

КОМПЛЕКС ЛАБОРАТОРНОГО РОСТОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ РАСТВОР-РАСПЛАВНОГО СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ БОРАТА ЖЕЛЕЗА FeVO_3 , А ТАКЖЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2023 г. С. В. Ягупов¹, Ю. А. Могиленец¹, К. А. Селезнев¹, М. Б. Стругацкий¹, К. А. Селезнева¹, И. А. Наухацкий¹, Н. И. Снегирёв^{2,*}, М. В. Любутина², И. С. Любутин²

¹Физико-технический институт Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

²Институт кристаллографии им А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 31.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Разработан и сконструирован лабораторный ростовой комплекс, предназначенный для раствор-расплавного синтеза высокосовершенных монокристаллов бората железа и кристаллов на его основе. Оснащение ростовых установок функциональными узлами с программным управлением позволило полностью автоматизировать технологический процесс. В результате тестовых экспериментов получены монокристаллы бората железа FeVO_3 и монокристаллы, легированные диамагнитными атомами галлия $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$. Высокая степень структурного совершенства образцов подтверждена рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами высокого разрешения.

DOI: 10.31857/S0023476122600203, EDN: JNCVDT

ВВЕДЕНИЕ

Метод раствор-расплавной кристаллизации является известным и высокоэффективным способом выращивания монокристаллов [1, 2]. В частности, он используется для синтеза кристаллов семейств гранатов [3–5], ферритов [6], шпинелей [7], боратов [8–10] и множества других соединений. Кристаллизация из растворов-расплавов сочетает в себе достоинства растворных и расплавных методов и активно применяется в исследовательских работах, нацеленных на получение новых кристаллических материалов со специфическими свойствами [11–15].

Применение данного метода для синтеза кристаллов FeVO_3 обеспечивает получение монокристаллов высокого структурного совершенства в виде тонких пластин [16–18]. Прозрачный антиферромагнетик FeVO_3 обладает слабым ферромагнетизмом, в котором магнитные моменты двух подрешеток железа и слабый ферромагнитный момент лежат в базисной плоскости (пр. гр. $R\bar{3}c$). Этот кристалл является уникальным объектом для многочисленных фундаментальных исследований [19] и современных практических применений в разных областях науки и техники. При использовании монокристаллов бората железа в качестве монохроматоров в синхротронных технологиях нового поколения [20] особое внимание

уделяется их кристаллическому совершенству. Для получения высокосовершенных кристаллов FeVO_3 важно не только правильно выбрать температурный режим, но и реализовать его точное поддержание. Также важно обеспечить извлечение кристаллов до затвердевания раствора-расплава и их плавное охлаждение. Поэтому дальнейшее развитие раствор-расплавного метода синтеза FeVO_3 неразрывно связано с совершенствованием ростового оборудования и оснастки.

Цель настоящего исследования — разработка автоматизированного лабораторного ростового комплекса, предназначенного для раствор-расплавного синтеза высокосовершенных монокристаллов для современных высокотехнологичных применений и фундаментальных исследований.

КОНСТРУКЦИЯ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАБОРАТОРНОГО РОСТОВОГО КОМПЛЕКСА

Комплекс включает в себя три одинаковые ростовые установки (рис. 1), состоящие из шахтной электропечи, терморегулятора и блока электро-механических устройств, и малогабаритную электропечь для наплавления шихты. Это позволяет одновременно проводить несколько эксперимен-

