

УДК 621.315.592+004.942

СТАБИЛИЗАЦИЯ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ В МНОГОЗОННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТАНОВКЕ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА

М.М. Филиппов, В.А. Кочегуров, Ю.В. Бабушкин, А.И. Грибенюков*, В.Е. Гинсар*, Г.А. Верозубова*

Томский политехнический университет

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

E-mail: imces@yandex.ru

Оптимизированы термические условия для выращивания кристаллов в многозонной установке Бриджмена. Для стабилизации скорости фронта кристаллизации использованы программные средства непрерывной коррекции термических условий. Получение информации об изменениях температурного поля при перемещении ростового контейнера в рабочем объеме установки проводится с помощью разработанного пакета калибровочных математических моделей. Исследовано поведение осевых скоростей роста кристалла для статических и динамических температурных режимов выращивания. Показано, что применение непрерывной коррекции температурных режимов позволяет стабилизировать скорость фронта кристаллизации и минимизировать ее отклонение от номинальной скорости перемещения ростового контейнера в установке.

Ключевые слова:

Многозонная термическая установка, метод Бриджмена, рост кристаллов, скорость роста кристалла, температурное поле.

Key words:

Multizone thermal installation, Bridgman method, crystal growth, crystal growth rate, thermal field.

К настоящему времени экспериментально показано [1, 2], что термические установки, реализующие вертикальный вариант метода Бриджмена, могут использоваться для получения кристаллов больших размеров и высокого качества, а основными факторами, определяющими качество выращиваемого кристалла, являются состав кристаллизующего вещества, постоянство скорости роста и форма фронта кристаллизации.

Однако, применение метода Бриджмена для выращивания монокристаллов не всегда оказывается успешным, и часто в кристаллах, выращиваемых с помощью этого метода, наблюдается значительная продольная пространственная неоднородность свойств (полосы роста), а при легировании (самолегировании) могут появляться включения. Мелкомасштабные продольные неоднородности в кристаллах можно связать с формированием вблизи фронта кристаллизации сравнительно быстро релаксирующих слоев расплава с изменением плотности, которая возникает за счет температурной или концентрационной неоднородности, а также из-за неустойчивости конвективных потоков в расплаве [3]. Формирование и захват включений растущим кристаллом традиционно связывается [4] с неблагоприятной для роста формой фронта кристаллизации.

На рис. 1 представлена фотография продольного разреза монокристалла $ZnGeP_2$, выращенного в многозонной термической установке с использованием метода Бриджмена в вертикальном варианте [5].

Полосы роста в выращенном кристалле имеют форму с четко выраженной вогнутостью в сторону кристалла, и, следовательно, процесс роста проводился в неблагоприятных условиях, когда кристаллизация осуществлялась от периферии к центру. Концентрирование компонентов расплава, отклоняющихся по составу от стехиометрического,

в центральной части вызывает образование иглообразных включений и их захват растущим кристаллом. На рис. 2 представлен пример распределения включений по объему выращенного кристалла, на котором виден их немонотонный характер как по продольной, так и по поперечной координатам среза, что свидетельствует о немонотонных изменениях скорости фронта кристаллизации в процессе выращивания.



Рис. 1. Типичные полосы роста в $ZnGeP_2$

«Тонкая структура» полос роста плохо различается при визуальных исследованиях с помощью микроскопа, но хорошо наблюдается при использовании растрового микроскопа после селективного травления срезов $ZnGeP_2$. Природа этих полос с периодом, слабо зависящим от состава расплава и диаметра контейнера, вероятно связана с формированием температурных флуктуаций вблизи фронта кристаллизации. Однако, относительно

природы полос с большими пространственными (и, соответственно, временными) параметрами трудно констатировать что-то определенное. Можно предположить, что, если ликвидировать крупномасштабные неоднородности, связанные с нестабильностью термических условий, то факторы, маскирующие природу неустойчивости скорости фронта кристаллизации, исчезнут или существенно ослабнут. Тогда появится возможность оценить влияние состава и конвективного движения расплава на процессы формирования полос роста, что, в свою очередь, поможет решить вопросы улучшения однородности кристаллов.

