

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тверской государственный университет»

На правах рукописи

Айдинян Нарек Ваагович

КИНЕТИКА РОСТА КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ПАРАТЕЛЛУРИТА И ГЕРМАНИЯ В МЕТОДЕ ЧОХРАЛЬСКОГО

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м.н., доцент Колесников А.И.

Тверь 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	13
1.1. Нормальный и послойный рост кристаллов.....	13
1.2. Кинетические коэффициенты роста граней и их анизотропия	17
1.3. Морфология кристаллов, растущих послойным механизмом	20
1.4. Влияние примесей на кинетику роста кристаллов из расплава	23
ГЛАВА 2. РАСЧЕТ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛА ИЗ РАСПЛАВА	33
2.1. Расчет истинной скорости роста кристалла способом Чохральского	33
2.2. Теоретические оценки асимметрии скоростей роста и плавления кристаллов.....	52
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РОСТА ИЗ РАСПЛАВА КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛУРИТА И ГЕРМАНИЯ	62
3.1. Выращивание кристаллов парателлурита способом Чохральского	62
3.1.1. Ростовые параметры	62
3.1.2. Гидродинамика расплава	63
3.1.3. Измерения температурных полей	69
3.1.3.1. Измерения с помощью термопар.....	69
3.1.3.2. Измерения с помощью тепловизионных инфракрасных камер.....	71
3.1.3.3. Измерения с помощью цифровых фото-видеокамер	76
3.1.4. Измерения константы испарения расплава диоксида теллура.....	87

3.2. Выращивание кристаллов германия способом Чохральского	91
3.2.1. Ростовые параметры	91
3.2.2. Гидродинамика расплава	93
3.2.3. Измерения температурных полей	98
3.2.3.1. Измерения с помощью термопар.....	98
3.2.3.2. Измерения с помощью цифровых фото-видеокамер	107
3.3. Расчеты кинетических коэффициентов	1111
3.3.1. Кинетические коэффициенты при росте кристаллов парателлурита.....	1111
3.3.2. Кинетические коэффициенты при росте кристаллов германия.	1122
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ НА МОРФОЛОГИЮ И ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА И ГЕРМАНИЯ	1144
4.1. Морфология кристаллов парателлурита и ее связь с кинетикой кристаллизации.....	1144
4.2. Морфология кристаллов германия и ее связь с кинетикой кристаллизации.....	1177
4.3. Дефекты структуры кристаллов парателлурита и связь их образования с ростовой кинетикой	1244
4.4. Дефекты структуры кристаллов германия и связь их образования с ростовой кинетикой	1333
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Многие важные составляющие современной жизни неразрывно связаны с использованием разнообразных электронных и оптоэлектронных устройств, элементами которых являются монокристаллы. Как и наиболее массово выпускаемые в мире монокристаллы кремния, входящие практически во все электронные микросхемы, большинство из наиболее ценных в техническом отношении кристаллов искусственно производятся путем выращивания из расплава [1–6]. При этом самые распространенные способы получения кристаллов из расплава – это способы Чохральского, Бриджмена-Стокбаргера, Киропулоса и Степанова [2–5]. Монокристаллы парателлурита и германия, изучение кинетики роста которых является темой настоящей работы, также выращиваются из расплава и являются чрезвычайно ценными, а иногда и безальтернативными материалами для целого ряда приборов и устройств акустооптики и фотоники [7–10]. Парателлурит обладает необычно высоким коэффициентом акустооптического качества M_2 в своем диапазоне прозрачности (0,35–5,5 мкм), вследствие чего используется в акустооптических устройствах почти всех известных типов [25]. Также очень высокое относительное двулучепреломление позволяет использовать эти монокристаллы в качестве материала для двупреломляющих и поляризационных призм, фазовращательных пластинок [8]. Уникально большие для магнитно-неупорядоченных веществ значения констант Верде, в особенности, в ближнем УФ диапазоне, указывают на возможность применения парателлурита для модуляции света на основе прямого магнитооптического эффекта Фарадея [7]. Необычно большое для диэлектриков удельное оптическое вращение плоскости поляризации в кристаллах парателлурита для длины волны 335 нм делает перспективным создание дефлекторов ультрафиолетового излучения лазеров на ИАГ: Nd^{3+} , работающих на третьей гармонике генерационной волны 1,06 мкм и широко выпускаемых

промышленностью [11]. Наконец, совсем недавно – в последнее десятилетие – были разработаны и успешно испытаны АОДЛЗ (акустооптические дисперсионные линии задержки) на основе крупногабаритных монокристаллов парателлурита, предназначенные для сжатия и корреляции импульсов сверхмощных фемтосекундных лазерных систем [12–15].

Полупроводниковые монокристаллы германия, помимо традиционного использования в электронике и классической оптике (в качестве линз и защитных окон объективов тепловизионных инфракрасных устройств) нашли применение в акустооптике (в дефлекторах излучения CO₂ лазеров) и фотовольтаике (в качестве подложек в многослойных структурах солнечных элементов) [9–10].

Монокристаллы парателлурита наиболее крупных размеров и наиболее высокого структурного качества выращиваются из расплава способами Чохральского и Бриджмена-Стокбаргера [16–18]. Монокристаллы германия максимальных размеров, имеющие наибольшую оптическую однородность, минимальную плотность дислокаций и наивысшую однородность распределения удельного электросопротивления, также выращиваются указанными способами, но для некоторых технических применений используются способы Степанова, Киропулоса и способ направленной кристаллизации [9, 10]. За последние годы в выращивании крупногабаритных монокристаллов парателлурита и германия достигнуты значительные успехи. Максимальный диаметр кристаллов парателлурита удалось довести до 85–90 мм. Освоено промышленное производство кристаллов германия диаметром 300–350 мм. Среднюю плотность дислокаций удалось снизить до значений $\sim 10^3 \text{ см}^{-2}$ и $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$, соответственно. Тем не менее, указанные достижения сегодня уже не следует считать вполне удовлетворительными, поскольку в настоящее время появилась острая потребность в монокристаллах парателлурита и германия еще больших размеров и еще более высокого структурного совершенства.

Действительно, в широкоапертурных акустооптических электронно-перестраиваемых фильтрах для дальнейшего повышения спектрального разрешения необходимы светозвукопроводы из парателлурита с размерами от $60 \times 60 \times 60$ мм и более. Еще в большей степени требования увеличения размеров касается элементов из парателлурита для акустооптических дисперсионных линий задержки, поскольку время задержки импульсов в них пропорционально длине кристалла вдоль лазерного луча и направления распространения ультразвука. Уже в настоящее время для разрабатываемых перспективных типов АОДЛЗ оптимальные максимальные размеры элементов из кристаллов в этом направлении должны превышать 100–110 мм. При этом и для фильтров, и для АОДЛЗ новых типов необходимы кристаллы парателлурита с еще большей оптической однородностью, с меньшей плотностью дислокаций, с меньшей концентрацией неконтролируемых примесей, чем у кристаллов, получаемых по современным технологиям.

Для монокристаллов германия важнейшими проблемами является снижение плотности дислокаций до значений $10\text{--}100\text{ cm}^{-2}$, а также понижение концентраций кислорода в материале [9, 10, 19, 20].

Также, как и для парателлурита, и вообще, для любых кристаллов, ростовая кинетика кристаллов германия физически определяет и процессы захвата примесей, и формирование дислокационной структуры, и остаточные механические напряжения, а также однородность оптических и электрических свойств материала. Между тем, судя по публикациям, кинетика кристаллизации германия изучена крайне неполно. Это существенно препятствует дальнейшему прогрессу в области получения бездислокационных кристаллов германия, а также кристаллов германия с равномерным распределением легирующих примесей, например, атомарного кислорода.

Таким образом, актуальность темы диссертации определяется, с одной стороны, возросшими в настоящее время требованиями к размерам и структурному совершенству важнейших и востребованных в оптоэлектронике и фотонике кристаллов парателлурита и германия. С другой стороны, для

удовлетворения современным требованием необходима оптимизация процессов получения этих кристаллов из расплава, которая может быть достигнута только путем исследований недостаточно изученной на сегодня кинетики кристаллизации парателлурита и германия с последующим практическим использованием изученных закономерностей в ростовых технологиях.

Цель настоящей работы – исследование кинетики и механизмов роста монокристаллов парателлурита и германия из расплава способом Чохральского. Для достижения цели были сформулированы и поставлены следующие задачи:

- Измерение температурных полей в камерах ростовых установок и на поверхности расплава в тиглях, а также исследование гидродинамики расплава в процессах вытягивания кристаллов парателлурита и германия по Чохральскому.
- Вывод формул для истинных мгновенных скоростей вертикального и радиального роста кристаллов способом Чохральского с учетом понижения уровня расплава, в том числе, из-за испарения со свободной поверхности между кристаллом и стенками тигля.
- Измерение константы испарения расплава диоксида теллура.
- Теоретические оценки асимметрии процессов роста и плавления кристаллов с точки зрения кинетики.
- Исследование связи габитуса, макроморфологии и микроморфологии поверхности монокристаллов парателлурита и германия, а также гидродинамики расплава в процессах вытягивания кристаллов парателлурита и германия по Чохральскому с условиями, существовавшими во время образования кристаллов.
- Расчет кинетических коэффициентов для роста кристаллов парателлурита и германия, установление типов механизмов роста, реализующихся при использовании способа Чохральского.

Научная новизна

- Впервые получены данные о распределении температуры по поверхности расплава в тиглях при выращивании монокристаллов парателлурита и германия способом Чохральского.
- Разработан и практически реализован новый способ измерения температуры локальных участков свободной поверхности расплава в тигле при выращивании кристаллов способом Чохральского.
- Выведены соотношения для истинных вертикальной и радиальной мгновенных скоростей роста кристаллов по Чохральскому, впервые учитывающие понижение уровня расплава за счет испарения расплава.
- Впервые измерена константа испарения расплава диоксида теллура в условиях выращивания кристаллов парателлурита.
- Впервые с помощью тепловизионной техники и цифровой видеоаппаратуры изучена гидродинамика расплава при выращивании кристаллов парателлурита и германия.
- Впервые обнаружены экспериментально при выращивании германия и парателлурита, а также обоснованы теоретически явления, связанные с асимметрией кинетики процессов роста и плавления кристаллов.
- Впервые определены кинетические коэффициенты, характеризующие процессы роста кристаллов парателлурита и германия по нормальному механизму.

Практическая значимость

Результаты измерений температурных полей и гидродинамики расплава при получении кристаллов парателлурита и германия, анализ их влияния на ростовую кинетику и структурное качество материалов использованы при оптимизации соответствующих ростовых технологий. Найденные при этом общие закономерности и сделанные из них выводы могут применяться при разработке или коррекции технологий выращивания монокристаллов других

веществ, у расплавов которых значения критерия Прандтля лежат в максимально широком диапазоне.

Целенаправленно оптимизированная в соответствии с результатами исследований ростовая кинетика приводит к существенному улучшению структурного качества и однородности свойств монокристаллов парателлурита и германия. При распространении подходов и методов, развитых в настоящей работе, на процессы выращивания способом Чохральского других технически ценных для электроники, оптики и фотоники кристаллов следует ожидать аналогичных положительных эффектов.

Методология и методы исследований

При исследованиях микроморфологии ростовых поверхностей кристаллов использованы методы оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, микрорентгеновского анализа и интерференционной профилометрии.

Температурные поля в расплаве, кристалле и окружающем ростовом пространстве исследованы с помощью термопар и тепловизионной аппаратуры, а также разработанным бесконтактным методом. Новый метод включает получение с помощью цифровой фото-видеоаппаратуры цветных изображений поверхности расплава с кристаллом и последующий компьютерный анализ по трем цветовым каналам (RGB) интенсивности, записанной в пикселях ПЗС матрицы, соответствующих отдельным участкам или точкам в изображении, выбранным пользователем.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту

- При выращивании крупногабаритных монокристаллов парателлурита и германия способом Чохральского могут иметь место оба механизма роста – нормальный и послойный (тангенциальный).
- Микрорельеф боковых поверхностей кристаллов обоих веществ свидетельствует о некоторой асимметрии процессов роста и плавления:

при одних и тех же по модулю переохлаждении и перегреве расплава линейная скорость роста больше линейной скорости плавления.

- Данные о переохлаждениях на межфазной границе, полученные с помощью разработанного метода измерения температуры поверхности расплава, заключающегося в компьютерном анализе цветных изображений, фиксируемых цифровой видеокамерой, позволяют оценить кинетические коэффициенты для роста кристаллов по нормальному механизму. У парателлурита кинетический коэффициент составляет $\sim 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, у германия $\sim 10^{-4} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
- Установленные особенности гидродинамики, состоящие в образовании в тигле вихрей переохлажденного расплава, обращающихся вокруг вытягиваемого кристалла, позволяют путем рассчитываемого понижения скорости вращения длительное время поддерживать неизменными ростовую кинетику и форму кристаллизации, близкую к плоской.

Достоверность результатов

Достоверность результатов диссертации обосновывается экспериментальной проверкой теоретических положений, выполненных с помощью современных методов и аппаратуры, апробацией на научных конференциях, публикациями в рецензируемых изданиях, практическим использованием при получении монокристаллов парателлурита и германия с улучшенными структурными и оптическими характеристиками.

Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях, включая 3 статьи в журналах из списка ВАК.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (г. Ставрополь, 22–27 апреля 2012 г.), Международной междисциплинарной научной конференции «Синергетика в общественных и

естественных науках» (г. Тверь, ТвГУ. 17–21 апреля 2013 г.), Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых с международным участием «Физика, химия и новые технологии» в рамках программы XXII Каргинских чтений (г. Тверь, 26–28 марта 2015 г.), Шестой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (г. Москва, 26–28 мая 2015 г.), XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (г. Курск, 24–26 мая 2016 г.), Первом Российском кристаллографическом конгрессе (г. Москва, ВДНХ, 21–26 ноября 2016 г.), Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых с международным участием «Физика, химия и новые технологии» в рамках программы XXIII Каргинских чтений (г. Тверь, 24–26 марта 2016 г.), VI Международной конференции по фотонике и информационной оптике (г. Москва, НИЯУ МИФИ, 1–3 февраля 2017 г.), Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых с международным участием «Физика, химия и новые технологии» в рамках программы XXIV Каргинских чтений (г. Тверь, 23 марта 2017 г.), IV Международной научно-практической конференции «Прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий». (г. Майкоп, 15–18 мая 2017 г.), 3-ей Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (г. Курск, Юго-Западный государственный университет. 23–25 мая 2017 г.).

Настоящая работа выполнена на кафедре прикладной физики Тверского государственного университета. Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР, в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (Соглашение № 14.574.21.0084 от 08.07.2014; RFMEFI57414X0084).

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Работа содержит 158 страниц основного текста, 77 рисунков, 2 таблицы, 123 наименования цитированной литературы.

Личный вклад автора

Диссидентом совместно с научным руководителем проводились: выбор темы, постановка задач, планирование работы и структуры диссертации, обсуждение полученных результатов. Самостоятельно автором выполнены эксперименты по исследованию микроморфологии ростовых поверхностей монокристаллов парателлурида и германия с помощью оптического поляризационного микроскопа МИМ-8, атомно-силового микроскопа Solver P47, интерференционного профилометра NanoMap 1000 WLI, растрового электронного микроскопа JOEL 6610LV. Самостоятельно изучены температурные поля в ростовом пространстве камер установок по выращиванию монокристаллов парателлурида и германия с помощью термопар и тепловизионной камеры FLIR, с помощью цифровой видеотехники и специальной компьютерной программы обработки изображений изучены распределения температуры и гидродинамика в приповерхностных слоях расплавов диоксида теллура и германия в процессах получения кристаллов обоих веществ способом Чохральского.

Авторским являются расчеты истинных скоростей вертикального и радиального роста кристаллов с учетом понижения уровня расплава и его испарения, а также теоретический анализ явлений, связанных с асимметрией процессов кристаллизации и плавления.

ГЛАВА 1. МЕХАНИЗМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Нормальный и послойный рост кристаллов

Рост кристалла из расплава является фазовым переходом первого рода, при котором происходит превращение переохлажденной жидкости в твердое, упорядоченное состояние с меньшей свободной энергией [2, 5]. Избыточная энергия выделяется в виде скрытой теплоты кристаллизации. Наиболее крупные и совершенные монокристаллы выращивают из перегретых расплавов методами, в которых используется введение в жидкую фазу затравочного кристалла, исключающее самопроизвольное зарождение твердой фазы в объеме расплава или на поверхностях сосудов, содержащих расплав – тиглей, лодочек, контейнеров [1–6]. Идеальными с точки зрения структурного совершенства выращиваемого кристалла, определяющими не только малыми средними плотностями дефектов кристаллической решетки, но и их максимально равномерным распределением по объему, являются условия роста, близкие к равновесным, т.е., с минимальной скоростью и, следовательно, при как можно меньших переохлаждениях $\Delta T = T - T_0$, где T – температура расплава, T_0 – равновесная температура фазового перехода [2, 4, 5]. Это положение, выполнение которого всегда подтверждалось экспериментально для сотен кристаллов разных веществ, при выращивании способом Чохральского кристаллов парателлурита [8, 16, 18, 27, 30, 43, 56] и германия [27, 32–34, 63], не может применяться без ограничений, диктуемых экономическими, технологическими и социальными обстоятельствами. Действительно, монокристаллы высокого качества, больших размеров и в большом количестве должны выращиваться за разумно ограниченное время и с приемлемыми энергозатратами.

При рассмотрении кинетики кристаллизации из расплава используются следующие модельные представления о структуре поверхности кристалла на межфазной границе, из которых выводятся зависимости линейной скорости

роста от степени отклонения от фазового равновесия, определяемой переохлаждением ΔT расплава.

Рассматриваются полная энергия и энтропия поверхности в случаях, когда поверхность атомно-гладкая или атомно-шероховатая. Свободная энергия Гельмгольца G записывается в форме

$$G = U - T S \quad (1.1)$$

где U – полная энергия, T – абсолютная температура, S – энтропия. Вводятся такие величины как N – число атомов в плоской решетке (число частиц на поверхности) и N_1 – число адатомов (число абсорбированных частиц). При этом отношение этих величин $\theta = N_1/N$ указывает на степень покрытия поверхности атомами. Вероятность атому иметь соседа равна θ , а не иметь $(1 - \theta)$. Если Z – число связей между атомами, а ε – энергия связи, то полную энергию нескомпенсированных связей можно записать как

$$U = N_1 Z \varepsilon (1 - \theta) = N \theta Z \varepsilon (1 - \theta) \quad (1.2)$$

Число способов посадить N_1 частиц на N частиц равно

$$S = k \ln\{N! N_1! (N - N_1)\} \quad (1.3)$$

откуда, применив формулу Стирлинга, получим

$$S/kN = -\theta \ln\theta - (1 - \theta) \ln(1 - \theta) \quad (1.4)$$

где k – константа Больцмана. С учетом (1.1) из (1.4) следует:

$$G/NkT = (Z\varepsilon/kT) \theta (1 - \theta) + \theta \ln\theta + (1 - \theta) \ln(1 - \theta) \quad (1.5)$$

Для определения минимальных значений свободной энергии выражение (1.5) дифференцируется по параметру θ :

$$\frac{d(G/NkT)}{d\theta} = \frac{Z\varepsilon}{kT} (1 - 2\theta) + \ln\frac{\theta}{1-\theta} = 0 \quad (1.6)$$

$$\frac{d^2(G/NkT)}{d\theta^2} = -2 \frac{Z\varepsilon}{kT} + \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} \quad (1.7)$$

При $\theta = 1/2$ имеем экстремум. Если $Z\varepsilon/kT < 2$, то вторая производная положительна, и на кривой минимум: поверхность шероховатая.

При $Z\varepsilon/kT > 2$ вторая производная отрицательна, и мы имеем два минимума при $\theta \rightarrow 0$ и при $\theta \rightarrow 1$: поверхность атомно-гладкая. Величина $\Delta H = Z\varepsilon$ характеризует энталпию фазового перехода. Таким образом, отнеся эту величину к энергии kT , получаем число, удобное для оценок степени шероховатости поверхности кристалла в процессе фазового перехода. Это число было введено в теорию роста кристаллов Джексоном [61] и в настоящее время называется критерием Джексона. По Джексону, при $\Delta H_{пл}/RT_{пл} < 2$ плотноупакованные грани должны быть шероховатыми, а при $\Delta H_{пл}/RT_{пл} > 4$ – гладкими [2–6]. Принимая во внимание, что для TeO_2 величина $\Delta H_{пл} = 29,5$ кдж/моль, $T_{пл} = 1006$ К, находим критерий Джексона для парателлурита равным 3,53. Такое промежуточное значение между 2 и 4 говорит о том, что при температуре плавления наиболее плотноупакованные грани могут быть как шероховатыми, так и гладкими. Для кристаллов германия критерий Джексона равен 2,78, что также говорит о возможности существования при температурах, близких к температуре плавления, как атомно-гладких, так и шероховатых поверхностей на кристаллах германия.

Присоединение новых частиц к атомно-шероховатых (диффузным) поверхностям происходит с макроскопической точки зрения в любом месте, так что поверхность в процессе роста смещается по нормали к самой себе в каждой своей точке. Такой рост называется нормальным.

Атомно гладкие поверхности, напротив, растут путем последовательного отложения слоев, т.е. тангенциального перемещения ступеней. Такой рост называют тангенциальным или послойным.

При нормальном механизме роста, в случае перехода частицы из кристалла в среду в условиях равновесия, она должна изменить свою энергию на

$$\varepsilon_c - \varepsilon_k = T_0(S_c - S_k) \equiv \Delta H \quad (1.8)$$

где ε_k и ε_c – средние энергии частиц, занимающих равновесные положения в кристалле и среде. Кроме того, она должна, вообще говоря, преодолеть некоторый потенциальный барьер E . Энергия активации E определяется конфигурацией активационного комплекса в жидкости, т.е. расположением ближайших соседей частиц, совершающей переход из жидкой фазы в твердую. На границе кристалл – расплав эти конфигурации определяются структурами жидкой и твердой фаз, а вероятность появления наиболее выгодного для перехода комплекса – легкостью изменения ближнего порядка в жидкости.

Скорость движения атомно шероховатой границы при росте из расплава оценивается следующим образом [2, 4, 5]. Согласно [2], среднее расстояние между изломами на ступени с ориентацией относительно направления ПЦС (периодической цепи связи) выражается формулой

$$\lambda_u = \frac{1}{n_+ - n_-} = \lambda_{uo} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_{uo}}{a} \right) \varphi^2 \right] \quad (1.9)$$

где n_+ и n_- – количество единичных положительных и отрицательных изломов на единицу длины ступени, a – параметр решетки, λ_{uo} – величина, определяемая температурой.

Значение λ_u соответствует среднему расстоянию между изломами для ступени, совпадающей по направлению с ПЦС. Число j_+ атомов, переходящих из расплава в кристалл в единицу времени на одном изломе, и обратный поток из кристалла в расплав j_- можно записать в виде

$$j_+ = v \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \exp(-E/kT); \quad j_- = v \exp[-(E+\Delta H)/kT] \quad (1.10)$$

где v – частота тепловых колебаний атомов в кристалле и жидкости (при этом частоты считаются равными), а $\exp(-\Delta S/k)$ – вероятность пребывания атома жидкости у излома в наиболее выгодном активационном комплексе, отвечающем барьера E . Согласно принципу детального равновесия, потоки равны ($j_+ = j_-$) при $T = T_0$. Поэтому $\Delta S = S_c - S_k$. Вероятность встретить излом на поверхности есть $(a/\lambda_u)^2$. Отсюда находится скорость перемещения фазовой границы

$$V \simeq \beta^T \Delta T \quad (1.11)$$

где $\Delta T = T_0 - T$ – переохлаждение расплава,

$$\beta^T \simeq \left(\frac{a}{\lambda_u}\right)^2 a v \frac{\Delta S}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.12)$$

Величина β^T называется кинетическим коэффициентом кристаллизации из расплава. При получении выражения (1.12) используется условие малости переохлаждения ΔT на фронте кристаллизации в виде $\Delta S \Delta T / kT \ll 1$.

Таким образом, при нормальном механизме роста скорость перемещения фронта кристаллизации прямо пропорциональна переохлаждению расплава.

При послойном (тангенциальном) механизме роста скорость R перемещения ступенчатой поверхности параллельно себе вдоль нормали к исходной сингулярной грани определяется выражением [2, 4, 5]:

$$R = \frac{a}{\lambda} V = |p| V \quad (1.13)$$

где λ – расстояние между ступенями, a – высота ступени, $p = \tan \theta$ – тангенс угла наклона поверхности к сингулярной грани, а скорость V – функция от p .

1.2. Кинетические коэффициенты роста граней и их анизотропия

Ввиду сложностей технического характера, связанных с непосредственным измерением переохлаждений расплава на фронте кристаллизации и измерением мгновенной скорости перемещения межфазной границы, оказываются полезными косвенные способы оценки кинетических коэффициентов [2, 4, 6, 54].

В частности, морфологические неустойчивости, заключающийся в появлении прогиба в центре грани, отставании при росте центрального участка грани и в конечном итоге – в скелетном росте (рисунок 1.1) – позволяют оценить истинное значение кинетического коэффициента. В работе [54] проведены исследования формы боковой поверхности кристаллов парателлурида граничных форм при переходе к скелетному росту. Типичным

случае является прогиб первоначально плоской грани $(\bar{1}10)$ кристалла диаметром 4 см при превышении этой гранью размера 0,5 см. Форма такого кристалла хорошо аппроксимируется фигурой, состоящей из двух пересекающихся окружностей, центры которых O_1 и O_2 находятся на расстоянии 0,5 см (рисунок 1.1). В [2] приведено выражение для критического размера плоской грани l_{kp} :

$$l_{kp} = N(\theta)(p_{kp} - p_1)\lambda_L / b^T(p_1)T_a \quad (1.14)$$

где $p = \tan\theta_i$ – локальные наклоны поверхности, p_{kp} – критический наклон, p_1 соответствует ориентации сингулярной грани, a_s – температуропроводность расплава, $b^T(p_1)$ – кинетический коэффициент для сингулярной грани, $T_a = \Delta H/c$ – отношение удельной теплоты плавления к теплоемкости при постоянном объеме, q – параметр анизотропии, т.е. логарифмическая производная кинетического коэффициента b :

$$\theta = d \ln b(p) / dp = \frac{1}{b} \frac{db}{dp} \Big|_{p=p_1} \quad (1.15)$$

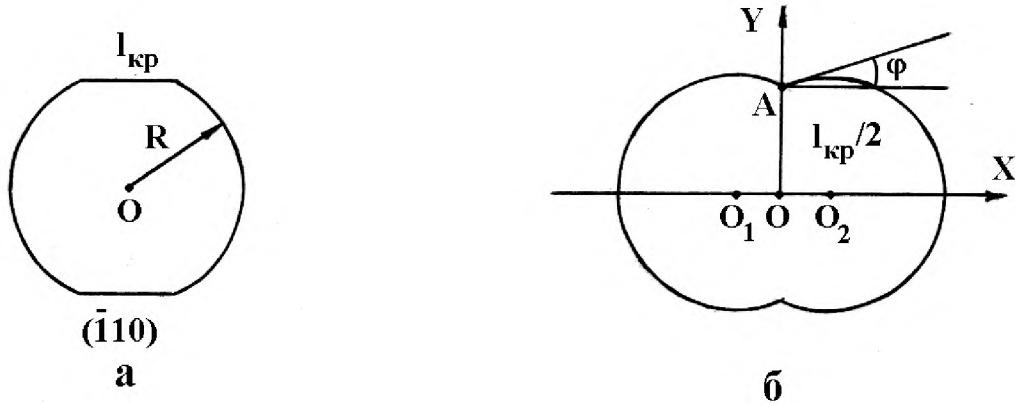


Рисунок 1.1 – Последовательные стадии развития скелетного кристалла парателлурита из правильно ограненного; а – максимальный размер грани до потери устойчивости, б – максимальный локальный наклон поверхности в центре грани – точке А

Функция $N(q) = 2,5 q$ при $q \gg 1$ и $N(q) = 1$ при $q \leq 1$.