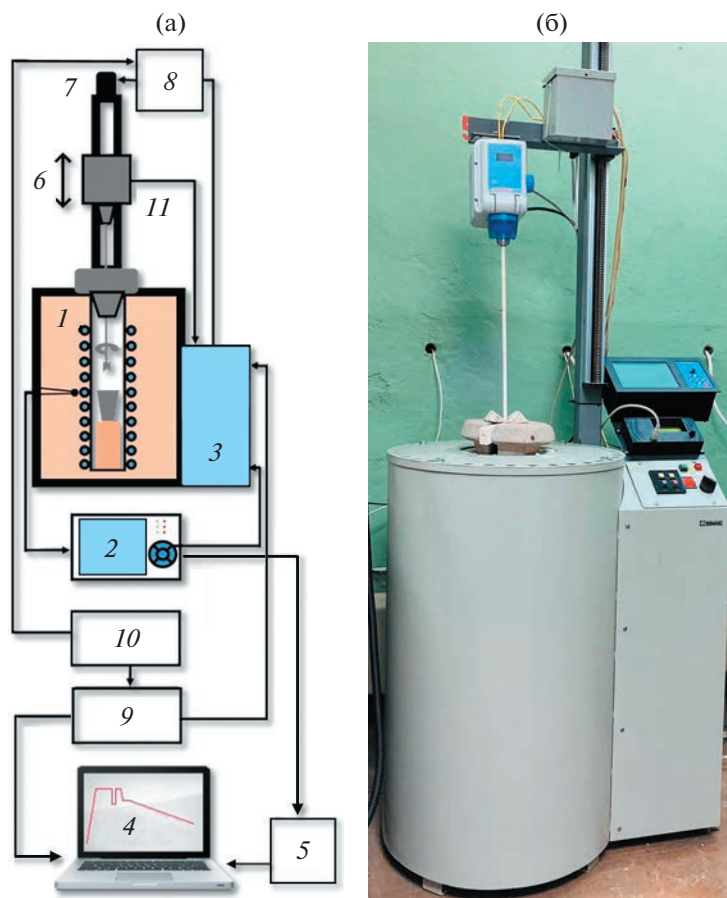


Рис. 1. Ростовая установка: а – блок-схема: 1 – электропечь шахтная СШОЛ-1.3/12-И1, 2 – программный регулятор ТЕРМОДАТ-19Е5, 3 – силовой блок электропечи, 4 – компьютер, 5 – конвертер RS485/USB, 6 – модуль линейного перемещения CBX1605-1000, 7 – серводвигатель BLM57180-1000, 8 – драйвер ACS606, 9 – контроллер PLC001-G2, 10 – импульсные источники питания LPS-150-48, RS-15-12, 11 – верхнеприводное перемешивающее устройство SMR-308; б – общий вид.

тов по синтезу кристаллов при разных условиях роста.

Электропечь шахтная. В качестве основного функционального узла ростовой установки была использована лабораторная шахтная электропечь СШОЛ-1.3/12-И1 (ООО “НПФ “ТерМИКС”, Россия), которая обеспечивает:

- рабочий температурный диапазон до 1200°C;
- возможность плавного изменения температуры;
- быструю стабилизацию температуры;
- равномерность распределения тепла в ростовой зоне шахты печи;
- возможность неоднократного воспроизведения заданного температурного режима.

С целью изоляции нагревателя электропечь дооснастили высокотемпературной керамической трубой диаметром 95 мм и высотой 600 мм, которая выполняет роль вертикальной шахты печи (1, рис. 1а). Это позволило исключить воздей-

ствие агрессивной среды на нагреватель, а также избежать короткого электрического замыкания между металлической оснасткой и тиглем. В случае загрязнения или повреждения внутренней поверхности шахты возможна ее быстрая замена.

Для измерения температурного градиента использовали универсальный вольтметр АКИП В7-78/1 (АКИП™, АО “ПриСТ”, Россия). Высота безградиентной зоны ($\Delta T \leq 1^\circ\text{C}$) составила ~7 см (рис. 2), что достаточно для размещения тигля с раствором-расплавом. Для установки тигля в безградиентную зону печи использовали подставки из огнеупорного материала. Кроме того, были разработаны и изготовлены контейнеры для фиксации тиглей в печи; специальные шахтные крышки, обеспечивающие беспрепятственное извлечение затравкодержателя с образцами из горячей зоны печи; керамические держатели для закрепления платиновой мешалки и затравкодержателя.

