

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 2. С. 118–126.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-118-126

УДК 621.315.592:548.55

АНАЛИЗ ПРИЧИН НЕОДНОРОДНОСТИ ТЕЛЛУРА В КРИСТАЛЛЕ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННОМ В КОСМИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

© 2015 г. А. И. Простомолотов¹, Н. А. Вerezуб¹, А. Э. Волошин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского Российской академии наук,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 59, Москва, 119333, Россия

Исследовано структурное совершенство кристалла GaSb : Те, выращенного во время беспилотного китайского космического эксперимента. Методом количественной рентгеновской топографии показано высокое структурное совершенство этого кристалла, в большей его области, которая соответствовала кристаллизации округлого фронта. В то же время выявлены дефекты, связанные с образованием области роста грани через некоторое время после начала кристаллизации. Контроль параметров во время ростового процесса отсутствовал. Проведен анализ возможных факторов, повлиявших на особенности роста данного кристалла. Исследования выполнены с использованием двумерной карты измеренных концентраций Те в кристалле и результатов математического моделирования ростового процесса.

Ключевые слова: микрогравитация, рост кристаллов, GaSb : Те, метод Бриджмена, тепломассоперенос, конвекция, численное моделирование, распределение примеси.

Введение

В отличие от методологии подготовки, проведения и анализа космического эксперимента, изложенной в работе [1], выращивание кристалла GaSb : Те методом Бриджмена во время экспедиции китайского автоматического космического аппарата было проведено при полном отсутствии контроля параметров роста [2]. Однако предварительное изучение образцов этого кристалла показало в целом его высокое совершенство и ряд важных отличий от кристаллов, выращенных на космических аппаратах серии «Фотон»: отсутствие явно выраженной слоистой неоднородности, более высокий уровень однородности слитка по диаметру.

По мнению авторов, наряду с традиционной методологией [1] представляет интерес подход по

экспериментальному выявлению высокоточными методами ростовых особенностей, мешающих росту совершенного кристалла, с последующим теоретическим осмыслением этих данных и практическими рекомендациями. Поэтому анализ образцов в работе [3] стал основой для развития теоретических моделей и восстановления условий роста различных зон кристалла, влияния на них конвективных потоков в ходе ростового процесса. Применительно к условиям микрогравитации интерес представляет исследование закономерностей термогравитационной и термокапиллярной конвекций и их влияния на вхождение легирующей примеси в растущий кристалл. В частности, вызывает интерес анализ природы полосчатой микронеоднородности кристалла в области роста грани, причиной которой могли быть

Простомолотов Анатолий Иванович¹ — ведущий научный сотрудник, доктор техн. наук, e-mail: prostomolotov@ipmnet.ru; Вerezуб Наталия Анатольевна¹ — старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, e-mail: verezub@ipmnet.ru; Волошин Алексей Эдуардович² — заведующий лабораторией, доктор физ.-мат. наук, e-mail: labsol@yandex.ru

микрोगравитационные осцилляции и флуктуации температуры, вызванные нарушением штатной работы технологической установки.

В процессе теоретического анализа применяли расчетные модели различной сложности:

– сопряженные — с учетом компоновки, материалов и кристаллизации вещества в космической ампуле;

– упрощенные (гидродинамические) для моделирования тепломассопереноса в расплаве с учетом отнесения примеси на фронте кристаллизации (ФК).

Все эти модели разработаны на основе как базовой версии пакета программ *AnsysFluent* [4], так и ряда написанных авторами пользовательских UDF-подпрограмм на языке C++, позволивших расширить базовые возможности этого пакета для конкретных задач (например, для описания отнесения примеси на ФК, учета осцилляций — микрोगравитации и температуры нагревателя).

Результаты космического эксперимента и рентгеновской топографии выращенного кристалла

Результаты космического эксперимента опубликованы в работе [5], но относительно условий роста кристалла во время космического полета нет полной ясности. В ходе эксперимента контроль температуры не проводили, а результаты наземных испытаний получены на пустой ампуле и не дают представления о реальном распределении температуры в процессе роста кристалла. Ростовая установка представляла собой центральный нагреватель, окруженный слоем теплоизолятора, в полостях которого ближе к периферии размещались ампулы с загрузками вещества. Таким образом, эксперимент проводили в условиях асимметричного теплового поля. Установка не была снабжена датчиками контроля температуры, режим эксперимента (мощность нагревателя и время нагрева) был подобран на Земле и повторен в космосе. Через определенное время после начала эксперимента подачу электропитания на нагреватель прекращали, и охлаждение печи протекало естественным путем. Плавление и кристаллизация успешно прошли только на одном из четырех загруженных образцов. На остальных образцах наблюдали полное расплавление затравок, неориентированный рост и, как следствие, сильную блочность образцов. Именно этот единственный образец был ранее исследован авторами в работе [3].

Весь эксперимент, включая нагрев и полное охлаждение, длился 8 ч, из которых на рост кристалла пришлось 1—2 ч. При этом осевой температурный градиент оценивали в интервале 500—1000 К/м. Длина закристаллизовавшейся части образца составила 0,025 м, скорость роста — 0,012—0,025 м/ч. Исходный образец для исследований методами одно-

кристалльной проекционной и количественной двухкристалльной рентгеновской топографии представлял собой продольный срез кристалла, сделанный вдоль оси слитка параллельно плоскости (110). Этот образец имел форму полуцилиндра длиной 0,03 м, шириной 0,006 м и толщиной ~0,003 м.

В результате исследования образца методом количественной рентгеновской топографии [6, 7] построена двумерная карта распределения Te в кристалле, на основе которой были выявлены характерные области кристаллизации — округлого фронта (А) и грани (В) (рис. 1, а). Кроме того, построены распределения Te в трех продольных сечениях образца (а—а), (б—б), (с—с) по данным измерения параметра решетки с учетом его корреляции с концентрацией Te (см. рис. 1, б—г).

Распределение Te имеет характерные отличия для разных продольных сечений, по-разному отличаюсь от ожидаемого концентрационного профиля в невесомости. Имеет место неоднородность, сильнее выраженная в радиальном направлении. Так, в сечении (а—а) на начальном участке, соответствующем выращиванию в течение ~1 ч, наблюдается рост концентрации примеси в диффузионном режиме, но в последующем происходит ее снижение. В сечении (б—б) это снижение проявляется раньше и заметнее. В сечении (с—с) выявлены существенные немонотонности в распределении примеси, которые вызваны ростом грани (111), что объясняет наличие концентрационного максимума Te между 0,010 и 0,014 м.

Наличие этих экспериментальных данных послужило основой для анализа условий роста кристалла $GaSb : Te$ в космическом эксперименте и объяснения возникающих особенностей распределения Te в образце. В методическом плане потребовалось применить модельные представления, адекватно описывающие влияние условий роста кристалла на вхождение в него примеси. С этой целью использовали математические модели тепломассопереноса разной степени сложности: гидродинамическую модель (для конвективного тепломассопереноса в расплаве) и сопряженную (для кондуктивно-конвективных процессов переноса для полной ростовой сборки).

