



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 87927

(13) C2

(51) МПК (2009)
C30B 15/20МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ

1

(21) а200800091

(22) 02.01.2008

(24) 25.08.2009

(46) 25.08.2009, Бюл.№ 16, 2009 р.

(72) ТИМОШЕНКО МИКОЛА МИКОЛАЙОВИЧ, СУЗДАЛЬ ВИКТОР СЕМЕНОВИЧ, ЄПІФАНОВ ЮРІЙ МИХАЙЛОВИЧ, ГОРІЛЕЦЬКИЙ ВАЛЕНТИН ІВАНОВИЧ, ТАРАНЮК ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, ВАРИЧ АНДРІЙ ГРИГОРОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАН УКРАЇНИ

(56) UA 43077 A, 15.11.2001

UA 71835 C2, 17.07.2006

UA 81196 C2, 10.12.2007

SU 1116763 A1, 30.11.1993

JP 60027685 A, 12.02.1985

US 20050211157 A1, 29.09.2005

В.И. Горилецкий, Б.В. Гринев, Б.Г. Заславский и др. Рост кристаллов. Галогениды щелочных металлов - Харьков: АКТА, 2002, С. 316- 320

(57) Спосіб вирощування монокристалів дискретним витягуванням на затравку з нерухомого по вертикалі тигля з розплавом з автоматичною підтримкою в тиглі постійного рівня розплаву, корекцією його температури по сигналу датчика рівня розплаву і підживленням розплаву вихідною сировиною, попередньо поданою у розташовану коаксіально тиглеві кільцеву ємність для розплавлення, при цьому задають висоту дискретного витягування монокристала і величину падіння рівня розплаву, тривалість робочого циклу вирощування монокристала і складових його стадій, у

2

тому числі, стадію дискретного витягування монокристала, стадію керування, що складається з операцій виміру падіння рівня розплаву після підйому монокристала, порівняння одержаного значення з заданим і корекції температури розплаву за результатом порівняння, стадію підживлення розплаву і стадію витримки після підживлення розплаву, потім послідовно здійснюють вказані стадії, після чого робочий цикл повторюють, а на початку робочого циклу стадії дискретного витягування, керування і підживлення розплаву виконують декілька разів, після чого здійснюють підживлення до досягнення постійного рівня розплаву в тиглі, при цьому перед початком вирощування монокристала задають кількість стадій і їх тривалість, який відрізняється тим, що з початком росту зливка в довжину підсумовують величину дискретного витягування монокристала, задаючи обмеження корекції температури донного нагрівача ΔT_{∂} в залежності від відповідної довжини циліндричної частини монокристала згідно стадіям його росту наступним чином: з початком росту монокристала в довжину і до виходу його циліндричної частини за верхній рівень бічної поверхні тигля $-0,4^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_{\partial} \leq +0,1^{\circ}\text{C}$, після виходу циліндричної частини монокристала за верхній рівень бічної поверхні тигля і до 2/3 загальної довжини його циліндричної частини $-0,1^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_{\partial} \leq +0,4^{\circ}\text{C}$, а після досягнення 2/3 загальної довжини циліндричної частини монокристала і до кінця вирощування $-0,2^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_{\partial} \leq +0,2^{\circ}\text{C}$.

Винахід відноситься до способів вирощування монокристалів (МК) і може знайти застосування у виробництві великогабаритних лужно-галоїдних МК, наприклад, сцинтиляційних.

Результати, що були досягнуті в області вирощування великогабаритних сцинтиляційних МК, не є остаточними. У цей час проводяться роботи, спрямовані на подальше вдосконалювання технологічних аспектів росту МК і методів керування цими процесами.

Відомим є спосіб [Пат. США №1892739, кл. 252-62.3] вирощування МК безперервним витягуванням на затравку з нерухомого по вертикалі тигля з розплавом з автоматичною підтримкою в тиглі постійного рівня розплаву шляхом корекції його температури по сигналу датчика рівня розплаву і підживлення розплаву первісною сировиною, яка попередньо подається для розплавлення у кільцеву ємність, що розташована коаксіально тиглеві. Це зменшує нестабільність рівня розплаву в тиглі, оскільки первісна сировина в нього надходить не

(13) C2

(11) 87927

(19) UA

безпосередньо з бункера, розташованого над ростовою піччю, а малими порціями розплаву з кільцевої ємкості, що знаходиться практично на одній висоті з тиглем.