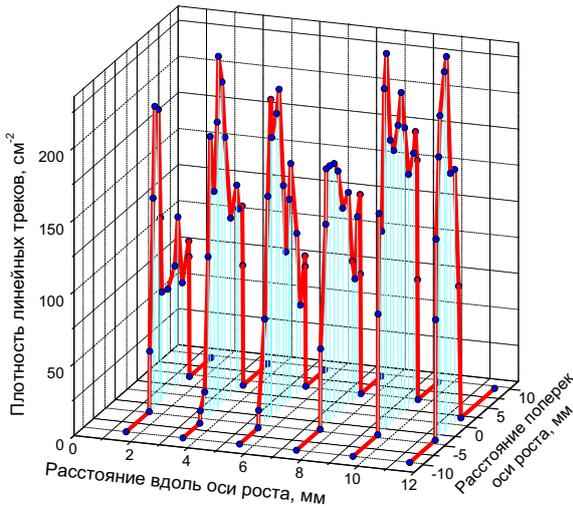


Рис. 2. Распределение включений по объему кристалла $ZnGeP_2$

Наиболее вероятной причиной появления крупномасштабных неоднородностей является медленное изменение температурного поля в рабочем

объеме термической установки, связанное с перемещением ростового контейнера и, соответственно, с изменением тепловых потоков, протекающих через систему «расплав/кристалл» при непрерывно изменяющемся соотношении их массовых долей. Вариации температурного поля в рабочем объеме установки приводят к изменениям скорости перемещения фронта кристаллизации и отклонениям осевых скоростей роста кристалла от скорости перемещения ростового контейнера. Ясно, что стабилизацию положения фронта кристаллизации в условиях движения ростового контейнера с изменяющимся соотношением массовых долей расплава и твердого вещества можно осуществить только путем введения динамической коррекции температурного поля в рабочем объеме установки.

Проблема заключается в том, что в настоящее время нет технических средств контроля положения фронта кристаллизации, его формы, фактических осевых скоростей роста, реализующихся непосредственно в процессе выращивания кристаллов. Их поведение можно оценить только после проведения дорогостоящих и длительных экспериментов. Применение методов математического моделирования для сопровождения процесса выращивания кристаллов может сократить объем экспериментальных работ и окажется эффективным, если технологические работы и моделирование будут замкнуты в едином цикле, на каждом шаге которого параметры моделей корректируются по результатам измерений экспериментально полученных образцов, а результаты моделирования используются в процессе выращивания кристаллов.

Целью работы является создание программно-алгоритмического обеспечения, предназначенного для использования при стабилизации скорости перемещения фронта кристаллизации в многозонной