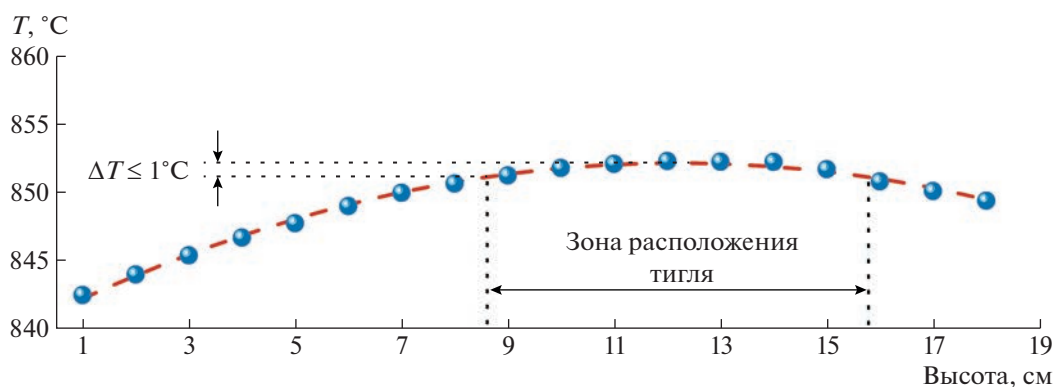


Рис. 2. Распределение температуры в шахте печи СШОЛ-1,3/12-И1.

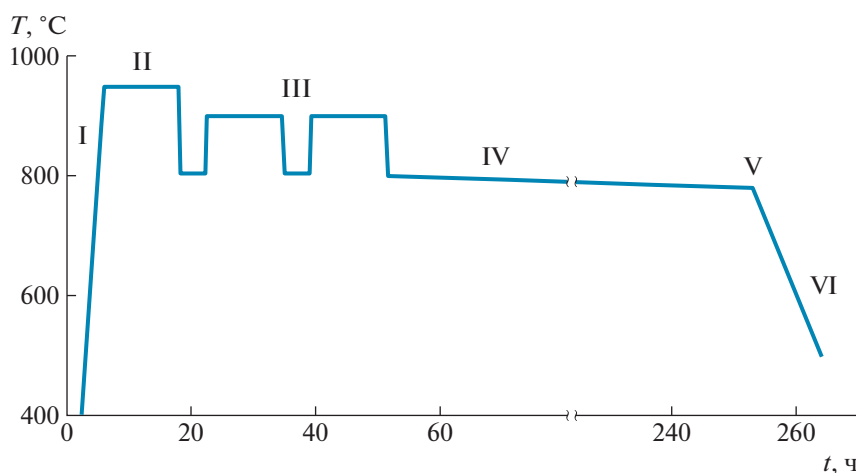


Рис. 3. Пример технологического режима синтеза монокристаллов FeBO_3 .

Управление температурой в ростовой установке. В заводской комплектации электропечь СШОЛ-1,3/12-И1 оснащена терморегулятором Omron E5CWL без функции программного управления температурным режимом. Данный регулятор не позволяет реализовать многоэтапный технологический процесс, необходимый для синтеза монокристаллов FeBO_3 : нагрев (I), гомогенизация (II), многократное быстрое снижение и подъем температуры в заданном интервале (III), плавное охлаждение (IV), извлечение образцов (V) и выключение (VI) (рис. 3).

Поэтому для программного управления технологическим процессом синтеза использовали четырехканальный программный регулятор температуры ТЕРМОДАТ-19Е5 (Приборостроительный завод “Термодат” ООО НПП “Системы контроля”, Россия) (2, рис. 1а), сопряженный с силовым блоком электропечи (3, рис. 1) с сохранением функций аварийных блокировок.

Выбор данного терморегулятора обусловлен следующими его характеристиками:

- возможность задания температурного режима любой сложности;
- наличие нескольких каналов вход/выход для управления, контроля и автоматической записи температурного режима;
- автоматический учет сигнала датчика “холодных спаев” при вычислении температуры;
- точность поддержания температуры составляет $\pm 0.2^\circ\text{C}$;
- наличие большого дисплея позволяет наблюдать за качеством регулирования температуры (все параметры отображаются на приборе в режиме “графика”);
- передача параметров на компьютер (4) с использованием конвертера RS485/USB (5, рис. 1а) для дальнейшей обработки программой “TermodatNET” и записи технологических параметров на цифровой носитель.

