

03

Некоторые результаты выращивания кристаллов полупроводников в условиях микрогравитации (к 50-летию полета Ю.А. Гагарина в космос)

© И.Л. Шульпина¹, Б.Г. Захаров², Р.В. Парфеньев¹, И.И. Фарбштейн¹, Ю.А. Серебряков², И.А. Прохоров²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Филиал Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, НИЦ „Космическое материаловедение“,
Калуга, Россия

E-mail: iren.shulpina@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2011 г.)

Кратко описана история выращивания кристаллов полупроводников на борту космических аппаратов и их последующего исследования. На примере кристаллов Ge(Ga), GaSb(Si), GaSb(Te) показано, что при их рекристаллизации вертикальным методом Бриджмена в условиях физического моделирования микрогравитации на Земле удастся избежать формирования сегрегационных полос роста, главным образом за счет существенного ослабления термогравитационной конвекции. По своей структуре и распределению примеси они приближаются к выращенным в космосе. Исследование рекристаллизации Te позволило определить роль характерного для условий микрогравитации „эффекта отрыва“ и особенности микроструктуры образцов, кристаллизующихся со „свободной“ поверхностью. Анализ результатов экспериментов в космосе позволяет лучше понять процессы, происходящие при кристаллизации расплавов, и совершенствовать наземную технологию выращивания кристаллов.

1. Введение

12 апреля 2011 г. исполнилось 50 лет со дня полета в космос Ю.А. Гагарина. Это особая дата, отмечаемая во всем мире. В России 2011 г. был объявлен годом космонавтики. Полет Ю.А. Гагарина — событие огромного значения, „это поворотный пункт в истории цивилизации“ (Джавахарлал Неру). С этого времени проводится углубленное и разностороннее изучение условий микрогравитации, в том числе как новой технологической среды.

В земных условиях гравитационные силы препятствуют получению материалов, однородных по распределению компонентов и фаз. Это проявляется в ликвации по весу, что ограничивает получение композиционных материалов по причине плохой смешиваемости компонентов. Сильная термогравитационная нестационарная конвекция приводит к неустойчивости параметров роста кристаллов, и это ограничивает возможности получения кристаллов с высокой степенью однородности и совершенства структуры [1]. Управляемые и автоматические космические аппараты (АКА) позволяют реализовать условия длительной невесомости, когда ускорение силы тяжести составляет $g \sim (10^{-5} - 10^{-6})g_0$, где g_0 — ускорение силы тяжести на Земле. В этих условиях значительно уменьшаются указанные выше силы и снимаются или сильно снижаются соответствующие ограничения. Поэтому интерес к космосу как уникальной технологической среде очень велик, и с 1969 г. на борту отечественных космических аппаратов начали проводиться технологические эксперименты. Важность проблемы получения кристаллов, особенно полупровод-

ников с высокой макро- и микрооднородностью структуры и свойств стимулировала интенсивные исследования процессов, ответственных за формирование в них концентрационной неоднородности, ставшие важной частью экспериментов по выращиванию кристаллов в невесомости [1].

Целью первых экспериментов было исследование влияния невесомости на процессы плавления и кристаллизации полупроводников для получения фундаментальных данных о процессах, происходящих при кристаллизации и росте кристаллов в условиях микрогравитации, чтобы на основании анализа этих данных дать рекомендации по использованию космоса для получения материалов с лучшими свойствами, чем на Земле [2–4]. Одновременно ожидалось, что эти исследования будут способствовать совершенствованию технологии получения кристаллов полупроводников и в земных условиях. В настоящее время это отдельное направление космического материаловедения.

