

Способ выращивания кристаллов в условиях управляемого градиента температуры в расплаве

© В.С. Сидоров¹, В.И. Стрелов¹, И.Ж. Безбах²,
О.В. Крицкий², И.Н. Радченко²

¹ ФИК им. А.В. Шубникова РАН НИЦ «Космическое материаловедение»,
Калуга, 248640, Россия

² КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, 248000, Россия

Разработан способ выращивания кристаллов для метода направленной кристаллизации с помощью перемещения осевого температурного поля без перемещения образца или нагревателя. Управление осевым тепловым потоком, обеспечивающим поддержание постоянной скорости кристаллизации, осуществляется с помощью двух нагревателей по данным расположенных на оси термпар над и под кристаллом. Управление всеми параметрами процесса кристаллизации в режиме реального времени осуществляется с помощью разработанного универсального компьютерного интерфейса. Интерфейс отображает температуру на нагревателях и образце, скорость ее изменения на всех этапах процесса роста, управляющие коэффициенты, амплитуду, частоту и спектр дискретного преобразования Фурье подводимых механических возмущений (ускорений), угол отклонения оси роста кристалла от направления вектора гравитации. Установка позволяет проводить эксперименты по физическому моделированию процессов тепломассопереноса при выращивании полупроводниковых кристаллов.

Ключевые слова: кристалл, полупроводник, рост кристалла, термопара, управление.

Теоретическая часть. В работе [1] показана принципиальная возможность выращивания в космических условиях кристаллов с высокой однородностью свойств. Однако реализовать особенности космических условий в наземных экспериментах можно только для тщательно выверенной физической модели, позволяющей выявить и изучить особенности тепломассопереноса (ТМП) в исследуемой системе, а также найти способы управляющего воздействия на ТМП в условиях пониженной интенсивности термогравитационной конвекции [2–4].

Проведенные нами исследования на физической модели, разработанной для условий реальных экспериментов, в которой были рассчитаны скорости конвективного течения (интенсивности термогравитационной конвекции) и градиенты температуры, показали, что для данного метода при радиальном градиенте $\Delta T_R \approx 1..2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ скорость на поверхности расплава составляет $\approx 0,15 \text{ см}/\text{с}$, а вблизи границы раздела фаз (при плоской изотерме фронта кристаллизации) — $\approx 0,00072 \text{ см}/\text{с}$. При больших значениях радиального градиента ($10..15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$) скорость конвективного течения вблизи фронта кристаллизации равна $0,35 \text{ см}/\text{с}$ [5].

Рост кристаллов при осесимметричном подводе теплоты к расплаву сверху позволяет снизить интенсивность термогравитационной конвекции и приблизить структуру конвективных потоков в земных условиях к ее структуре в условиях микрогравитации. Контролируя и управляя вибрациями в процессе роста, можно оценить уровни вибрационных воздействий, влияющих на процессы ТМП и определяющих микрооднородность свойств кристаллов.

Автоматизированные системы управления процессом роста кристаллов в настоящее время находят широкое применение в условиях производства, но особую актуальность они имеют при проведении экспериментов на борту космических аппаратов. Для формирования и поддержания стационарной тепловой конвекции необходима высокая точность управления температурой в процессе кристаллизации. При этом существенную роль играет закон изменения температуры в процессе разогрева и выдержки. Существует много вариантов терморегуляторов, в которых рост кристаллов осуществляется при регулировании температуры на нагревателях [6]. Для того чтобы поддерживать стационарные условия кристаллизации, необходимо обеспечить надежность алгоритма управления процессом и удобный интерфейс установки роста кристаллов. При этом постоянство градиента температуры в расплаве является одним из основных условий, обеспечивающих постоянную скорость кристаллизации.

