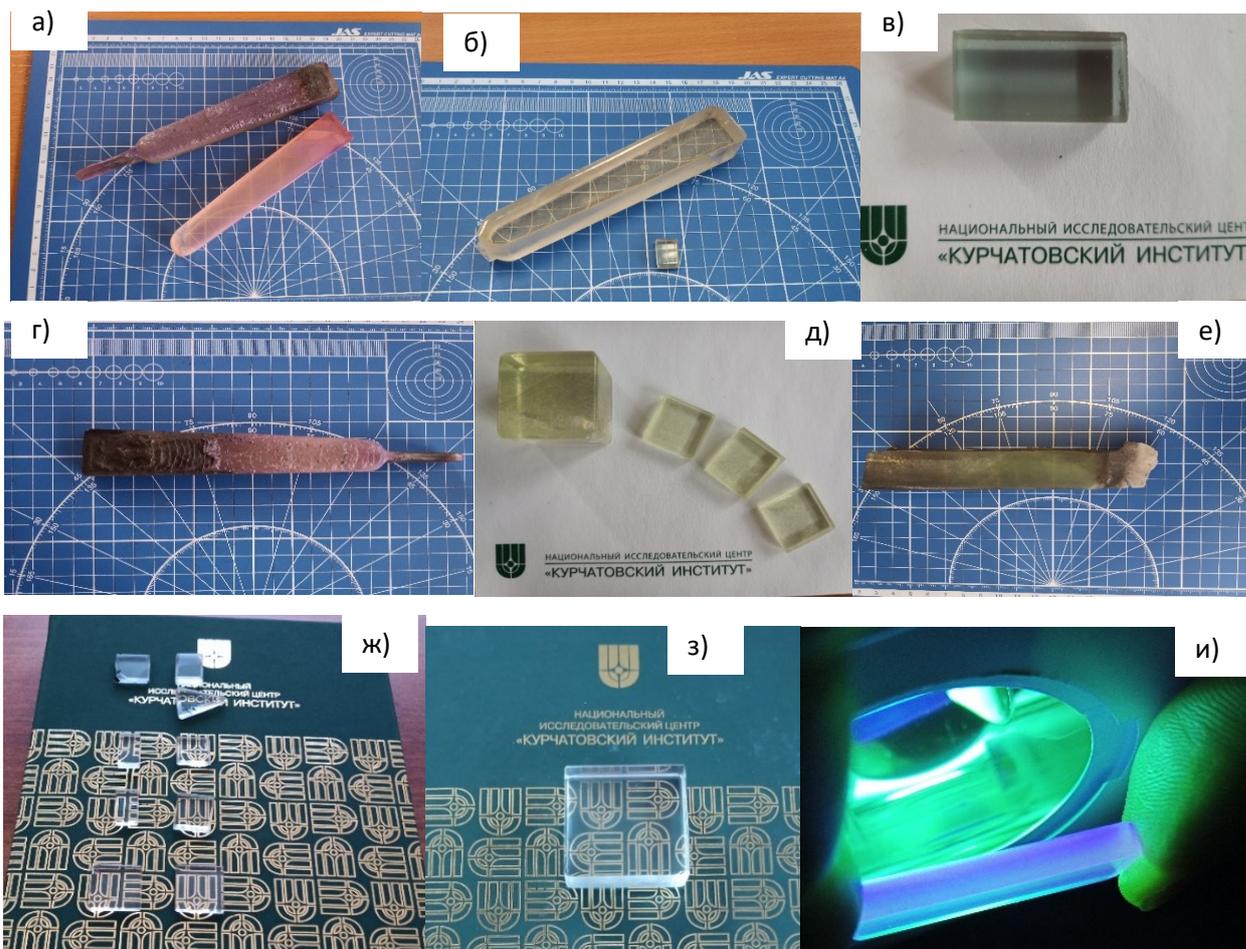


Рис.3 Простые активированные редкоземельными ионами монокристаллы $\text{MeF}_2 - \text{RF}_3$, где: а) - $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$; б) - $\text{SrF}_2\text{:Ce}^{3+}$; в) - $\text{BaF}_2\text{:Tm}^{3+}$; г) - $\text{BaF}_2\text{:Nd}^{3+}$; д) - $\text{BaF}_2\text{:Ce}^{3+}$; е) - $\text{SrF}_2\text{:Pr}^{3+}$ ж) - $\text{CaF}_2\text{-YF}_3\text{:Nd}^{3+}$; з) $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Nd}^{3+}$; и) – сцинтилляция выращенных монокристаллических образцов $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$ в лучах ультрафиолетовой лампы.