2. Эксперименты в условиях микрогравитации

Первые исследования носили поисковый характер. Было обнаружено несколько новых явлений. Так, при получении монокристаллов Ge(Ga), а также InSb(Te) методом направленной кристаллизации в американских экспериментах „Скайлэб“ (а также и других кристаллов в последующих экспериментах) на боковой поверхности слитков наблюдались гребни, контактирующие со стенками ампулы, в то время как в пространстве между

гребнями происходила бесконтактная кристаллизация. В выращенных в невесомости кристаллах не было полос роста, наблюдалось более однородное, чем на Земле, распределение примесей и было значительно меньше структурных дефектов. Проведенная бесконтактная кристаллизация InSb методом бестигельной зонной плавки тоже подтвердила возможность получения кристаллов с лучшей структурой, чем на Земле [3]. Скорость массопереноса при получении полупроводниковых твердых растворов A_4B_6 (GeSeTe, GeSSe, GeS) из газовой фазы оказалась выше, чем предполагалось, и при анализе этих данных был сделан вывод о том, что в условиях полета отсутствовала гравитационная конвекция, но имели место другие типы конвекции, которые предстояло изучить.

В целом первые результаты обнадеживали, показав, что получение в условиях невесомости более совершенных кристаллов принципиально возможно. Однако у кристаллов твердых растворов Ge с 1 at.% Si и 0.001 at.% Sb, полученных направленной кристаллизацией на космическом комплексе „Аполлон–Союз“, структура оказалась менее совершенной, чем у земных аналогов. Более того, в них была обнаружена макронеоднородность в распределении примесей в поперечном направлении и выявлено аномально несимметричное распределение компонентов и микроструктуры относительно продольной оси слитков. Микронеоднородность тоже была больше [3]. Это требовало объяснения, тем более что в последующих экспериментах, в том числе при выращивании кристаллов методом бестигельной зонной плавки, также наблюдалась поперечная неоднородность в распределении примеси. Технологические эксперименты на космических аппаратах продолжались. В нескольких экспериментах по направленной рекристаллизации наблюдалось образование в кристаллах шейки, в пределах которой происходила полностью бесконтактная кристаллизация [5].

3. Основные результаты

Благодаря экспериментам в космосе удалось определить круг процессов в расплаве, ведущих к возникновению концентрационных макро- и микронеоднородностей в кристаллах. Было установлено, что эти неоднородности обусловлены специфическими гидродинамическими процессами в расплавах при направленной кристаллизации в космосе и связаны с действием малых сил гравитационной и инерциальной природы, присутствующих на борту космических аппаратов [6].

Физическая причина происхождения неоднородностей в методе направленной кристаллизации была объяснена в результате исследований тепломассопереноса в расплавах путем численного моделирования [6]. Расплавы полупроводниковых материалов — это жидкости с малой величиной вязкости и большими величинами коэффициентов поверхностного натяжения. Это приводит к значительной интенсивности конвективных процессов

и большой чувствительности расплавов при кристаллизации к внешним возмущениям (вибрации, изменению температуры и остаточных микроускорений). Малые величины коэффициентов диффузии примеси в расплаве (большие числа Шмидта) указывают на сильную зависимость массопереноса примеси от конвективных процессов. Большие числа коэффициентов теплопроводности полупроводников и металлов указывают на преобладающий диффузионный характер распространения тепла при умеренных уровнях конвекции. Таким образом, конвективные процессы в расплавах полупроводников и металлов являются главными источниками, ответственными за неоднородности в распределении примеси в расплавах и соответственно в кристаллах, так как нестационарная конвекция, характеризующаяся вариациями температуры в расплавах у фронта кристаллизации, приводит к изменениям скорости роста кристаллов и неоднородностям распределения в них примеси.

В космических условиях при отсутствии или значительном ослаблении преобладающей на Земле термогравитационной конвекции создаются более благоприятные условия для получения однородных монокристаллов. Однако в условиях микрогравитации в расплавах появляются новые возможности для конвективных процессов негравитационного типа — конвекция Марангони, а также (при наличии остаточной гравитации) даже относительное усиление термогравитационных процессов при уменьшении уровня гравитации. Для космических условий (10^{-5} – 10^{-6}) g_0 в уравнениях движения [7] (в том числе переноса тепла и примеси) безразмерный коэффициент при старших производных уменьшается более чем на порядок величины по сравнению с земными условиями. Это означает увеличение вклада конвективной составляющей в перенос импульса, тепла и примеси, а при наличии негравитационных источников конвекции ее значительное усиление. Получило интенсивное развитие численное моделирование гидродинамических процессов. В настоящее время эксперименты в космосе заранее просчитываются.