Параметр q максимальен для сингулярных ориентаций, где $q = 1/p$. Выражение для b^T получается из (1.14):

$$b^T = \frac{l_{kp}\Delta H}{\lambda_L \rho_L N(\theta) p_{kp}} \quad (1.16)$$

Значение локального наклона в центре грани находится на основании формы боковой поверхности:

$$p_{kp} = \tan \varphi = y'(A), \text{ где } y^2 = R^2 - \left(x - \frac{l_{kp}}{2} \right)^2,$$

R – радиус невозмущенной части кристалла.

Поскольку величина $y' = (2x + l_{kp})/2\sqrt{R^2 - \left(x - \frac{l_{kp}}{2} \right)^2}$ имеет в точке A , для которой $x=0$, значение $y' = l_{kp}/\sqrt{4R^2 - l_{kp}^2}$, значение b^T можно найти из выражения:

$$b^T = \frac{2\Delta H \sqrt{4R^2 - l_{kp}^2}}{\lambda_L \rho_L N(\theta)}. \quad (1.17)$$

При вычислениях по формулам (1.16, 1.17) локальный наклон p_{kp} оказывается равным 0,259, т.е. $q = 1/p = 3,86$.

С учетом этого имеем $N(q) = 2,5q = 9,65$. Тогда, после подстановки данного значения в (1.17), получаем значение кинетического коэффициента для грани (110) $b^T = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Его близость к значению кинетического коэффициента $b^T = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, полученному независимо при измерениях гранных полосок и вычислениях, основанных на экспериментально определенных температурных градиентах, позволяет относиться к величинам градиентов ∇T порядка $0,1\text{--}1 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1}$ и переохлаждения ΔT порядка $1 \cdot 10^{-3} \text{ К}$, как к наиболее достоверно отражающим процессы роста округлых и гранных форм

совершенных кристаллов парателлурита при одновременной реализации нормального и тангенциального механизмов кинетики.

1.3. Морфология кристаллов, растущих послойным механизмом

Для определения условий, при которых реализуется послойный механизм роста особых сингулярных граней {110} монокристаллов парателлурита, в работе [27, 54] были проведены измерения переохлаждений расплава ΔT , температурных градиентов ∇T и скоростей роста V . Оценки кинетических коэффициентов производились с помощью данных о размерах граней {110}, проявляющихся на боковых поверхностях кристаллов и фронтах кристаллизации.

Как следует из рассмотренной ранее морфологии парателлурита, сочетание чисто гранных и чисто округлых форм на одном кристалле говорит об одновременной реализации тангенциального и нормального механизмов роста.

В соответствии с [2, 4], при нормальном механизме роста кинетический коэффициент β^T определяется формулой:

$$\beta^T \approx \left(\frac{a}{\lambda_u} \right)^2 a v \frac{\Delta S}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.18)$$

где ΔT – переохлаждение, $\Delta S/k = \Delta H_{III}/kT$ – критерий Джексона, T – температура плавления, a – высота излома ступени на атомно-шероховатой границе, $\lambda_u \approx 3$ а – среднее расстояние между изломами, n – частота тепловых колебаний в кристалле, E – энергетический барьер между твердой и жидкой фазами. При вычислении по формуле (1.18) в качестве a взято среднее значение между параметрами a и c для парателлурита – $6 \cdot 10^{-8}$ см. Частота n соответствует краю поглощения в ИК-области – $6 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Для $T = 1006$ К и $\Delta S/k = 3,53$ с учетом того, что $E \ll \Delta H$, получено $\beta^T \approx 40$ см·с⁻¹·К⁻¹. Это значение примерно в

20 раз выше, чем теоретически рассчитанное для кристаллов кремния, хотя экспериментально найденные значения лежат в интервале $1\text{--}50 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Другим способом оценки кинетических коэффициентов является использование соотношений [2], связывающих размеры иногда появляющихся на окружном фронте кристаллизации сингулярных граней с переохлаждениями, температурными градиентами и радиусами кривизны окружных фронтов:

$$\Delta T_{\max} = G d^2 / 4R = \left(\frac{\lambda_s \frac{dT_s}{dn} + \lambda_L \frac{dT_L}{dn}}{\lambda_s + \lambda_L} \right) \frac{d^2}{4R} \quad (1.19)$$

где G – обобщенный (взвешенный) градиент температуры на фронте роста, R – радиус кривизны окружного фронта роста (рисунок 1.2).

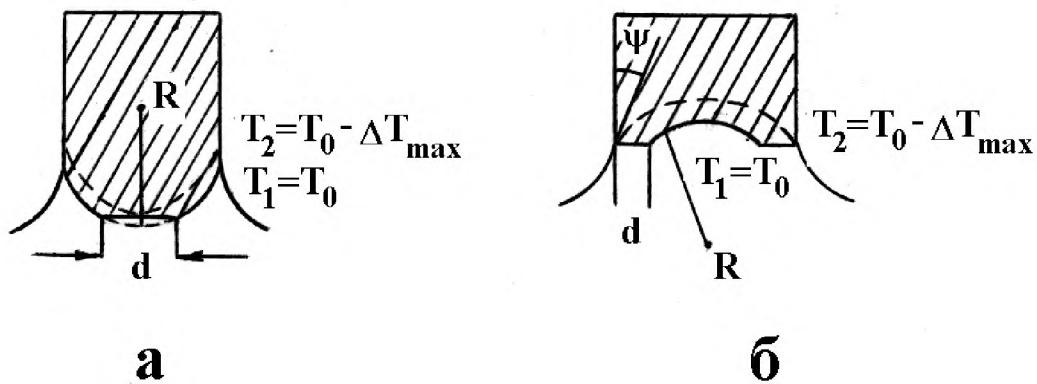


Рисунок 1.2 – Образование сингулярной грани на окружном фронте роста кристалла (заштрихован). а – выпуклый фронт, б – вогнутый фронт.

Ширина гранной полоски, возникающей на периферии вогнутого фронта роста, равна:

$$d = \frac{\Delta T_{\max}}{G \cos \psi} = \frac{\Delta T_{\max}}{G_r}, \quad (1.20)$$

где угол ψ образован изотермой $T = T_0$ и боковой поверхностью кристаллического цилиндра, $G_r = G \cdot \cos \psi$ – обобщенный радиальный температурный градиент.

Для кристаллов диаметром 6 см с размерами гранных полосок в центре $d_1 = 0,3$ см и $d_2 = 0,1$ см на периферии фронта при $R_1 = 10$ см и $R_2 = 6$ см с учетом значений теплопроводности кристалла и расплава $\lambda_S = 3 \cdot 10^5$ эрг·см $^{-1}$ ·К $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\lambda_L = 1 \cdot 10^5$ эрг·см $^{-1}$ ·К $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и температурных градиентов, измеренных в настоящей работе $dT_s/dn = 1$ К·см $^{-1}$, $dT_L/dn = 0,1$ К·см $^{-1}$ имеем, согласно (1.19) и (1.20) значения максимальных переохлаждений $\Delta T_1 = 1,7 \cdot 10^{-3}$ К; $\Delta T_2 = 7 \cdot 10^{-2}$ К. Соответствующие кинетические коэффициенты для скоростей роста $2 \cdot 10^{-5}$ см·с $^{-1}$ и $3 \cdot 10^{-6}$ см·с $^{-1}$ оказываются равными $3 \cdot 10^{-2}$ см·с $^{-1}$ ·К $^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ см·с $^{-1}$ ·К $^{-1}$.

Еще одним способом оценки кинетических коэффициентов является измерение размеров ячеек, на которые разбивается фронт кристаллизации при росте из переохлажденного расплава. Такое явление, известное для других кристаллов, было зафиксировано и в настоящей работе (рисунок 1.3). Средние размеры ячеек равнялись 0,03 см.

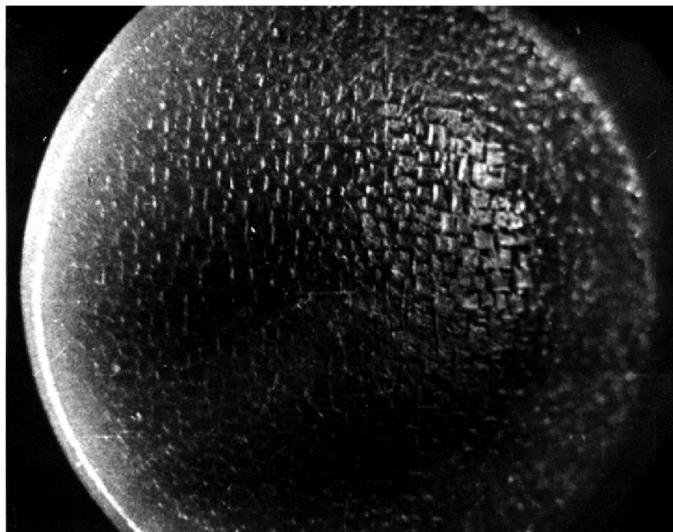


Рисунок 1.3 – Фронт кристалла пурпурита при потере морфологической устойчивости. Средний размер ячеек – 0,03 см.

Согласно [2], фронт устойчив для гофра-возмущения с длиной волны 1:

$$\lambda < \lambda_{kp} < 2 \pi \sqrt{\Omega \alpha / (-\Delta T)} \Delta S , \quad (1.21)$$

где Ω – объем молекулы, α – удельная свободная поверхностная энергия, ΔT – температурный градиент, ΔS – энтропия плавления в расчете на одну частицу. Используя значения $\Omega = 27,54 \text{ \AA}^3$, $\alpha = 80 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2}$, $\Delta S = 2,42 \cdot 10^{-16} \text{ эрг}\cdot\text{K}^{-1}$ и преобразуя (1.21), получим:

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{4\pi\Omega\alpha}{\lambda_{\text{кр}}^2 \Delta S} = 2,76 \text{ К} \quad (1.22)$$

Приблизительно такие значения переохлаждений расплава диоксида теллура были зафиксированы в экспериментальной части настоящей работы при росте дендритов и переходе от роста монокристаллов к росту поликристаллов.

1.4. Влияние примесей на кинетику роста кристаллов из расплава

Эффективный коэффициент $k_{\text{эфф}}$ сегрегации примеси в растущем из расплава кристалле, согласно [2, 4], определяется формулой

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0}{k_0(\rho_L/\rho_s) + [1 - k_0(\rho_L/\rho_s)] \exp[-Rt/D]}, \quad (1.23)$$

где ρ_L и ρ_s – плотности расплава и кристалла соответственно, k_0 – коэффициент сегрегации (распределения) примеси при скорости кристаллизации (скорости движения межфазной границы) $R = 0$; D – коэффициент диффузии примеси. Модель описывает только стационарное состояние и является одномерной, то есть описывает распределение примеси только вдоль направления роста. Считается, что на поверхности раздела (фронт кристаллизации) коэффициент k_0 имеет постоянное значение. Диффузия примеси рассматривается только в расплаве с постоянным значением коэффициента D . Перенос тепла учитывается только неявно – с помощью постоянной скорости перемещения R фазовой границы. Предполагается, что распределение концентрации c_L в жидкости зависит от координат только в слое толщиной δ – в пограничном слое. За пределами этого слоя предполагается полное перемешивание расплава, вызванное конвекцией, которая учитывается только с помощью параметра δ .

Физический смысл параметра δ становится ясным при введении в рассмотрение критерия подобия Пекле-Ре [4]. Этот критерий, называемый также концентрационным числом Пекле, характеризует относительный вклад конвективного и диффузионного потоков массы:

$$Pe = U_0 L / D, \quad (1.24)$$

где U_0 – скорость кристаллизации; L – характерная длина. Характеристическая скорость V определена как сумма:

$$V = R \left(\frac{\rho_s}{\rho_t} \right) + V_n, \quad (1.25)$$

где V_n – заранее неизвестная составляющая скорости, перпендикулярная к фазовой границе. При такой трактовке число Пекле может быть записано в виде

$$Pe = \frac{R_{cf} \delta_c}{D} + \frac{v_n \delta_c}{D}, \quad (1.26)$$

где $R_{cf} = R \left(\frac{\rho_s}{\rho_L} \right)$. Первый член в выражении (1.26) характеризует отношение потока вещества, обусловленного движением фронта кристаллизации, к диффузионному потоку. Второй член представляет собой отношение конвективного потока, вызванного внешними силами, к диффузионному потоку. Таким образом, из выражения (1.26) можно оценить влияние конвекции, сравнивая диффузионные длины. Отношение $y' = D/R_{ef}$ характеризует расстояние, на которое под действием диффузии может распространяться возмущение концентрации, вызванное сегрегацией. Оно направлено навстречу потоку примеси, который переносится через поверхность раздела в связи с движением фронта кристаллизации.