Принципиальная схема и сопряженная модель кристаллизационного процесса

Технические детали эксперимента по выращиванию в космосе кристалла $GaSb : Te$ методом Бриджмена (конструкция печи и расположение в ней 4 ампул с образцами) приведены в работе [5]. Принципиальная схема и соответствующая сопряженная модель процесса приведены на рис. 2. Внутри нагревателя 1, поддерживающего заданный продольный (вдоль оси x) температурный градиент, расположена кварцевая ампула 2, которая содержит исходную цилиндрическую заготовку монокристалла $GaSb : Te$ 6, выращенного методом Чохральского, закрепленную

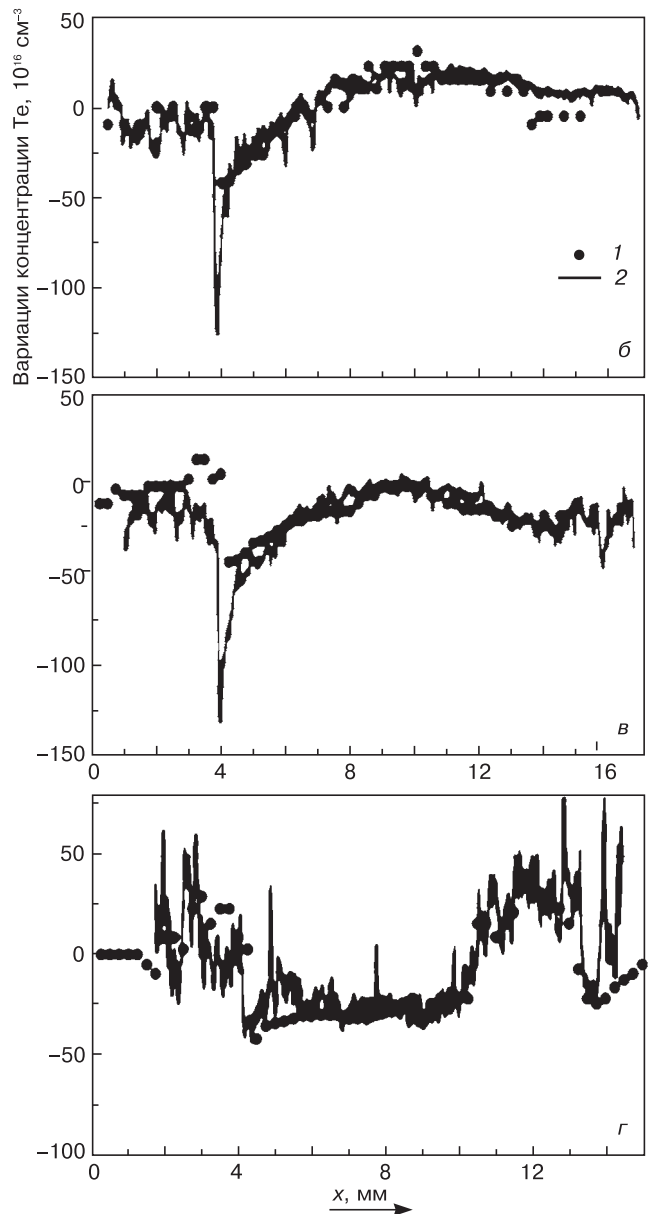
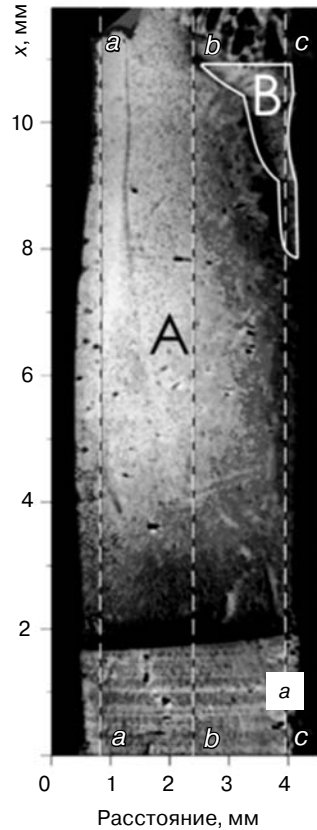
Рис. 1. Карта распределения Te в кристалле GaSb : Te с характерными областями кристаллизации — округлого фронта A и грани B (a) и распределения концентрации Te (б–г) вдоль линий (a–a), (b–b) и (c–c) в кристалле соответственно: б–г: 1 — измерения выполнены методами пространственно-разрешающей фотолюминесценции; 2 — методом количественной рентгеновской топографии

Fig. 1. GaSb : Te Crystal Data: (a) Te distribution map in GaSb : Te crystal with typical crystallization regions: (A) rounded iniface and (B) edge; (b, c, d) Te distribution along the (a–a), (b–b) and (c–c) lines in the crystal measured by (1) spatial resolution photoluminescence and (2) quantitative X-ray topography

графитовыми вставками 3. Наличие радиального градиента температуры, обусловленного исходной асимметрией теплового поля в ростовой установке, не учитывали для более отчетливого выявления влияния на тепловое поле конвективного движения расплава. Если из-за увеличения длины образца при кристаллизации правая вставка 4 сломается, то расплав будет вытеснен в резервную пустоту и блокирован вставкой 5. Размеры ампулы — диаметр 0,010 м, длина 0,065 м; образца — диаметр 0,006 м, длина 0,03 м.

ФК перемещается слева направо со скоростью V_s вследствие охлаждения ампулы с постоянной скоростью. В начальный момент после расплавления исходной заготовки изотерма кристаллизации T_m соответствует координате $x = 0$, слева от которой находится нерасплавленная затравка 6, справа — расплав 7, не полностью заполняющий ампулу. Его ограничивает свободная поверхность 8, которая по мере кристаллизации приближается и затем полностью соприкасается со вставкой 4. Эту особенность процесса моделировали следующим образом: предполагали, что ампула полностью заполнена расплавом, а на обтекаемой стороне 4 выполняется условие скольжения. После соприкосновения расплава и вставки 4 оно изменяется на условие прилипания, что приводит к замедлению течения расплава.