В целом, более чем 40-летний опыт проведения экспериментов по получению кристаллов в невесомости убедительно продемонстрировал потенциальную возможность выращивания в космосе кристаллов с уникальными по микронеоднородности характеристиками. В то же время выход в космос не обеспечил автоматически получения совершенных кристаллов. Многочисленные специфические факторы орбитального полета (остаточные микроускорения, конвекция Марангони, вибрации, сложный характер изменения малых массовых сил при перемещениях и т.п.) оказывают заметное влияние на ход процесса кристаллизации, значительно усложняя возможность получения однородных и совершенных кристаллов.

Однако в условиях микрогравитации реализуются условия, в которых возможно получение полупроводниковых кристаллов, имеющих микрокристаллическую однородную структуру, что практически недостижимо

в условиях нормальной гравитации. Эксперимент такого рода был реализован на орбитальной космической станции „Мир“ при полной переплавке кристалла Ge с последующим охлаждением вплоть до перехода в переохлажденное состояние и гомогенной спонтанной кристаллизации. Внешние центры кристаллизации отсутствовали вследствие эффекта отрыва (образования „свободной“ поверхности). Образец имел мелкокристаллическую однородную структуру с минимальным размером зерен до $5\ \mu\text{m}$, что не удается осуществить в земных условиях. Мелкокристаллическое состояние теллура дало возможность наблюдать явления, связанные с рассеянием на границах зерен, которые не наблюдались в объемных и крупноблочных образцах [8,9].

Концентрационные и структурные неоднородности отражают особенности тепломассопереноса вблизи фронта кристаллизации и являются в настоящее время основным источником информации как об особенностях процесса кристаллизации, так и о возмущающих эффектах различных внешних факторов. Исследованию неоднородностей уделяется особое внимание, поскольку оно служит основой совершенствования технологий получения кристаллов с заданной структурой и свойствами. В результате проведенных экспериментов стало ясно, что космос — гораздо более сложная среда, чем представлялось ранее. Получение „космических“ кристаллов с новыми, недостижимыми в земных условиях свойствами возможно, но требует высочайшего контроля и управления многими технологическими параметрами. В 90-е годы появилась идея физического моделирования условий микрогравитации на Земле [10–12].

4. Физическое моделирование условий микрогравитации на Земле

При отработке наземных экспериментов по влиянию вибрационных и других динамических воздействий на расплав при направленной кристаллизации было показано, что и в наземных условиях возможна реализация ослабленной термогравитационной конвекции. На практике это достигалось за счет преимущественно осевого подвода тепла к расплаву сверху при создании малых радиальных температурных градиентов. Одновременно рост кристаллов проводился в движущемся с постоянной скоростью осевом температурном поле без перемещения кристалла и нагревателя. Таким образом, устранялись неуправляемые вибрации от механизмов перемещения. На базе полетной печи „Зона-03“ была создана экспериментальная автоматизированная ростовая установка для выращивания кристаллов вертикальным методом Бриджмена с возможностью целенаправленно осуществлять вибрационные и другие воздействия на расплав в широком амплитудно-частотном диапазоне [11].

Эксперименты проводились с сильнолегированными кристаллами Ge(Ga). Для исследования выращенных

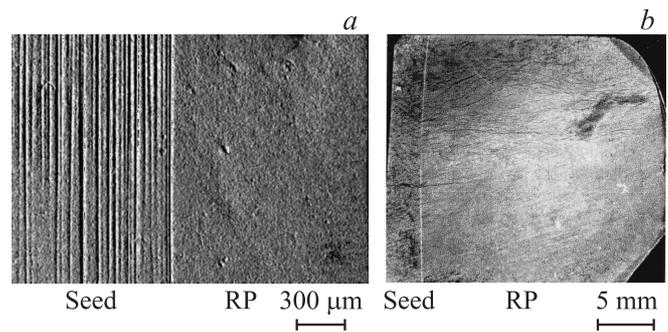


Рис. 1. Структурные особенности кристалла Ge(Ga). *a* — микрофотография продольного (110)-среза кристалла, полосы роста в затравке, выращенной методом Чохральского (интенсивная нестационарная конвекция), отсутствие полос роста в перекристаллизованной части (RP) кристалла (стационарная конвекция); *b* — рентгеновская топограмма, в перекристаллизованной части присутствуют дислокации, но нет полос роста, метод аномального прохождения рентгеновских лучей, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, отражение 220.