При $y' \approx \delta_c$ влияние диффузионного переноса распространяется в пределах концентрационного пограничного слоя толщиной δ_c . В этом случае можно считать, что в пограничном слое конвекции нет, и имеется застойная тонкая пленка расплава, примыкающая к межфазной границе. Поэтому в соотношении (1.26) можно пренебречь величиной V_n .

Напротив, при $y' > \delta_c$ профиль концентрации у поверхности раздела определяется конвективным переносом. В этом случае δ в выражении (1.26) является только «параметром подгонки» экспериментальных результатов измерения концентраций примеси к соотношению (1.26). Оно уже не имеет ничего общего с фактической толщиной концентрационного пограничного слоя. Значение скорости V_n теперь следует вычислять из решений уравнений Навье-Стокса.

Практически невозможно измерить толщину концентрационного пограничного слоя. В работе [4] из соображений теории подобия получено выражение для отношения толщины динамического δ_v и концентрационного δ_c пограничных слоев:

$$\delta_v/\delta_r \approx \left(P_e/R_e \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.27)$$

Отношение в скобках P_e/R_e – это число Шмидта Sc . Оно описывает относительный вклад количества движения к диффузии примеси. Значение числа Шмидта обычно велико по сравнению с газами, для которых $Sc \approx 1$.

$$P_e/R_e = v/D = Sc. \quad (1.28)$$

В жидкостях δ_v значительно больше, чем δ_c (рисунок 1.4). Это означает, что важные изменения профилей концентрации в расплавах происходят в области вблизи фазовой границы, где скорости весьма малы. Поэтому следует ожидать, что изменения профиля скорости не окажут сколько-нибудь заметного влияния на профиль концентрации, и, следовательно, едва ли могут вызвать неоднородности.

Подобным способом можно показать, что аналогия уравнений энергии и переноса массы приводит к следующему отношению толщин теплового δ_T и концентрационного δ_c пограничных слоев:

$$\delta_T/\delta_c \approx \left(P_c/P_T \right)^n, \quad \frac{1}{3} \leq n \leq 1$$

$$Pe/Pe_T = Sc/Pr = \chi/D = Le \quad (1.29)$$

где Le – число (критерий) Льюиса. Оно представляет собой отношение диффузионных потоков тепла и массы. Схематическое представление на рисунке 1.3 показывает, что тепловой пограничный слой в жидкостях имеет гораздо большую толщину, чем концентрационный, что следует из определения числа Льюиса Le и уравнения (1.29).

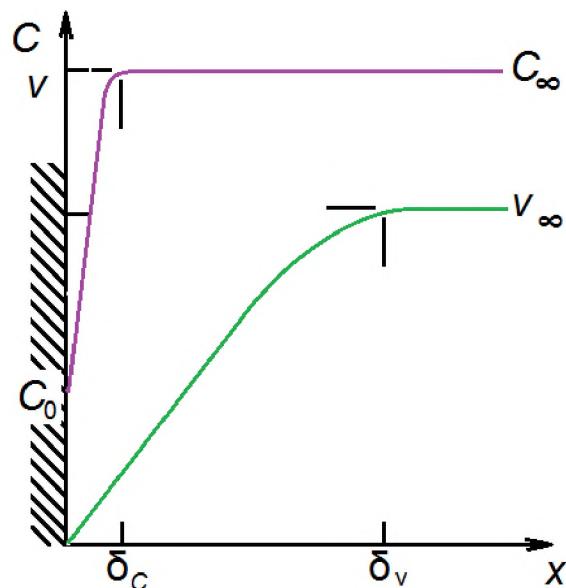


Рисунок 1.4 – Схематическое сравнение распределений концентрации C и скорости V в зависимости от расстояния X от фазовой границы в веществах с большим числом Шмидта $Sc \gg 1$, например, в расплавах полупроводников [37]

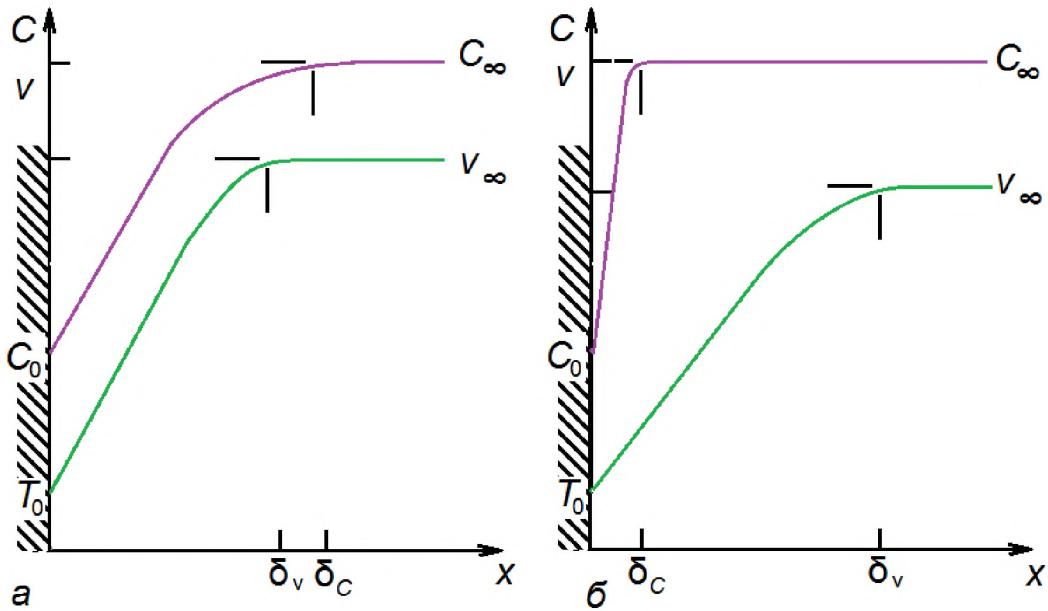


Рисунок 1.5 – Схематическое сравнение распределений концентраций С и скорости V в зависимости от расстояния X от фазовой границы в веществе с малым числом Шмидта $Sc \leq 1$, например в газах (а), и большим числом Шмидта $Sc \gg 1$, например в жидкостях (б) [4]

Отношение толщины теплового δ_t и динамического δ_v пограничных слоев определяется, согласно [4], отношением

$$\frac{\delta_t}{\delta_v} \approx \left(\frac{R_e}{Pe_t} \right)^n, \quad \frac{1}{3} \leq n,$$

$$Pe_t / R_e = v / \chi = Pr \quad (1.30)$$

Схематическое представление на рисунке 1.5 показывает, что величины δ_t и δ_c для расплавов металлов и полупроводников (в том числе, германия) существенно отличаются от соответствующих величин для окислов, например, для расплава диоксида теллура при выращивании монокристаллов парателлурита [4, 54]. Кроме того, из рисунка 1.6 следует, что изменение профилей скорости, особенно для расплавов металлов и полупроводников, приводит к сильному изменению профилей температуры из-за их большой толщины.

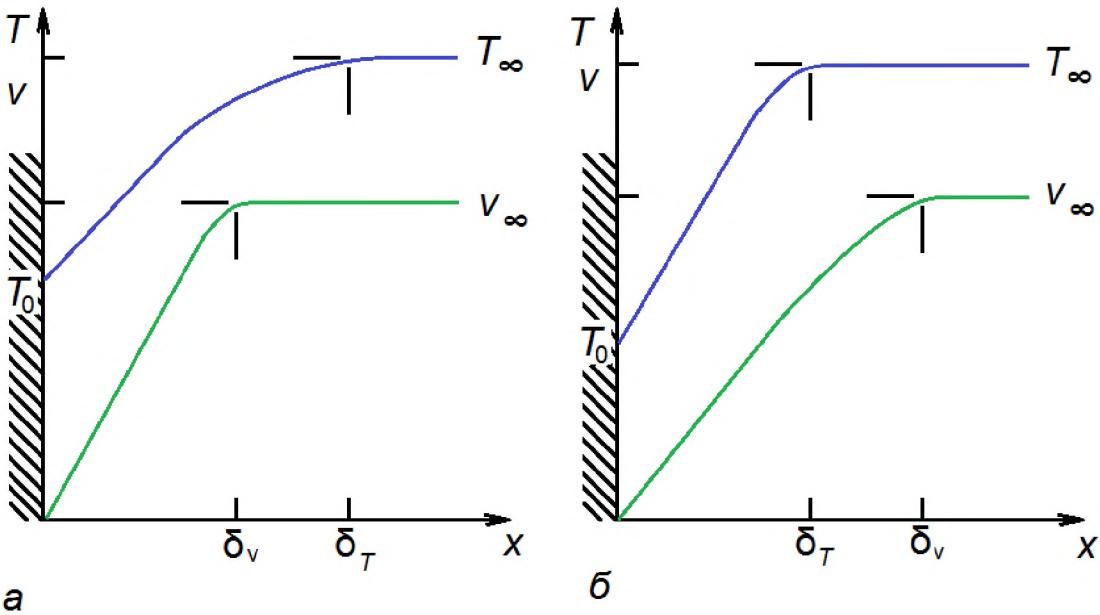


Рисунок 1.6 – Схематическое сравнение распределений скорости V и температуры T в зависимости от расстояния X от фазовой границы в жидкостях с числом Прандтля $\text{Pr} \ll 1$, например, в расплавах металлов и полупроводников (а), и $\text{Pr} \geq 1$, например, в водных растворах и окислах (б) [4, 54]

Скорость роста из расплава этих кристаллов определяется теплопереносом и, следовательно, сильно связана с конвекцией. В свою очередь коэффициент сегрегации зависит от скорости роста, и, очевидно, существует связь между сегрегацией и конвекцией. Это является причиной появления в кристаллах дополнительных неоднородностей, обусловленных нестационарной конвекцией.

Для оценки толщины пограничных слоев δ_c , δ_v и δ_T и их сравнения с помощью соотношений (1.24–1.30) с учетом условий, характерных для процессов выращивания монокристаллов, необходимы данные о коэффициентах диффузии D_i примесей в расплаве германия, в особенности, примесей, влияющих на электрофизические (тип проводимости, удельное электросопротивление) и оптические (коэффициенты поглощения) свойства кристаллов. Данные об этих величинах в известной литературе, хотя и ограничены, но все же позволяют получить требуемые значения толщины

приграничных слоев δ , а иногда и коэффициентов распределения некоторых примесей в германии [75–76]. Сведения о величинах D_i , k_i в германии представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Коэффициенты диффузии и коэффициенты распределения некоторых примесей в германии.

Вид примеси	Коэффициент диффузии D	Равновесный коэффициент распределения k_0
Ni	$2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	—
Ar	$2,1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	—
Sn ¹¹³	$2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	—
In ¹¹⁴	$5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	—
Sb ¹²⁴	$3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$	$3 \cdot 10^{-3}$
P	—	$8 \cdot 10^{-2}$
Ga	—	$8,7 \cdot 10^{-2}$
In	—	$1 \cdot 10^{-3}$

Единицы измерения D_i в таблице 1.1. соответствуют приведенным в использованных публикациях. Следует несколько подробнее остановиться на корректности теорий и методов измерений, используемых автором [39–44] при получении экспериментальных данных, представленных в таблице 1.1. В [39, 40] применялся капиллярный метод измерений коэффициентов диффузии D_i , который на сегодня считается наиболее точным. В [59, 60] использована модель «жидкого» ядра дислокации, описывающая конфигурации ядра, энергии границы раздела ядра и матрицы полей упругих напряжений в ядре и матрице, на основе которой в [60] было показано, что при экстраполяции к точке плавления коэффициенты диффузии D_i по дислокационным границам и в расплаве совпадают с точностью до экспериментальной ошибки. При моделировании ядра дислокации «жидкой» фазой в [2, 60] использовано предположение о равенстве коэффициентов диффузии вдоль дислокации и в расплаве в точке плавления: $D_i = D$ при $T = T_{\text{пп}}$ (D_L - коэффициент диффузии в расплаве). И сведения о диффузии Ge⁷¹, Sn¹¹³, In¹¹⁴, Sb¹¹⁴ были получены в [85] также капиллярным методом. Величины равновесных коэффициентов

распределения b_0 для галлия, фосфора, индия, мышьяка и сурьмы найдены в работе [9] с помощью измерений удельного электросопротивления ρ германия и расчетов концентраций носителей заряда и концентраций примесных атомов N. Далее значения эффективных коэффициентов распределения k_0 для галлия, фосфора, индия, мышьяка и сурьмы найдены в работе [44] с помощью измерений удельного электросопротивления ρ германия и расчетов концентраций носителей заряда и концентраций примесных атомов. Значения эффективных коэффициентов распределения k рассчитывались из уравнения Бартона-Слихтера (1.23). Таким образом, можно считать представленные в таблице 1.1 значения коэффициентов диффузии D_i и равновесных коэффициентов распределения примесей k_0 достаточно достоверными и полученными несколькими признанными и хорошо апробированными независимыми способами. Следует отметить, что для решения технологических задач особенно высокая точность абсолютных значений D_i и k_0 не принципиальна. Их использование дает следующие интервалы величин i для процессов выращивания кристаллов германия способом Чохральского:

- Толщина диффузионного приграничного слоя для основных примесей в расплаве германия $\delta_c = 0,05\text{--}0,1$ мм.
- Толщина теплового пограничного слоя в расплаве германия $\delta_t = 1\text{--}2$ мм.
- Толщина динамического пограничного слоя в расплаве германия $\delta_v = 0,1\text{--}0,2$ мм.