Хотя эксперимент изначально проводили в



условиях асимметрии теплового поля, изменение скорости движения расплава может менять величину этой асимметрии. По данным рис. 1, a, первое увеличение размера грани B произошло на расстоянии ~0,006 м от затравки, что соответствовало моменту

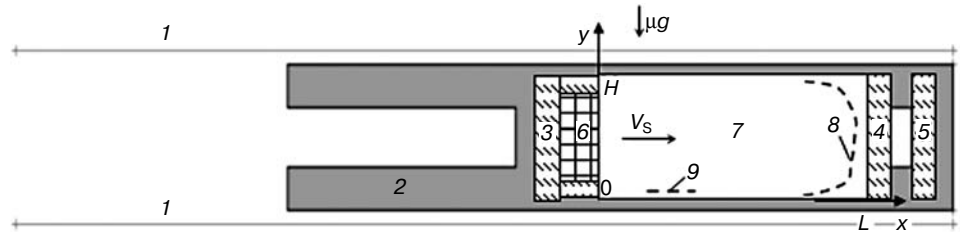


Рис. 2. Схема сопряженной модели кристаллизации GaSb : Te методом Бриджмена: 1 — нагреватель; 2 — кварцевая ампула; 3–5 — графитовые вставки; 6 — кристаллическая затравка; 7 — расплав GaSb : Te; 8 — свободная граница расплава в начале кристаллизации; 9 — участок свободной поверхности, возникающий в процессе кристаллизации при $x \approx 0,008$ м. Стрелка — направление движения ФК со скоростью V_s

Fig. 2. Conjugate Bridgman GaSb : Te Crystal Growth Setup: (1) heater, (2) quartz ampoule, (3–5) graphite inserts, (6) crystalline seed, (7) GaSb : Te melt, (8) free melt iniface at crystallization onset, (9) free surface area formed during crystallization at $x \sim 0.008$ m. Arrow shows crystallization front movement direction at speed V_s

соприкосновения расплава и вставки 4 и, возможно, оно вызвано именно этим воздействием.

Перенос тепла и примеси в расплаве обусловлен действием термогравитационной и термокапиллярной конвекций. В данном случае рассмотрен вариант ориентации вектора микрогравитации μg перпендикулярно к оси ампулы. Термокапиллярную конвекцию учитывали на участке 9 и не учитывали на свободной границе 8.

Сопряженная модель позволяет рассчитывать динамические изменения формы и скорости движения ФК при охлаждении ампулы. Для твердых тел различных материалов (кварца, графита, кристаллического GaSb) решают уравнения теплопроводности относительно энтальпии $h = C_p T$. Уравнения теплопроводности в расплаве и кристалле GaSb решают с учетом процесса кристаллизации. Предполагают, что между кристаллом (твердой фазой) и расплавом (жидкой фазой) существует промежуточная фаза — область кристаллизации при значениях температуры T , больших температуры солидуса T_{sol} и меньших температуры ликвидуса T_{liq} , в которой задается линейное изменение доли жидкой фракции посредством коэффициента $\beta = (T - T_{sol}) / (T_{liq} - T_{sol})$. Поле изотерм в расплаве и кристалле при $T_{sol} = 984 \text{ K} < T < T_{liq} = 985 \text{ K}$ соответствует области кристаллизации между расплавом и кристаллом:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + V_S \frac{\partial(\rho h)}{\partial x} = \nabla(\lambda \nabla T) + Q, \quad (1)$$

где C_p — теплоемкость задается постоянной величиной; $\rho(T)$, $\lambda(T)$ — плотность и теплопроводность соответственно, зависящие от температуры; $\mathbf{V}_S = (V_S, 0)$ — вектор скорости движения ампулы; $Q = \beta H_L$ — объемный источник, учитывающий выделение скрытой теплоты кристаллизации H_L в области кристаллизации, $\beta = 0$ при $T < T_{sol}$ в кристалле. Положение ФК соответствует изотерме ликвидуса.

При $T > T_{liq}$ решают следующую систему уравнений конвективного теплопереноса в расплаве:

$$\partial(\rho \mathbf{V}) / \partial t + \nabla(\rho \mathbf{V} \mathbf{V}) = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla \mathbf{V}) + \rho \mathbf{g}; \quad (2)$$

$$\text{div}(\rho \mathbf{V}) = 0; \quad (3)$$

$$\partial(\rho h) / \partial t + \nabla(\mathbf{V} \rho h) = \nabla(\lambda \nabla T); \quad (4)$$

$$\partial C / \partial t + \nabla(\mathbf{V} C) = \nabla(D \nabla C), \quad (5)$$

где $\mathbf{V} = (V_x, V_y)$ — вектор скорости; p — давление; $\mathbf{g} = (0, \mu g)$ — вектор гравитации; $\mu(T)$ — динамическая вязкость.

Изменение теплового поля вследствие охлаждения ампулы моделировали путем задания изменяющегося во времени t линейного распределения температуры $T(t)$ на ее внешних боковых стенках:

$$T(t) = 903 + 13,7(x - V_S t), \quad (6)$$

где $V_S = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ — скорость кристаллизации. На торцевых поверхностях ампулы задавали адиабатические условия, на контактных твердых поверхностях — условия сопряжения по температуре. На границах расплава задавали условие прилипания: $\mathbf{V} = 0$.

Начальная концентрация примеси в расплаве $C = C_0$. Граничные условия для концентрации имели следующий вид:

$$\text{— на ФК (при } T = T_{liq})$$

$$D \nabla C = (1 - K_0) \mathbf{V} C;$$

$$\text{— на боковых стенках ампулы (} y = 0 \text{ и } y = H)$$

$$\nabla C = 0;$$

$$\text{— на правом торце (} x = L)$$

$$C = C_0.$$

Теплофизические параметры задавали с учетом данных работ [8, 9] (таблица).

Оценки макронеоднородности распределения примеси на фронте кристаллизации

Возможность определения условий роста исследуемого кристалла по данным о неоднородности его состава основана на существовании зависимости эффективного коэффициента распределения примеси K_{eff} от скорости роста кристалла и интенсивности перемешивания жидкой фазы.

Для изучения зависимости K_{eff} от величины микрогравитации, геометрии области расплава и тепловых условий применяли упрощенную модель [10]. В рамках этой модели рассматривается кристаллизация с постоянной скоростью V_S плоского слоя расплава GaSb: Те толщиной H и длиной L , находящегося в гравитационном поле μg и продольном температурном градиенте (см. рис. 2).

