



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ОПУБЛИКОВАНО

Б. А. 19 55 № 14

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЖ. №

(19) **SU** (11) **1700954** **A1**

30066

(51) 5 C 30 B 15/00, 29/32

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

2

(21) 4771117/26

(22) 15.12.89

(71) Научно-производственное объединение "Монокристаллреактив"

(72) С.Ф.Бурачас, В.Л.Тиман, Е.Н.Пирогов, С.К.Бондаренко, В.Г.Бондарь, В.И.Кривошеин и Б.В.Загвоздкин

(53) 621.315.592 (088.8)

(56) Заявка Японии № 59-8693, кл. С 30 В 15/00, 1984.

(54) СПОСОБ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТА ВИСМУТА

(57) Изобретение относится к способу выращивания монокристаллов германата висмута и позволяет улучшить качество кристаллов и повысить выход годных. Кристалл выращивают из расплава на затравку. После выращивания верхнего конуса и цилиндрической части кристалла скорость вращения плавно снижают до нуля в течение 5-10 с и продолжают вытягивание при уменьшении температуры расплава от 1090-1050°C на 30-40°C в течение 3-10 ч. 1 табл.

Изобретение относится к технологии получения монокристаллов германата висмута со структурой эвлинита и может быть использовано при промышленном производстве этих сцинтилляционных кристаллов, имеющих все более широкое применение в ядерной физике, физике высоких энергий, позитронной и технической томографии и других областях науки и техники при быстро растущем на них спросе на мировом рынке. Изобретение может быть использовано и при выращивании других кристаллов методом Чохральского.

Монокристаллы германата висмута выращивают методом Чохральского (вытягивание из расплава), который включает следующие операции. После получения расплава в тигле кристаллизационного узла производят затравление, погружая вращающуюся затравку в расплав. Затем проводят разрачивание верхнего конуса, вытягивая вращающуюся затравку вверх с одновременным понижением температуры. Далее ведут

47-91

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, проводят охлаждение кристалла по заданной программе АСУТП.

В способе выращивания высокотемпературных оксидных кристаллов методом вытягивания из расплава по Чохральскому отделение кристалла от расплава производят путем увеличения скорости вытягивания. Однако при таком отделении кристалла германата висмута от расплава происходит термический удар в нижней части кристалла в момент отрыва его от поверхности расплава. Термический удар (резкое понижение температуры) в нижней части кристалла происходит вследствие быстрого отвода тепла от находящегося там фронта кристаллизации, благо-

(19) **SU** (11) **1700954** **A1**

РГБ РНЦ-К

даря высокой теплопроводности германата висмута и значительного уменьшения подвода тепла к кристаллу после его отрыва от расплава. Такой термический удар вызывает мощные термоупругие напряжения, зачастую превышающие предел прочности, что и приводит к растрескиванию кристалла германата висмута.

В другом известном способе выращивания кристаллов отделение от расплава осуществляют путем увеличения температуры расплава. Для монокристаллов германата висмута это не только не устраняет термический удар, а даже усиливает его и, кроме того, дополнительно приводит к некоторому оплавлению поверхности кристалла. Эти факторы значительно (до ~50%) снижают выход годных кристаллов и ухудшают их качество.

Известен также способ выращивания кристаллов методом Чохральского, где перед окончанием роста диаметр кристалла уменьшают на 50-70%, отключают вращение и ведут охлаждение. При этом кристалл "вымораживается" нижним конусом в затвердевающий расплав. Такой прием позволяет существенно уменьшить деформацию тигля и продлить срок его службы, однако кристаллы германата висмута при таком способе растрески-

ваются при их отделении от затвердевающего расплава, что снижает выход годных кристаллов в 2-3 раза (по массе) и не позволяет получить крупногабаритные кристаллы длиной более 100 мм (при диаметре более 40-50 мм).

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению по технической сущности и достигаемому эффекту является способ выращивания монокристаллов германата висмута [1], в котором вращающаяся со скоростью 60 об./мин кристаллическую затравку вводят в контакт с расплавом в платиновом тигле при температуре расплава ~1060°C и начинают вытягивать со скоростью 1 мм/ч. Кристалл разрашивают с диаметра 3 мм до 40 мм, поддерживая температуру расплава ~1050°C, когда длина основного кристалла достигает 148 мм, скорость вращения снижают до 55 об./мин, а при длине 150 мм кристалл вытягивают со скоростью в 400 раз выше ростовой скорости для отрыва кристалла от расплава. Затем кристалл медленно охлаждают до ~20°C. Снижение скорости вращения в конце роста и режим отрыва кристалла от расплава позволяют предотвратить растрескивание кристалла.

Этот способ выращивания монокристаллов включает в себя следующие операции:

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. Затравление | } кристалл вращается и вытяги- вается из расплава |
| 2. Разрашивание верхнего конуса | |
| 3. Рост при постоянном диаметре | |
| 4. Формирование нижнего конуса | |
| 5. Отделение кристалла от расплава | |
| 6. Охлаждение кристалла | |

В данном способе формирование нижнего конуса над расплавом осуществляется за счет увеличения скорости вытягивания. Увеличение скорости вытягивания приводит к уменьшению диаметра растущего кристалла (т.е. образуется нижний конус) с последующим отрывом от кристалла. Образование нижнего конуса позволяет несколько смягчить термический удар и значительно снизить или даже предотвратить растрескивание кристаллов германата висмута диаметром до 40 мм и длиной до 150 мм.