Пятая глава, посвященная исследованиям образования центров окраски (ЦО) и устойчивости к ионизирующему излучению (ИИ) простых и смешанных кристаллов флюорита, включает изучение воздействия ИИ и среды термообработки на образование ЦО

в кристаллах флюорита и иттрофлюорита, а также фотохромные преобразования ЦО в структурно-разупорядоченных кристаллических системах. На примере выращенных фторсодержащих крупногабаритных монокристаллов методом ГНК рассмотрена проблема получения стойких к воздействию высоких энергий γ -квантов материалов, которые можно применять для создания радиационно-стойких оптических систем и/или легких и тяжелых сцинтилляторов в детекторах регистрации ИИ, что имеет важное прикладное значение.

Исследования по радиационному окрашиванию кристаллов CaF_2 и $\text{CaF}_2\text{-nYF}_3$ ($n= 1$ и 10 моль.%) проводились путем анализа спектров поглощения образцов в форме пластинок размером $10 \times 10 \times 4$ мм, облученных γ -квантами от источника ГИК-7-4 (активность радионуклида ^{60}Co в источнике $\sim 2,18 \times 10^{15}$ Бк), мощностью экспозиционных доз 150 и 1000 Грей ($1,5 \times 10^4$ и 10^5 Рад). Время экспозиции в зависимости от интенсивности радиационного окрашивания отдельных кристаллов составляло 10 и 30 мин. Анализ полученных спектров показал, что наибольшую радиационную стойкость показывают смешанные кристаллы иттрофлюорита с содержанием 1 моль.% YF_3 . При возрастании дозы облучения от 850 до 1000 Гр. спектр поглощения данных кристаллов остается без изменений.

Совмещенные спектры на рисунке 4 наглядно позволяют по различию взаимного расположения пиков полос поглощения по длинам волн выявить различия и проследить влияние процесса образования общей иттрофлюоритовой решетки при увеличении содержания второго компонента YF_3 . С увеличением содержания второго компонента у кристалла $\text{CaF}_2\text{-}10\text{мол.}\% \text{YF}_3$ наводится только один ЦО с максимумом 410 нм. Изменение спектрального состава по частотам длин волн полос поглощения ЦО на рисунке 6 связано с присоединением к кубической решетке CaF_2 тригональной тисонитовой подрешетки ромбического структурного типа $\beta\text{-YF}_3$ и влиянием в результате этого на энергию кристаллической решетки, образуемого общего смешанного соединения $\text{CaF}_2\text{-}n\text{YF}_3$.

Процессы в кристаллической решетке, связанные с перемещением частиц, образованием вакансий и точечных дефектов, определяются энергией решетки. Относительную концентрацию C_j дефектов вида j , представляющую отношение числа