Практическая часть. Используемая модернизированная установка «Зона-03», в которой реализованы условия кристаллизации с пониженным на несколько порядков уровнем интенсивности термогравитационной конвекции, описана в работе [7]. Кристаллы выращивают при постоянном градиенте температуры между затравкой и расплавом, который регулируют с помощью термодпар, установленных на верхнем и нижнем нагревателях. Градиент задают постоянным в диапазоне 20...30 °С. Результаты экспериментальных измерений температуры представлены на рис. 1.

Как известно из опыта эксплуатации нагревателей со встроенными термодпарами, процесс управления температурой в этом случае имеет существенные недостатки, в том числе обгорание нагревателей, которое приводит к изменению задаваемого температурного профиля; изменение контакта термодпары с нагревателем, в связи с чем меняются динамические характеристики нагрева вследствие изменения теплообмена между нагревателем и спаем термодпары. Кроме того, рост кристаллов при перемещении нагревателя приводит к неуправляемым механическим вибрациям, влияющим на процессы ТМП в расплаве. Поэтому для стабилизации условий кристаллизации рост кристаллов необходимо проводить без перемещения образца или нагревателя путем перемещения теплового поля, управляемого согласно задаваемой программе.

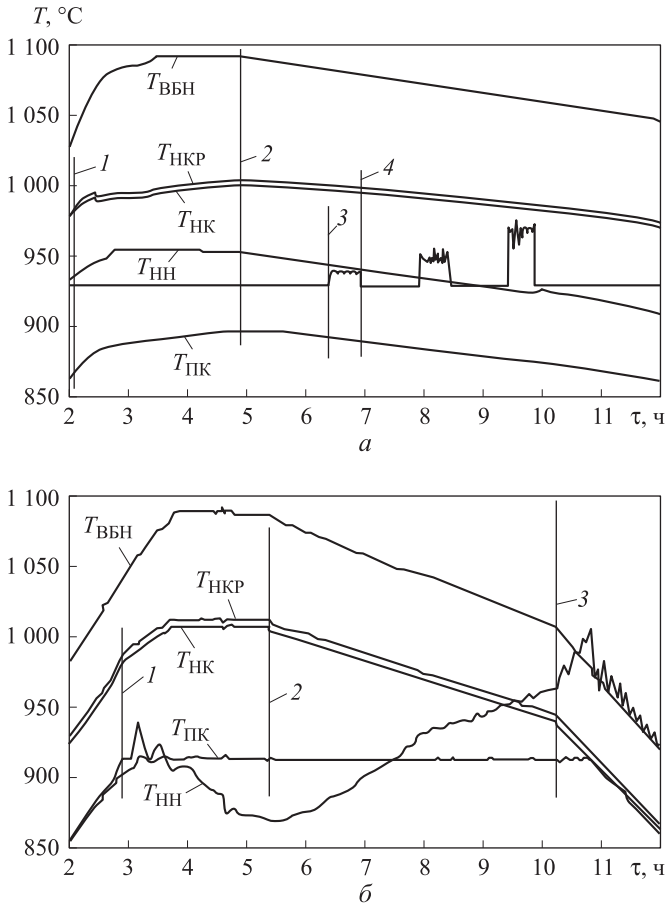


Рис. 1. Технологические параметры роста кристаллов при постоянном (а) и регулируемом по определенному закону (б) градиенте температуры на образце:

T_{BBH} — температура верхнего большого нагревателя; T_{HH} — температура нижнего нагревателя; T_{HK} , T_{HKR} — температура по оси (центру) над кристаллом и радиальная соответственно; T_{PIK} — температура под кристаллом; 1 — начало плавления; 2 — начало роста; 3, 4 — включение и выключение вибратора соответственно; 5 — начало ускоренного охлаждения

Однако при проведении экспериментов было установлено, что, поддерживая постоянным осевой градиент между температурами T_{HK} и T_{PIK} над и под кристаллом соответственно, не обеспечивается постоянство осевого градиента $\Delta T_{ж}/\Delta Z_{ж}$ температуры в расплаве, т. е. $\Delta T_{ж}/\Delta Z_{ж}$ изменялся в процессе кристаллизации, так как теплота отводилась и через верхний, и через нижний нагреватели (см. рис. 1, а). Это, в свою очередь, приводит к изменению скорости кристаллизации. Сначала скорость кристаллизации была минимальна, затем она возрастала, достигая своего максимального значения в конце процесса роста.