Відомим є спосіб вирощування МК [В.І. Горицький, Б.В. Гриньов, Б.Г. Заславський та інш. "Рост кристаллов. Галогениды щелочных металлов", Харків: АКТА, 2002, С.318-320] дискретним витягуванням на затравку з нерухомого по вертикалі тигля з розплавом з автоматичною підтримкою в тиглі постійного рівня розплаву шляхом корекції його температури по сигналу датчика рівня розплаву і підживлення розплаву первісною сировиною, яка попередньо подається для розплавлення у кільцеву ємність, що розташована коаксіально тиглеві, відповідно з яким задають висоту дискретного витягування МК (Δh_s) і наступного змінення (Δh_o) рівня розплаву, тривалість (t_o) робочого циклу вирощування МК і стадій, що його складають, у тому числі, стадії дискретного витягування (t_1) МК, стадії управління (t_2), яка складається з операцій виміру падіння рівня розплаву (Δh) після підйому МК, порівняння отриманого значення з заданим (Δh_o) і корекції температури розплаву згідно з результатом порівняння, стадії підживлення розплаву (t_3) і стадії витримки після підживлення розплаву (t_4), потім послідовно здійснюють ці стадії, після чого робочий цикл повторюють.

Недоліком способу є те, що протягом робочого циклу вирощування МК здійснюється одне дискретне витягування, одне підживлення і одне управління за результатами змінення рівня розплаву після дискретного витягування, у наслідок чого виникають порушення стабільності гідродинамічних потоків, а коливання температури в кільцевій ємності не встигають цілком припинитися.

Відомий спосіб [Україна, заявка №200608425 від 27.07.06р., рішення про видачу патенту від 04.09.07р.] вирощування МК дискретним витягуванням на затравку з нерухомого по вертикалі тигля з розплавом з автоматичною підтримкою в тиглі постійного рівня розплаву шляхом корекції його температури по сигналу датчика рівня розплаву і підживлення розплаву первісною сировиною, яка попередньо подається для розплавлення у кільцеву ємність, що розташована коаксіально тиглеві, відповідно з яким задають висоту дискретного витягування МК (Δh_s) і наступного змінення (Δh_o) рівня розплаву, тривалість (t_o) робочого циклу вирощування МК і стадій, що його складають, у тому числі, стадії дискретного витягування (t_1) МК, стадії управління (t_2), яка складається з операцій виміру падіння рівня розплаву (Δh) після підйому МК, порівняння отриманого значення з заданим (Δh_o) і корекції температури розплаву згідно з результатом порівняння, стадії підживлення розплаву (t_3) і стадії витримки після підживлення розплаву (t_4), потім послідовно здійснюють ці стадії, після чого робочий цикл повторюють. При цьому на початку кожного робочого циклу вирощування МК виконують кілька додаткових локальних циклів, що складаються з операцій дискретного витягування, управління і підживлення розплаву, задаючи перед початком вирощування МК кількість локальних

циклів (N) і їхню тривалість ($t_{\text{ц}}$). Крім того задають обмеження впливу по температурі (ΔT) при виконанні керування потужністю донного нагрівача.

Головним же недоліком усіх приведених способів є те, що система керування діаметром МК не враховує особливості тепломасопереносу в процесі росту МК, насамперед, нелінійність цього процесу. При максимально граничних швидкостях вирощування МК на перший план виходить чутливість системи керування процесом кристалізації, тобто швидкість реагування системи керування на зміни температури розплаву на фронті кристалізації, що викликані зміною теплового балансу в печі. При цьому інерційність печі не дозволяє збільшити цю швидкість, тому обмеження впливу по температурі при виконанні керування потужністю донного нагрівача, що враховує зміну теплового балансу, з можливістю уникнути її наслідків. Насамперед, це переохолодження розплаву на фронті кристалізації, локальна різка зміна форми фронту кристалізації і, як наслідок, виникнення структурних дефектів в об'ємі МК. Однакове, на протязі всього процесу росту МК, обмеження впливу по температурі не враховує зміну теплового балансу і не дозволяє уникнути її наслідків.

Таким чином, відомі способи не дозволяють забезпечити необхідну якість МК унаслідок зазначених недоліків.