В системе координат, связанной с движущимся ФК, решают уравнения (1)—(5) без учета процесса кристаллизации. На границах расплава выполняются условия прилипания ($\mathbf{V} = 0$); задаются следующие значения температуры: $T = T_{sol}$ при $x = 0$ (на ФК), $T = T_W$ при $x = L$ (на правом торце) и адиабатические условия на боковых границах. Начальная концентрация примеси в расплаве составляет $C = C_0$. Граничные условия для концентрации имеют вид

$$D \nabla C = (1 - K_0) V_S C, \text{ при } x = 0;$$

$$C = C_0, \text{ при } x = L;$$

$$\nabla C = 0 \text{ при } y = 0 \text{ и } y = H \text{ (на боковых границах).}$$

Теплофизические параметры для построения модели кристаллизационного процесса
 [Thermophysical Parameters for Crystallization Model]

Параметр	GaSb	Графит	Кварц
Температура плавления (T_S), К	985	—	—
Плотность (ρ), кг/м ³	5610 (885 К) 6060 (1000 К)	2000	2200
Динамическая вязкость (μ), Па·с	0,192 (1000 К)	—	—
Кинематическая вязкость (ν), м ² /с	$0,32 \cdot 10^{-6}$	—	—
Коэффициент теплового расширения (β_T), К ⁻¹	$9,6 \cdot 10^{-5}$	—	—
Теплопроводность (λ), Дж/(м·с·К)	7,81 (885 К) 10,2 (985 К) 21,7 (1000 К)	20	2,32
Теплоемкость (C_P), Дж/(кг·К)	330	837	1460
Изменение поверхностного натяжения (σ_T), Н/м·К	$1,5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Скрытая теплота кристаллизации (H_L), Дж/кг	$3,36 \cdot 10^5$	—	—
Коэффициент диффузии Те (D), м ² /с	$5 \cdot 10^{-9}$	—	—
Равновесный коэффициент распределения Те (K_0)	0,37	—	—

Расчеты проводили при двух скоростях кристаллизации: $V_S = 3 \cdot 10^{-6}$ и $6 \cdot 10^{-6}$ м/с; значение микрогравитации варьировали в пределах $\mu g/g_0 = 1,6 \cdot 10^{-5} \div 2,2 \cdot 10^{-3}$, где $g_0 = 9,8 \text{ м/с}^2$. Искомое значение K_{eff} рассчитывали по следующей формуле:

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_0 \langle C \rangle}{C_0},$$

где $\langle C \rangle$ — среднее значение расчетной концентрации примеси на ФК. Расчеты выполнены для следующих размеров области расплава $H \cdot L$ [м × м]: $0,006 \times 0,015$; $0,015 \times 0,04$; $0,03 \times 0,09$; $0,05 \times 0,15$ и $0,1 \times 0,4$.

Анализ данных концентрационного расслоения (радиальной неоднородности) расплава, выражаемого отношением максимального $C_{L\text{max}}$ и минимального $C_{L\text{min}}$ значений концентрации примеси на ФК (рис. 3) показал следующее. Во всех случаях, даже при наименьших скоростях конвекции V_∞ , распределение примеси в расплаве характеризуется существенной радиальной (вдоль оси y) неоднородностью. Здесь и далее по тексту обозначение V_∞ имеет смысл скорости конвекции вдали от ФК. Значения V_∞ берут равными максимальной величине модуля скорости $V = \sqrt{V_x^2 + V_y^2}$ по данным 2D-моделирования [10]. При высоких скоростях конвекции сильное перемешивание расплава приводит к вымыванию примеси из диффузионного слоя и увеличению ее концентрации в объеме расплава.

Для ячеек малого объема ($0,006 \times 0,03$ и $0,015 \times 0,04 \text{ м}^2$) повышение концентрации в центральной части объясняется накоплением примеси за время процесса и ее переносом конвективным потоком. Радиальная неоднородность в расплаве присутствует практически всегда (даже при $V_\infty \sim V_S$) и ее зависимость от скорости конвекции характеризуется наличием максимума. Начиная с размера $0,03 \times 0,09 \text{ м}^2$, наблюдается заметное увеличение максимального значения $C_{L\text{max}}/C_{L\text{min}}$ и, по-видимому, его смещение по мере увеличения размера ячейки.

Ниже приведены значения V_∞ в зависимости от остаточной микрогравитации $\mu g/g_0$, полученные в результате 2D-моделирования для ячейки размером $0,006 \times 0,03 \text{ м}^2$ при осевом градиенте температуры 10 К/см .

$\mu g/g_0$	$V_\infty, \text{ м/с}$
$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
$9,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
$2,6 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$9,6 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Уровень μg для различных космических аппаратов составляет $\sim 10^{-5} \text{—} 10^{-4}$, что в рассматриваемом случае должно вызывать конвекцию со скоростью порядка $\sim 10^{-8} \text{—} 10^{-6} \text{ м/с}$.

В условиях бесконтактного роста кристалла, когда его диаметр меньше внутреннего диаметра ростового контейнера, вблизи ФК образуется уча-

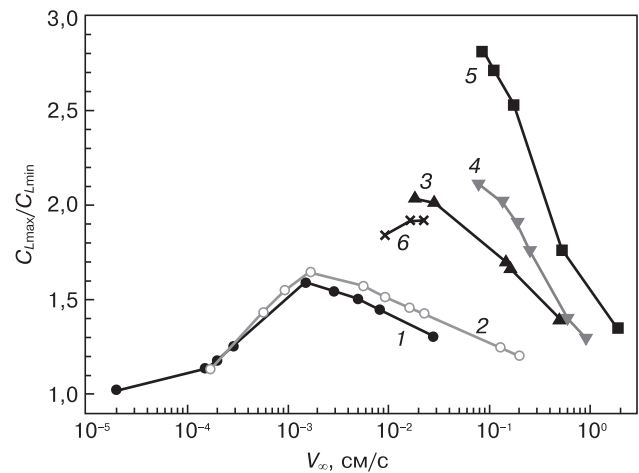


Рис. 3. Отношение максимального ($C_{L\text{max}}$) и минимального ($C_{L\text{min}}$) значений концентрации примеси в расплаве на ФК по результатам 2D-численного моделирования для скорости кристаллизации $V_S 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ (1–5) и $6 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ (6) и для ячеек разного размера $H \times L, \text{ м}^2$: 1 — $0,006 \times 0,015$; 2 — $0,015 \times 0,04$; 3 — $0,03 \times 0,09$; 4 — $0,05 \times 0,15$; 5 — $0,1 \times 0,4$; 6 — $0,015 \times 0,04$

Fig. 3. Ratios of ($C_{L\text{max}}$) Maximum and ($C_{L\text{min}}$) Minimum Impurity Concentrations in the Melt at the Crystallization Front as per 2D Numerical Simulation for Crystallization Speed V_S : (1–5) $3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ and (6) $6 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ for different cell sizes $H \times L, \text{ м}^2$: (1) $0,006 \times 0,015$; (2) $0,015 \times 0,04$; (3) $0,03 \times 0,09$; (4) $0,05 \times 0,15$; (5) $0,1 \times 0,4$; (6) $0,015 \times 0,04$

сток свободной поверхности расплава, называемый мениском (основная часть расплава находится в контакте со стенками контейнера). В процессе роста кристалла мениск движется вместе с ФК. Такая модель обсуждалась в работе [11], главным образом в плане происхождения мениска. Высота мениска зависит от его формы, расстояния между кристаллом и стенкой контейнера δl , угла смачивания расплавом стенки контейнера α_m и угла роста ε . Для роста кристалла постоянного диаметра справедлива следующая формула:

$$h_m = \delta l \operatorname{tg} \left(\frac{\alpha_m - \varepsilon}{2} \right). \quad (7)$$

Было выполнено 2D-моделирование движения расплава в условиях наличия свободной поверхности вблизи ФК. Расчеты для ячейки размером $0,006 \times 0,03 \text{ м}^2$ проводили по методике, описанной в работе [10] при отсутствии гравитации, скорости роста кристалла $V_S = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ и осевом градиенте температуры $G = 370 \text{ К/м}$. Значение δl принимали равным $10^{-4}, 2 \cdot 10^{-4}, 3 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$.