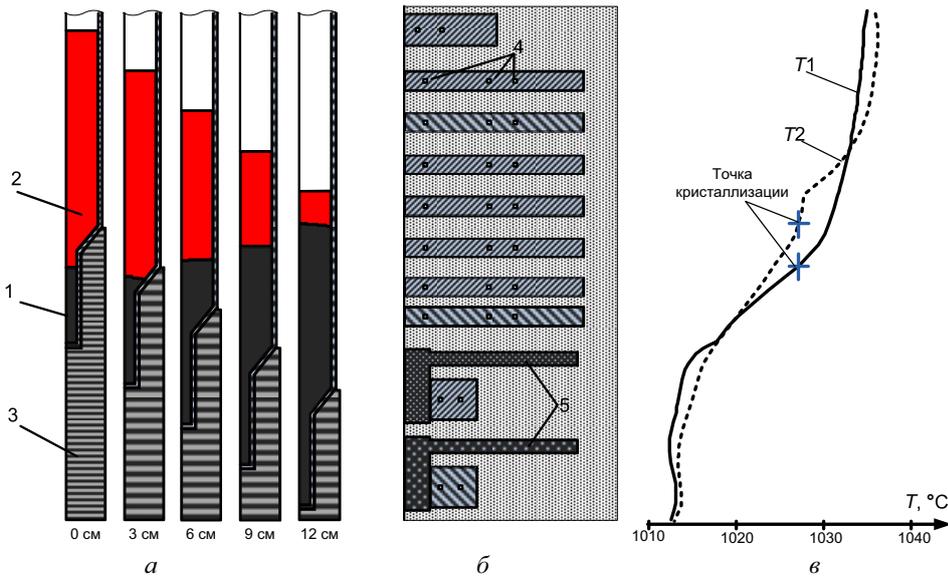


Рис. 3. Положение и форма фронта кристаллизации (а). Фрагмент рабочего объема установки (б). Осевые распределения температуры для различных положений ростового контейнера (в). Обозначения: 1) кристалл; 2) расплав; 3) подставка ростового контейнера; 4) нагревательные элементы; 5) теплопроводящие диски; T_1 , T_2 – осевые распределения температуры для $\Delta h=0$ и 12 см соответственно

термической установке путем целенаправленного изменения температурного поля в рабочем объеме.

Процесс выращивания кристаллов осуществляется следующим образом. В верхнюю часть рабочего объема установки загружается ростовой контейнер, содержащий рабочее вещество и затравочный кристалл (рис. 3, а). С помощью регуляторов мощности нагревателей в рабочем объеме установки реализуется осевое распределение температуры, обеспечивающее необходимые термические условия для выращивания кристаллов (рис. 3, в). Начальное положение ростового контейнера подбирается таким образом, чтобы верхняя часть затравочного кристалла находилась при температуре, превышающей температуру плавления. Затем ростовой контейнер с постоянной номинальной скоростью $V_{\text{ном}}$ медленно перемещается вниз вдоль оси установки. Расплав проходит через точку плавления и превращается в кристалл. В зоне рабочего объема установки, рис. 3, б, происходят основные физико-химические процессы кристаллизации, сопровождающиеся выделением теплоты кристаллизации, изменением соотношения объемов кристалла и расплава, приводящие к изменению температурного поля. В результате фактическая осевая скорость роста кристалла $V_{\text{кр}}$ отклоняется от скорости перемещения ростового контейнера, что неблагоприятно сказывается на пространственной однородности кристалла. После того, как контейнер переместился вниз на высоту расплава, считается, что кристалл вырос, установка охлаждается, и из нее извлекается выращенный кристалл.

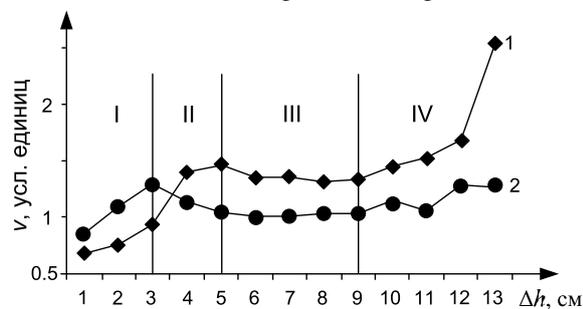


Рис. 4. Зависимость безразмерной осевой скорости роста кристалла от положения ростового контейнера (Δh): 1) исходная; 2) по программе коррекции термических режимов

На рис. 4 приведены результаты модельных исследований [6] изменения безразмерной осевой скорости роста кристалла $v = V_{\text{кр}}/V_{\text{ном}}$ в зависимости от положения ростового контейнера относительно установки Δh , которые находятся в согласии с результатами натурных экспериментов.

Анализ зависимости безразмерной скорости роста кристалла от положения ростового контейнера показывает, что весь процесс кристаллизации можно разделить на 4 этапа. На первом этапе ($\Delta h \sim 1 \dots 3$ см) скорость роста кристалла ниже скорости перемещения ростового контейнера. На втором этапе ($\Delta h \sim 3 \dots 5$ см) происходит повышение скорости роста кристалла, и она становится замет-

но выше номинальной. На третьем этапе ($5 \dots 9$ см) скорость роста кристалла стабилизируется, на четвертом ($\Delta h > 9$ см) снова начинает возрастать. Это является неблагоприятным фактором, который следует изменить, чтобы максимально уменьшить отклонение фактической скорости роста от номинальной.