Управление температурой и ее контроль обеспечиваются термопарами типа S. Контрольная термопара располагается в шахте печи у дна тиг-

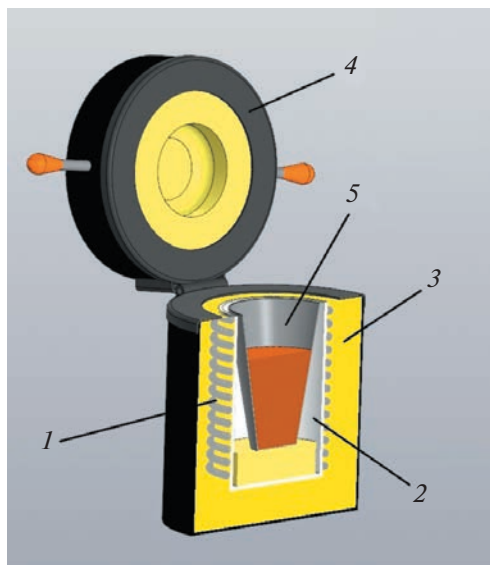


Рис. 4. Конструкция малогабаритной печи с вертикальной загрузкой: 1 – нагреватель, 2 – алундовый стакан, 3 – теплоизолятор, 4 – огнеупорная крышка, 5 – тигель с шихтой.

ля, а рабочий спай управляющей термопары находится в непосредственной близости от спирального нагревателя. Отметим особую важность контроля температуры именно в области размещения тигля с раствором-расплавом, так как отклонение от разработанного температурного режима приводит не только к снижению качества образцов, но и к появлению других кристаллических фаз. Калибровку используемых термопар проводили с применением термостата “холодных спаев” от терморегулятора РИФ101 (погрешность поддержания температуры в термостате не более $\pm 0.05^\circ\text{C}$) и универсального вольтметра АКИП В7-78/1.

Блок электромеханических устройств. Модуль линейного перемещения CBX 1605-1000 (PureLogic R&D, Россия) (6, рис. 1а) предназначен для выполнения механических манипуляций в ходе ростового процесса: перемещение с заданной скоростью перемешивающего устройства, прецизионное позиционирование затравкодержателя. Он закреплен строго вертикально на несущей конструкции в виде стальной прямоугольной трубы размером $2000 \times 50 \times 50$ мм и толщиной стенки 3 мм.

Каретка (подвижная часть модуля) расположена на винте, за счет вращения которого происходит ее перемещение в вертикальном направлении. Винт вращается с помощью серводвигателя BLM57180-1000 (PureLogic R&D, Россия) (7). Драйвер ACS606 (8) обеспечивает связь двигателя с контроллером PLC001-G2 (PureLogic R&D, Россия) (9, рис. 1а). Перемещение каретки с за-

данным ускорением, скоростью и точным позиционированием осуществляется контроллером с применением программы “PLC00x-G2 Configurator”. Импульсные источники тока LPS-150-48, RS-15-12 (PureLogic R&D, Россия) (10, рис. 1а) обеспечивают электропитание серводвигателя, драйвера и контроллера.

Для осуществления равномерной подачи кристаллообразующих компонент к затравочному кристаллу каждая шахтная электропечь оснащена верхнеприводным перемешивающим устройством SMR-308 (HT Machinery, Япония–Тайвань) (11, рис. 1а), закрепленным на каретке модуля перемещения. Перемешивающее устройство снабжено зажимным патроном, позволяющим закреплять керамический вал в виде трубки или стержня диаметром 7 мм для крепления затравкодержателя или мешалки. На цифровом дисплее устройства отображаются установленная частота вращения вала в диапазоне 0–375 об./мин и направление его вращения.

Малогабаритная печь для наплавления шихты с вертикальной загрузкой (рис. 4) разработана и изготовлена с целью оптимизации процесса подготовки к кристаллизации.