кристаллов привлекался комплекс высокочувствительных и высокоразрешающих рентгеновских методов, включая плоскостную топографию в сочетании с электрофизическими и металлографическими методами. Было показано, что выращенные в указанной ростовой установке кристаллы Ge(Ga) не содержали микросегрегационных полос роста (рис. 1), их неоднородность характеризовало лишь распределение дислокаций. Затем было установлено заметное влияние вибраций, а также изменения ориентации оси выращивания кристаллов относительно вектора силы тяжести на однородность кристаллов. Оно проявлялось в возникновении полос роста, в генерации полос скольжения и малоугловых границ, а также микровключений и характерного неравномерного распределения дислокаций и примеси по диаметру слитка [13–15].

Выполненные исследования показали высокую эффективность физического моделирования условий микрогравитации в наземной обстановке. Условия проведения наземных экспериментов при ослабленной термогравитационной конвекции хотя и не обеспечивают полного подобия условиям микрогравитации, но позволяют минимизировать интенсивность конвективных течений в расплаве. В ряде случаев это дает возможность не только прогнозировать результаты экспериментов в космосе на основании предварительных расчетов, но и значительно экономить материальные затраты. Эти результаты были подтверждены на других материалах, в частности на полупроводниковых соединениях A_3B_5 — GaSb(Si) и GaSb(Te) [16–18].

По программе подготовки эксперимента на борту АКА „Фотон-М3“ два кристалла GaSb(Si), предварительно выращенные по методу Чохральского, были частично рекристаллизованы в идентичных тепловых условиях вертикальным методом Бриджмена на установке „Поли-

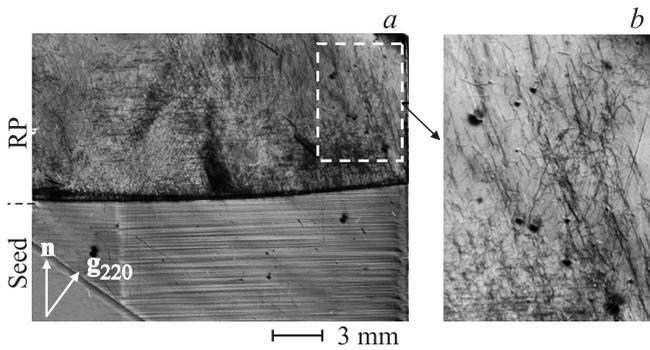


Рис. 2. Особенности реальной структуры кристалла GaSb(Si). *a* — рентгеновская топограмма, в перекристаллизованной части отсутствуют полосы роста, метод аномального прохождения рентгеновских лучей, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, отражение 220. На вставке (*b*) показана увеличенная часть топограммы с дислокациями и включениями.

зон“ при значительном снижении интенсивности естественной конвекции, исключении конвекции Марангони и вибраций от работы различных механизмов. По результатам исследований оба кристалла в перекристаллизованной части не содержали полос роста (рис. 2) [16,17].