Для поддержания постоянной скорости кристаллизации были разработаны алгоритм и программа, обеспечивающие управление процес-

сом кристаллизации по термопарам, расположенным на оси по центру под кристаллом ($T_{ПК}$) и над кристаллом ($T_{НК}$) (см. рис. 1, б). При этом нижний нагреватель, выполняя роль термостата, обеспечивает постоянство температуры в нижней затравочной части кристалла $T_{ПК} = \text{const}$ (рис. 2), а управление отводом теплоты в процессе роста кристалла осуществляется с помощью верхнего нагревателя по заданной программе. В таблице представлены результаты экспериментальных измерений температур $T_{ПК}$ и $T_{НК}$ соответственно под кристаллом и у поверхности расплава, а также осевого градиента $\Delta T_{ж}/\Delta Z_{ж}$ температуры в расплаве в процессе кристаллизации.

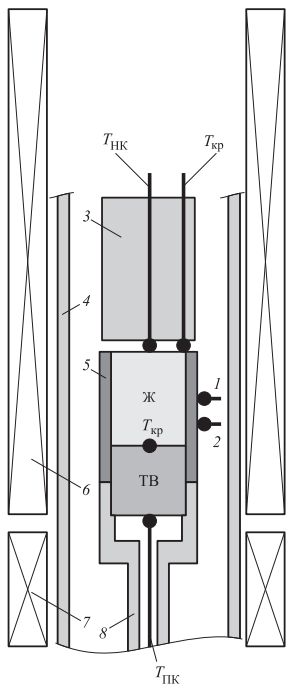


Рис. 2. Схема контроля температур в расплаве:

$T_{кр}$ — температура кристаллизации германия; ТВ — твердая часть затравочного кристалла; Ж — жидкая фаза; 1, 2 — термопары в характерных точках; 3 — графитовый блок; 4 — кварцевая трубка; 5 — графитовая трубка; 6 — верхний большой нагреватель; 7 — нижний нагреватель; 8 — держатель образца

Для этого, кроме основных термопар над и под кристаллом устанавливают дополнительные микротермопары (диаметром 0,2 мм), которые измеряют температуру в характерных точках на боковой поверхности расплава через тонкую графитовую трубку (толщина стенки 1 мм). Учитывая высокую теплопроводность графита, можно заключить, что отличие измеренной термопарой температуры в точке соприкосновения графита с расплавом незначительно. Расчеты показывают, что разница между температурой расплава и графитовой стенки находится в пределах десятых долей градуса. Как следует из таблицы, градиент температуры в расплаве $\Delta T_{ж}/\Delta Z_{ж}$ остается практически постоянным в пределах точности эксперимента в процессе кристаллизации и составляет около 3 °С/мм, поэтому скорость кристаллизации также практически постоянная неизменной от начала до конца процесса роста.

Значения температуры по данным термопар в процессе роста кристалла при управляемом градиенте температуры

τ , ч	$\Delta Z_{ж}$, мм	$T_{ПК}$	$T_{НК}$	$T_{кр}$	$\Delta T_{ж} (T_{НК} - T_{кр})$,	$\Delta T_{ж} / \Delta Z_{ж}$, °С/мм
		°С				
1	30	900	1027	937	90	≈ 3
2	25	900	1012	937	75	≈ 3
3	20	900	998	937	61	≈ 3
4	15	900	982	937	45	≈ 3
5	10	900	967	937	30	≈ 3
6	5	900	952	937	15	≈ 3

Термопары, расположенные над и под кристаллом, в меньшей степени подвержены тепловым перегрузкам и реагируют на общий теплообмен между нагревателями и кристаллизующимся образцом, а поэтому слабо зависят от указанных выше недостатков, присущих термопарам на нагревателях.