Мениск моделировали двумя симметричными участками боковой поверхности расплава высотой h_m , которую определяли по формуле (7) при значениях углов $\alpha_m = 121^\circ, \varepsilon = 28^\circ$ [3]. Результаты 2D-расчета удовлетворительно описываются квадратичной аппроксимацией:

$$V_\infty = 20 \delta l^2. \quad (8)$$

На рис. 4 представлена зависимость $V_\infty(\delta l)$, из которой видно, что при $\mu g/g_0 < 10^{-3}$, даже при невысоком градиенте температуры 370 К/м , значения скорости потока на порядок превышают скорость термогравитационной конвекции (см. выше). Таким образом, при малых значениях остаточной гравитации превосходящий вклад в конвективное перемещение расплава будет вносить термокапиллярная конвекция (конвекция Марангони), обусловленная градиентом поверхностного натяжения расплава в условиях неоднородного теплового поля.

Оценка внешних воздействий на рост и микронеоднородность кристалла в области грани

Распределение концентрации Те как для округлого ФК (см. область А, рис. 1, а), так и в зоне роста грани (см. область В, рис. 1, а) измеряли путем усреднения вдоль линий, параллельных ФК (рис. 5).

Известно, что даже очень слабые силы могут вызывать небольшие (несколько десятков микрометров) периодические перемещения ампулы, а следовательно, и колебания температуры на ФК, которые заметно влияют на микронеоднородность кристалла. Исследованию влияния нестационарных воздействий на рост кристалла был посвящен ряд расчетных работ. В работе [12] рассчитано влияние осцилляций ско-

рости роста на концентрационную микронеоднородность в приближении пограничного слоя. Аналогично модели Бартона—Прима—Слихтера [10] решали уравнение диффузии примеси в пределах пограничного слоя постоянной толщины δ , но скорость роста задавали синусоидальной зависимостью от времени. Эти расчетные данные хорошо согласуются (в пределах 10—15 %) с измеренными значениями примесной микронеоднородности [13].

Более сложное моделирование выполнено в работе [14] на основе сопряженного 2D-решения уравнений Навье—Стокса, тепломассопереноса в расплаве и уравнения теплопроводности в кристалле. Исследовали влияние на скорость роста и примесную микронеоднородность кристалла GaAs:Si синусоидальных флуктуаций (с частотой f при постоянной амплитуде $A = 0,5$) температуры

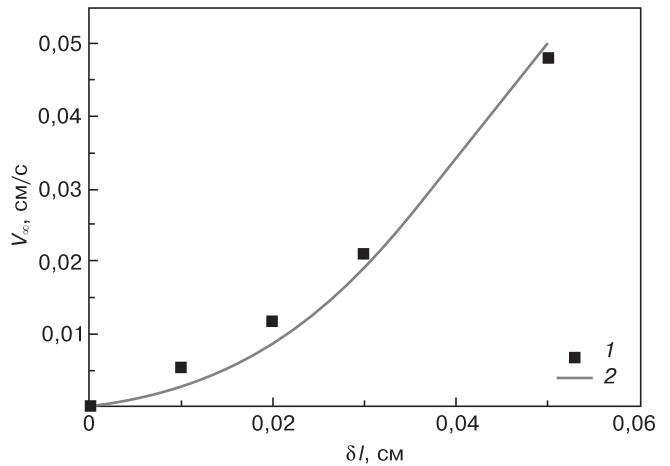


Рис. 4. Зависимость скорости конвективного потока V_∞ от зазора δl между боковой поверхностью кристалла и стенкой контейнера по результатам 2D-моделирования с учетом конвекции Марангони (1) и при аппроксимации (2) по формуле (8)

Fig. 4. Convective Flow Speed V_∞ as a Function of Gap δl between the Crystal Side Edge and Container Wall as per 2D Simulation Taking into Account (1) Marangoni Convection and (2) Approximation with Eq. 8

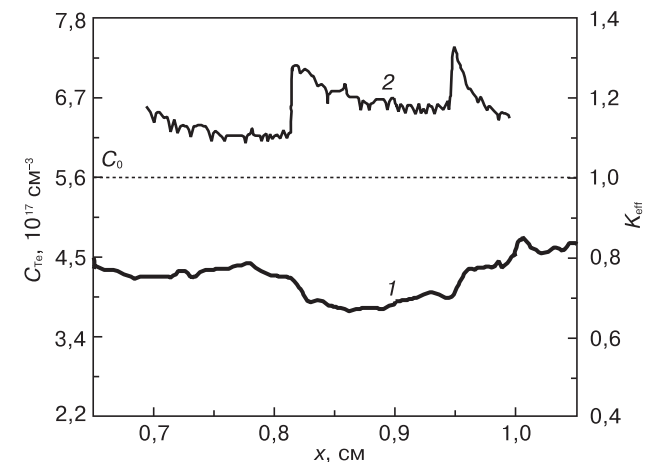


Рис. 5. Распределение концентрации теллура C_{Te} в областях округлого фронта (1) и роста грани (2) на участке роста кристалла $6,9 \cdot 10^{-3} < x < 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ (см. рис. 1, а)

Figure 5. C_{Te} Tellurium Concentration Distributions in (1) Rounded Front Regions and (2) Edge Growth for Crystal Growth Range $6.9 \cdot 10^{-3} < x < 9.9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (Fig. 1, a)

на боковых стенках ампулы T_w : $T(t) = T_w + 0,5\sin(2\pi ft)$. Эти расчеты показали, что осцилляции на средних частотах ($f \sim 0,1$ Гц) вызывают малую примесную микронеоднородность ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-3}), но при низких частотах ($f \sim 0,001$ Гц) ее уровень становится неприемлемо высоким ($\sim 10^{-2}$).

В работе [15] показано, что влияние на микронеоднородность высокочастотных колебаний, обусловленных вибрацией установки, мало по сравнению с низкочастотными воздействиями из-за прерывистого перемещения ампулы или нестабильного поддержания температуры на нагревателе.

В исследованном авторами данной работы образце GaSb : Te наличие примесных полос роста обнаружено в области роста грани. Их возникновение может быть обусловлено прерывистым низкочастотным (с частотой ниже 0,01 Гц) перемещением образца в неоднородном температурном поле ростовой камеры, что вызывает изменение переохлаждения на ФК и, как следствие, изменение скорости роста (об этом однозначно говорит меняющийся размер грани).