Соответствующая цепочка преобразований (1.20), позволяющих, при известных величинах D, Pr, Re, а также Re_f и V_n , получить сначала значение толщины диффузионного (концентрационного) слоя δ_c , а затем, «спускаясь» в обратном направлении, получить толщины остальных пограничных слоев – теплового δ_t и динамического δ_v , представлена ниже

$$\begin{aligned} \frac{Pe_t}{Re} = Pr \rightarrow Pe_t = PrRe; \quad Pe / Pe_t = \frac{\chi}{D} \rightarrow Pe = \frac{PrRe\chi}{D} \rightarrow \frac{1}{D}(PrRe\chi) = \\ = \frac{1}{D}(Re_f\delta_c + Vn\delta_c) \rightarrow \delta_c = \frac{PrRe\chi}{Re_f + Vn} \rightarrow \delta_t = \frac{PrRe\chi}{Re_f + Vn} \left(\frac{\chi}{D} \right) = \frac{PrRe\chi^2}{(Re_f + Vn)D} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \delta_v = \delta_t Pr^n = \frac{Pr^{1+n} Re \chi^2}{(Re_f + Vn) D} \quad (1.31)$$

На основании проведенных расчетов можно утверждать, что в широких пределах изменяющихся ростовых параметров, при вытягивании кристаллов германия способом Чохральского выполняется следующее соотношение между толщинами диффузионного, теплового и динамического пограничных слоев:

$$\delta_c \leq \delta_v \ll \delta_t, \quad (1.32)$$

Это схематически изображено на рисунке 1.7.

Полученные соотношения использованы далее при оптимизации ростовых процессов, заключающейся в правильном выборе таких параметров, от которых зависят критерии подобия Re и Gr , поскольку первый связан с толщиной гидродинамического пограничного слоя δ_v , а второй косвенно влияет на толщину теплового пограничного слоя δ_t . Критерий Рейнольдса может изменяться вследствие изменения скоростей вращения кристалла ω и тигля Ω , а критерий Грасгофа – изменением разности температур ΔT между поверхностью расплава и дном тигля.

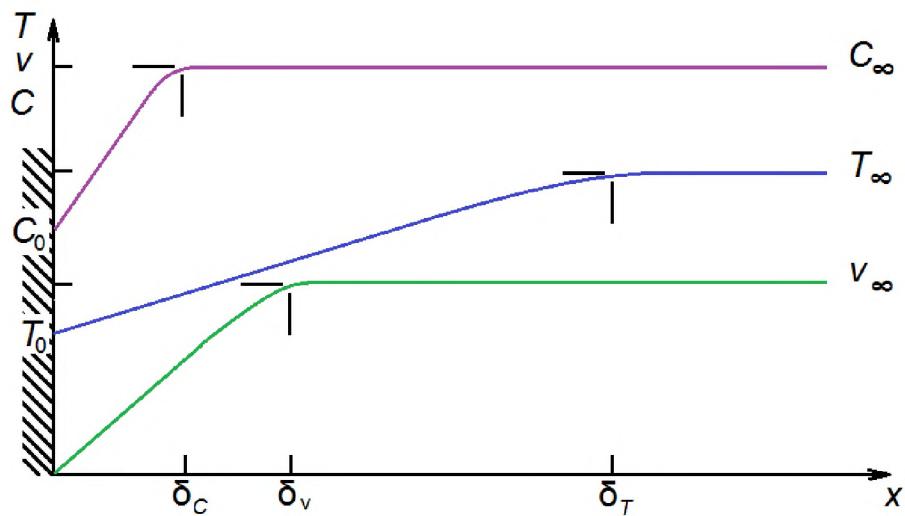


Рисунок 1.7 – Схематическое сравнение толщины диффузионного, теплового и динамического пограничных слоев на межфазной границе кристалл-расплав при выращивании кристаллов германия способом Чохральского.

Основные результаты и выводы к главе 1

- Из анализа современной литературы следует, что теории роста массивных кристаллов из расплава, получаемых разными методами, в том числе, методом Чохральского, разработаны недостаточно, и на сегодня ростовая кинетика описывается в рамках достаточно приближенных моделей.
- Модели нормального и послойного механизмов роста актуальны до настоящего времени при описании процессов роста из расплава кристаллов парателлурита и германия.
- Оценки ростовой кинетики парателлурита и германия по критерию Джексона говорят о возможной реализации обеих механизмов роста при получении кристаллов способом Чохральского в условиях реальных ростовых технологий.
- В габитусе и в распределении дефектов в кристаллах обоих видов экспериментально обнаруживается признаки как нормального, так и послойного (тангенциального) механизмов роста.
- Согласно литературным данным, наиболее высокое структурное совершенство наблюдается в пирамидах роста сингулярных граней парателлурита и германия, сформированных по тангенциальному механизму.

ГЛАВА 2. РАСЧЕТ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛА ИЗ РАСПЛАВА

2.1. Расчет истинной скорости роста кристалла способом Чохральского

Среди тех публикаций, в которых рассматривается тепломассоперенос в методе Чохральского, только в двух-трех [1, 16, 23] при расчете скорости роста кристалла в вертикальном направлении (истинной скорости $V_{ист}$) учитывается скорость опускания расплава в тигле. Соответствующая формула, с точностью до обозначений, приведенная в них без вывода, имеет вид:

$$V_{ист} = V_B \frac{\rho_{ж}R^2}{\rho_{ж}R^2 - \rho_{тв}r^2}, \quad (2.1)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность расплава, $\rho_{тв}$ – плотность кристалла, R – радиус тигля, r – радиус кристалла. Соотношение (2.1), вывод которого будет представлен ниже, вытекает из простого баланса масс кристаллизующейся твердой фазы и убывающего расплава. Прежде чем рассмотреть более сложные зависимости скорости $V_{ист}$ от других факторов, отметим, что условие постоянства кинетики и означает, что постоянна (при постоянном диаметре кристалла) не скорость вытягивания, а истинная скорость роста: $V_{ист} = \text{const}$. Перечислим, каким образом проблема постоянства истинной скорости решается с помощью современных систем автоматического контроля.

В системах весового контроля измеряемой тензодатчиками величиной является изменение за небольшое время веса $d(mg)/dt$. В случае взвешивания сверху кристалла измеряется величина $d(m_{тв}g)/dt$, а в случае взвешивания снизу тигля с расплавом – величина $d(m_{ж}g)/dt$. В редких и значительно более сложных технически и дорогостоящих системах оптического контроля измеряется изменение радиуса r (диаметра d) кристалла. При этом ростовая установка должна быть снабжена специальной оптико-механической системой, соединенной с приводом нижнего штока и предназначеннной для постоянного подъема тигля с целью поддерживания постоянного уровня расплава. В первых двух случаях показателем того, что растет кристалл постоянного радиуса, является выполнение условия $d(mg)/dt = \text{const}$, а при оптическом контроле –

условие $dr/dt = 0$. Тем не менее, при весовом контроле изменения веса могут не соответствовать изменениям радиуса кристалла, а при оптическом контроле постоянство радиуса кристалла может сопровождаться существенными колебаниями ФФК (формы фронта кристаллизации). Отметим также, что в принципе действия известных систем автоматического контроля диаметра кристалла не заложен учет таких факторов, как испарение со свободной поверхности расплава, а также поверхностное натяжение расплава и его зависимость от температуры $d\sigma/dT$. Для выяснения роли этих факторов оценим сначала влияние поверхностного натяжения на измерение веса кристалла и расплава. В первом случае (взвешивание сверху) сила поверхностного натяжения F_σ увеличивает вес, и измеряемый вес $F_{изм}$ больше на эту величину:

$$F_{изм} = F + F_\sigma \quad (2.2)$$

Во втором случае (при взвешивании снизу тигля с расплавом) поверхностное натяжение уменьшает вес кристалла:

$$F_{изм} = F - F_\sigma \quad (2.3)$$

Поскольку $F_\sigma = \sigma_{ж-г} L$, где L – длина межфазной границы, а $L = 2\pi r$, где r – радиус кристалла, то

$$F_\sigma = 2\pi r \sigma_{ж-г} \quad (2.4)$$

где $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение расплав – газ. Оценим эту величину для случая выращивания кристалла парамеллурита радиусом $r = 3 \cdot 10^{-2}$ м из расплава диоксида теллура (TeO_2) с плотностью $\rho_{ж} = 5,04$ г/см³ [24], у которого величина поверхностного натяжения расплав – газ равна $\sigma_{ж-г} = 8 \cdot 10^{-2}$ Нм⁻¹ [92]. Подставляя эти значения в (2.4), имеем величину $F_\sigma = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Н ≈ 1,53 гс. При весе тигля с расплавом (без кристалла) $P \approx 4$ кгс = 4000 гс вычисленная величина ΔP составляет примерно 0,04% от величины P , что близко к заявляемой точности системы весового контроля. При взвешивании сверху для типичной массы кристалла $m = 450$ гс величина ΔP будет составлять

уже около 0,3% от величины Р, что уже заведомо больше точности регулировки систем автоматики – $\Delta P/P \sim 0,1\%$.

Таким образом, поверхностное натяжение достаточно заметно влияет на величины, измеряемые при взвешивании тигля и кристалла и воспринимаемые автоматикой как их истинный вес.

Помимо того, что в системах автоматического контроля диаметра не учитываются такие факторы, как испарение расплава, поверхностное натяжение расплава и его температурная зависимость, даже постоянство убыли массы (веса) тигля с расплавом или прироста массы (веса) кристалла не означает, что кинетика роста постоянна. При этом радиус кристалла в какой-то момент времени может увеличиваться: $r' > 0$, а фронт кристаллизации может в это же время измениться от выпуклого (в расплав) или плоского к вогнутому, но при этом величина dm/dt не изменится. Такая ситуация достаточно часто возникает при выращивании монокристаллов парателлурита, когда при приблизительно одинаковых ростовых параметрах и близких значениях диаметра кристалла ФФК может быть и вогнутой (рисунок 2.1), и выпуклой, и выпукло-вогнутой (рисунок 2.2).

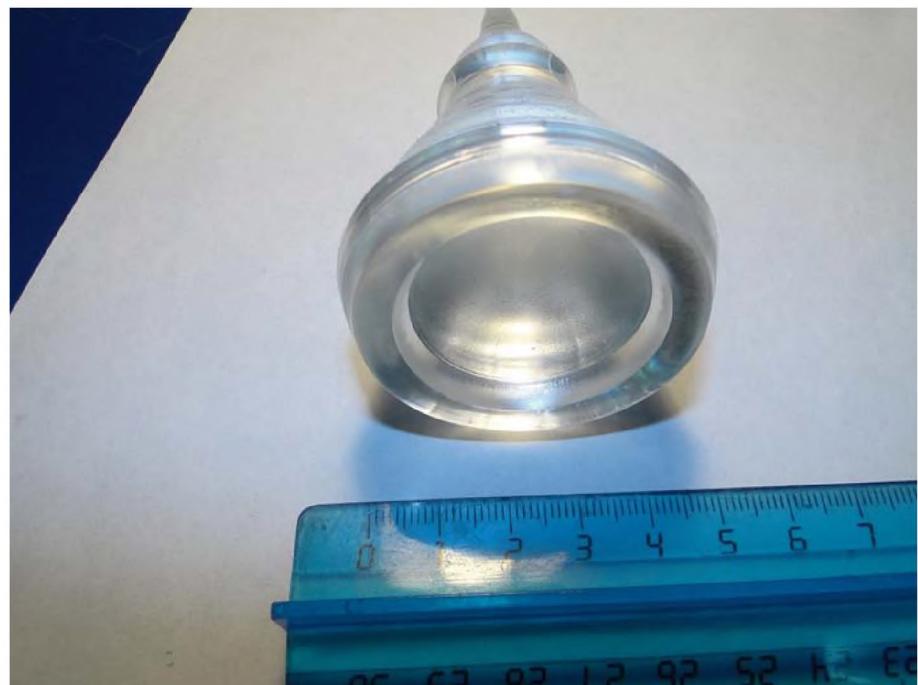


Рисунок 2.1 – Монокристалл парателлурита с вогнутой ФФК



Рисунок 2.2 – Монокристаллы парателлурита с выпуклой (слева), и вогнуто-выпуклой (справа) ФФК

Более того, при изменении (например, при уменьшении) радиуса кристалла система весового контроля может отреагировать на это изменение неправильным образом. Допустим, фронт был плоским при постоянном диаметре кристалла, но в результате изменения гидродинамики расплава фронт преобразуется в выпуклый – с большим приростом массы в центральной (приосевой) части були. Радиус кристалла одновременно уменьшается, но соответствующая убыль массы на периферийных участках фронта меньше, чем прирост массы в центре були, и общий прирост массы увеличивается. Система автоматически отреагирует на это увеличением температуры, что приведет к еще большему уменьшению радиуса кристалла, т.е. прямо противоположно правильной реакции – уменьшению температуры. Такие же ошибки, только с противоположным знаком, возможны и наблюдаются при использовании систем автоматики, основанных на оптическом контроле радиуса кристалла. Сущность проблемы состоит в том, что ни одна система автоматики не контролирует форму невидимого в методе Чохральского и неизвестного фронта кристаллизации, зависящего от времени и от температурного поля $T(x,y,z)$,

определенного, к тому же, неизвестной и неустойчивой гидродинамикой. Таким образом, в уравнении поверхности ФК, записанном в самом общем виде

$$\Phi(x,y,z,t,T)=0, \quad (2.5)$$

практически все величины, в том числе, и координаты ФК, являются неизвестными. И внедрение систем и методов автоматического контроля всегда сопровождается проведением предварительных экспериментальных ростовых процессов, в ходе которых выявляются необходимые поправки для алгоритма регулирования. Данные меры направлены на поддержание постоянной кинетики на всем фронте кристаллизации, поскольку она обеспечивает максимальную однородность физических характеристик во всем объеме материала. Для постоянства кинетики в методе Чохральского требуется одновременное выполнение сразу двух условий:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{r} = \frac{dr}{dt} = 0; \\ \forall (x,y) \in \Phi; \frac{dz}{dt} = \text{const} = V_{\text{ист}} \end{array} \right. \quad (2.6 \text{ a})$$

$$(2.7)$$

Здесь Φ – это поверхность фронта кристаллизации, ось z совпадает с осью вращения – осью кристалла. Заметим, что условие (2.7) не означает, что фронт кристаллизации обязательно плоский. Оно лишь является условием постоянства формы фронта во времени. Истинная вертикальная скорость роста $V_{\text{ист}}$ является, таким образом, важнейшей величиной при анализе кинетики в методе Чохральского. А поскольку, как указывалось ранее, в известных работах она либо считалась равной скорости вытягивания, либо определялась без учета испарения расплава, в настоящей работе получено соотношение для $V_{\text{ист}}$, учитывающее и опускание расплава, и его испарение. Процедура вывода соотношения представлена ниже.