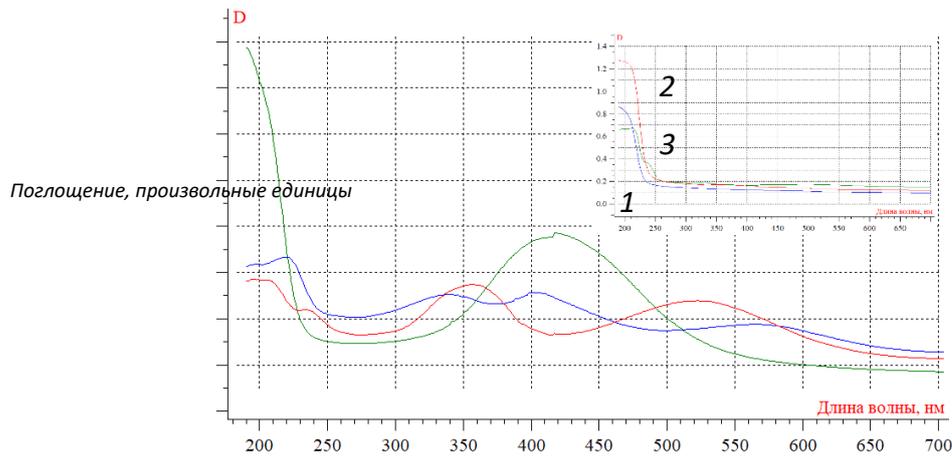


Рис.4 Спектры поглощения γ -радиационно-окрашенных кристаллов флюорита: CaF_2 -красный; CaF_2 -1моль. $\% \text{YF}_3$ – синий; CaF_2 -10моль. $\% \text{YF}_3$ – зеленый. Условия облучения как на рисунке 8. На врезке приводятся спектры поглощения необлученных образцов CaF_2 (1), $\text{Ca}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{F}_{2+0,01}$ (2) и $\text{Ca}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{F}_{2+0,1}$ (3)

точных дефектов n типа j в единице объема к числу атомов N в единице объема можно записать в виде:

$$C_j = \frac{n_j}{N} = \exp \left[\frac{-E_j^f}{kT} \right] \quad (1)$$

где E_j^f - энергия образования точечного дефекта вида j ; $N = m/M * 1,66 * 10^{-27}$ [кг], здесь m - масса вещества, M - атомная масса вещества.

Энергией E_j^f образования точечного дефекта вида j называется разность энергий кристалла, содержащего N узлов решетки и один точечный дефект, и такого же кристалла из N узлов, но бездефектного.

Статистическая обработка известных значений энергий образования вакансий и междоузельных атомов дает:

$$E_v^f \sim 10kT_n ; E_i^f \sim (24-30)kT_n \quad (2)$$

где T_n – температура плавления кристалла.

Расчеты по формулам (2) для кристаллов CaF_2 с температурой плавления 1118К (1418⁰С) при $k=1,36 \cdot 10^{-23}$ [дж/К] дали следующие величины энергий образования вакансий и междоузельных атомов, образующих точечные дефекты типа j :

$$E_v^f \sim 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ дж};$$

$$E_i^f \sim (3,6 - 4,5) \cdot 10^{-19} \text{ дж}. \quad (3)$$

Преобразовав выражение (1), заменив и выразив n_j через коэффициенты поглощения k_n в виде:

$$E_j^f = kT \lg\left(\frac{N}{k_n}\right) \quad (4)$$

можно делать расчеты энергий образования точечных дефектов E_j^f по спектрам поглощения ЦО (F-центров) в кристаллах при любых температурах. Результаты расчетов показаны в *Таблице 1*.

Таблица 1

Значения энергий образования точечного дефекта E_j^f , рассчитанных с использованием оптических плотностей пиков ЦО в спектрах поглощения

| D | k, дж/К | T _{пл.} , К | m, г | M, г/ат | N | lg (N/D) | E _j ^f , дж |
|---|-----------------------------|----------------------|-------|---------|-----------------------|----------|----------------------------------|
| 2 | 1,36*10 ⁻²³ дж/К | 1118 | 300 | 78 | ~2,0*10 ²⁷ | 27 | 4,1*10 ⁻¹⁹ |
| 3 | То же | То же | То же | То же | То же | 20,5 | 3,1*10 ⁻¹⁹ |
| 4 | То же | То же | То же | То же | То же | 15,4 | 2,3*10 ⁻¹⁹ |
| 5 | То же | То же | То же | То же | То же | 12,4 | 1,9*10 ⁻¹⁹ |

Для температурного отжига дефектов, каждому из них требуется сообщить определенную энергию активации ΔE_a . Разные сорта дефектов в разных материалах нуждаются в своей величине ΔE_a при этом, чем выше T, тем больше вероятность накопления необходимой величины ΔE_a и сообщения ее дефектам. В простейшем случае процесс отжига дефектов может быть описан следующим образом:

$$\frac{dn_1}{dt} \sim n_2 = n_1 \exp\left[-\frac{\Delta E_a}{kT}\right] \quad (5)$$

отсюда:

$$\Delta E_a = kT \lg\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \text{ [Дж]} \quad (6)$$

в этих выражениях n_1 – начальная концентрация точечных дефектов до отжига, n_2 – конечная концентрация точечных дефектов после отжига за время t .

