

Винахід відноситься до технології отримання монокристалів германату вісмуту зі структурою евлітіна  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) і може бути використаний при промисловому виробництві кристалів, що знаходять все більш широке застосування в ядерній фізиці, фізиці високих енергій та інших галузях науки і техніки при швидко зростаючому на них попиті на світовому ринку. Винахід може бути використано і при вирощуванні інших кристалів методом Чохральського (гранатів, ніобатів, танталатів, силікатів і ін.).

Однією з найбільш значущих проблем при одержанні багатьох типів монокристалів складних оксидів, зокрема германату вісмуту, є запобігання їхнього розтріскування в ході вирощування. Для її рішення необхідно ретельно формувати теплові умови кристалізації (температурні поля) і режим терморегулювання. Особливо це важливо на заключній стадії при закінченні вирощування й охолодженні вирощеного кристала, коли кристал знаходиться в найбільш неоднорідному температурному полі.

Зокрема, при цьому бічна поверхня нижньої частини кристала знаходиться при температурі, близької до температури плавлення (внаслідок нагрівання від стінок тигля), а приосьова область після відриву кристала від розплаву швидко охолоджується (внаслідок значного зменшення підведення тепла від розплаву при великому відводі тепла нагору по прозорому кристалу завдяки променистій теплопровідності). У результаті в кристалі виникають великі радіальні градієнти температури і, отже, термпружні напруження, що перевищують межу міцності кристала і приводять до його розтріскування. Через зазначені особливості росту дуже проблематичне одержання багатьох типів монокристалів складних оксидів (зокрема германату вісмуту) великих діаметрів і довжини без розтріскування.

Іншою істотною проблемою є деформація платинових і іридієвих тиглів. Це явище викликане тим, що після відриву кристала внаслідок порівняно повільного ( $\sim 100\text{--}150^\circ\text{C}/\text{год}$ ) охолодження тигля з розплавом останній дендритне кристалізується з поверхні з утворенням твердої жорсткої поверхневої кірки і внутрішніх порожнин, що призводить до фактичного розширення об'єму розплаву під кіркою, силової дії цього розплаву на бічну стінку та денце тигля і внаслідок цього деформації тигля.

Також необхідно мінімізувати непродуктивний технологічний час ростових установок (тобто ту частину технологічного циклу, у якій не відбувається росту кристалів, наприклад, післяростове охолодження кристала, складання і розбирання кристалізаційного вузла тощо). Така непродуктивна частина (не рахуючи часу на ремонт і налагодження) звичайно складає  $\sim 40\text{--}45\%$  від загального технологічного часу.

Для зменшення теплового удару при відриві кристала від розплаву і зниження ймовірності розтріскування застосовують формування нижнього конуса кристала за рахунок поступового зменшення його діаметра різними прийомами.

Відомий спосіб вирощування оксидних монокристалів [А.с. №762257, кл. С30В15/00] що включає розплавлення вихідного матеріалу, витягування на затравку, що обертається, розрощування конусної частини кристала, витягування його циліндричної частини, де перед закінченням росту діаметр кристала зменшують на  $50\text{--}70\%$ , зупиняють обертання і ведуть охолодження. При цьому кристал "вмерзає" нижнім конусом у затвердіваючий розплав. Такий прийом дозволяє зменшити деформацію тигля і трохи продовжити термін його служби, однак не виключається цілком розтріскування кристалів як після закінчення вирощування, так і при їхньому відділенні від застиглого розплаву, що знижує вихід придатних кристалів у 2-3 рази (по масі) і не дозволяє одержати великогабаритні кристали германату вісмуту довжиною більш  $100\text{ мм}$  (при діаметрі більш  $40\text{--}50\text{ мм}$ ), непродуктивна частка технологічного циклу не скорочена.