Рассмотрим массоперенос при классическом варианте способа Чохральского, когда тигель с расплавом не перемещается в вертикальном направлении (рисунок 2.3).

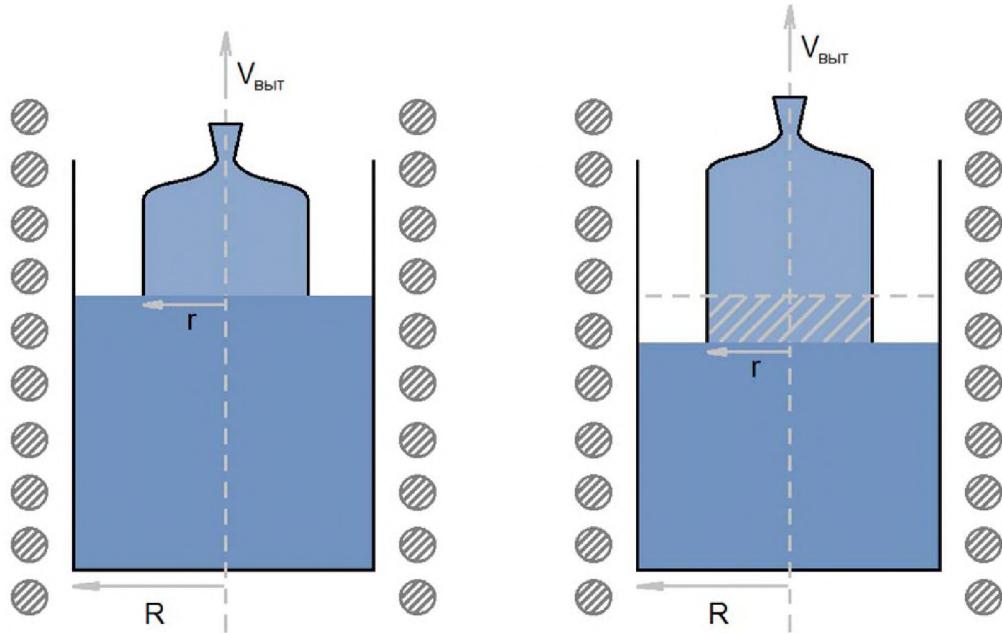


Рисунок 2.3 – К выводу формулы для истинной вертикальной скорости роста $V_{\text{ист}}$ для кристалла радиусом r , вытягиваемого из цилендрического тигля радиусом R с постоянной скоростью V_B . Слева – начальное положение кристалла, справа – кристалл и расплав через время τ

Масса образовавшейся твердой фазы (криスタла) $m_{\text{тв}}$ при вытягивании в течении некоторого времени со скоростью V_B (на рисунке 2.3 соответствует заштрихованному объему кристалла) должна равняться массе убывшего расплава в тигле $m_{\text{ж}}$ за вычетом массы расплава $m_{\text{исп}}$, испарившегося со свободной поверхности площадью $\pi(R^2 - r^2)$. Далее имеем

$$\begin{cases} m_{\text{тв}} = m_{\text{ж}} - m_{\text{исп}} \\ m_{\text{исп}} = \xi \tau \pi (R^2 - r^2) \\ m_{\text{ж}} = \rho_{\text{ж}} \pi R^2 h_{\text{уб}} \end{cases} \quad (2.7)$$

где $h_{\text{уб}}$ – высота, на которую опустился уровень расплава в тигле. Масса кристалла, образовавшегося за время τ , будет состоять из массы, образовавшегося за счет вытягивания со скоростью V_B и массы, образовавшегося за счет убыли расплава на величину $h_{\text{уб}}$. С учетом этого получим:

$$m_{TB} = \rho_{TB} \pi r^2 V_B \tau + \rho_{TB} \pi r^2 h_{yb}; \quad V_{ist} = V_B + h_{yb}/\tau;$$

или, после сокращения на π :

$$\begin{aligned} R^2 h_{yb} \rho_{ж} &= r^2 \rho_{TB} (V_B \tau + h_{yb}) + \xi \tau (R^2 - r^2); \\ r^2 \rho_{TB} [V_B \tau + V_{ist} \tau - V_B \tau] + \xi \tau (R^2 - r^2) &= R^2 \rho_{ж} (V_{ist} \tau - V_B \tau) \end{aligned} \quad (2.8)$$

После сокращения общих частей (2.8) на τ получим

$$V_{ist} (R^2 \rho_{ж} - r^2 \rho_{TB}) = R^2 \rho_{ж} V_B + \xi (R^2 - r^2), \quad (2.9)$$

откуда и следует окончательное выражение для истинной вертикальной скорости роста по Чохральскому, учитывающее опускание уровня расплава и его испарение со свободной поверхности:

$$V_{ist} = \frac{\rho_{ж} R^2 V_B + \xi (R^2 - r^2)}{\rho_{ж} R^2 - \rho_{TB} r^2} \quad (2.10)$$

Истинная скорость V_{ist} приближается к скорости вытягивания V_B только при одновременном выполнении условий: $\xi \rightarrow 0$ (что характерно для расплавов полупроводников при температурах, близких к температуре плавления, например, для расплавов германия); $r \ll R$ (что характерно только для начальной фазы роста кристаллов способом Чохральского, когда в тигель опускается затравка с диаметром, значительно меньшим, чем диаметр тигля). Во всех остальных случаях использование приближения $V_{ist} = V_B$ существенно искажает анализ условий, необходимых для поддержания оптимальной и стабильной кинетики на фронте кристаллизации. Это подтверждается важными техническими следствиями, вытекающими из формулы (2.10).

Для кристаллов веществ, у которых плотность расплава $\rho_{ж}$ больше плотности твердой фазы ρ_{TB} , т.е. $\rho_{ж}/\rho_{TB} > 1$, например, у кристаллов германия, при разращивании були до стенок тигля ($r \rightarrow R$), истинная скорость увеличивается до конечной, но очень большой по сравнению со скоростью величины до значения

$$V_{ist} \rightarrow V_B \frac{\rho_{ж}}{\rho_{ж} - \rho_{TB}} \quad (2.12)$$

Для германия ($\rho_{ж}=5,61\text{г}/\text{см}^3$, $\rho_{тв}=5,3\text{г}/\text{см}^3$) истинная скорость роста оказывается примерно в 20 раз больше скорости вытягивания.

Для кристаллов веществ, у которых плотность расплава $\rho_{ж}$ меньше плотности твердой фазы $\rho_{тв}$, при увеличении радиуса кристалла до критического значения $r_{kp} \rightarrow \sqrt{\rho_{ж}/\rho_{тв}}$ истинная скорость роста, согласно уравнению (2.12), стремится к бесконечности. Например, из тигля радиусом $R=5\text{см}$ невозможно вытянуть по Чохральскому кристалл парателлурита ($\rho_{ж} = 5\text{ г}/\text{см}^3$, $\rho_{тв} = 6,02\text{ г}/\text{см}^3$) с радиусом более $r_{kp} = 4,47\text{ см}$.

Рассмотрим теперь выражение (2.10) с точки зрения влияния испарения расплава и опускания уровня расплава на устойчивость постоянства радиуса кристалла r и устойчивость постоянства истинной скорости $V_{ист}$. При увеличении радиуса кристалла уменьшается плоскость свободной поверхности расплава, и таким образом, уменьшается убыль расплава за счет испарения. Это приведет к уменьшению истинной скорости роста.

Таким образом, испарение расплава, также как и понижение уровня расплава за счет прироста массы кристалла, является элементом отрицательной обратной связи в процессах изменения (увеличения или уменьшения) радиуса кристалла, и, следовательно, действует как фактор, стабилизирующий цилиндрическую форму вытягиваемой були.

В тех случаях, когда одновременно изменяются не только высота, но и радиус кристалла (со скоростью $V_R = \dot{R} = dR/dt$), кинетика ростового процесса и морфология вытягиваемой части кристалла, зависят уже не только от абсолютных значений истинной вертикальной $V_{ист}$ и радиальной V_R скорости роста, но и от соотношения между ними, определяющего угол наклона боковой поверхности кристалла к оси вытягивания. Данный вопрос имеет не только теоретическое значение, поскольку имеет прямое отношение к технологии роста кристаллов способом Чохральского, а именно, к стратегии (режиму) «выхода» кристалла на рабочий диаметр. В редких публикациях, не подробно, и без глубоких теоретических и экспериментальных обоснований утверждается,

что от угла разрашивания для конуса, а в общем случае – от формы профиля поверхности верхней части кристалла – в значительной степени зависит структурное совершенство материала всего объема кристалла, а не только его конической части [4–6, 9, 16, 27, 57]. Считается, что после выполнения технологического приема, заключающегося в сужении («перетяжке») затравочной части кристалла за счет подъема температуры до малого диаметра (в 5–10 раз меньшего, чем у исходной затравки), подавляющее количество дислокаций, имеющих подходящие ориентации векторов Бюргерса, выходят (выклиниваются) из кристалла. При дальнейшем разрашивании (увеличении радиуса) кристалла в относительно равновесных условиях новые дислокации или не генерируются, или генерируются в малом количестве. В итоге плотность дислокаций N_d во всем кристалле должна уменьшаться по сравнению с затравочной частью в несколько раз.

На практике, однако, такая закономерность подтверждается, как правило только для кристаллов полупроводников, в том числе, для германия и, в особенности, для кремния [9]. Для кристаллов оксидов, чаще всего, плотность дислокаций в самом малом сечении (в «перетяжке») кристалла оказывается приблизительно такой же, как и в конусе разрашивания. Что касается кристаллов парателлурита, то никаких сведений в литературе по данному вопросу нет, хотя, судя по форме представленных в публикациях изображений буль, перетягивание перед разрашиванием применяется во всех известных технологиях.

Из других теоретических представлений следует [4–6], что поскольку при различных скоростях реализуются и различные механизмы роста кристаллов (различная кинетика), причем предпочтительным является тангенциальный (послойный) механизм, то желательно, чтобы и вертикальная, и радиальная скорости были относительно близкими по величине: $V_{\text{ист}} \sim V_R$. Направлениями, в которых вытягиваются по Чохральскому кристаллы парателлурита и германия, являются, как правило, направления [110] и [111] соответственно [9, 16–18]. Для парателлурита направление [110] – ось симметрии второго порядка

– это направление, ортогональное плоскостям {110}, которые всегда проявляются в габитусе этих кристаллов и являются «особыми сингулярными гранями», имеющими абсолютно минимальную удельную свободную энергию σ_{hkl} [54]. Именно на таких сингулярных гранях в первую очередь (при приближении условий к равновесным) реализуется кинетика, соответствующая тангенциальному механизму роста кристалла. Этим объясняется максимально высокое структурное совершенство и оптическую однородность, отмечающиеся у кристаллов парателлурита, вытягиваемых в направлении [110].

Для германия направление [111] также ортогонально особой сингулярной грани (111), на которых реализуется кинетика по тангенциальному механизму, обязательно проявляются в габитусе кристаллов германия, выращиваемых по Чохральскому [9,10]. Во многих работах [9, 10, 48] констатируются максимальное структурное совершенство и оптическое качества германия, вытягиваемого в направлении [111].

Таким образом, исследования механизмов роста граней {110} парателлурита и граней {111} германия являются важными не только в теоретическом плане, но имеют практическое значение. Очевидно, что при вытягивании такие грани должны занимать как можно большую площадь на ФК (фронт кристаллизации), что обеспечивается, во-первых, малыми переохлаждениями расплава ΔT [5] и, во-вторых, как можно большим постоянством скоростей роста – без ускорений, способных искривить поверхность фронта и изменить характер кинетики.

Желательность одновременного выполнения двух технологических требований – минимально возможной истинной скорости и постоянства скоростей $V_{ист}$ и V_R приводит к необходимости теоретического рассмотрения тепломассопереноса на участке разращивания кристаллов парателлурита и германия применительно к классическому варианту способа Чохральского.

На рисунке 2.4 представлена схема массопереноса для классического метода Чохральского (с неподвижным тиглем), соответствующая поставленной задаче – определению закона изменения скорости вытягивания $V_B(t)$ при

постоянной и заданной истинной скорости роста в вертикальном направлении V и конической форме участка разращивания кристалла ($V_R = dR/dT = \dot{R} = \text{const}$) с постоянным углом полурасщора конуса α .