Анализ результатов моделирования также показал, что выделенные этапы связаны как с конструкцией нижней части ампулы, так и с расположением ростового контейнера относительно нагревательных модулей термической установки. В соответствии с этим для стабилизации температурного поля в рабочем объеме установки предложено разделить весь процесс кристаллизации на N интервалов, соответствующих различному положению ростового контейнера. Каждый из интервалов характеризуется собственным распределением уставок регуляторов мощности и, соответственно, осевым распределением температуры в рабочем объеме установки, что позволяет корректировать распределение температуры таким образом, чтобы минимизировать отклонения безразмерной скорости роста кристалла от единицы.

Алгоритм коррекции уставок регуляторов мощности для стабилизации скорости фронта кристаллизации заключается в следующем.

1. На этапе калибровки термической установки создается пакет калибровочных математических моделей тепловых процессов [7], соответствующих N положениям макета ростового контейнера относительно установки. Модели учитывают различное положение макета ростового контейнера и, соответственно, изменение условий теплопередачи в рабочем объеме установки. Предполагается, что ампула заполнена макетным веществом с теплофизическими свойствами, близкими к рабочему веществу.
2. В каждой из моделей с помощью задания уставок регуляторов мощности, соответствующих i -му интервалу этапа кристаллизации, рассчитывается промежуточное температурное поле. При этом осевые распределения температуры в рабочем объеме различаются (рис. 3, в).
3. По результатам моделирования оцениваются положения изотермы кристаллизации для каждого положения макета ростового контейнера относительно термической установки.
4. Уставки регуляторов мощности нагревателей верхней (Н1–Н10 (Н1–Н9 на рис. 5, б, не показаны)), нижней тепловых зон (Н25–Н30 (Н27–Н30 на рис. 5, б, не показаны)) и внешних нагревателей градиентной зоны (Н18–Н24) (рис. 5, б) фиксируются, а уставки регуляторов внутренних нагревателей градиентной зоны (Н11–Н17) варьируются таким образом, чтобы обеспечить исходное положение изотермы кристаллизации.
5. Уставки регуляторов, полученные для каждого положения макета ростового контейнера, используются для составления программы дина-

мической коррекции термических режимов технологического процесса выращивания кристалла (таблица), привязанной к фактическому положению ростового контейнера в термической установке.

Таблица. Изменения уставок (ΔT , °C) регуляторов мощности в зависимости от положения ростового контейнера Δh

Δh , см	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
№ этапа	I			II			III			IV			
№ интервала	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Пер. 11	-0,3	-0,7	-0,7	-0,5	-0,1	0,1	0,5	0,7	1,0	1,3	1,7	2,0	2,2
Пер. 12	-0,3	-0,8	-0,8	-0,6	-0,2	0,1	0,5	0,7	1,1	1,4	1,8	2,1	2,4
Пер. 13	-0,4	-0,8	-0,9	-0,6	-0,2	0,1	0,5	0,8	1,1	1,4	1,8	2,2	2,5
Пер. 14	-0,4	-0,9	-0,9	-0,6	-0,2	0,1	0,4	0,7	1,0	1,4	1,7	2,0	2,4
Пер. 15	-0,4	-0,9	-0,9	-0,6	-0,2	0,1	0,4	0,7	1,0	1,4	1,7	2,0	2,4
Пер. 16	-0,4	-0,8	-0,8	-0,5	-0,2	0,2	0,5	0,8	1,0	1,3	1,7	1,9	2,2
Пер. 17	-0,4	-0,8	-0,8	-0,5	-0,2	0,1	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5	1,8	2,1

Результаты проверки эффективности предложенного подхода методом математического моделирования тепловых процессов в термической установке с учетом процессов в ростовом контейнере при дискретных его положениях с шагом 1 см представлены на рис. 5.