Для улучшения стабильности поддержания температурных условий процесса кристаллизации применяли термостатирование корпуса установки.

Для управления процессом кристаллизации были разработаны алгоритмы для различных этапов. Этап разогрева идет со скоростью, изменяющейся по линейному закону. Для гомогенизации расплава, установления в нем стационарных тепловых условий и для задания определенной высоты расплава проводится выдержка при определенной температуре. Переход от разогрева на выдержку осуществляется с очень малой скоростью (около 0,1 °С/мин), т. е. перегрев не превышает 0,5...1 °С. На этом этапе реализуется алгоритм управления для поддержания заданных температур $T_{ПК}$ и $T_{НК}$ на термопарах, который управляет мощностью путем изменения скорости нагрева-охлаждения в зависимости от разбаланса между реальной и заданной температурами.

По завершению этапа выдержки осуществляется переход на этап роста кристалла. При этом задействуется алгоритм управления температурой, при котором температура $T_{ПК}$ остается постоянной, а температура $T_{НК}$ снижается по заданному алгоритму. Для охлаждения образца с постоянной скоростью снижения температуры задающий сигнал на $T_{НК}$ описывается линейным приближением.

Окончание процесса кристаллизации определяется по температуре $T_{НК}$ для ранее проведенных экспериментов при постоянном гради-

енте температуры между термопарами на нагревателях и управлении температурой по термопарам на верхнем и нижнем нагревателях. При этом окончание кристаллизации определялось по изменению наклона температурных профилей кривой $T_{НК}$. При управлении же по температуре $T_{НК}$ на образце изменение наклона кривой не наблюдается вследствие компенсации отклонения этой температуры от задающей линейной зависимости и естественной невозможностью определения конца кристаллизации. Поэтому при применении этой методики к новому материалу сначала надо проводить эксперименты с управлением градиентом температуры по термопарам на нагревателях и определять температуру конца кристаллизации, а затем эксперименты с управлением градиентом температуры по термопарам на образце. В данном же случае используется дополнительная радиальная термопара над кристаллом, управление по которой не осуществляется, а конец кристаллизации определяется по изменению угла наклона на кривой температуры $T_{НКР}$ этой термопары.

На этапе быстрого охлаждения скорость охлаждения на термопаре над кристаллом повышается в 2–10 раз по сравнению со скоростью кристаллизации и температура на ней понижается до температуры $T_{ПК}$, равной 900 °С (см. рис. 1, б). Далее автоматически включается алгоритм снижения температур $T_{НК}$ и $T_{ПК}$ с одинаковой скоростью до 700 °С (для случая роста кристаллов германия). Таким образом, кристалл охлаждается в практически нулевом осевом градиенте температуры. На последнем этапе (ниже 700 °С) регулируемое охлаждение отключается и нагреватели обесточиваются — происходит естественное охлаждение до комнатной температуры.

Результаты. С помощью разработанного метода выращены кристаллы германия, легированного галлием, с высокой микрооднородностью структурных свойств. На рис. 3 представлена снятая в белом свете микрофотография легированного галлием кристалла германия, выращенного в наземном эксперименте в условиях ослабленной интенсивности термогравитационной конвекции. Пластина, прошедшая избирательное химическое травление, вырезана из кристалла парал-