Як прототип обраний останній з аналогів.

В основу винаходу поставлена задача створення способу вирощування МК, що забезпечив би поліпшення якості монокристалів за рахунок зменшення похибок керування діаметром МК шляхом обмеження корекції донного нагрівача з урахуванням нестаціонарності процесу росту.

Рішення задачі забезпечується тим, що в способі вирощування МК, в якому проводять дискретне витягування на затравку з нерухомого по вертикалі тигля з розплавом, автоматично підтримують в тиглі постійний рівень розплаву, корегують його температуру по сигналу датчика рівня розплаву і підживлюють розплав вихідною сировиною, яку попередньо подають у розташовану коаксіально тиглеві кільцеву ємність для розплавлення, при цьому задають висоту дискретного витягування монокристала і величину падіння рівня розплаву, тривалість робочого циклу вирощування МК і стадій, що його складають, зокрема стадію дискретного витягування МК, стадію керування, яку забезпечують операціями виміру падіння рівня розплаву після підйому МК, порівняння отриманого значення з заданим і корекції температури розплаву за результатом порівняння, стадію підживлення розплаву і стадію витримки після підживлення розплаву, потім послідовно здійснюють вказані стадії, після чого робочий цикл повторюють, а на початку робочого циклу стадії дискретного витягування, керування і підживлення розплаву виконують декілька разів, після чого здійснюють підживлення до досягнення постійного рівня розплаву в тиглі, при цьому перед початком вирощування МК задають кількість стадій і їх тривалість, а (також обмеження корекції температури донного нагрівача (ΔT_d) в межах $\pm 0,4^\circ\text{C}$), відповідно до винаходу, з початком росту МК в довжину

підсумовують величину дискретного витягування МК, а обмеження корекції температури донного нагрівача задають в залежності від відповідної довжини циліндричної частини ($l_{\text{цил}}$) МК згідно стадіям його росту наступним чином:

- з початком росту МК в довжину і до виходу його циліндричної частини за верхній рівень бічної поверхні тигля: $-0,4^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_{\text{д}} \leq +0,1^{\circ}\text{C}$;
- після виходу циліндричної частини МК за верхній рівень бічної поверхні тигля і до 2/3 його загальної $l_{\text{цил}}$: $-0,1^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_{\text{д}} \leq +0,4^{\circ}\text{C}$;
- після досягнення 2/3 загальної $l_{\text{цил}}$ МК і до кінця вирощування: $-0,2^{\circ}\text{C} \leq \Delta T_{\text{д}} \leq +0,2^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, у винаході, так само, як і в прототипі, послідовно виконують операції робочого циклу: декілька разів дискретного витягування МК, керування діаметром МК шляхом зміни температури донного нагрівача, підживлення розплаву і витримки після підживлення розплаву. Ці операції є основними.

Однак, як показали дослідження, в процесі вирощування зливка автоматична корекція температури донного нагрівача відображає по суті зміну теплового балансу в системі "нагрівач-розплав-кристал-стілки печі" і підрозділяється на три стадії (Фіг.1). Особливості тепломасопереносу в процесі росту мають нелінійний характер. Ігнорування нестационарності процесу вирощування МК та похибка цього впливу може призвести до порушення монотонності зміни, аж до стрибкоподібної, теплових умов кристалізації, що призведе до виникнення дефектів в об'ємі кристалу. Дійсно, зміна геометричного положення циліндричного МК великого діаметру поперечного перерізу щодо тигля (внаслідок зміни довжини МК у процесі його росту) істотно впливає на умови теплопередачі в системі "нагрівач-розплав-кристал-стілки печі", тому на відміну від прототипу, корекція температури донного нагрівача обмежена не тільки по величині, але й відповідно стадіям росту МК, виходячи із відповідної довжини циліндричної частини МК, що підсумовується з початку росту МК в довжину.

На першій стадії, коли МК цілком перебуває у середині тигля - на стадії росту МК зі змінним діаметром (область, що заштрихована, на Фіг.1) та подальшого росту МК постійного діаметру до виходу зливка за межі тигля ($l_{\text{цил}}$ МК = 50-100мм, в залежності від розмірів тигля), процес кристалізації потребує постійного ініціювання його шляхом зниження температури донного нагрівача. При цьому здійснюють кероване зниження температури донного нагрівача від моменту включення керування з початком переходу до росту МК в довжину до мінімального значення температури донного нагрівача, при якому МК починає виходити за верхній рівень бічної поверхні тигля. На цьому етапі (Фіг.1, стадія I) потрібно обмежити величину впливу на температуру донного нагрівача при керуванні діаметром МК: при зниженні температури донного нагрівача - до $0,4^{\circ}\text{C}$; при підвищенні - до $0,1^{\circ}\text{C}$.