Аналогично выражению (4) для простоты расчета ΔE_a по формуле (6) путем анализа спектров поглощения концентрации n_1 и n_2 можно заменить соответствующими коэффициентами поглощения k_1 и k_2 .

Для изучения кинетики температурного разрушения ЦО была проведена серия изотермических отжигов в атмосфере аргона γ -облученных кристаллов в интервале температур 400—600К. После 2-часовой выдержки при заданных температурах образцы охлаждались до комнатной температуры и снимались их спектры поглощения с использованием одно- и двухлучевого спектрофотометров. Полученные результаты температурных исследований зависимости кинетики распада ЦО в кристаллах флюорита с различным структурным разупорядочением кристаллической решетки демонстрируются на рисунке 5.

Как следует из представленных температурных зависимостей, полное разрушение ЦО в кристаллах CaF_2 наступает при 550К, тогда как в смешанных кристаллах оно наступает при 500К, при этом в кристаллах CaF_2 -10% моль. YF_3 разрушение ЦО идет быстрее, чем в CaF_2 -1% моль. YF_3 . Результаты полученных зависимостей на рисунке 20 указывают, что термическое разрушение наведенных радиационных дефектов связано со структурным разупорядочением – чем оно выше, тем разрушение происходит при более низких температурах, т.е. быстрее. Это связано с «рыхлостью» и меньшими энергиями кристаллической решетки смешанных кристаллов с разупорядоченной структурой.

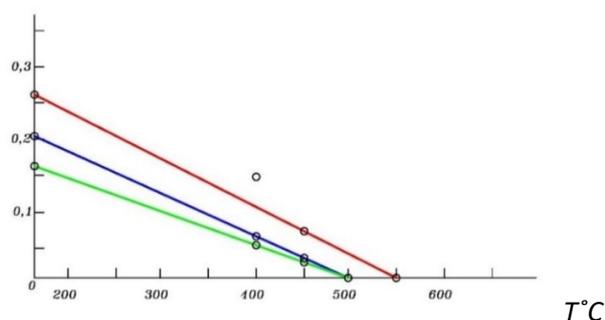


Рис.5 Зависимости температурного изменения коэффициентов поглощения пиков полос ЦО в спектрах кристаллов CaF_2 (красная), CaF_2 -1% YF_3 (синяя) и CaF_2 -10% YF_3 (зеленая).

Термообработка кристаллов производилась в атмосфере аргона.

В кристаллах щелочноземельных фторидов MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$) с примесью трехвалентных редкоземельных ионов и иттрия при воздействии ИИ наблюдается восстановление ионов примеси до двухвалентного состояния и формирование фотохромных (PC^+) центров окраски, которые меняют цвет (фотохромное превращение)

под воздействием УФ света в результате фотовосстановления, превращаясь в РС-центры. В литературе не представлены результаты исследований фотохромных центров в смешанных кристаллах $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$, т.е. когда фторид иттрия входит в решетку CaF_2 не как примесь, а как составная часть общей решетки соединения.

В настоящей работе изучалось возникновение радиационных дефектов в смешанных кристаллах (кристаллических твердых растворах) $\text{CaF}_2\text{-nYF}_3$ с содержанием второй компоненты n до 10 моль.%, при котором у соединений в соответствии с фазовой диаграммой сохраняется структура флюорита. В данных кристаллах при радиационном окрашивании трехвалентные ионы Y^{3+} обуславливают формирование РС-центров окраски. При воздействии ИИ на кристалл они захватывают образующиеся свободные электроны, переходя в двухвалентное состояние