Однако для крупногабаритных монокристаллов (диаметр более 45-60 мм,

длина более 150 мм, а именно такие кристаллы пользуются наибольшим спросом и имеют лучшие технико-экономические параметры) избежать растрескивания зачастую не удается.

Растрескивание кристаллов связано с описанным выше явлением термического удара и большой величиной радиального градиента в нижней части крупногабаритного кристалла вследствие особенностей теплового поля при низком уровне расплава. Следует отметить, что сформировать нижний конус у крупногабаритного кристалла известными способами практически невозможно (из-за неустойчивого роста при значитель-

ном понижении уровня расплава с увеличением скорости вытягивания происходит самопроизвольный отрыв кристалла).

Эти факторы уменьшают выход годных крупногабаритных кристаллов на 30-40% и снижают их качество, что в конечном счете влияет на технико-экономические показатели производства кристаллов и затрудняет удовлетворение потребности в них.

Целью настоящего изобретения является улучшение качества кристаллов и повышение выхода годных. Поставленная цель достигается тем, что в способе выращивания монокристаллов германата висмута, включающем затравление на вращающуюся и вытягиваемую затравку, разрачивание верхнего конуса, вытягивание цилиндрической части кристалла заданной длины, изменение после этого скорости вращения, отделение кристалла от расплава и его охлаждение, согласно изобретению, 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 ч.

При обеспечении необходимого для устойчивого роста кристалла германата висмута распределения температуры в кристаллизационном узле во время вращения кристалла характер вынужденной конвекции в расплаве таков, что его нижние "холодные" слои поднимаются к фронту кристаллизации в области, прилегающей к оси тигля. Если вращение прекращается, то и уменьшается приток "холодного" расплава со дна тигля к фронту кристаллизации (при постоянной мощности нагревателя). Температура расплава вблизи фронта кристаллизации при этом увеличивается, и кристалл начинает подплавляться. Поэтому в этом случае для сохранения прежнего поперечного сечения необходимо понизить температуру расплава за счет уменьшения мощности нагревателя с помощью АСУТП. При этом происходит быстрая кристаллизация в центре фронта кристаллизации внизу кристалла. В результате в течение некоторого времени в расплаве формируется нижний конус кристалла, содержащий большое количество дефектов (пузырей и включений). Такая де-

фектная структура имеет значительно меньшую теплопроводность, так как поглощает и рассеивает излучение, идущее от расплава, что уменьшает передачу тепла от расплава к кристаллу. Вследствие этого при отделении кристалла (со сформированным таким образом нижним конусом) от расплава термический удар в значительной степени смягчается (перепад температуры меньше и более растянут во времени). Поэтому растрескивание кристалла не происходит.

Поскольку в заявляемом способе нижний конус формируется в условиях понижения, а не повышения температуры, то и подплавление боковой поверхности кристалла практически не происходит, при этом также исключается самопроизвольный отрыв кристалла от расплава.

Экспериментально установлено, что при выращивании крупногабаритных кристаллов германата висмута начальная температура расплава непосредственно перед снижением вращения составляет 1090-1050°C в зависимости от размеров кристалла и тигля, а также от величины осевого градиента температуры над расплавом. Снижение температуры расплава осуществляется АСУТП, обеспечивающей прежнее поперечное сечение кристалла и после остановки его вращения.

При этом условиях роста с осевым градиентом менее 5 град/см соответствует снижение температуры АСУТП на ~30°C, а с градиентом более 5 град/см на ~40°C. Именно при указанных режимах снижения температуры, обеспечиваемых АСУТП с датчиком массы, и достигается положительный эффект.

Время формирования нижнего конуса должно быть не менее 3 ч, так как иначе объем нижнего конуса с дефектной структурой будет невелик, не обеспечит смягчение термоудара и не позволит предупредить растрескивание.

При времени вытягивания 3-5 ч растрескивание хотя иногда и наблюдается, но в меньшем объеме, чем у прототипа и аналогов.

Свыше 10 ч увеличивать время формирования нижнего конуса нецелесообразно, так как дальнейшее увеличение конуса уже не увеличивает положительный эффект, а лишь неоправданно увеличивает объем дефектного кристалла,

который впоследствии при оптико-механической обработке удаляется, т.е. неоправданное увеличение продолжительности вытягивания без вращения приводит к уменьшению выхода годной части кристалла (от общей массы выращенных кристаллов).

Таким образом, в результате формирования нижнего конуса по режиму, согласно заявляемому техническому

решению (ряд новых приемов), предотвращается растрескивание (чего не удается избежать по прототипу и аналогам) и значительно уменьшается оплавление кристалла, что позволяет улучшить качество кристаллов и повысить выход годной части кристаллов с ~70 до ~95% (5% составляет дефектная часть - нижний и верхний конусы).