Проведенные предварительные оценки показали, что даже малый шаг перемещения ампулы (~ 50 мкм) при осевом градиенте 600 К/м вызывает ощутимые колебания температуры. Более детальный анализ выполнен на основе ряда оценочных расчетов по сопряженной модели кристаллизации, представленной выше.

Стационарный (без рывков) рост кристалла соответствует остыванию ампулы с некоторой заданной скоростью. Это сопровождается ростом кристаллической фазы и уменьшением области расплава. Расчетное положение ФК отслеживают по изотерме ликвидуса $T_{liq} = 985$ К. Если в начале процесса кристаллизации на торцах ампулы максимальная и минимальная температуры составляли 1025 и 935 К соответственно, то с течением времени их значения понижаются. Температурный градиент на нагревателе поддерживали на уровне 1300 К/м, но на боковых границах расплава он несколько меньше (~ 1000 К/м).

Изменения поля температуры и картины течения расплава при $\mu g/g_0 = 10^{-2}$ показаны на рис. 6. Для начальной стадии учитывается только термогравитационная конвекция, при которой максимальная скорость расплава достигает $V_{max} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ м/с (см. рис. 6, а), а для промежуточной стадии дополнительно учитывается термокапиллярная конвекция на участке свободной поверхности 9 (см. рис. 2), при которой скорость конвекции возрастает до $V_{max} = 5,7 \cdot 10^{-4}$ м/с (см. рис. 6, б). Можно сделать вывод, что рост кристалла от начальной стадии сопровождается продольным сплющиванием вихря под действием термогравитационной конвекции и уменьшением максимального значения модуля скорости до момента

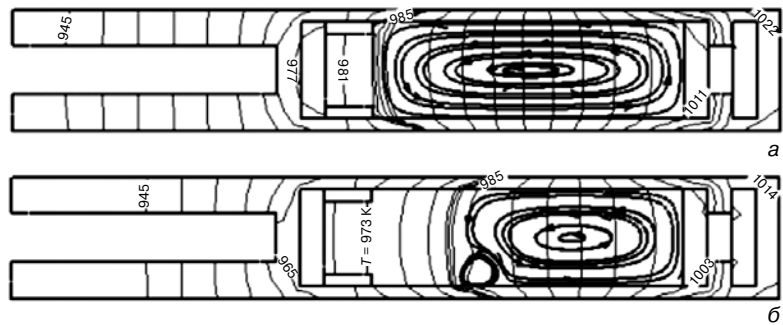


Рис. 6. Изотермы ([K]) и линии тока при $\mu g/g_0 = 10^{-2}$ для двух стадий кристаллизации, которым отвечают максимальные скорости расплава V_{max} , м/с: а — $1,2 \cdot 10^{-4}$; б — $5,7 \cdot 10^{-4}$

Fig. 6. Isotherms ([K]) and Current Lines for $\mu g/g_0 = 10^{-2}$ at Two Crystallization Stages with the Highest Melt Speeds V_{max} , m/s: (a) $1.2 \cdot 10^{-4}$; (b) $5.7 \cdot 10^{-4}$

образования участка свободной поверхности, когда начинает действовать термокапиллярная конвекция, и скорость увеличивается примерно в 5 раз.

По сопряженной модели кристаллизации сделана оценка влияния возможных внешних нестационарных воздействий на скорость кристаллизации: осциллирующего поля микрогравитации и принудительной модуляции температуры нагревателя.

В условиях космического полета микрогравитация может менять свою величину и пространственную ориентацию. Это воздействие было оценено при $\mu g/g_0 = 10^{-2}$ (данная величина обеспечивает скорость перемешивания, сопоставимую с интенсивностью термокапиллярной конвекции) и значительной амплитуде ($\sim 20\%$) ее осцилляций при среднем уровне частоты ($f = 0,1$ Гц), задаваемых по формуле

$$\mu g(t) = 9,81[1 + 0,2\sin(2\pi ft)]. \quad (9)$$

Оценка влияния этого воздействия на колебания модуля скорости V_{max} и среднюю концентрацию примеси C_f на ФК показала, что при средней вели-

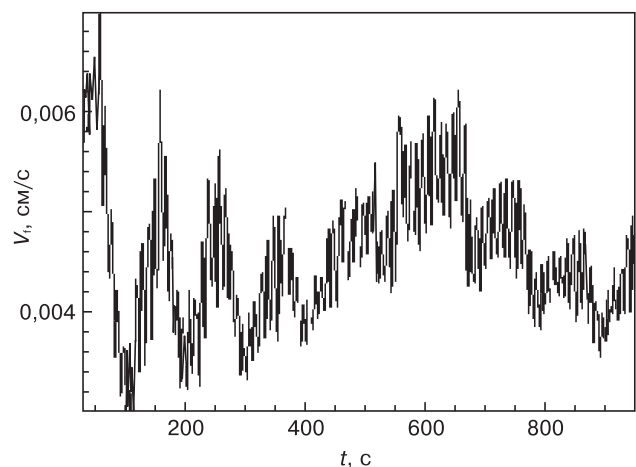


Рис. 7. Колебания модуля скорости V_i вблизи ФК, вызванные совместным действием осцилляций микрогравитации и температурного профиля на стенке ампулы в соответствии с формулами (9) и (10)

Figure 7. Speed V_i Absolute Value Variation at the Crystallization Front Caused by Joint Action of Microgravity Oscillations and Temperature Profile at the Ampoule Wall as per Eqs. (9) and (10)

чине $V_{\max} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ м/с достигается значительная амплитуда колебаний скорости (~20 %), но амплитуда колебаний концентрации примеси от среднего уровня $C_f \sim 1,47$ мала (~2 %).

Более существенными оказались осцилляции продольного профиля температуры на боковой стенке ампулы, которые вызывали изменение тепловых условий (перегрев или переохлаждение) вблизи ФК. Эти осцилляции задавали при более низкой частоте. Можно сказать, что такое воздействие моделирует продольно-прерывистое перемещение ампулы в печи для классического метода Бриджмена или учитывает возможные тепловые осцилляции при охлаждении ампулы в рассматриваемом космическом эксперименте. Его задавали по модифицированной формуле (6) в следующем виде:

$$T_w(t) = [903 + 13,7(x - V_S t)] [1 + A \sin(2\pi f t)], \quad (10)$$

где $f = 0,01$ Гц — частота; $A = 0,005$ — амплитуда осцилляций температуры (~4,5 К).

Результаты расчетов, приведенные на рис. 7, показывают, что даже незначительная амплитуда колебаний температуры $T_w(t)$ вызывает значительные колебания модуля скорости V_f вблизи ФК. При этом более высокочастотные микрогравитационные осцилляции с частотой $f = 0,1$ Гц проявляются слабее, и их амплитуда модулируется колебаниями продольного градиента температуры.