На другій стадії росту МК, з виходом його за верхній рівень бічної поверхні тигля та до 2/3 $l_{\text{цил}}$ МК, зливков починає активно віддавати тепло стінкам печі, тобто охолоджуватися. На цьому етапі процес кристалізації потребує постійного стриму-

вання його шляхом підвищення температури донного нагрівача, тому від мінімального значення температури донного нагрівача до виходу на ділянку стаціонарного росту - 2/3 $l_{\text{цил}}$ МК (Фіг.1, стадія II), потрібно обмежити величину впливу на температуру донного нагрівача при керуванні діаметром МК: при зниженні температури донного нагрівача - до $0,1^{\circ}\text{C}$; при підвищенні - до $0,4^{\circ}\text{C}$.

На третій (кінцевій) стадії росту МК, з досягненням 2/3 $l_{\text{цил}}$ МК та до кінця вирощування теплового балансу в системі "нагрівач-розплав-кристал-стілки печі" добуває лінійності і процес кристалізації не потребує ані його ініціювання, ані стримування (плато на Фіг.1, стадія III), тому потрібно обмежити величину впливу на температуру донного нагрівача при керуванні діаметром МК: при зниженні або підвищенні температури донного нагрівача до $0,2^{\circ}\text{C}$.

Вихід за граничні значення обмежень, що заявляються, призводить на всіх стадіях росту до часткового підплавлення зливка у випадку більших значень та переохолодження розплаву у випадку менших значень. В свою чергу це збільшує коливання діаметру МК та порушує монотонність зміни теплових умов, що, насамперед, збільшує появу в об'ємі МК структурних макродефектів, внаслідок чого весь такий зливков не може бути придатним до виготовлення з нього великогабаритних заготовівель або ж значно зменшується вихід малогабаритних заготовівель з цього ж зливка.

На Фіг.1 приведено зміну температури донного нагрівача в процесі росту МК NaI(Tl) на промисловій установці "РОСТ". Область, що заштрихована, є стадією радіального росту. Пунктирними вертикальними лініями відокремлено три стадії аксіального росту;

на Фіг.2 представлено інтервал коливання температур донного нагрівача при керуванні діаметром МК в процесі вирощування зливка: а) по способі-прототипові; б) запропонованому способі. Пунктирними вертикальними лініями відокремлено три стадії аксіального росту;

у таблиці приведено характеристики великогабаритних МК для способу, що заявляється, та прототипу.

Пропонований винахід реалізують на промислових установках типу "РОСТ" у такий спосіб. Для вирощування МК натрію йодистого, активованого талієм [NaI(Tl)], діаметром 420мм і висотою 500мм циліндричний тигель діаметром 500мм і висотою 150мм поміщають у ростову піч з розмірами $\varnothing 950 \times 1300$ мм. Коаксіально верхній частині тигля розташована кільцева ємність висотою 70мм, із внутрішнім і зовнішнім діаметрами 500 і 600мм, що має з тиглем загальну стінку з отворами [А.с. СРСР №374902, В01 J 17/18]. Тигель із сировиною нагрівають донним (потужністю 8кВт) і бічним (потужністю 6кВт) нагрівачами. У тигель завантажують сіль натрію йодистого в кількості 50кг, а в бункер - 27кг (у процесі кристалізації використовують 10 бункерів) висушеної вихідної сировини з рівномірно перемішаним йодистим талієм у кількості 1,6кг. Вакуумують об'єм ростової камери і сушать сировину при відкачці з нагріванням до 500°C протягом 24 годин. Потім підвищують тем-

пературу нагрівачів і розплавляють сировину в тиглі. Після розплавлення сировини стикають заправку з розплавом, оплавляють її і підбирають рівноважну температуру, при якій плавлення заправки припиняється (~830°C). Витримують заправку в контакт з розплавом при цій температурі протягом однієї години. Потім шляхом зниження температури зі швидкістю до 2°C/год., радіально розрощують МК до заданого діаметра 420мм протягом 25÷30год.