Для великогабаритних монокристалів германату вісмуту (діаметр більш  $50\text{ мм}$ , довжина більш  $150\text{ мм}$ ), для яких загальні типові умови і режими вирощування такі: швидкості витягування  $1\text{--}2\text{ мм}/\text{год}$  і обертання  $40\text{--}50\text{ об}/\text{хв}$ , осьовий температурний градієнт над розплавом  $100\text{--}120^\circ\text{C}/\text{см}$  і у зоні охолодження  $10\text{--}20^\circ\text{C}/\text{см}$ , радіальний температурний градієнт на поверхні розплаву близько  $10^\circ\text{C}/\text{см}$  уникнути розтріскування найчастіше не вдається, у тому числі внаслідок самовільного відриву кристала від розплаву через нестійкий ріст в кінцевій фазі процесу. Ці фактори зменшують вихід придатних кристалів на  $30\text{--}40\%$  і знижують їхню якість, а тиглі піддаються деформації.

Відомий спосіб вирощування монокристалів германату вісмуту методом Чохральського [А.с. СРСР №1700954, кл. С30В15/00], що включає розплавлення вихідного матеріалу, витягування з розплаву на затравку, яка обертається, розрощування до заданого діаметра верхньої конусної часті кристалу, витягування циліндричної частини кристалу, зменшення швидкості обертання до нуля протягом  $5\text{--}10\text{ с}$ , вирощування нижнього конуса, а перед відділенням кристала від розплаву продовжують витягування кристала з одночасним зниженням температури розплаву від  $1090\text{--}1050^\circ\text{C}$  на  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  (що відповідає зниженню потужності нагріву на  $5\text{--}7\%$ ) протягом  $3\text{--}10$  годин, відділення здійснюють підвищенням швидкості витягування до  $200\text{ мм}/\text{год}$  з наступним плавним ( $\sim 100\text{--}150^\circ\text{C}/\text{год}$ ) охолодженням.

У цьому способі формування дефектної зони нижнього конуса шляхом "проростання" його всередину розплаву з захопленням великої кількості дефектів (при відключенні обертання й охолодженні розплаву) дозволяє практично виключити розтріскування кристала. Це пояснюється тим, що дефектна зона непрозора і відведення тепла від нижньої частини кристала променистою теплопровідністю утруднений, що зменшує радіальний градієнт температури і зв'язані з ним термпружні напруження. Однак утворення такої дефектної зони (об'єму) знижує частку придатної (бездефектної) частини кристалів на  $5\text{--}10\%$ .

У цьому способі деформація тиглів не виключена через повільне охолодження і затвердіння розплаву саме з поверхні (а не з денця чи з боків тиглю) внаслідок великого тепловідводу вгору від дзеркала розплаву і підігріву останнього від бічної стінки тигля. Крім того, повільне охолодження в сполученні з непродуктивним вирощуванням дефектної зони кристала протягом  $3\text{--}10$  годин приводить до того, що від моменту закінчення вирощування високоякісного кристала (момент зупинки обертання) до повного остигання кристала і кристалізаційного вузла проходить  $18\text{--}30$  годин. Цей час роботи ростової установки є непродуктивним.

Найбільш близьким до запропонованого технічного рішення по фізичній сутності й ефекту, що досягається (прототипом), є спосіб вирощування монокристалів германату вісмуту [Патент України №3391, кл. С30В 15/00],

що включає розплавлення вихідного матеріалу, витягування на затравку, що обертається, розрошування конусної частини кристалу, витягування циліндричної частини, відділення кристала від розплаву зі швидкістю витягування 100-200мм/год, після відділення кристала потужність індуктора зменшують у 1,5-2,5 рази (тобто на 34...65%) протягом 2-10с з подальшим охолодженням кристала (~100-150град/год).