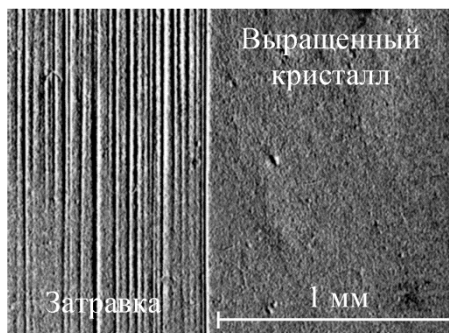


Рис. 3. Микрография кристалла германия, легированного галлием

лельно плоскости (110). Под микрооднородностью в данном случае подразумевается отсутствие полосчатой структуры в выращенной по данному способу части (при малых градиентах температуры); в противоположность этому наличие полос в затравочной части кристалла, выращенной по методу Чохральского (при больших радиальных температурных градиентах), очевидно (ширина полос обычно составляет 10...100 мкм).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Картавых А.В., Копелиович Э.С., Мильвидский М.Г. Анализ осевых профилей распределения примеси в монокристаллах Ge(Sb), выращенных методом бестигельной зонной плавки в космосе. *Кристаллография*, 1998, 6, с. 1136–1141.
- [2] Strelou V.I., Zakharov B.G., Sidorov V.S. Investigations into growth of semiconductor crystals with high microhomogeneity of properties under microgravity simulating conditions. *Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 241. pp. 74–84.
- [3] Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Сидоров В.С. Микрооднородность кристаллов, выращенных методом направленной кристаллизации. *Труды IV Междунар. конф. «Рост монокристаллов и тепломассоперенос» (ICSC-2001)*. Обнинск, 2001, с. 1050–1058.
- [4] Безбах И.Ж., Сидоров В.С., Стрелов В.И. Особенности процессов тепломассопереноса при слабых конвективных течениях. *Труды V Междунар. конф. «Рост монокристаллов и тепломассоперенос» (ICSC-2003)*. Обнинск, 2003, с. 742–749.
- [5] Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Сидоров В.С. Моделирование процессов тепломассопереноса при росте кристаллов методом направленной кристаллизации для земных и космических условий. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2003, № 7, с. 75–80.
- [6] Пузырев В.А. *Управление технологическими процессами производства микроэлектронных приборов*. Москва, Радио и связь, 1984, 160 с.
- [7] Сидоров В.С., Захаров Б.Г., Серебряков Ю.А. Установка для выращивания кристаллов с моделированием условий кристаллизации при микрогравитации. *Приборы и техника эксперимента*, 1999, № 2, с. 148–152.

Статья поступила в редакцию 28.04.2014

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Сидоров В.С., Стрелов В.И., Безбах И.Ж., Крицкий О.В., Радченко И.Н. Способ выращивания кристаллов в условиях управляемого градиента температуры в расплаве. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2014, вып. 8. URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/matsci/1264.html>

Сидоров Валентин Семенович родился в 1943 г., окончил Таджикский государственный университет в 1970 г. Канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник ФИК им. А.В. Шубникова РАН НИЦ «Космическое материаловедение». Область научных интересов: рост кристаллов, физика твердого тела.

e-mail: kmikran@spark-mail.ru

Стрелов Владимир Иванович родился в 1952 г., окончил МИЭТ в 1976 г. Д-р. физ.-мат. наук, директор ФИК им. А.В. Шубникова РАН НИЦ «Космическое материаловедение». Область научных интересов: рост кристаллов, физика твердого тела. e-mail: strelovvi@kaluga.ru

Безбах Илья Жанович родился в 1978 г., окончил КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2001 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: рост кристаллов, физика твердого тела. e-mail: biz001@mail.ru

Крицкий Олег Владиславович родился в 1993 г., студент 4-го курса КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, специальность 210201 «Проектирование и технология радиоэлектронных средств». e-mail: jungarik93@list.ru

Радченко Ирина Николаевна родилась в 1961 г., окончила ЛПИ им. М.И. Калинина в 1984 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: физическая электроника, физика твердого тела. e-mail: rin-kf@yandex.ru

A method of growing crystals under conditions of controlled temperature gradient in the melt

© V.S. Sidorov¹, V.I. Strel'ov¹, I.Zh. Bezbakh²,
O.V. Kritsky², I.N. Radchenko²

¹ SIC "Space Materials", Branch of the Crystallography Institute named after A.V. Shubnikov RAS, Kaluga, 248640, Russia

² Kaluga Branch of Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, 248000, Russia