По досягненні заданого діаметра МК стикають щуп датчика рівня розплаву, що є стандартним вузлом (заявка №200506063 від 21.06.05, С30 В15/20, Україна, розрішальна здатність ~1мкм), застосовуваним на установках "РОСТ", з поверхнею розплаву. Потім при початку росту МК у довжину включають усю систему автоматизованого управління ростом МК. При цьому в обчислювальний пристрій (регулятор діаметра типу РПМД-3.0) задають наступні параметри:

Δh_s - висота дискретного витягування МК; у конкретному прикладі $\Delta h_s=0,33$ мм (контроль величини переміщення з точністю <4% - пат. №30878 А, С30В15/20, Україна);

Δh_0 - зміна рівня розплаву після дискретного витягування МК; у конкретному прикладі $\Delta h_0=0,44$ мм;

h_3 - рівень стабілізації після виконання стадій і підживлення до досягнення постійного рівня в тиглі; у конкретному прикладі $h_3=\Delta h_1+\Delta h_2+\Delta h_3=1,3$ мм;

t_0 - тривалість робочого циклу вирощування МК; у конкретному прикладі $t_0=22$ хв.;

t_1 - тривалість стадії дискретного витягування МК на величину Δh_s ; у конкретному прикладі $t_1=2$ с;

t_2 - тривалість стадії управління: виміру (Δh_i) і порівняння з (Δh_0) рівнів розплаву і корекції температури донного нагрівача; у конкретному прикладі $t_1+t_2=1,3$ хв.=80с;

t_3 - тривалість стадії підживлення до досягнення постійного рівня розплаву; у конкретному прикладі $t_3=10,7$ хв.;

t_4 - тривалість стадії витримки після підживлення, у конкретному прикладі $t_4=2$ хв.;

N - кількість стадій дискретного витягування, управління і підживлення розплаву; у практичному прикладі $N=3$,

t_c - тривалість кожної з зазначених стадій; у практичному прикладі $t_c=4$ хв. (сумарний час виконання трьох стадій складає $t_n=(N-1) \cdot t_c=8$ хв.

А також задають:

$l_{\text{цилМК}_I}$ - довжина циліндричної частини МК, з якої починає діяти обмеження корекції температури на I-ій стадії росту; у практичному прикладі $l_{\text{цилМК}_I}=0$ мм;

$l_{\text{цилМК}_{II}}$ - довжина циліндричної частини МК, з якої починає діяти обмеження корекції температури на II-ій стадії росту; у практичному прикладі $l_{\text{цилМК}_{II}}=90$ мм;

$l_{\text{цилМК}_{III}}$ - довжина циліндричної частини МК, з якої починає діяти обмеження корекції температури на III-ій стадії росту; у практичному прикладі $l_{\text{цилМК}_{III}}=340$ мм;

ΔT_{dI} - обмеження впливу по температурі при виконанні управління потужністю донного нагрівача на I-ій стадії; у практичному прикладі - від +0,1 до -0,4°C;

ΔT_{dII} - обмеження впливу по температурі при виконанні управління потужністю донного нагрівача на II-ій стадії; у практичному прикладі - від +0,4 до -0,1°C;

ΔT_{dIII} - обмеження впливу по температурі при виконанні управління потужністю донного нагрівача на III-ій стадії; у практичному прикладі - від +0,2 до -0,2°C.

(Керування потужністю бічного нагрівача в прикладі не приведено.)