В основі цього технічного рішення лежать такі фізичні явища. Після відділення кристала від розплаву починається його швидке охолодження, особливо його нижньої приосової частини внаслідок променистої теплопровідності по кристалу і різкого зменшення підведення тепла від розплаву. В той же час бічна поверхня кристала продовжує нагріватися випромінюванням від оголеної розпеченої бічної стінки тиглю. Такий процес при незмінній потужності нагріву веде до різкого зростання радіального градієнта температури у кристалі (з ~10град/см до ~50-70град/см) і зв'язаних з ним термопружних напруг, що може привести до розтріскування кристала.

Реалізоване у цьому способі різке (у 1,5-2,5 рази - на 34...60% зниження потужності нагріву після відділення кристалу від розплаву) приводить до часткової компенсації вищезгаданого збільшення радіального градієнта температури в нижній частині кристала (до 15...20град/см) - за рахунок зменшення підігріву бічної поверхні кристала оголеними стінками тигля - і зменшенню виникаючих після відділення кристала термопружних напруг.

У цьому способі операція формування нижнього конуса виключається, продуктивність ростових установок підвищується за рахунок застосування нового прийому, вихід придатних кристалів теж підвищується, але деформація тигля (особливо тонкостінного з товщиною стінок менше 1,5мм) - як показав досвід десятирічної експлуатації - хоч і істотно зменшується проти попереднього аналога, але не виключається повністю і у ході довгої експлуатації поступово збільшується, а кристал все ж таки зберігає істотні остаточні механічні напруги.

Це відбувається внаслідок того, що при різкому зменшенні потужності нагріву та існуючому переважному тепловідводі з верхньої (відкритої) поверхні розплава останній дендритне кристалізується з поверхні з утворенням твердої жорсткої поверхневої кірки і внутрішніх пусток, що призводить до фактичного розширення об'єму розплаву під кіркою, силової дії цього розплаву на бічну стінку та денце тигля і внаслідок цього деформації тигля. Кристал охолоджується досить швидко і нерівномірно над тиглем у зоні з нелінійним температурним градієнтом і внаслідок того зберігає остаточні механічні напруги, що які хоч і не призводять безпосередньо до розтріскування, але у подальшому при оптико-механічній обробці можуть його частково спричинити, що зменшує вихід придатних кристалів.

Недоліком зазначених вище аналогів щодо вирощування великогабаритних кристалів германату вісмуту є те, що вони або не дозволяють уникнути повністю їх розтріскування, або призводять до виникнення істотних остаточних післяростових механічних напруг (що призводить до розтріскування і зменшення виходу придатних вже на стадії механічної обробки), або спричиняють наявність великої дефектної частини (тобто не забезпечують належного виходу придатних кристалів), їм притаманна недостатня продуктивність ростових установок та деформація з подальшим виходом з ладу платинових тиглів впродовж кількох технологічних циклів вирощування.

Задачею винаходу є розробка способу вирощування монокристалів германату вісмуту, що забезпечує підвищення виходу придатних кристалів і збільшення терміну служби платинових тиглів.

Рішення поставленої задачі досягається тим, що у способі вирощування монокристалів германату вісмуту, що включає розплавлення вихідного матеріалу, витягування на затравку, що обертається, розрошування конусної частини кристала, витягування його циліндричної частини, відділення кристала від розплаву здійснюють збільшенням швидкості витягування до 100-200мм/хв з подальшим охолодженням кристалу зі швидкістю 100-150 град/год, згідно з винаходом, перед відділенням спочатку підвищують потужність нагріву на 2-3% за 2-5с, витримують 3-7 хвилин, потім зменшують потужність нагріву на 7...15% за 2...5с, після цього через 5...10с зменшують швидкість обертання до 12-15об/хв, після цього здійснюють відділення кристалу і перед охолодженням витримують над розплавом при незмінній потужності протягом 20-30 хвилин.