В экспериментах использовались образцы кристаллов $\text{CaF}_2\text{-nYF}_3$ концентрационной серии с $n=1$ и 10 моль.%. Образцами для исследований служили полированные пластины с размерами $10 \times 10 \times 4$ мм. Источником ИИ служило γ -излучение (ГИК-7-4 активность радионуклида ^{60}Co в источнике $\sim 2,18 \times 10^{15}$ Бк, поглощённая доза облучения исследуемых образцов 2700 Грей). Длительность облучения образцов ИИ составляла 30 минут. В качестве УФ светового источника использовались ртутная лампа ДРШ-250 и дуговая дейтериевая лампа сплошного УФ излучения ДДС-30 ($\lambda = 186\text{-}360$ нм) спектрофотометра СФ-56.

Спектроскопические исследования по изучению природы образования радиационных ЦО и их фотохромных преобразований, проводились по экспериментальной схеме, позволяющей сравнивать спектры поглощения концентрационной серии кристаллов $\text{CaF}_2\text{-nYF}_3$: 1- до облучения ИИ; 2- после γ -облучения; 3 - после УФ облучения ранее γ -облученных. Анализ спектров по указанной схеме позволяет дать ответ какого типа фотохромные центры изначально формируются в спектрах п.2 и п.3 – РС или РС⁺.

Результаты, представленные на рисунке 5 показали, что после γ -облучения при 300К кристаллов $\text{CaF}_2\text{-nYF}_3$ спектры принадлежат РС⁺-центру, которые после облучения УФ светом в течение 90 мин. трансформируются в РС-центр, спектр которого отличается, как по интенсивности соответствующих линий, так и по частотам длин волн и в целом по спектральному составу. Как известно, РС⁺-центр, является оптически неустойчивым с полосами поглощения, смещенными в коротковолновую сторону спектра или область

высоких энергий. При облучении УФ светом происходит его фотовосстановление, в результате которого РС⁺-центр захватывает электрон и превращается в нейтральный РС-центр, полосы которого в спектре поглощения сдвинуты в длинноволновую сторону, как показано на рисунках 6 и 7. Из результатов, приведенных на этих рисунках следует, что под действием УФ света происходит спектральное перераспределение полос как по интенсивности, частотам длин волн, так и по спектральному составу. Последнее особенно заметно в случае кристаллов CaF₂-1моль.%YF₃, когда полностью исчезает полоса 565 нм.

Отмечен тот факт, что интенсивность РС-центров окраски (их концентрация образования в кристалле) растет с увеличением содержания YF₃ (концентрации примесных ионов Y³⁺), как после УФ так и γ-облучения.

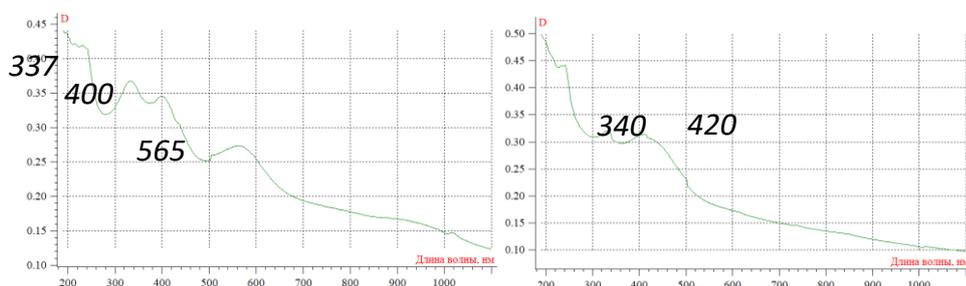


Рис.6 Спектры поглощения РС и РС⁺ центров радиационно-окрашенного γ-излучением кристалла CaF₂-1моль.%YF₃ при 300 К: (а)- до УФ облучения; (б)- после УФ облучения.

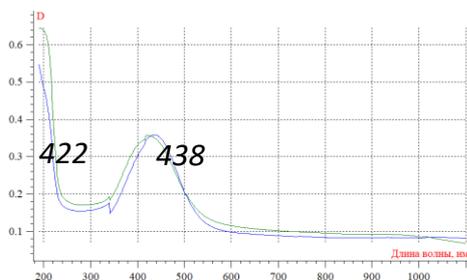


Рис.7 Спектры поглощения РС и РС⁺ центров радиационно-окрашенного γ-излучением кристалла CaF₂-10моль.%YF₃ при 300 К: до УФ облучения (зеленый) и после УФ облучения (синий).