Нагреватель (1) выполнен из нихромовой проволоки диаметром 2 мм, намотанной на алундовый стакан (2) с толщиной стенки 2 мм и размером $\varnothing 89 \times 132$ мм. Для теплоизоляции нагревательного элемента использована огнеупорная муллитокремнеземистая вата (3). Легкая открывающаяся огнеупорная крышка печи (4, рис. 4) оснащена концевым механизмом для отключения нагревателя в момент ее открытия, что обеспечивает безопасность при наплавлении шихты. Вблизи нагревательного элемента расположена управляющая термопара типа S, обеспечивающая высокую точность поддержания температуры. Для контроля температуры в тепловой зоне используется дополнительная термопара типа S с универсальным вольтметром В7-78/1. Управление печью осуществляется с помощью регулятора Omron E5CWL. Рабочая температура до 1100°C , точность поддержания температуры в шахте печи составляет $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Потребляемая мощность нагревателя – 450 Вт. Габаритные размеры печи $\varnothing 173 \times 220$ мм.

Предложенная конструкция печи обеспечивает возможность вертикальной загрузки малых порций шихты без извлечения тигля, что повышает безопасность процесса наплавления, значительно сокращает время подготовки раствора-расплава, а также исключает механическую деформацию платинового тигля.

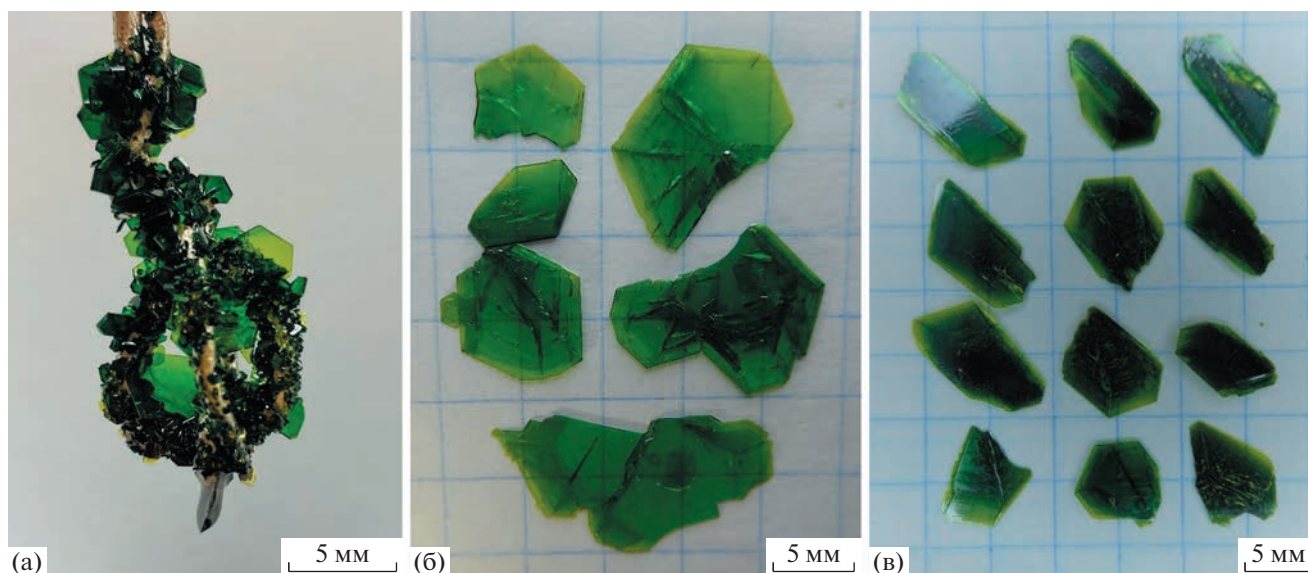


Рис. 5. Монокристаллы FeBO_3 , полученные различными методами: а — кристаллы, выращенные на затравкодержателе, б — монокристаллы, синтезированные методом «с переворотом», в — монокристаллы, обогащенные изотопом ^{57}Fe , выращенные из восстановленного раствора-расплава.