Применение программы коррекции термических режимов технологического процесса дает возможность снизить отклонения осевой скорости роста кристалла от номинальной. Отклонения на первом этапе связаны с конструкцией ампулы (коническая часть), затем после выхода на стационарный диаметр (участок от 4-го см), безразмерная скорость роста кристалла стабилизируется и превышает номинальную всего на 5%. После 11-го см скорость роста кристалла увеличивается. Это связано с различием теплофизических свойств макетного и рабочего веществ, а также с тем, что начиная с 11-го см нижняя часть ампулы входит в область влияния верхнего теплопроводящего диска, что приводит к понижению температуры в нижней части ампулы и возрастанию скорости роста кристалла в конце процесса, которое полностью компенсировать не удается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. – Л.: Недра, 1977. – 599 с.
2. Марков А.В. Выращивание монокристаллов арсенида галлия с высоким структурным совершенством методом вертикально направленной кристаллизации // Известия вузов. Сер. Материалы электронной техники. – 2006. – № 6. – С. 16–19.
3. Carruthers J.R. Origins of convective temperature oscillations in crystal growth melts // Journal of Crystal Growth. – 1976. – V. 32. – № 1. – P. 13–26.
4. Sangwal K., Benz K.W. Impurity striations in crystals // Prog. Crystal Growth and Charact. – 1996. – V. 32. – № 1–3. – P. 135–169.
5. Verozubova G.A., Okunev A.O., Gribenyukov A.I., Trofimov A.Yu., Trukhanov E.M., Kolesnikov A.V. Growth and defect structure of

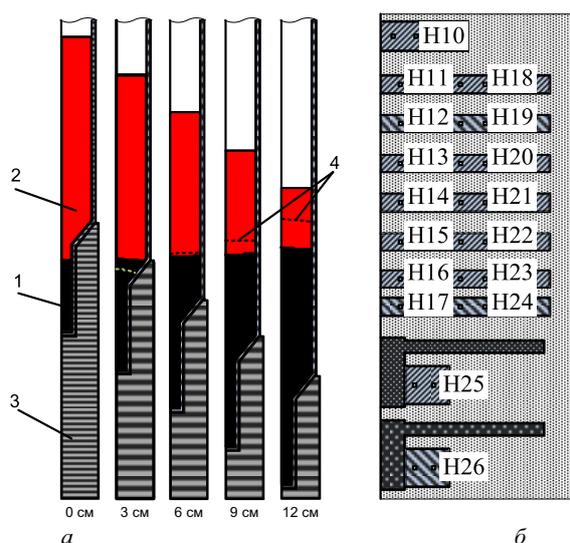


Рис. 5. Положение и форма фронта кристаллизации (а). Фрагмент рабочего объема многозонной термической установки (б). Обозначения: 1) кристалл; 2) расплав; 3) подставка ростового контейнера; 4) положение фронта кристаллизации без коррекции термических режимов; H10–H26 – нагреватели

Снижение отклонений осевых скоростей роста от номинальной должно привести к повышению пространственной однородности выращиваемых кристаллов. Предложенный алгоритм проходит апробацию при выращивании монокристаллов $ZnGeP_2$ в ИМКЭС СО РАН, г. Томск.

Выводы

1. Разработан пакет калибровочных математических моделей, который позволяет получить информацию об изменениях температурного поля в процессе выращивания кристалла в многозонной установке Бриджмена.
2. Исследована зависимость изменения осевой скорости роста кристалла от положения ростового контейнера относительно термической установки.
3. Показано, что применение непрерывной коррекции температурных режимов позволяет стабилизировать скорость роста кристаллов.

$ZnGeP_2$ crystals // Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – № 8. – P. 1122–1126.

6. Филиппов М.М., Бабушкин Ю.В., Гривенюков А.И., Гинсар В.Е. Оценка динамики температурного поля в рабочем объеме вертикальной установки Бриджмена при продольно-осевом перемещении ростового контейнера в процессе выращивания кристаллов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 2. – С. 104–109.
7. Филиппов М.М. Математическая модель многозонной термической установки для выращивания монокристаллов // Современные наукоёмкие технологии. – 2009. – № 11. – С. 91–93.

Поступила 01.06.2010 г.