В основі цього технічного рішення лежать такі фізичні явища. Підвищення потужності нагріву на 2-3% за 2-5с з витримкою 3-7 хвилин дозволяє дещо прогріти об'єм розплаву, тобто створити запас тепла у центральній частині розплаву. Зниження потужності нагріву безпосередньо перед відділенням кристалу від розплаву приводить до значного зменшення радіального градієнта температури в нижній частині кристала (за рахунок зменшення підігріву бічної поверхні кристала оголеними стінками тигля) і значному зменшенню (компенсації в значній мірі) виникаючих відразу після відриву кристала термопружних напруг, що значною мірою запобігає появі ділянок з пластичною деформацією, таким чином і зменшенню остаточних післяростових механічних напруг. Внаслідок цього виключається розтріскування кристалу при закінченні вирощування, а також зменшується імовірність його розтріскування під час механічної обробки.

У результаті кристал після відриву не розтріскується і зберігає ту якість, що була досягнута на стадії росту. Дефектна частина і (чи) спеціально сформований нижній конус у кристала, вирощеного описаним способом, відсутні, тобто частка кристала, придатної для виготовлення з нього виробів (сцинтиляторів), близька до 100% і тривалість непродуктивного заключного етапу вирощування (охолодження кристала і кристалізаційного вузла) мінімально необхідна.

Крім того, у результаті охолодження стінок тигля внаслідок зменшення індукційного нагріву лише на 7...15% кристалізація розплаву починається у об'ємі маси розплаву низу від денця і від бічної стінки тигля (по центру тиглю густий розплав германату вісмуту у цьому разі відносно гарячіший внаслідок попереднього прогріву). При такому зменшенні потужності нагріву тонка кірка на поверхні розплаву у тиглі утворюється лише тоді, коли біля денця і бічної стінки розплав вже затвердів. У підсумку розплав застигає таким чином, що деформація тигля повністю відсутня протягом багатьох технологічних циклів, що у свою чергу збільшує ресурс і термін служби тиглів для вирощування кристалів.

Знижувати чи підвищувати потужність швидше 2с на існуючих ростових установках з АСУТП недоцільно через особливості їх конструктивних і схемних рішень, що приводять до нестабільності і порушень роботи АСУТП і ростової установки.

Час зниження чи підвищення потужності більш 5с застосовувати недоцільно, бо це призводить до непродуктивних втрат часу і появи нижнього конуса.

Підвищення потужності нагріву менш ніж на 2% не дає можливості істотно прогріти центральну частину розплаву. Підвищення потужності нагріву більш ніж на 3% призводить до підплавлення кристалу.

Витримка після підвищення потужності менш, ніж -3 хвилини, не дає можливості істотно прогріти центральну частину розплаву. Витримка більш, ніж 7 хвилин, призводить до підплавлення кристалу.

Зниження потужності менш ніж на 7% недостатньо ефективно, тому що приводить до розтріскування кристала або в ході охолодження, або в ході наступної обробки. Це зв'язано з тим, що у цьому випадку охолодження периферії кристала йде істотно повільніше його приосцьової частини.

Зниження потужності більш ніж на 15% застосовувати недоцільно, бо це призводить до утворення кірки на поверхні розплаву з самого початку процесу кристалізації розплаву, що призводить до деформації тигля.

Тривалості витримки 5...10с після зменшення величини потужності нагріву з подальшим зменшенням швидкості обертання достатньо для стабілізації теплового режиму стінки тигля.

Зменшення швидкості обертання менш, ніж до 12об/хв, недоцільно, бо тоді неможливо досягти необхідної рівномірності теплових умов. Зменшення швидкості обертання більш, ніж до 15об/хв, небезпечно, бо тоді після відділення від розплаву внаслідок дії відцентрових сил можливий обрив кристалу і падіння його в розплав.

Витримка кристалу і розплаву після відділення кристалу від розплаву менш ніж 20хв недоцільно, бо необхідне встановлення стаціонарного теплового стану. Витримка кристалу і розплаву більш ніж 30хв недоцільно, бо призводить до невиправданого подовження технологічного циклу та зайвих витрат енергії,

Приклад здійснення. Тигель з наплавом шихти германату вісмуту розміщують у кристалізаційному вузлі установки "Кристал - 613". Германат вісмуту розплавляють у платиновому тиглі діаметром 100 і висотою 120мм в кисневовмісткій атмосфері, опускають у розплав затравку, що обертається зі швидкістю 40об/хв і витягують її зі швидкістю 1,5мм/год.