АПРОБАЦИЯ РОСТОВОГО КОМПЛЕКСА НА ПРИМЕРЕ СИНТЕЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ БОРАТА ЖЕЛЕЗА

Технологические возможности созданного лабораторного ростового комплекса позволяют реализовывать разные методики раствор-расплавного синтеза монокристаллов высокого структурного совершенства на основе бората железа, включая монокристаллы, содержащие железо, обогащенное изотопом ^{57}Fe . Синтез таких кристаллов проводится в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—PbO—PbF}_2$, где B_2O_3 используется как кристаллообразующий компонент и входит в состав растворителя. Применение довольно агрессивного растворителя $\text{B}_2\text{O}_3\text{—PbO—PbF}_2$ обуславливает необходимость использования платиновых тиглей и кристаллодержателей. Этот материал устойчив по отношению к оксидам, к смене температур и может использоваться при температурах до 1600°C .

Апробацию разработанного комплекса проводили с применением следующих методик раствор-расплавного синтеза монокристаллов бората железа:

— синтез на затравку с использованием вращающегося кристаллодержателя, обеспечивающего равномерную подачу кристаллообразующих компонент к затравочному кристаллу, а также извлечение выращенных кристаллов до затвердевания раствора-расплава [16, 17]. На рис. 5а в качестве примера показаны монокристаллы FeBO_3 на кристаллодержателе. Наиболее крупные образцы

имели размеры до 5–7 мм в поперечнике и толщину 80–140 мкм.

— синтез с переворотом тигля, который позволяет сливать высокотемпературный раствор-расплав [21], что обеспечивает возможность получения кристаллов высокого качества до 10–12 мм в поперечнике, толщиной 50–160 мкм (рис. 5б).

— многократное использование раствора-расплава при синтезе монокристаллов с изотопом железа $^{57}\text{FeBO}_3$ [22]. Эта методика позволяет увеличить количество синтезируемых высокосовершенных кристаллов $^{57}\text{FeBO}_3$ из исходного объема дорогостоящего оксида $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, что существенно удешевляет процесс синтеза. На рис. 5в показаны кристаллы $^{57}\text{FeBO}_3$, выращенные из восстановленного раствора-расплава.

Кроме кристаллов «чистой» фазы FeBO_3 по разработанной методике получили монокристаллы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$, в которых часть ионов железа замещена ионами галлия. Путем изоморфного диамагнитного разбавления можно менять температуру магнитного фазового перехода, что расширит область применения таких кристаллов в современных технологиях. В частности, синтезирован ряд монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ с концентрацией галлия $0 \leq x \leq 0.2$. Элементный состав исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с помощью спектрометра «Rigaku Supermini200». Компонентов растворителя в полученных образцах не обнаружено. С помощью магнитных и гамма-резонансных исследований установлено, что увеличение содержания галлия

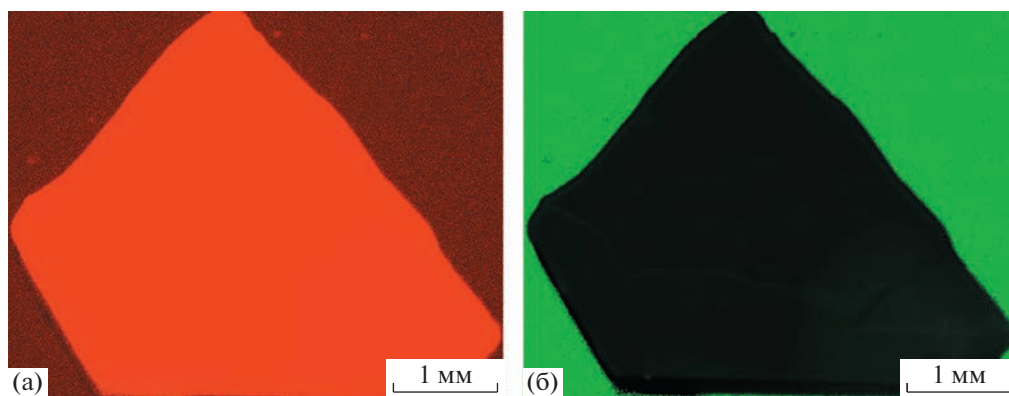


Рис. 6. Карты пространственного распределения железа (а) и галлия (б) в кристалле $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{BO}_3$.

