



УКРАЇНА

(12) UA (11) 3391 (13) C1

(51) C 30 B 15/00, 29/32

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ГЕРМАНАТУ ВІСМУТУ

1

(21) 93321226, 06.04.93

(31) 4911952/26

(32) 19.02.91

(33) SU

(46) 27.12.94. Бюл. № 6-1

(56) Авторское свидетельство СССР  
№ 1752023.2. Авторское свидетельство СССР №  
566425.3. Авторское свидетельство СССР  
№ 1700954 (прототип).

(71) НВО "Монокристалреактив"

(72) Бурачас Станіслав Філіксович, Марти-  
нов Валерій Павлович, Пирогов Євген Мико-  
лайович, Бондар Валерій Григорович

2

Кривошеїн Вадим Іванович, Бондаренк  
Станіслав Костянтинович, Загвоздкін Борис  
Васильович

(73) Інститут монокристалів АН України

(57) Способ выращивания монокристаллов  
германата висмута, включающий расплавление  
исходного материала в платиновом тигле с  
помощью высокочастотного индуктора, затрав-  
ливание на вращающуюся затравку, наращивание  
конусной части кристалла, вытягивание его  
цилиндрической части, отделение кристалла от  
расплава и его охлаждение, отличающийся тем,  
что после отделения кристалла мощность индук-  
тора уменьшают в 1,5-2,5 раза в течение  
2-10 с.

Изобретение относится к технологии получения монокристаллов германата висмута со структурой зевлитина  $\text{B}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) и может быть использовано при промышленном производстве кристаллов, находящих все более широкое применение в ядерной физике, физике высоких энергий и других областях науки и техники. Изобретение может быть использовано и при выращивании других кристаллов методом Чохральского (гранатов, ниобатов, танталатов силикатов и др.).

Монокристаллы германата висмута выращивают методом Чохральского (вытягивание из расплава), при котором после получения расплава в тигле кристаллизационного узла производят затравливание, погружая вращающуюся затравку в расплав. Затем производят формирование верхнего конуса, вытягивая вращающуюся затравку

вверх с одновременным понижением температуры расплава. Далее ведут рост при постоянном диаметре, вытягивая кристалл и изменяя температуру в соответствии со свойствами конкретных кристаллов и конструкцией кристаллизационного узла (в основном с помощью АСУТП). После получения кристалла заданной длины проводят отделение кристалла от расплава и, наконец, производят плавное охлаждение кристалла по заданной программе АСУТП [1].

Одной из наиболее значительных проблем при получении многих типов монокристаллов сложных оксидов, в частности германата висмута, является предотвращение их растрескивания в ходе выращивания. Для ее решения необходимо тщательно выбирать тепловые условия кристаллизации (температурные поля) и режим терморегулирования. Особенно это важно на заключи-

Відділ патентної  
інформації

до \_\_\_\_\_

" \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ р.

(12) UA (11) 3391 (13) C1

тельной стадии при окончании выращивания и охлаждении выращенного кристалла, когда кристалл находится в наиболее неоднородном температурном поле.

В частности, при этом боковая поверхность нижней части кристалла находится при температуре, близкой к температуре плавления (вследствие нагрева от стенок тигля), а приосевая область после отрыва кристалла от расплава быстро охлаждается (вследствие значительного уменьшения подвода тепла от расплава и сохраняющегося большого отвода тепла вверх по прозрачному кристаллу благодаря лучистой теплопроводности). В результате в кристалле возникают большие радиальные градиенты температуры и, следовательно, термоупругие напряжения, превышающие предел прочности кристалла и приводящие к его растрескиванию. Из-за указанных особенностей роста весьма затруднительно получение многих типов монокристаллов сложных оксидов (в частности, германата висмута) больших диаметра и длины без растрескивания.

Другой существенной проблемой является деформация платиновых и иридиевых тиглей. Это явление вызвано тем, что после отрыва кристалла вследствие сравнительно медленного ( $\sim 100-150$  град/ч) охлаждения тигля с расплавом последний кристаллизуется с поверхности с образованием жесткой поверхностной корки. В значительном ( $\sim 30-50\%$ ) числе случаев это приводит к деформации тигля из-за расширения дедритно кристаллизующегося под коркой объема расплава и выходу тигля из строя.