Итоги работы

1. Разработан и создан УГТУ основной и дополнительных модификаций для кристаллизационного аппарата «Рубитек – 1» отличающийся высокой технологичностью и

позволяющий обеспечить различные условия для синтеза монокристаллов фторидов методом ГНК путем использования необходимой модификации. Разработана и создана линейка углеграфитовых тиглей для УГТУ позволяющая получать монокристаллы фторидов с минимальными размерами $150\text{мм} \times 25\text{мм} \times 35\text{мм}$ и максимальными $300\text{мм} \times 198\text{мм} \times 40\text{мм}$. Разработан и создан УГТУ для сухого брикетирования (АСБ) на базе кристаллизационного аппарата «Рубитек – 1», который также отличается высокой технологичностью и позволяет получать твердые, безводные спеки, керамики или поликристаллы из мелкодисперсных порошков фторидов для дальнейшего выращивания монокристаллов из них. Разработана и создана вакуумная высокотемпературная печь с УГТУ для исследования центров окраски позволяющая отжигать готовые монокристаллы габаритными размерами $20 \times 20 \times 10\text{мм}$ в различных атмосферах с максимальной температурой до 1200°C .

2. В результате проведенных расчетов решена сопряженная задача о температурных полях в различных рабочих атмосферах для основной и дополнительных модификаций УГТУ, помещенного в кристаллизационный аппарат. Установлены особенности течения хладагента внутри канального теплообменника и его влияния на степень охлаждения СВР. Установлена полная картина температурного распределения в твердых телах УГТУ и СВР, а также картина температурного распределения в текучей среде. Также, были получены необходимые дополнительные данные о влиянии температурных полей на форму фронта кристаллизации и было установлено, что основная конструкция УГТУ, а также его модификации создают тепловые условия, обеспечивающие слегка выпуклую изотерму фронта роста, что является необходимым условием для выращивания оптически совершенных монокристаллов.

3. В результате проведенных расчетов установлено, что в методе ГНК при небольшой высоте расплава, большой длине и большой площади поверхности расплава открытой по отношению к нагревателю возникают температурные условия мягкой естественной конвекции ламинарного характера в придонной части и по поверхности расплава без вихревых потоков, что исключает образование интенсивных гидродинамических и конвективных потоков, влияющих на степень стабильности процесса кристаллизации и морфологическую устойчивость фронта кристаллизации.

4. Определен оптимальный стехиометрический состав исходной шихты, в пределах которых обеспечивается высокое качество кристаллов фторидов (отсутствие трещин, однородность химического и фазового состава). Разработана технология

получения твердых спеков и поликристаллов из мелкодисперсной шихты методом сухого брикетирования шихты в размер готового монокристалла (без последующей усадки образцов и образования кипящего слоя).

5. Разработан и установлен полный технологический цикл получения основных однокомпонентных (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) и двухкомпонентных ($\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrF}_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{BaF}_2:\text{Tm}^{3+}$, $\text{BaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$) монокристаллов фторидов высокого оптического качества методом ГНК в УГТУ базовой конструкции включая процесс обезгаживания шихты, синтеза монокристалла и его отжиг. Определено, что наиболее оптимальные условия для синтеза монокристаллов фторидов методом ГНК является избыточная атмосфера инертного газа (Ar) или тетрафторметана (CF_4) при давлении 151,4 – 202,6 кПа, скорости протяжки тигля с шихтой 1 – 3 мм/ч и концентрации металла поглотителя кислорода PbF_2 2вес.%. Выявлено, что выращивание монокристаллов фторидов методом ГНК в условиях высокого (10^{-5} Па) и среднего (10^{-3} Па) вакуума невозможно вследствие высокой испаряемости компонентов монокристаллов фторидов и большой поверхности зеркала расплава.