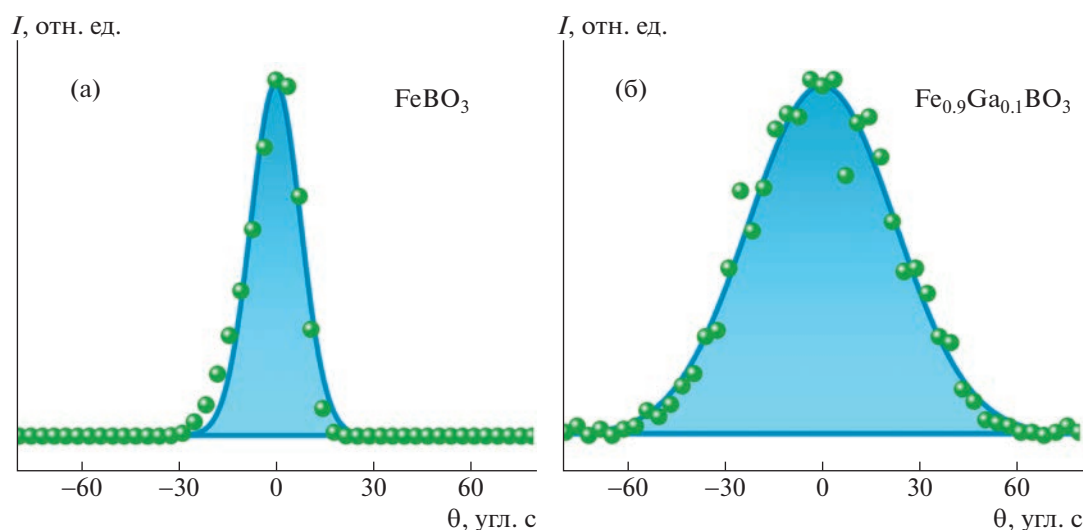


Рис. 7. Рентгеновские кривые качания монокристаллов FeBO_3 (а) и $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{BO}_3$ (б). Точками показаны экспериментальные данные, закрашенная область — результат аппроксимации функцией Гаусса.

в монокристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ ведет к уменьшению их удельной намагниченности и понижению температуры Нееля, которая составляет ~ 348 К для FeBO_3 и ~ 316 К для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ [23].

Высокая степень структурного совершенства образцов была подтверждена исследованиями с использованием рентгеновских и электронно-микроскопических методов высокого разрешения. Рисунок 6 демонстрирует карты пространственного распределения железа и галлия в монокристалле $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{BO}_3$. Измерения проведены с помощью РФЛА-спектрометра Orbis EDAX в режиме ускоряющего напряжения 30 кВ, 100 мкА. Размер области сканирования — 30 мкм.

Известно, что при синтезе кристаллов “смешанного” состава отклонение параметров кристаллизации от заданной программы приводит к появлению зонарной структуры за счет периодического изменения концентрации захватываемой

примеси [2]. Как видно из рис. 6, распределение элементов Fe и Ga в синтезированном кристалле $\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.06}\text{BO}_3$ гомогенно (в пределах разрешающей способности метода). Это позволяет сделать вывод о стабильности поддержания параметров кристаллизации в разработанном ростовом комплексе.

На рис. 7 представлены рентгеновские кривые качания, полученные для синтезированных кристаллов FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{BO}_3$ (рефлекс 104 в ромбоэдрической установке) на рентгеновском дифрактометре (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178$ Å), оснащенный Ge (022) монохроматором. Поправка на дисперсию и аппаратное уширение составляет $\sim 10''$.

Кривые качания имеют форму, близкую к гауссовой, и сравнительно небольшие полуширины: $\sim 18''$ для FeBO_3 и $\sim 50''$ для $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{BO}_3$. Некоторое уширение кривой качания кристалла

$\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{VO}_3$ связано с тем, что из-за различия ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} ионы галлия являются дефектами в структуре FeVO_3 [16].