Эти результаты позволяют выделить колебания температуры вблизи ФК как наиболее значимые нестационарные возмущения ростового процесса. Это подтверждается также анализом на основе теоретических представлений об образовании грани на округлом ФК [16]. Так, для роста округлого (атомно-шероховатого) фронта требуется малое переохлаждение ($\Delta T/T \sim 10^{-3}$), и приближенно можно считать, что округлый ФК соответствует изотерме кристаллизации. Однако рост грани происходит по послонному механизму, при котором переохлаждение должно быть на несколько порядков больше ($\Delta T/T \sim 0,1$). При этом скорость роста атомно-шероховатой поверхности (округлый фронт) зависит от переохлаждения линейно, тогда как зависимость скорости роста грани от переохлаждения — квадратичная или более высокой степени (в зависимости от механизма роста). Таким образом, колебания переохлаждения на ФК оказывают на рост грани значительно более сильное воздействие.

Заключение

С применением методов рентгеновской топографии построена двухмерная карта распределения примеси в кристалле GaSb : Te, выращенном в условиях микрогравитации. Эта карта послужила основой для выявления особенностей роста кристалла и объяснения механизмов формирования в нем при-

местной неоднородности. Данные о распределении примеси в образце — экспериментальная основа для анализа параметров кристаллизации (скорости роста кристалла и максимальной скорости конвекции) и адекватного применения теоретических моделей (аналитических и численных).

Проанализирован ряд факторов, которые с высокой долей вероятности влияют на параметры, характеризующие качество выращенного в космосе кристалла: K_{eff} , особенности роста граней и радиальную неоднородность примеси на ФК. Установлено, что главными факторами, повлиявшими на качество кристалла, являются тепловые условия (значения осевого и радиального градиентов температуры, скорость охлаждения) и поперечный размер ампулы. Наиболее сильное воздействие на неоднородное вхождение примеси в кристалл оказывают низкочастотные ($f \sim 0,01$ Гц) колебания температуры на ФК, которые могут возникать, в частности, из-за периодических смещений ростовой ампулы относительно теплового поля. Это воздействие является особенно сильным при росте кристалла по послонному механизму, что объясняет выявленные особенности распределения примеси в области роста граней.

Библиографический список

1. Мильвидский, М. Г. Выращивание монокристаллов полупроводников в космосе: результаты, проблемы, перспективы / М. Г. Мильвидский, Н. А. Везуб, А. В. Картавых, Э. С. Копелиович, А. И. Простомологов, В. В. Раков // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 5. – С. 913–923.
2. Ge, P. Recrystallization of GaSb under microgravity during China returnable satellite No. 14 mission / P. Ge, T. Nishinaga, C. Huo, Z. Xu, J. He, M. Masaki, M. Washiyama, X. Xie, R. Xi // Microgravity Q. – 1993. – V. 3, N 2–4. – P. 161–165.
3. Voloshin, A. E. The distribution in space grown GaSb / A. E. Voloshin, T. Nishinaga, P. Ge, C. Huo // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 234, N 1. – P. 12–24.
4. Ansys CFD // Lisence of IPMech RAS, No 659778–23–Aug–2011.
5. Ge, P. Bridgman growth of GaSb crystal: Plan and ground based research / P. Ge, T. Nishinaga, C. Huo, W. Huang, T. Nakamura, J. He, Y. Yu // Proc. 46th Internat. Astronautical Congress. – Oslo (Norway), 1995. – P. 1–7.
6. Волошин, А. Э. Метод количественной оценки примесных неоднородностей в монокристаллах кремния на основе анализа плосковолновых рентгеновских топограмм / А. Э. Волошин, И. Л. Смольский // Кристаллография. – 1993. – Т. 38. – С. 12–23.
7. Voloshin, A. E. Determination of quasiplastic strains in a crystalline plate based on a solution of the inverse problem of the theory of elasticity (one dimensional case) / A. E. Voloshin, I. L. Smolsky // Phys. status solidi (b). – 1995. – V. 192, N 1. – P. 73–86.
8. Бабичев, А. П. Физические величины: спр. / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский, М. Е. Бродов, М. В. Быстров, Б. В. Виноградов, Л. И. Винокурова, Э. Б. Гельман, А. П. Геппе, И. С. Григорьев, К. Г. Гуртовой, В. С. Егоров, А. В. Елецкий, Л. К. Зарембо, В. Ю. Иванов, В. Л. Ивашинцева, В. В. Игнатьев, Р. М. Имам-ов, А. В. Инюшкин, Н. В. Кадобнова, И. И. Карасик, К. А. Кикоин, В. А. Криворучко, В. М. Кулаков, С. Д. Лазарев, Т. М. Лифшиц, Ю. Э. Любарский, С. В. Марин, И. А. Маслов, Е. З. Мейлихов, А. И. Мигачев, С. А. Миронов, А. Л. Мусатов, Ю. П. Никитин, Л. А. Новицкий, А. И. Обухов, В. И. Ожогин, Р. В. Писарев, Ю. В. Писаревский, В. С. Птускин, А. А. Радциг, В. П. Рудаков, Б. Д. Сумм, Р. А. Сюняев, М. Н. Хлопкин, И. Н. Хлюстикова, В. М. Черепанов, А. Г. Чертов, В. Г. Шапиро, В. М. Шустряков, С. С. Якимов, В. П. Яновский / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергатоиздат, 1991. – 1232 с.
9. Глазов, В. М. Жидкие полупроводники / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева. – М.: Наука, 1967. – 224 с.

10. Prostomolotov, A. I. Simplified numerical approach for estimation of effective segregation coefficient at the melt/crystal interface / A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub, A. E. Voloshin // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – V. 401, N. 1. – P. 111–115.

11. Duffar, T. Crucible de-wetting during Bridgman growth in microgravity. II. Smooth crucibles / T. Duffar, P. Boiton, P. Dussere, J. Abadie // *J. Cryst. Growth*. – 1997. – V. 179, N 3–4. – P. 397–409.

12. van Run, A. M. J. G. Computation of striated impurity distributions in melt-grown crystals, taking account of periodic remelt / A. M. J. G. van Run // *J. Cryst. Growth*. – 1979. – V. 47, N 5–6. – P. 680–692.

13. Мюллер, Г. Выращивание кристаллов из расплава / Г. Мюллер. – М.: Мир, 1991. – 143 с.

14. Jung, T. Amplitude of doping striation: comparison of numerical calculation and analytical approaches / T. Jung, G. Muller // *J. Cryst. Growth*. – 1997. – V. 171, N. 3–4. – P. 373–379.

15. Haddad, F. Z. Analysis of the unsteady segregation in crystal growth from a melt I. Fluctuating interface velocity / F. Z. Haddad, J. P. Garandet, D. Henry, Ben Hadid H. // *J. Cryst. Growth*. – 1999. – V. 204, N 1–2. – P. 213–223.