6. Разработан и установлен полный технологический цикл получения ряда смешанных монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-YF}_3:\text{Nd}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$ высокого оптического качества методом ГНК в УГТУ базовой конструкции включая процесс обезгаживания шихты, синтеза монокристалла и его отжиг. Установлены наиболее оптимальные концентрации YF_3 и SrF_2 для получения оптически совершенных монокристаллов. Впервые синтезирован монокристалл CaF_2 методом спонтанного градиентного замораживания расплава высокого оптического качества в УГТУ. Установлены условия протекания процесса данного вида кристаллизации. Исследованы и синтезированы монокристаллы флюорита методом инерционного градиентного охлаждения расплава в УГТУ базовой конструкции.

7. Экспериментально показано, что: 1) смешанные монокристаллы иттрофлюорита обладают значительно большей радиационной стойкостью по сравнению с обычными монокристаллами флюорита; 2) высокотемпературный отжиг как простых, так и смешанных монокристаллов со структурой флюорита в атмосфере азота значительно повышает их радиационную стойкость по отношению к воздействию больших доз ионизирующего излучения.

8. Предложены упрощенные спектральные методики расчетов при любых температурах энергий образования точечных дефектов E_j^f и энергий активации ΔE_a , необходимых для отжига ЦО с использованием значений коэффициентов поглощения полос ЦО (F-центров).

9. Исследован процесс фотохромного преобразования PC^+ - центров окраски в PC – центры окраски в структурно – разупорядоченных кристаллических системах CaF_2 - YF_3 , - в которых ионы Y^{3+} входят в решетку флюорита не в качестве активной примеси, а в составе второго компонента YF_3 образуют общую кристаллическую решетку.

Основные результаты диссертации

Основные результаты диссертации совпадают с положениями, выносимыми на защиту.

Публикации автора по теме диссертации

[1] Саркисов С.Э., Рябченков В.В., Юсим В.А., Калимуллин Р.К., Михайлов В.П., Широковская Ю.В. “Физико-химические процессы взаимодействия сплава щелочноземельных металлов с газовыми средами” // Физико-химическая кинетика в газовой динамике 2018 Т.19(4) //

[2] Саркисов С.Э., Рябченков В.В., Юсим В.А., Петров С.В., Сазыкина Т.А., Говорун И.В. Использование щелочноземельных металлических сплавов для получения сверхчистых газов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2018. № 4. С. 112-121. DOI: 10.18384/2310-7251-2018-4-112-121

[3] С.Э. Саркисов, В.В. Рябченков, В.А. Юсим, М.Ю. Сметанин, О.К. Шайхатаров, А.С. Самонов. Кристаллический класс соединений с перестраиваемым эффективным атомным номером Z для детекторов гамма-нейтронного диапазона. Вестник МГОУ, сер. Физика-Математика, №4, с.122, 2018.

[4] Юсим В.А., Калимуллин Р.К., Рябченков В.В., Саркисов С.Э., “Тепловой узел установки для выращивания галоидных кристаллов методом горизонтально направленной кристаллизации” Патент РФ № 2643980, 06 февраля 2018.