Заявляемый способ включает 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 | | |

Формирование нижнего конуса осуществляется за счет применения ряда новых приемов, а именно: перед отделением скорость вращения уменьшают до нуля (плавно, от величины, соответствующей участку роста при постоянном диаметре) и продолжают вытягивание кристалла со снижением температуры, обеспечивающим прежнее поперечное сечение кристалла (над расплавом, а в расплав при этом прорастает нижний конус по описанному выше механизму) в течение 3-10 ч. Т.е. в нижней части кристалла образуется область с повышенной концентрацией дефектов и нижний конус, благодаря наличию которых и достигается положительный эффект. Отличие этих новых приемов существенно, так как формирование нижнего конуса с дефектной частью для крупногабаритных кристаллов германата висмута крайне затруднительно и не обеспечивает положительного эффекта. Таким образом, заявляемый способ соответствует критерию "существенные отличия".

Следует отметить, что уменьшать скорость вращения следует достаточно плавно (в течение 5-10 с), иначе возможен обрыв кристалла из-за инерционного скручивания затравки.

Пример. Тигель с шихтой германата висмута помещают в кристаллизационный узел установки "Кристалл-607" (5). Шихту расплавляют в платиновом тигле диаметром 120 мм 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/ч. Понижая температуру по заданной программе АСУТП, разращивают верхний конус. Постоянную скорость кристаллизации (постоянство поперечного сечения кристалла) также поддерживают с помощью АСУТП (на основе датчика массы). Параметры АСУТП обеспечивают диаметр растущего кристалла 50 ± 1 мм.

По достижении длины кристалла 200 мм плавно снижают скорость вращения от 40 об./мин до нуля в течение 8 с и продолжают его вытягивать с прежней скоростью 1,5 мм/ч в течение времени t . При этом АСУТП понижает температуру для сохранения прежнего поперечного сечения кристалла.

После вытягивания в таком режиме через время t производят отделение кристалла от расплава увеличением скорости вытягивания до 20 мм/ч. После отрыва его от расплава (подъем на высоту 50 мм) вытягивание прекращают и начинают охлаждение по заданной программе АСУТП (~100-150 град/ч). После охлаждения кристалла его извлекают из кристаллизационного узла и оценивают его качество.

По результатам испытаний при $t > 8$ ч положительный эффект не проявляется (кристалл растрескивается). При $3 < t < 5$ ч растрескивание уменьшается. При $t \geq 5$ ч растрескивания не наблюдается. Дальнейшее увеличение t ведет к увеличению объема дефектной части кристалла, хотя выход годного кристалла и превышает его значения у

прототипа и аналогов. Поэтому увеличение t более 10 ч нецелесообразно и

неоправданно. Результаты испытаний приведены в таблице.

| Опыт | Время вытягивания без вращения, ч | Объем годной части кристалла, % | Примечания |
|------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1. | 5 | 40 | Способ по аналогу (3) |
| 2. | - | 65 | Способ по прототипу (4) |
| 3. | 2 | 55 | Заявляемый способ: запределный режим |
| 4. | 3 | 65 | -"- Граничный режим |
| 5. | 5 | 95 | -"- Режим оптимальный |
| 6. | 8 | 93 | Режим, близкий к оптимальному |
| 7. | 10 | 90 | Граничный режим |
| 8. | 12 | 87 | Запределный режим |

В лаборатории были проведены сравнительные испытания заявляемого технического решения. Всего было проведено 12 опытов в соответствии с формулой и 50 - по аналогам и прототипу. Получено 62 монокристалла германата висмута диаметром 50-60 мм и длиной 180-220 мм. Все кристаллы, полученные по заявляемому способу, либо не имели трещин (в оптимальном режиме - при $t \geq 5$ ч), либо объем трещиноватой или дефектной части составлял менее 20% (т.е. меньше, чем у прототипа и аналогов для этого кристалла), оплавление боковой поверхности незначительно. Для нерастрескавшихся кристаллов выход годных (по массе) составил ~95% (~5% составляют дефектные верхний и нижний конусы). В то же время кристаллы, полученные по аналогам и прототипу, имели трещины в ~30-50% объема кристал-

лов и оплавленную боковую поверхность.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ выращивания монокристаллов германата висмута, включающий вытягивание из расплава на вращающуюся; затравку и разрачивание до заданного диаметра верхней конусной части кристалла, выращивание цилиндрической части кристалла заданной длины, уменьшение скорости вращения, выращивание нижнего конуса, отделение кристалла от расплава и его охлаждение, о т л и ч а ю щ и й с я т е м , ч т о , с целью улучшения качества кристаллов и повышения выхода годных, скорость вращения плавно снижают до нуля в течение 5-10 с и перед отделением продолжают вытягивание кристалла с одновременным снижением температуры расплава от 1090-1050°C на 30-40°C в течение 3-10 ч.

Составитель Н.Пономарева

Редактор С.Окина

Техред А.Кравчук

Корректор С.Пекмар

Заказ 4567/ДСП

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101

10

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1