Третьей проблемой является необходимость сокращения непроизводительного технологического времени ростовых установок (т. е. той части технологического цикла, в которой не происходит рост кристаллов, например, послеростовое охлаждение кристалла, сборка и разборка кристаллизационного узла и т. п.). Такая непроизводительная часть (не считая времени на ремонт и наладку) обычно составляет  $\sim 40-45\%$  от общего технологического времени.

Для уменьшения теплового удара при отрыве кристалла от расплава и снижения вероятности растрескивания применяют формирование нижнего конуса кристалла за счет постепенного уменьшения его диаметра различными приемами.

Известен способ выращивания монокристаллов АИГ методом Чохральского, в котором с целью предотвращения растрескивания кристалла при отделении его от расплава перед отделением кристалл подогревают и одновременно уменьшают

давление газовой среды над расплавом [2]. В данном способе формирование нижнего конуса осуществляется за счет подогрева кристалла в процессе роста (путем увеличения мощности индуктора или использования дополнительного нагревателя). Уменьшение давления газовой среды в ростовой камере над расплавом позволяет уменьшить тепловод от кристалла и тем самым смягчить термический удар при отделении кристалла от расплава.

Однако для крупногабаритных монокристаллов германата висмута (диаметр более 40-50 мм, длина более 150 мм) избежать растрескивания зачастую не удается, в том числе вследствие самопроизвольного отрыва кристалла от расплава из-за неустойчивого роста в таком режиме. Эти факторы уменьшают выход годных кристаллов на 30-40% и снижают их качество. Кроме того, для этого способа характерна большая продолжительность заключительной стадии процесса выращивания, техническая сложность дополнительного подогрева кристалла и электрические пробой при понижении давления в ростовой камере, что сильно ограничивает применимость этого способа. В этом способе тигли подвержены деформации.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению по технической сущности и достигаемому эффекту является способ выращивания монокристаллов германата висмута методом Чохральского, в котором с целью улучшения качества кристаллов (исключения растрескивания) и повышения выхода годных, перед отделением кристалла от расплава скорость вращения кристалла снижают до нуля в течение 5-10 с и продолжают вытягивание кристалла со снижением температуры расплава от 1090-1050°C на 30-40°C в течение 3-10 часов с последующим плавным ( $\sim 100-150$  град/час) охлаждением [3].

Этот способ выращивания монокристаллов включает в себя следующие операции:

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| 1. Затравление                     | } Кристалл вращается и вытягивается из расплава.     |
| 2. Разращивание верхнего конуса    |  |
| 3. Рост при постоянном диаметре    |  |
| 4. Формирование нижнего конуса     | } Кристалл не вращается, но продолжает вытягиваться. |
| 5. Отделение кристалла от расплава |  |
| 6. Охлаждение кристалла            |  |

В этом способе формирование дефектной зоны нижнего конуса "прорастанием"

его вглубь расплава с захватом большого количества дефектов (при отключении вращения и охлаждении расплава) позволяет практически полностью исключить растрескивание кристалла. Это объясняется тем, что дефектная зона непрозрачна и отвод тепла от нижней части кристалла лучистой теплопроводностью затруднен, что уменьшает радиальный градиент температуры и связанные с ним термоупругие напряжения. Однако образование такой дефектной зоны (объема) снижает долю годной (бездефектной) части кристаллов на 5–10%.

В этом способе деформация тиглей не исключена из-за сравнительно медленного охлаждения и застывания расплава с поверхности. Кроме того, медленное охлаждение в сочетании с непроизводительным выращиванием дефектной зоны кристалла в течение 3–10 часов приводит к тому, что от момента окончания выращивания высококачественного кристалла (момент остановки вращения) до полного остывания кристалла и кристаллизационного узла проходит 18–30 часов. Это время работы ростовой установки является непроизводительным.