- [5] Юсим В.А., Рябченков В.В., Саркисов С.Э., “Узел подачи газа установки для выращивания кристаллов фторидов методом горизонтально направленной кристаллизации” Патент РФ № 187518, 11 марта 2019.
- [6] В.В. Рябченков, С.Э. Саркисов, В.А. Юсим И.А. Кузенкова, С.В. Петров, С.С. Ситников “ Моделирование и анализ процессов теплопереноса в кристаллизационной установке по методу ГНК с графитовым тепловым узлом” / Секция моделирования кинетических и ядерных процессов / МФТИ / 22.11.2019.
- [7] В.А. Юсим, З.П. Осипова, И.Е. Квасов, А.В. Басалаев, А.А. Захаров “Использование щелочноземельных металлических сплавов для получения сверхчистых Газов”/ Секция моделирования кинетических и ядерных процессов / МФТИ / 22.11.2019.
- [8] В.А. Юсим, В.В. Рябченков, С.Э. Саркисов, Л.В. Максименко, Р.К. Калимуллин “Многофункциональный кристаллический квантовый материал для мощных фемтосекундных лазеров” / Секция моделирования кинетических и ядерных процессов / МФТИ / 22.11.2019.
- [9] В.В. Рябченков, В.А. Юсим, О.В. Воронова, С.Э. Саркисов, С.В. Петров “Выращивание монокристалла флюорита методом горизонтальной спонтанной солидификации расплава”/ Секция моделирования кинетических и ядерных процессов / МФТИ / 22.11.2019.
- [10] С.Э. Саркисов, В.А. Юсим, В.В. Рябченков, Р.К. Калимуллин, И.В. Говорун, А.В. Сакмаров. “Исследование теплообмена в графитовом тепловом узле установки по выращиванию монокристаллов методом ГНК”/ Секция моделирования кинетических и ядерных процессов / МФТИ / 22.11.2019.
- [11] Саркисов С. Э., Юсим В. А., Рябченков В. В., Калимуллин Р. К., Говорун И. В., Сакмаров А. В. “ Исследование теплообмена в графитовом тепловом узле установки по выращиванию монокристаллов методом ГНК” ВЕСТНИК МГОУ 2019 / №3 стр. 68 – 81.
- [12] Юсим В.А., Рябченков В.В., Саркисов С.Э., “Кристаллический материал на основе флюоритоподобных систем для СРА-лазеров” Патент РФ № 2707388, 26 ноября 2019.
- [13] V.A. Yusim, S.E. Sarkisov, V. V. Ryabchenkov, Yu.Yu. Kloss, I.V. Govorun, L.V. Ivanova, A.V. Sakmarov “Mathematical modeling of heat and mass transfer processes in the graphite thermal unit of the crystallization apparatus for Horizontal directional solidification method” Published 1 June 2020, Journal of Physics: Conference Series, Volume 1560, International

Interdisciplinary Scientific Conference "Advanced Element Base of Micro- and Nano-Electronics"
2020 20-23 April 2020, Moscow, Russian Federation, 13 pages.

[14] В.А. Юсим, С.Э. Саркисов, В.В. Рябченков, А.В Сакмаров “ Численное моделирование процессов тепло- и массопереноса при выращивании монокристаллов методом Багдасарова” XIII Международная конференция по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАГ'2020), 24-31 мая 2020. Алушта, Крым

[15] В.А. Юсим, С.Э. Саркисов, В.В. Рябченков, П.А. Татауров “ Конечно-элементное моделирование влияния тепловых процессов на возникновение гранного роста в процессе выращивания монокристаллов” XIII Международная конференция по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАГ'2020), 4-31 мая 2020. Алушта, Крым.

[16] Юсим В.А., Саркисов С.Э., Калимуллин Р.К, Петров С.В., Клосс Ю.Ю. “Моделирование тепловых процессов, влияющих на образование гранных форм роста в монокристаллах” // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2020. №4. С. 28–48. DOI: 10.18384/2310-7251-2020-4-28-48

[17] В.А. Юсим, С.Э. Саркисов “Способ приготовления шихты для выращивания монокристаллов фторидов” Патент РФ №2747503 05.05.2021.

[18] С.Э. Саркисов, В.А. Юсим “Исследования зависимости спектрально-люминесцентных свойств TR^{3+} - ионов от микроструктуры кристаллических твердых растворов и степени их разупорядочения” Секция моделирования кинетических и ядерных процессов / МФТИ / 22.11.2020.

[19] С.Э. Саркисов, В.А. Юсим “Влияние степени структурного разупорядочения на радиационную стойкость монокристаллов флюоритов” Секция моделирования кинетических и ядерных процессов / МФТИ / 22.11.2020.

[20] V.A. Yusim, S.E. Sarkisov, Y.Y.Kloss, F.A.Yusim, L.V.Ivanova. Influence of the temperature field in the energy-saving carbon-graphite thermal unit on configuration of the solidification front under different conditions of growing fluoride single crystals by the HDS method // J. Phys.: Conf. Ser. 2056 012045, October 2021.