Затем на борту АКА „Фотон-М3“ был проведен эксперимент по перекристаллизации слитка GaSb(Te). К сожалению, глубина проплавления исходного кристалла оказалась больше запланированной. По-видимому, это произошло из-за более высокой температуры на борту АКА, чем при отработке эксперимента в наземных условиях, что привело к срыву монокристаллического роста и формированию крупноблочной структуры кристалла. По программе послеполетных испытаний был получен наземный аналог этого кристалла. Таким образом, появилась возможность сравнить два образца, полученных в различных условиях теплопереноса. Изучение распределения сопротивления растекания R_S вдоль дорожек измерения в центре кристаллов показало наличие в обоих кристаллах довольно протяженных

областей относительно равномерного распределения R_S , чего не наблюдалось в их затравочных частях [18]. Спектральный Фурье-анализ распределения R_S по длине моноблоков выявил периоды в распределении R_S , связанные с процессами теплопереноса в расплавах в наземных и космических условиях. В космическом эксперименте этот период оказался близок к $T \approx 90$ min, что соответствовало периоду обращения АКА „Фотон“ вокруг Земли. В наземном эксперименте наблюдались периоды $T \approx 5$ и ≈ 20 min, которые соответствовали более высокочастотным процессам теплопереноса, характерным для наземных условий ослабленной термогравитационной конвекции. Обнаружено, что резкие пики в распределении сопротивления растекания приходились на границы блоков, по-разному разориентированных друг относительно друга, а также на крупные скопления дислокаций. В обоих кристаллах отсутствовали полосы роста (рис. 3), что свидетельствовало о значительном снижении уровня термогравитационной конвекции и отсутствии нестационарной конвекции в расплаве в процессе их выращивания [18]. Таким образом, было показано, что и в кристаллах с блочной структурой, так же как в монокристаллах, отсутствуют полосы роста при значительном ослаблении термогравитационной конвекции. Это важный результат и хороший показатель эффективности физического моделирования условий микрогравитации на Земле.

5. Заключение

Выполненные исследования подтвердили высокую эффективность физического моделирования условий микрогравитации в наземных условиях и возможность получения на Земле кристаллов, по степени структурного совершенства приближающихся к выращиваемым на борту космических аппаратов. Такого успеха удалось добиться благодаря лучшему пониманию процессов, происходящих при кристаллизации, в результате анализа экспериментов по выращиванию кристаллов в космосе.

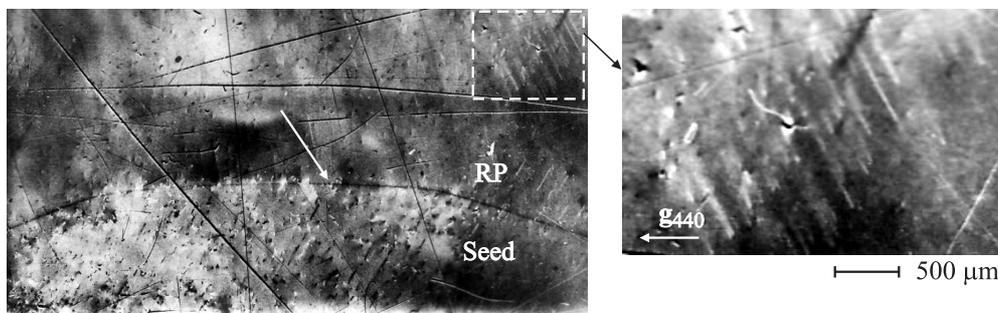


Рис. 3. Структурные особенности кристалла GaSb(Te) вблизи первичного фронта кристаллизации (показан светлой стрелкой). Послеполетный эксперимент. Двухкристальная рентгеновская топограмма продольного (111)-среза кристалла, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, отражение 440. Затравка — нелегированный GaSb. Полосы роста в перекристаллизованной части (RP) отсутствуют. На вставке представлено увеличенное изображение выделенной области кристалла с концентрацией теллура $C_{\text{Te}} \sim 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Показана проекция вектора дифракции на плоскость топограммы.

Полученные результаты будут учтены при проведении дальнейших технологических экспериментов по выращиванию кристаллов как в космосе, так и на Земле.

В настоящее время можно с уверенностью сказать, что подтверждаются предположения и надежда, высказанная учеными в начале проведения технологических экспериментов по выращиванию кристаллов на борту космических аппаратов, что результаты космических экспериментов будут способствовать не только получению новых фундаментальных знаний, но и совершенствованию наземных технологий.

Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, Н.А. Вереzub, Н.А. Картавых, Э.С. Копелиович, А.И. Простомолотов, В.В. Раков. Кристаллография **42**, 5, 913 (1997).
- [2] A. Eyer, H. Leiste. *J. Cryst. Growth* **71**, 249 (1985).
- [3] А.И. Иванов, В.С. Земсков, В.Н. Кубасов, В.Н. Пименов, И.Н. Белокурова, К.П. Гуров, Е.В. Демина, А.Н. Титков, И.Л. Шульпина. Плавление, кристаллизация и формообразование в невесомости. Эксперимент „Универсальная печь“ по программе „Союз“–“Аполлон“. Наука, М. (1979). 256 с.
- [4] H.C. Catos, A.F. Witt, M. Lichtensteiger, C.J. Hermann. Experiment MA Apollo-Soyuz Test Project. Summary Science Report. NASA, Washington (1977). V. 1. P. 429–447.
- [5] В.С. Земсков, М.Р. Раухман, И.В. Бармин, А.С. Сенченков, И.Л. Шульпина, Л.М. Сорокин. Физика и химия обраб. материалов **5**, 56 (1983).
- [6] В.С. Земсков. Сб. тр. VII Рос. симп. „Механика невесомости. Итоги и перспективы фундаментальных исследований гравитационно-чувствительных систем“. М. (2000). С. 34–51.
- [7] П.К. Волков, Б.Г. Захаров. Докл. АН **361**, 5, 616 (1998).
- [8] Р.В. Парфеньев, И.И. Фарбштейн, И.Л. Шульпина, С.В. Якимов, В.П. Шалимов, А.М. Турчанинов, А.И. Иванов, С.Ф. Савин. ФТТ **42**, 2, 238 (2000).
- [9] Р.В. Парфеньев, И.И. Фарбштейн, И.Л. Шульпина, С.В. Якимов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **6**, 34 (2004).
- [10] B.G. Zakharov, Yu.A. Ossipyan, Yu.A. Serebryakov, P.K. Volkov, I.A. Prokhorov, V.G. Kosoushkin, V.I. Polezhaev, S.A. Nikitin. Proc. of the Joint X Eur. and VI Rus. Symp. on Physical sciences in microgravity. Abstracts. St.Petersburg, Russia (1997). P. 114–118.
- [11] В.С. Сидоров, Б.Г. Захаров, Ю.А. Серебряков, В.И. Стрелов. ПТЭ **2**, 148 (1999).
- [12] Б.Г. Захаров, П.К. Волков, Ю.А. Серебряков, В.И. Стрелов, Ю.А. Осипьян. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **9**, 48 (2001).
- [13] В.И. Стрелов, Б.Г. Захаров, В.С. Сидоров, И.Ж. Безбах, В.К. Артемьев. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **10**, 80 (2005).
- [14] I.A. Prokhorov, I.L. Shul'pina, V.I. Strelov, B.G. Zakharov, V.V. Ratnikov. *Phys. Status Solidi C* **2**, 6, 1902 (2005).
- [15] И.А. Прохоров, Б.Г. Захаров, В.И. Стрелов, В.В. Ратников, И.Л. Шульпина. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **6**, 23 (2005).
- [16] Yu.A. Serebryakov, I.A. Prokhorov, V.N. Vlasov, E.N. Korobeinikova, B.G. Zakharov, I.L. Shulpina, M.P. Marchenko, I.V. Fryazinov. *J. Cryst. Growth* **304**, 11 (2007).
- [17] И.А. Прохоров, Ю.А. Серебряков, И.Ж. Безбах, Б.Г. Захаров, М.П. Щеглов, И.Л. Шульпина. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **12**, 43 (2009).
- [18] И.А. Прохоров, И.Л. Шульпина, Ю.А. Серебряков, Е.Н. Коробейникова, В.Н. Власов, И.Ж. Безбах. Сб. материалов 5-го Междунар. науч. семинара „Современные методы анализа дифракционных данных“. В. Новгород (2011). С. 140.