Задачей изобретения является разработка способа выращивания германата висмута, обеспечивающего повышение производительности, выхода годных кристаллов и увеличения срока службы платиновых тиглей.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе выращивания монокристаллов германата висмута, включающем расплавление исходного материала в платиновом тигле с помощью высокочастотного индуктора, затравление на вращающуюся затравку, разрачивание конусной части кристалла, вытягивание его цилиндрической части, отделение кристалла от расплава и его охлаждение, согласно изобретению, после отделения кристалла мощность индуктора уменьшают в 1,5–2,5 раза в течение 2–10 с.

В основе заявляемого технического решения лежат следующие физические явления. После отрыва кристалла от расплава начинается быстрое охлаждение его нижней приосевой части вследствие лучистой теплопроводности по кристаллу и резкого уменьшения подвода тепла от расплава. В то же время боковая поверхность кристалла продолжает нагреваться излучением от раскаленных боковых стенок тигля. Такой процесс ведет к резкому возрастанию радиального градиента температуры и связанных с ним термоупругих напряжений, что может привести к растрескиванию кристалла.

Снижение подводимой к индуктору высокочастотной мощности приводит к значительному уменьшению радиального градиента температуры в нижней части кристалла (за счет уменьшения подогрева боковой поверхности кристалла оголенными стенками тигля) и уменьшению возникающих после отрыва кристалла термоупругих напряжений.

В результате кристалл после отрыва не растрескивается и сохраняет то качество, которое было достигнуто на стадии роста. Дефектная часть и (или) специально сформированный нижний конус у кристалла, выращенного описанным способом, отсутствуют, т. е. доля кристалла, годная для изготовления изделий (сцинтилляторов), близка к 100%.

Кроме того, в результате быстрого охлаждения стенок тигля кристаллизации расплава начинается снизу и от стенок тигля. В итоге расплав застывает таким образом, что деформация тигля полностью отсутствует, что увеличивает срок его службы.

За счет сокращения времени снижения мощности и отсутствия роста дефектной части (нижнего конуса) длительность непроизводительного значительного этапа выращивания (охлаждение кристалла и кристаллизационного узла) сокращается с 15–20 часов до 8–10 часов, т. е. в ~ 2 раза. Это повышает производительность ростовых установок на ~ 6–8%.

Снижать мощность быстрее 2 с на существующих ростовых установках с АСУТП нецелесообразно из-за особенностей их конструктивных и схемных решений, приводящих к неустойчивости и нарушениям работы АСУТП и ростовой установки.

При времени снижения мощности более 10 с в некоторых случаях наблюдается растрескивание кристалла в ходе его последующей обработки (т. е. достаточно велики остаточные напряжения, которые иногда приводят к растрескиванию).

Снижение мощности менее чем в 1,5 и более чем в 2,5 раза недостаточно эффективно, так как приводит к растрескиванию кристалла либо в ходе охлаждения, либо в ходе последующей обработки. Это связано с тем, что в первом случае охлаждение периферии кристалла идет существенно медленнее его приосевой части, а во втором случае — наоборот. Например, для германата висмута в одном из опытов:

температура стенок тигля в первом случае снижается с 1146 до 1024°C в течение ~60 с, а во втором случае с 1148 до 972°C в течение того же времени.

Таким образом, в результате снижения подводимой к индуктору высокочастотной мощности в 1,5–2,5 раза в течение 2–10 с (непосредственно сразу после отделения кристалла от расплава увеличения скорости вытягивания) кристалл не растрескивается и у него отсутствует дефектный нижний конус. При этом доля годного качественного кристаллического материала близка к 100% (т. е. увеличивается по сравнению с прототипом на 5–10%), отсутствует деформация тигля, производительность ростовых установок увеличивается на ~6–8%.

Заявляемый способ включает следующие операции:

1. Затравление
2. Разращивание верхнего конуса
3. Рост при постоянном диаметре
4. Отделение кристалла от расплава
5. Охлаждение кристалла

Кристалл вращается и вытягивается

Кристалл вращается.