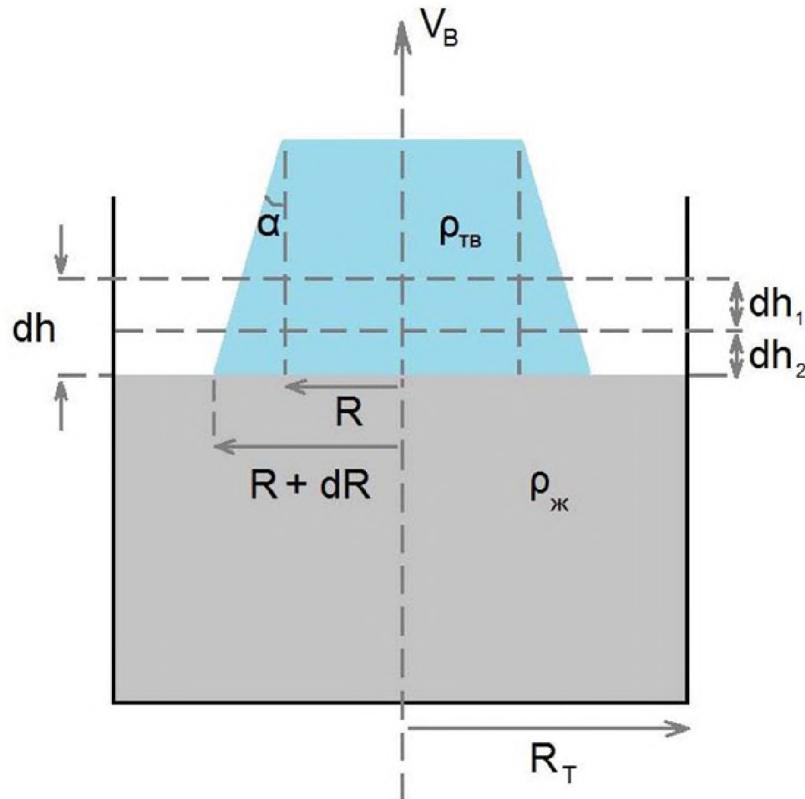


Рисунок 2.4 – Схема для расчета закона изменения скорости вытягивания $V_B(t)$ при постоянной истинной скорости роста в вертикальном направлении $V = \dot{h} = dh/dt = (dh_1 + dh_2)/dt$ на конусе разращивания кристалла с постоянным полууглом α при вершине

Высота dh_2 соответствует понижению уровня расплава, высота dh , соответствует вытяжке кристалла со скоростью V_B за время dt . Убыль объема расплава будет равна

$$d\Omega_{ЖK} = \pi R_T^2 dh_2, \quad (2.13)$$

где R_T – радиус тигля. Из условия равенства масс dm , вошедшей в кристалл и убывшей из расплава, получаем:

$$dm = \rho_{ЖK} \pi R_T^2 dh_2 = \rho_{ЖK} \pi R_T^2 (dh - V_B dt) = \frac{\pi dh \rho_{TB}}{3} [3R^2 + 3R dR + (dR)^2] \quad (2.14)$$

Раскрывая скобки, приводя подобные члены и перенося все слагаемые в левую часть, получаем уравнение, сократив его на π :

$$\rho_{\text{ж}} R_T^2 dh - \rho_{\text{ж}} R_T^2 V_B dt - \rho_{\text{тв}} R^2 dh - \rho_{\text{тв}} R dR dh - \frac{\rho_{\text{тв}}}{3} (dR)^2 dh = 0 \quad (2.15)$$

В зависимости от требований и особенностей конкретной технологии исходное уравнение (2.15) может иметь различное число переменных величин и, следовательно, должно решаться различными способами (по мере увеличения числа переменных) – алгебраическими, аналитическими или численными методами интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений, далее – методами решения уравнений в частных производных и, наконец, методами вариационного исчисления для экстремальных задач с подвижными границами. Для задач нахождения закона изменения скорости вытягивания конической части кристалла, при котором истинная скорость роста остается постоянной, преобразуем уравнение (2.15) к виду

$$V_B = V [1 - k R^2 - k R dR - \frac{k}{3} (dR)^2] \quad (2.16)$$

где $k = \rho_{\text{тв}} / \rho_{\text{ж}} R_T^2$ – постоянный коэффициент, зависящий только от физических свойств выращиваемого кристалла и от радиуса тигля. Далее, учитывая, что $dR = dh \operatorname{tg} \alpha$, и, таким образом, $\dot{R} = \dot{h} \operatorname{tg} \alpha$, преобразуем (2.16) следующим образом:

$$V_B = V [1 - k R_0 (Vt) \operatorname{tg} \alpha - \frac{k}{3} (Vt)^2 \operatorname{tg}^2 \alpha] \quad (2.17)$$

где R_0 – начальное значение радиуса кристалла в момент $t = 0$; V – желательная истинная скорость роста кристалла в вертикальном направлении. При этом текущее значение радиуса кристалла $R = R_0 (Vt) \operatorname{tg} \alpha$; истинная вытяжка кристалла $h = h_0 + Vt$. В предельном случае $\dot{R} = 0$, $V_B = V(1 - kR^2)$, что совпадает, после осевидных преобразований, с формулой для случая роста цилиндрического кристалла (2.12), при угле разращивания $\alpha \rightarrow \frac{\pi}{2}$ (т.е. стремлении к чисто горизонтальному росту), модуль суммы всех слагаемых в скобках (2.17), кроме первого, стремится к единице и, следовательно, скорость вытягивания V_B стремится к нулю, что является естественным результатом –

случай соответствует остановке вытяжки и разрашиванию кристалла к стенкам тигля. Следует заметить, что зависимость $V_B = f(t)_{V=\text{const}}$ не является линейно убывающей (с постоянным замедлением со временем), а изменяется замедление – только вторая производная $\partial^2 V_B / \partial t^2 = \text{const}$, и только третья производная тождественно равна нулю $\partial^3 V_B / \partial t^3 \equiv 0$. И техническая реализация постоянства скоростей, таким образом, предполагает наличие достаточно чувствительных, быстродействующих систем автоматики и методов отслеживания изменений этих величин, а также требует программируемого устройства для снижения скорости вытягивания кристалла V_B согласно формуле (2.17).

Ниже, на рисунках 2.5–2.9 представлены зависимости скоростей вытягивания V_B монокристаллов парателлурида от времени, обеспечивающие соответственно: различные постоянные истинные скорости вертикального роста V при одном и том же угле при вершине конуса; постоянную истинную скорость V при различном начальном радиусе кристалла R_0 и одном и том же угле при вершине конуса 2α ; постоянную истинную скорость роста V при различных углах раствора конуса 2α и одном и том же начальном радиусе кристалла R_0 .

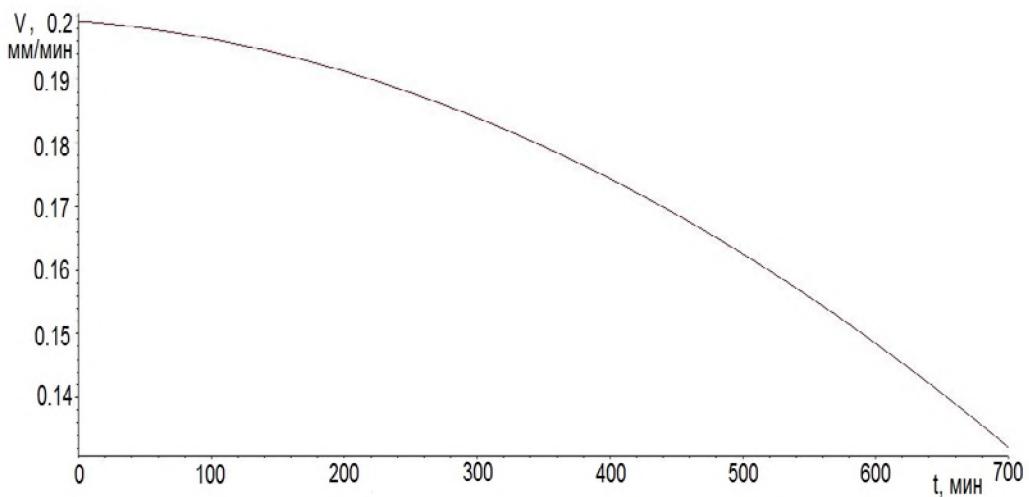


Рисунок 2.5 – Зависимость скорости вытягивания V_B от времени t при сохранении постоянной вертикальной скорости роста кристалла германия способом Чохральского с углом разрашивания $\alpha = 20^\circ$ из тигля радиусом $R_T = 150$ мм. Конечный радиус кристалла $R = 100$ мм

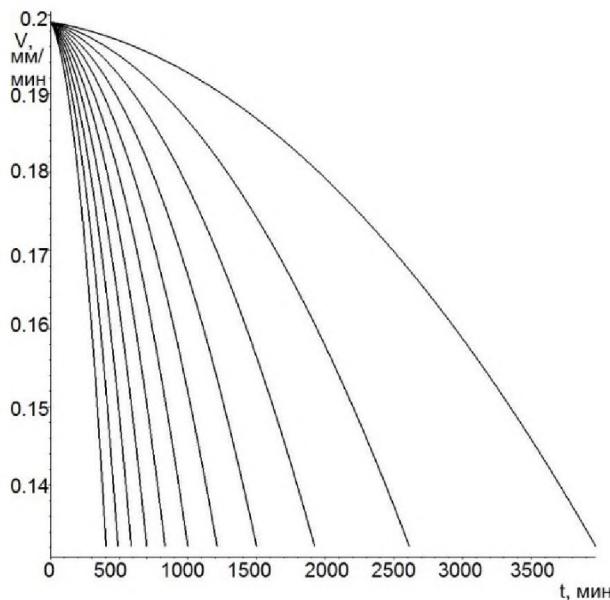


Рисунок 2.6 – Зависимость скорости вытягивания V_b от времени t при сохранении постоянной вертикальной скорости роста $V = 0,2$ мм/мин кристалла германия способом Чохральского из тигля радиусом $R_T = 150$ мм при различных углах разращивания α : $5^\circ, 10^\circ, 20^\circ \dots 80^\circ, 85^\circ$.

Конечный радиус кристалла $R = 100$ мм

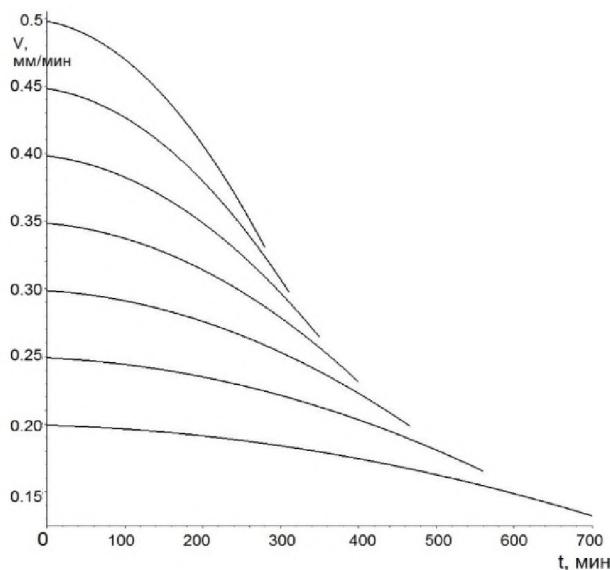


Рисунок 2.7 – Зависимость скорости вытягивания V_b от времени t при сохранении постоянной вертикальной скорости роста V кристалла германия способом Чохральского из тигля радиусом $R_T = 150$ мм с углом разращивания $\alpha = 60^\circ$ при различных истинных скоростях вертикального роста V и конечном радиусе кристалла $R = 100$ мм

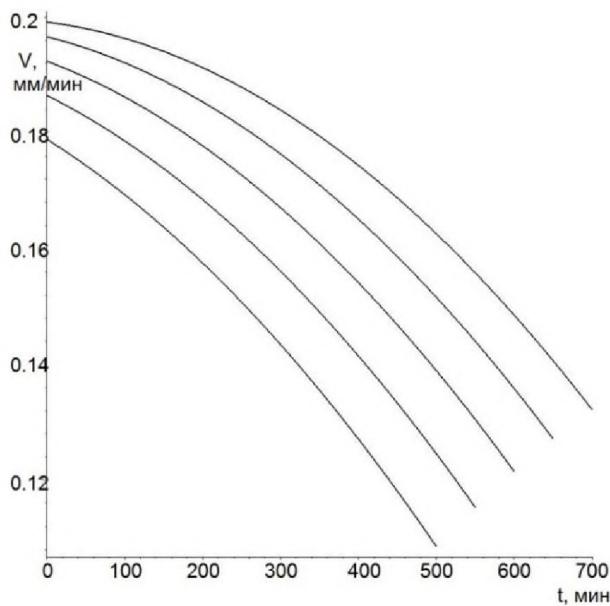


Рисунок 2.8 – Зависимость скорости вытягивания V_b от времени t при сохранении постоянной вертикальной скорости роста V кристалла германия способом Чохральского из тигля радиусом $R_T = 150$ мм при различных истинных скоростях роста V и углах разрашивания α . Конечный радиус кристалла $R = 100$ мм

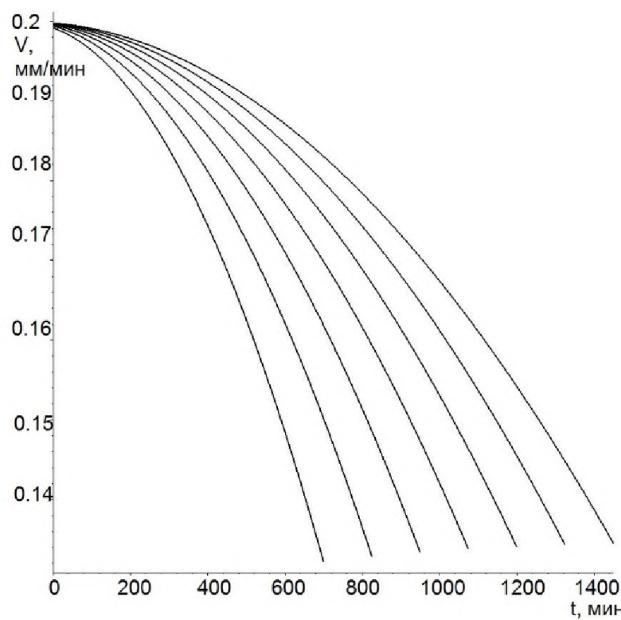


Рисунок 2.9 – Зависимость скорости вытягивания V_b от времени t при сохранении постоянной вертикальной скорости роста кристалла германия способом Чохральского при угле разрашивания $\alpha = 45^\circ$ до конечного радиуса $R = 100$ мм из тиглей с различным радиусами: 150 мм, 145 мм, 140 мм, 135 мм, 125 мм и 120 мм

Анализ приведенных зависимостей говорит о том, что с увеличением угла разрашивания α уменьшение скорости V_B , требуемое для сохранения конической формы вытягиваемого кристалла (а, следовательно, сохранения кинетики осевого и радиального роста) чрезвычайно существенно – в несколько раз. При этом для систем автоматического регулирования радиуса кристалла $R(t)$ и скорости вытягивания $V_B(t)$ могут наступить моменты, когда погрешности измерения и регулировки таких величин, как изменение радиуса кристалла ΔR , скорости его изменения \dot{R} , скорость вытягивания V_B , станут большими, чем сами измеряемые величины. В этом случае выдержать до самого конца строго коническую форму разрашиваемой части кристалла невозможно, что подтверждается и ростовой практикой. Для противодействия этой ситуации следует использовать сравнительно малые углы α , что следует из зависимостей, показанных на рисунках 2.7, 2.9.