A method of crystal growth has been developed for a directed crystallization using axial temperature field shifting without sample or heater shifting. The control of axial thermal flux providing constant rate of crystal growth is implemented by using two heaters according to the data of thermocouples positioned along the axis above the crystal and below it. The real-time control of all parameters of crystal growth is performed by the developed universal computer interface. The interface displays the temperature on the heaters and the sample, its rate of change on all stages of growth process, controlling coefficients, amplitude, frequency and spectrum of digital Fourier transformation of applied mechanical vibrations (accelerations), and also the inclination angle of crystal growth axis from direction of gravity vector (g_0). The setup allows experiments on physical modeling of heat-and-mass transfer processes during semiconductor crystal growth. The setup allows conducting experiments on physical modeling of the processes of heat and mass transfer in growing semiconductor crystals.

Keywords: crystal, semiconductor, growth, thermocouple, control.

REFERENCES

- [1] Kartavykh A.V., Kopeliovich E.S., Mil'vidsky M.G. *Kristallografiya — Crystallography*, 1998, no. 6, pp. 1136–1141.
- [2] Strel'ov V.I., Zakharov B.G., Sidorov V.S. *Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 241, pp. 74–84.
- [3] Strel'ov V.I., Zakharov B.G., Sidorov V.S. Mikroodnorodnost' kristallov, vyrashchennykh metodom napravlennoi kristallizatsii [Uniformity of microcrystals grown by directional solidification method]. *Proc. of the Fourth International Conference (ICSS–2001)*, Obninsk, 2001, pp. 1050–1058.
- [4] Bezbakh I.Zh., Sidorov V.S., Strel'ov V.I. Osobennosti protsessov teplo- i massopere-nosa pri slabykh konvektivnykh techeniyakh [Features of heat and mass transfer processes in weak convective flows]. *Proc. of the Fifth International Conference (ICSS–2003)*, Obninsk, 2003, pp. 742–749.
- [5] Strel'ov V.I., Zakharov B.G., Sidorov V.S. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya — The journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2003, no. 7, pp. 75–80.
- [6] Puzyrev V.A. *Upravlenie tekhnologicheskimi protsessami proizvodstva mikroelektronnykh priborov* [Control of technological process in production of microelectronic devices]. Moscow, Radio i svyaz' Publ., 1984, 160 p.
- [7] Sidorov V.S., Zakharov B.G., Serebriakov Yu.A. *Pribory i Tekhnika Eksperimenta — Instruments and Experimental Techniques*, 1999, no. 2, pp. 148–152.

Sidorov V.S. (b. 1943) graduated from the Tajik State University in 1970. Ph.D., Senior Research Fellow in the Branch of Crystallography Institute named after A.V. Shubnikov RAS, SIC "Space Materials". Author of more than 40 scientific papers in the fields of crystal growth and solid state physics. e-mail: kmikran@spark-mail.ru

Strelov V.I. (b. 1952) graduated from Moscow Institute of Electronic Technology. Dr. Sci. (Phys.&Math.), Director of SIC "Space Materials", Branch of Crystallography Institute named after A.V. Shubnikov RAS. Author of over 150 scientific papers in the fields of crystal growth and solid state physics. e-mail: strelovvi@kaluga.ru

Bezbakh I.Zh. (b. 1978) graduated from Kaluga Branch of Bauman Moscow State Technical University in 2001. Ph.D., Assoc. Professor of the Physics Department at Kaluga Branch of BMSTU. Author of several articles on the methods and apparatus of growing crystals (semiconductors, crystals of biological materials). e-mail: biz001@mail.ru

Kritsky O.V. (b. 1993) a 4th year student of Kaluga Branch of Bauman Moscow State Technical University. His specialty is 210201 "Design and technology of radioelectronic means." Research interests correspond to the future profession. e-mail: jungarik93@list.ru

Radchenko I.N. (b. 1961) graduated from Leningrad Polytechnic Institute named after M.I. Kalinin. Ph.D., Assoc. Professor of the Physics Department at Kaluga Branch of Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 40 scientific papers in the field of electronics and solid state physics. e-mail: rin-kf@yandex.ru