В заявляемом способе операция формирования нижнего конуса исключается, а повышение выхода годных кристаллов, исключение деформации тигля и повышение производительности ростовых установок осуществляется за счет применения нового приема, а именно: уменьшением подводимой к индуктору высокочастотной мощности в 1,5–2,5 раза в течение 2–10 с непосредственно после отделения кристалла от расплава увеличением скорости вытягивания.

Пример осуществления и результаты испытаний.

Тигель с наплавом шихты германата висмута помещают в кристаллизационный узел установки "Кристалл – 613". Германат висмута расплавляют в платиновом тигле диаметром 100 и высотой 120 мм в окислительной атмосфере, опускают в расплав вращающуюся со скоростью 40 об/мин затравку и вытягивают ее со скоростью 1,5 мм/час. С помощью АСУТП разращивают верхний конус и далее кристалл постоянного диаметра (например  $55 \pm 1$  мм). При достижении длины кристалла 200 мм увеличивают скорость вытягивания до 2000 мм/час (и тем самым отрывают его от расплава) и поднимают на высоту 50 мм. Сразу же после отрыва кристалла (контролируется по приборам

АСУТП) в течение времени  $t$  (2–10 с) снижают подводимую к индуктору высокочастотную мощность в  $n$  (1,5–2,5) раз. Затем начинают охлаждение по заданной программе АСУТП ( $\sim 100$ –150 град/час). После охлаждения кристалла его извлекают из кристаллизационного узла и оценивают его качество.

По результатам испытаний время  $t < 2$  с осуществить практически нецелесообразно из-за нарушений в работе АСУТП. При  $2 \leq t < 10$  с и  $1,5 < n < 2,5$  кристалл не растрескивается. При  $t > 10$  с,  $n < 1,5$  и  $n > 2,5$  кристалл растрескивается либо в ростовой камере, либо при дальнейшей обработке. Результаты испытаний способа приведены в таблице.

Авторами были проведены сравнительные испытания заявляемого технического решения. Всего было проведено 57 опытов по режимам в соответствии с формулой (или близким к ним) для различных монокристаллов германата висмута. Более 50 опытов было проведено по прототипу и аналогам.

Все кристаллы, полученные в соответствии с формулой изобретения, не имели трещин и дефектного нижнего конуса, объем годной части кристалла составил ~98–100%.

В то же время кристаллы, полученные по аналогам и прототипу, имели трещины и дефектные части. Объем годной части этих кристаллов составил 40–95%.

При выращивании по заявляемому способу деформация тиглей полностью отсутствует, в то время как при выращивании по прототипу и аналогам она наблюдается в ~30–50% случаев.

Длительность операции охлаждения кристалла до его полного остывания по заявляемому способу ~8–10 часов, а по прототипу и аналогам ~15–20 часов.

Таким образом, испытания показали, что заявляемый способ позволяет повысить выход годных кристаллов и производительность ростовых установок, увеличить срок службы платиновых тиглей.

Как свидетельствует практический опыт авторов, указанный способ может применяться при выращивании многих монокристаллов сложных оксидов методом Чохральского (например, ниобата и тантала лития, ниобата бария – стронция, алюмоиттриевого граната, силиката гадолиния и др.).

## Результаты сравнительных испытаний заявляемого способа

№№ опыта	Длительность снижения ВЧ-мощности t, с	Кратность уменьшения ВЧ-мощности n раз	Объем годной части кристалла, %	Примечания
1	—	—	90-95	Способ по прототипу [3]
2	15	1,4	90	Заявляемый способ: запределный режим
3	2	2,3	88	Частично запределный режим
4	10	1,6	95	Граничный режим
5	2	2,5	95	Граничный режим
6	4	1,8	99,5	Режим, близкий к оптимальному
7	6	2,0	99,5	—
8	5	1,9	99,5	—
9	3	1,7	99,5	Режим, близкий к оптимальному

Упорядник К. Пирогов

Техред М. Моогентал

Коректор М. Куль

Замовлення 562

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул Гагаріна, 101

9.0