За допомогою АСУТП розрошують верхній конус і далі вирощують кристал постійного діаметра (наприклад 55±1мм). При досягненні довжини кристала 200мм підвищують потужність нагріву за 3с на 3%, витримують 5 хвилин, потім зменшують потужність нагріву на 10%, зменшують швидкість обертання до 15об/хв, збільшують швидкість витягування до 200мм/хв (тим самим здійснюється відділення кристалу від розплаву - контролюється по приладах АСУТП) і піднімають кристал на висоту 30мм. Після цього швидкість витягування зменшують до нуля та витримують кристал і розплав протягом 30хв без зміни потужності. Потім починають зниження потужності нагріву зі швидкістю 10%/год (тобто по 100-150град/год) по заданій програмі АСУТП. Після охолодження кристала його виймають із кристалізаційного вузла й оцінюють його якість.

Результати випробувань способу приведені в таблиці. Як видно з таблиці, рішення задачі забезпечується тільки в межах параметрів, що заявляються. Вихід хоча б одного з параметрів за межі інтервалів, що заявляються, призводить до зниження виходу придатних (прикладі 2-8, 9) або до збільшення деформації тиглів (прикладі 1-8).

У результаті застосування режимів по новому способу усі кристали не мали тріщин і дефектного нижнього конуса. При цьому частка придатного якісного кристалічного матеріалу близька до 100% (тобто збільшується в порівнянні з прототипом не менш ніж на 20%), остаточні механічні напруги були неістотні і, як правило, не приводили до розтріскування кристалів при їх механічній обробці. Відсутня деформація тигля (у той час як при вирощуванні по прототипу та аналогам у різному ступені вона спостерігається в ~30-70% технологічних циклів і поступово збільшується).

У той же час кристали, отримані по аналогах і прототипу, мали тріщини і дефектні частини, а також (або) значні остаточні механічні напруги. Об'єм придатної частини цих кристалів склав 50-99%, а з урахуванням втрат внаслідок розтріскування під час їх механічної обробки - не більш 80%.

Таким чином, випробування показали, що цей спосіб дозволяє підвищити вихід придатних кристалів і збільшити експлуатаційний ресурс платинових тиглів за рахунок виключення їх деформації при експлуатації за режимами згідно винаходу.

Таблиця

Результати порівняльних випробувань нового способу

Перед відділенням						Після відділення			Результати	
Підвищення потужності, %	Час підв. потуж., с	Час витримки, хв	Зниження потужності, %	Час зниж. потужності, с	Час витримки, хв	Швидкість обертання, об/хв	Час витримки, хв	Вихід придатних, %	Деформація тигля, %	Примітки
1	2	3	7	2	5	12	20	100	1,5	
2	1	3	7	2	5	12	20	90	1,5	Не стаб. раб. уст.
3	3	2	7	2	5	13	20	95	2,5	
3	3	5	5	2	5	13	25	95	2,5	
3	3	5	10	1	5	13	25	95	1,5	Не стаб. раб. уст.
3	3	5	10	2	4	13	25	98	1,0	
3	3	5	10	2	5	10	25	95	1,0	
3	3	5	10	2	5	13	18	98	1,0	
3	3	5	10	3	7	13	25	100	0,0	

3	3	5	18	3	7	13	25	98	0,0	
3	3	5	15	3	7	15	30	100	0,0	
А.с. 1700954	--	--	5-7	3-10 годин	--	До 0 за 5-10 с	–	50-60	4-6	
Пат. 3391	–	–	34-60	2-10	–	–	–	99,5	3-4	