16. Воронков, В. В. Переохлаждение на грани, возникающей на округлом фронте кристаллизации / В. В. Воронков // *Кристаллография*. – 1972. – Т. 17. – С. 909–917.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 12–02–01126, 14–08–00454).

Статья поступила в редакцию 27 января 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 118–126.

Analysis of the Origins of Tellurium Inhomogeneity in the Gallium Antimonide Crystal Grown in the Space Experiment

Anatoly I. Prostomolotov¹ — Leading Researcher, Dr. Sci. (Eng.) (prosto@ipmnet.ru); Nataliya A. Verezub¹ — Senior Researcher, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (verezub@ipmnet.ru); Alexey E. Voloshin² — Header of Laboratory, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (labsol@yandex.ru).

¹Institute for Problems in Mechanics (IPMech) of Russian Academy of Sciences

101 block 1, Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia

²A. V. Shubnikov Institute of Crystallography Russian Academy of Sciences

59 Leninskii Prospekt, Moscow, 119333, Russia

Abstract. Quantitative X-ray topography of GaSb : Te crystal, grown during unmanned Chinese space experiment has showed a high structural perfection in its greater area, which corresponds to the crystallization of a rounded interface. At the same time, the defects in the field of a face growth have been revealed after some time of the crystallization onset. The control of parameters during the growth process was absent. It was a reason for a reconstruction of the crystal growth history using a two-dimensional map of the measured Te concentrations in the crystal and mathematical modeling of the growth process, and taking into account the analysis of possible factors that influenced the growth crystal characteristics.

Keywords: microgravity, crystal growth, Bridgman method, heat and mass transfer, convection, numerical simulation, impurity distribution.

References

1. Milvidsky M. G., Verezub N. A., Kartavykh A. V., Kopeliovich E. S., Prostomolotov A. I., Rakov V. V. Growth of single crystals of semiconductors in space: Results, Problems and Prospects. *Crystallography*. 1997, vol. 42, no. 5, pp. 913–923. (In Russ.)

2. Ge P., Nishinaga T., Huo C., Xu Z., He J., Masaki M., Washiyama M., Xie X., Xi R. Recrystallization of GaSb under microgravity during China returnable satellite No. 14 mission. *Microgravity Q.* 1993, vol. 3, no. 2–4, pp. 161–165.

3. Voloshin A. E., Nishinaga T., Ge P., Huo C. Te distribution in space grown GaSb. *J. Crystal Growth*. 2002, vol. 234, no. 1, pp. 12–24. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01621-9

4. Ansys CFD // Lisence of IPMech RAS, No 659778–23–Aug–2011.

5. Ge P., Nishinaga T., Huo C. Huang W., Nakamura T., He J., Yu Y. Bridgman growth of GaSb crystal: Plan and ground based research. *Proc. 46th International Astronautical Congress*. Oslo (Norway), 1995. Pp. 1–7.

6. Voloshin A. E., Smol'sky I. L. Method for quantitative estimation of impurity inhomogeneities in silicon single crystals on the basis of analysis by X-ray plane-wave topograms. *Crystallography*. 1997, vol. 38, pp. 12–23. (In Russ.)

7. Voloshin A. E., Smol'sky I. L. Determination of quasiplastic strains in a crystalline plate based on a solution of the inverse problem of the theory of elasticity (one dimensional case). *Phys. St. Sol.(b)*. 1995, vol. 192, no. 1, pp. 73–86. DOI: 10.1002/pssb.2221920109

8. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskii A. M., Brodov M. E., Bystrov M. V., Vinogradov B. V., Vinokurova L. I., Gel'man E. B., Geppe A. P., Grigor'ev I. S., Gurtovoi K. G., Egorov V. S., Elets'kii A. V., Zarembo L. K., Ivanov V. Yu., Ivashintseva V. L., Ignat'ev V. V., Imamov R. M., Inyushkin A. V., Kado-bnova N. V., Karasik I. I., Kikoin K. A., Krivoruchko V. A., Kulakov V. M., Lazarev S. D., Lifshits T. M., Lyubarskii Yu. E., Marin S. V., Maslov I. A., Meilikhov E. Z., Migachev A. I., Mironov S. A., Musatov A. L., Nikitin Yu. P., Novitskii L. A., Obukhov A. I., Ozhogin V. I., Pisarev R. V., Pisarevskii Yu. V., Ptuskin V. S., Radtsig A. A., Rudakov V. P., Summ B. D., Syunyaev R. A., Khlopkin M. N., Khlyustikov I. N., Cherepanov V. M., Chertov A. G., Shapiro V. G., Shustr'yakov V. M., Yakimov S. S., Yanovskii V. P. Pod. red. I. S. Grigor'eva, E. Z. Meilikhova. *Fizicheskie velichiny: Spr.* [Physical quantities: B.R.] Moscow: Energoizdat, 1991. 1232 p. (In Russ.)

9. Glazov V. M., Chizhevskaya S. N., Glagoleva N. N. Liquid semiconductors. Moscow: Nauka, 1967. 224 p. (In Russ.)

10. Prostomolotov A. I., Verezub N. A., Voloshin A. E. Simplified numerical approach for estimation of effective segregation coefficient at the melt/crystal interface. *J. Crystal Growth*. 2014, vol. 401, no. 1, pp. 111–115. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.02.029

11. Duffar T., Boiton P., Dussere P., Abadie J. Crucible de-wetting during Bridgman growth in microgravity. II. Smooth crucibles. *J. Crystal Growth*. 1997, vol. 179, no. 3–4, pp. 397–409. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00178-4

12. van Run A. M. J. G. Computation of striated impurity distributions in melt-grown crystals, taking account of periodic remelt. *J. Crystal Growth*. 1979, vol. 47, no. 5–6, pp. 680–692. DOI: 10.1016/0022-0248(79)90012-5

13. Müller G. Convection and inhomogeneities in crystal growth from the melt. *Crystals*. 1988, vol. 12, pp. 1–136. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9_1

14. Jung T., Muller G. Amplitude of doping striation: comparison of numerical calculation and analytical approaches. *J. Crystal Growth*. 1997, vol. 171, no. 3–4, pp. 373–379. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00704-X

15. Haddad F. Z., Garandet J. P., Henry D., Ben Hadid H. Analysis of the unsteady segregation in crystal growth from a melt I. Fluctuating interface velocity. *J. Crystal Growth*. 1999, vol. 204, no. 1–2, pp. 213–223. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00093-7

16. Voronkov V. V. Overcooling on the edge appearing on rounded crystallization front. *Crystallography*. 1972, vol. 17, pp. 909–917. (In Russ.)

Acknowledgements. The work was performed with support of the Russian Fundamental research Fund (Grants Nos. 12–02–01126, 14–08–00454).

Received January 27, 2015