Після цього починають відлік часу робочого циклу і через рівні інтервали $t_c=4$ хв., здійснюючи підживлення розплаву, виконують керування. При цьому МК піднімають, переміщаючи кристалотримач на висоту $\Delta h_s=0,33$ мм, підсумовують значення висоти переміщення кристалотримача (тобто, при постійному рівні розплаву в тиглі, це є також довжиною циліндричної частини МК), зв'язують зі значеннями $l_{\text{цилМК}_I}$, $l_{\text{цилМК}_{II}}$, $l_{\text{цилМК}_{III}}$, що задані в обчислювальному пристрої, змінюють при досягненні цих значень обмеження впливу по температурі при виконанні управління потужністю донного нагрівача ΔT_{dI} , ΔT_{dII} , ΔT_{dIII} , вимірюють падіння рівня Δh_i розплаву після витягування, визначають різницю ($\Delta h_i - \Delta h_0$) між вимірюваним і заданим значеннями і здійснюють корекцію температури розплаву, змінюючи потужність донного нагрівача регулятором температури по ПІ або ПІД закону (регулятор типу РПМТ-1.0, ТУ №33.88.23756522.032-2001). При $\Delta h_i < \Delta h_0$ потужність нагрівача знижують, а при $\Delta h_i > \Delta h_0$ підвищують, але обмежують згідно стадіям росту відповідно від сумарної довжини циліндричної частини МК. Після цього доживляють розплав до рівня h_3 стабілізації, очікують протягом часу $t_4=2$ хв., у тому числі стікання розплавленої сировини з кільцевої ємності в тигель і переходять до наступного робочого циклу.

Інтервал коливання температур донного нагрівача при керуванні діаметром МК у запропонованому способі (Фіг.2,б) на відміну від прототипу (Фіг.2,а) дозволяє більш плавно змінювати температуру розплаву відповідно до змін теплових умов в процесі вирощування МК.

Таблица

Характеристики МК	Прототип			Спосіб, що заявляється		
	1	2	3	1	2	3
Відносне відхилення діаметра МК, $\Delta d/d$, %	0,7	0,5	0,6	0,6	0,4	0,5
Товарний вихід бульб, придатних для вивощування виробів, %	92	95	93	95	96	96

Як слід з табл., винахід, що заявляється, у порівнянні з прототипом, дозволяє одержати МК більш високої якості завдяки застосуванню більш досконалого способу їх вирощування, який поліпшив стабільність температури розплаву, форми фронту кристалізації, тобто дозволив точніше керувати процесом вирощування, що в свою чергу

поліпшило відносне відхилення діаметра МК та знизило появу структурних дефектів в їх об'ємі,

внаслідок чого збільшився товарний вихід буль, придатних для виготовлення виробів.

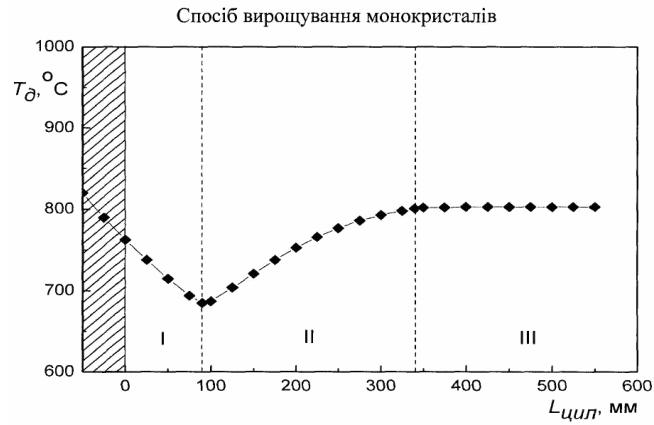


Fig. 1

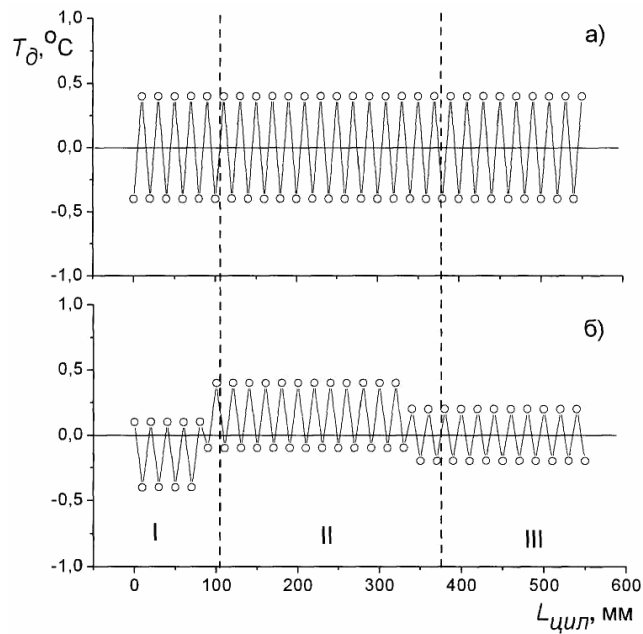


Fig. 2