В ходе многочисленных экспериментов по синтезу монокристаллов на основе бората железа подтверждены стабильность показателей регулирующей системы и эффективность работы лабораторного ростового комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технология выращивания монокристаллов FeVO_3 методом раствор-расплавной кристаллизации требует нестандартного ростового оборудования и оснастки. В результате проведенной работы были подобраны необходимые комплектующие и проработаны технические решения по их сопряжению. Сконструирован лабораторный ростовой комплекс, состоящий из трех ростовых установок и малогабаритной печи, которая служит для наплавления шихты. Автоматизация ростового процесса обеспечивает существенное сокращение времени подготовки и проведения кристаллизации, а также позволяет выращивать монокристаллы FeVO_3 высокого структурного совершенства. Разработанный ростовой комплекс и применение различных методик синтеза монокристаллических структур на основе FeVO_3 позволяет в определенной степени управлять процессом кристаллизации и с хорошей воспроизводимостью получать образцы кристаллов с заданными параметрами.

Несомненным достоинством ростового комплекса является использование узлов и агрегатов российского производства. Разработанный ростовой комплекс может быть использован для раствор-расплавного синтеза других соединений в воздушной атмосфере при температурах до 1200°C .

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-12016/21-мк) в части расширения технологических возможностей, настройки и подготовки к эксплуатации лабораторного ростового оборудования, а также синтеза монокристаллов и рентгеновского анализа. РФЛА-измерения проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП. Шахтные печи СШОЛ-1.3/12-И1, терморегуляторы ТЕРМОДАТ-19Е5 и верхнеприводные перемешивающие устройства SMR-308 приобретены в рамках Программы развития ФГАОУ ВО “КФУ им. В.И. Вернадского” на 2014–2024 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 268 с.
2. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1979. 408 с.
3. Тимофеева В.А., Квапил И. // Кристаллография. 1966. Т. 11. С. 289.
4. Рябцев Н.Г. Материалы квантовой электроники. М.: Сов. радио, 1972. 384 с.
5. Куприянов М.Ф., Кабиров Ю.В., Рудская А.Г. и др. Физико-химические основы создания активных материалов. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2011. 278 с.
6. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983. 256 с.
7. Elwell D. Man-made gemstones. New York: E. Horwood, 1979. 191 p.
8. Bezmaternykh L.N., Kharlamova S.A., Temerov V.L. // Crystallography Reports. 2004. V. 49. P. 855. <https://doi.org/10.1134/1.1803319>
9. Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Gudim I.A. et al. // Crystallography Reports. 2005. V. 50. P. 97. <https://doi.org/10.1134/1.2133981>
10. Diehl R., Jantz W., Nolang B.I. et al. // Current Topics in Materials Science. New-York: Elsevier, 1984. P. 87.
11. Леонюк Н.И. // Кристаллография. 2008. Т. 53. С. 546.
12. Маслов В., Воронов В., Исхакова Л. и др. // Неорганические материалы. 2019. Т. 15. С. 1219.
13. Кузьмин Н., Мальцев В., Волкова Е. и др. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. С. 873.
14. Коржнева К., Исаенко Л., Елисеев А. и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15. С. 11.
15. Мурашкевич А.Н., Жарский И.М. Теория и методы выращивания монокристаллов. Минск: БГТУ, 2010. 213 с.
16. Smirnova E.S., Snegirev N.I., Lyubutin I.S. et al. // Acta Cryst. B. 2020. V. 76. P. 1100. <https://doi.org/10.1107/S2052520620014171>
17. Snegirev N., Lyubutin I., Kulikov A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 889. P. 161702. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161702>
18. Kotrbova M., Kadečková S., Novak J. et al. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 71. P. 607.
19. Овчинников С.Г., Руденко В.В., Казак Н.В. и др. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. С. 184.
20. Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2012. V. 19. P. 559. <https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>
21. Ягунов С.В., Могиленец Ю.А., Снегирёв Н.И. и др. Способ выращивания монокристаллов $^{57}\text{FeVO}_3$ высокого структурного совершенства. Патент РФ № 2740126.
22. Ягунов С.В., Могиленец Ю.А., Снегирёв Н.И. и др. Способ многократного использования раствора-расплава при синтезе $^{57}\text{FeVO}_3$. Патент РФ № 2769681.
23. Снегирёв Н.И., Богач А.В., Любутин И.С. и др. // Физика металлов и материаловедение. 2023. Т. 124. С. 141. , EDN: K VXUCB <https://doi.org/10.31857/S0015323022601325>