Для процесса вытягивания кристаллов парателлурита, вследствие большего, чем для германия, скачка плотности при плавлении, а также из-за существенно более интенсивного испарения расплава, аналогичные зависимости для скоростей вытягивания V_B имеют более сложный вид. Для расчета функций $V_B(t)$ были использованы следующие константы твердой и жидкой фаз диоксида теллура, а также такие значения радиусов тиглей и диапазонов реальных скоростей вытягивания: плотность расплава $\rho_{ж} = 5,042 \text{ см}^{-3}$, плотность кристалла $\rho_{тв} = 6,02 \text{ см}^{-3}$, $R_T = 3,75 \text{ см}$, $0,1 \text{ мм/час} < V_B < 2 \text{ мм/час}$. На рисунках 2.10, 2.11 представлены соответствующие зависимости, рассчитанные согласно уравнению (2.17) для вытягивания монокристаллов парателлурита из цилиндрического тигля диаметром 75 мм. Для всех кривых начальный радиус кристалла R_0 принят равным 0,2 см, что соответствует наиболее узкому месту – «перетяжке» кристаллов парателлурита, осуществляющей в рамках известных технологий.

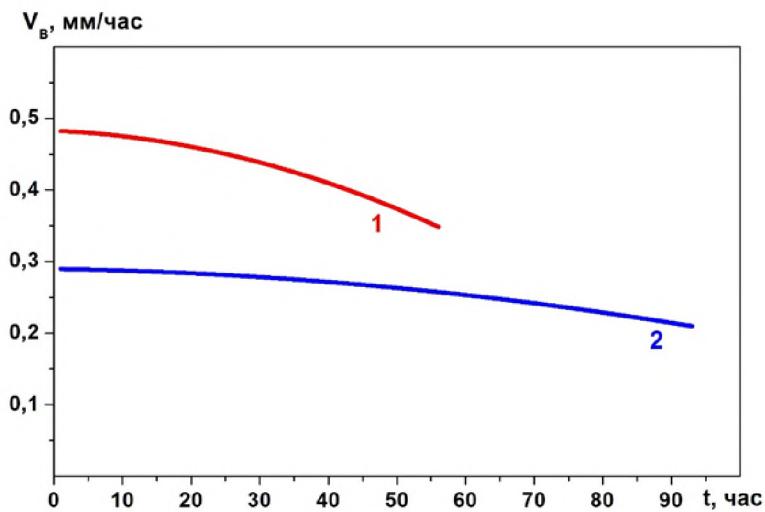


Рисунок 2.10 – Зависимости скоростей вытягивания V_B от времени t при сохранении постоянных истинных вертикальной и радиальной скоростей роста V кристаллов парателлурита способом Чохральского из тигля радиусом $R_T = 3,75$ мм: 1 – 0,5 мм/час; 2 – 0,3 мм/час. Начальный радиус кристалла $R_0 = 2$ мм, конечный радиус кристалла $R = 30$ мм. Угол разрашивания $\alpha = 45^\circ$

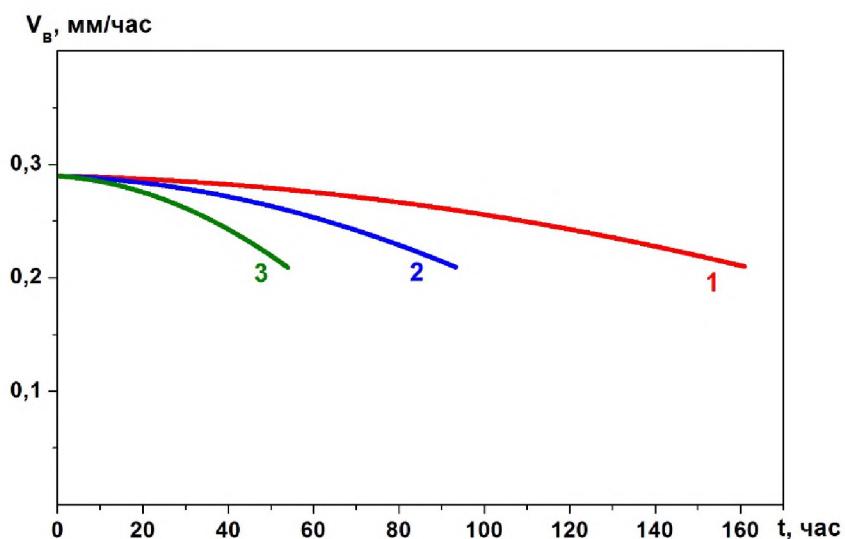


Рисунок 2.11 – Зависимости скоростей вытягивания V_B от времени t при сохранении постоянных истинных вертикальной скорости роста $V = 0,3$ мм/час для различных постоянных углов разрашивания α конической части кристаллов парателлурита способом Чохральского из тигля радиусом $R_T = 3,75$ мм: 1 – 30° ; 2 – 45° ; 3 – 60° . Начальный радиус кристалла $R_0 = 2$ мм, конечный радиус кристалла $R = 30$ мм

При анализе условий постоянства кинетики при росте кристаллов способом Чохральского был рассмотрен еще один тонкий, не нашедший отражения в известных публикациях аспект процесса «выхода» кристалла на постоянный радиус R после его разрашивания в виде конуса. Дело в том, что при достижении заданного радиуса R за некоторое время $t = t(R)$ мы имеем строго определенную формулой (2.17) скорость вытягивания V_B для конуса с углом 2α при вершине. Но при переходе от конической части к цилиндрической части, углы становятся равным нулю, становятся равным нулю два слагаемых в скобках, содержащих функцию тангенса. Это требует мгновенного увеличения скорости вытягивания V_B до значения, необходимого для дальнейшего вытягивания цилиндрического кристалла с тем же радиусом $R(t)$. Разность скоростей вытягивания V_B также определяется из (2.17):

$$\Delta V_B = V k [R (Vt) \operatorname{tg}\alpha - 1/2(Vt)^2 \operatorname{tg}^2\alpha] \quad (2.18)$$

Этот теоретически необходимый мгновенный «скачок» скорости, естественно, не может быть воспроизведен в реальном ростовом процессе. При этом, если требуется в максимальной степени выполнить условие постоянства истинной скорости роста кристалла, то данное вынужденное увеличение скорости вытягивания должно происходить за разумно минимальное время, лимитируемое только механическим быстродействием исполнительных механизмов привода подъема верхнего штока ростовой установки. В настоящей работе строгое поддерживание конической формы у верхней части кристаллов парателлурита и переход к цилиндрической форме осуществлялся плавно – за время от 10 до 20 часов – в зависимости от угла α , которые составляли от 10° до 45° в реальных процессах.

При постановке задачи абсолютно «безударного» выхода на рабочий диаметр как математическое описание процесса разрашивания, так и требуемая для этого стратегия автоматического, программируемого регулирования скорости вытягивания несколько усложняются. Для гладкого сопряжения некоторой фигуры вращения с дальнейшей цилиндрической частью эта фигура,

имеющая в общем виде уравнение $R=f(h)$ в любой плоскости, проходящей через ось вращения (ось вытягивания) кристалла, должна отвечать в точках сопряжения с цилиндром условию:

$$\frac{dh}{dR} = 0 \quad (2.19)$$

Из плоских кривых второго порядка (при конечных, а не асимптотических значениях R и h), для которых условие (2.19) может выполняться, такими кривыми являются только окружности и эллипсы. Соответственно, телами вращения, гладко сопрягающимися с цилиндром, могут быть только сфера и эллипсоид вращения. Для них процедура нахождения регулировочной функции $V_B(t)$ не представляет собой ничего принципиально нового от таковой для конуса, хотя и приводит к значительно более громоздким выражениям и повышению порядка дифференциальных уравнений. Например, для сферической верхней части кристалла, сопрягающейся с нижней цилиндрической, в исходном выражении для дифференциала объема кристалла, из которого выводится соотношение (2.12) будем иметь

$$d\Omega_{TB} = \pi dh [R^2 + R dR + \frac{(dR)^2}{2} + \frac{(dh)^2}{6}] \quad (2.20)$$

Дальнейший анализ, в соответствии с [62], приводит к уравнению третьего порядка, решаемого в общем случае только численно, что при наличии современных ЭВМ и пакетов математических программ не является серьезным ограничением. Переход к рассмотрению сопряжения эллипсоида вращения с цилиндром приводит уже к уравнениям третьего порядка в частных производных, решаемых исключительно численными методами. При анализе сопряжений цилиндра с совершенно произвольными фигурами вращения мы переходим к необходимости применения вариационных принципов и поисков оптимальных видов функционалов, что, с точки зрения практического подхода к решению задачи, уже избыточно. Это нашло экспериментальное подтверждение в настоящей работе в ходе материаловедческих исследований (рентгеновских, оптических, электронно-микроскопических, физико-

химических), не выявивших существенного увеличения концентраций типичных структурных дефектов в объемах монокристаллов парателлурита и германия, соответствующих переходу от расширяющихся конических частей буль к цилиндрическим.

Изученные в параграфе 2.1 теоретические закономерности тепломассопереноса при вытягивании кристаллов парателлурита и германия способом Чохральского использованы далее в настоящей работе при практической реализации условий постоянства ростовой кинетики.

2.2. Теоретические оценки асимметрии скоростей роста и плавления кристаллов

В исследованиях, связанных с ростом из расплава крупных, промышленно выпускаемых кристаллов, редко обращается внимание на различие в кинетике процессов роста и плавления. Гистерезисные явления при росте – плавлении, в основном, рассматриваются в работах, где изучаются процессы формообразования, в том числе, на подложках, и растекания, касающиеся чрезвычайно малых – наноразмерных – объектов, состоящих всего из нескольких сотен-тысяч атомов [64-70]. Между тем, понятно, что и при любом способе выращивания из расплава массивных кристаллов мы сталкиваемся с постоянным противодействием и частой сменой во времени процессов кристаллизации и плавления, что обусловлено флуктуациями на фронте кристаллизации температуры вокруг равновесной температуры фазового перехода T_0 . Это хорошо заметно даже визуально, например, на боковых поверхностях буль, вытягиваемых по Чохральскому, на которых образуются кольцевые выступы и впадины, проходящие и через округлые, и через гранные участки поверхностей. Периодические выступы и впадины в рельефе поверхностей соответствуют не только скачкообразным инверсиям знака скорости радиального роста кристалла $V_R = dR/dt$, но и изменениям истинной скорости роста кристалла $V = dh/dt$ в вертикальном направлении. Колебания скоростей роста приводят к образованию хорошо известной и нежелательной

«полосчатости», заключающейся в зонарном, неравномерном распределении по высоте кристалла примесей и других дефектов структуры [2, 4–6, 64, 81]. Поскольку гистерезисные явления при кристаллизации – плавлении не только являются составной частью ростовой кинетики пателлурита и германия, но и участвуют непосредственно в формировании кристаллов и влияют на их структурное и оптическое качество, они были теоретически и экспериментально изучены в настоящей работе.

В качестве базового использовалось исходное предположение, согласно которому процессы плавления и роста кристаллов не являются симметричными, т.е. скорость роста V_p и скорость плавления $V_{пл}$ имеют различные кинетические законы, и $V_p(\Delta T_1) \neq V_{пл}(\Delta T_2)$ при $\Delta T_1 = \Delta T_2$, где $\Delta T_1 = T - T_0$, $\Delta T_2 = T' - T''$, T_0 – равновесная температура фазового перехода, T' – температура расплава при плавлении, T'' – температура расплава при росте кристалла, и, таким образом, T_1 – это перегрев расплава, а T_2 – его переохлаждение. У данного предположения имеются как теоретические, так и экспериментальные обоснования. В первую очередь они касаются кристаллических наночастиц – кластеров. Влияние размера на температуру плавления было экспериментально обнаружено М. Такаги [65]. В этой работе электронографически изучался фазовый переход жидкость – кристалл в тонких пленках Pb, Sn и Bi. Температура плавления определялась по исчезновению на дифракционной картине рефлексов от кристаллического состояния. Для пленок Pb, Sn и Bi толщиной примерно 5 мкм понижение температуры плавления составляло соответственно 31, 30 и 23 К. в работах [70–73] плавление маленьких кристаллов изучали в электронном микроскопе с использованием микродифракции. В перечисленных работах, как подчеркивается в [69], была четко установлена тенденция снижения температуры плавления с уменьшением размера частиц. Экспериментально показано, что понижение температуры плавления нелинейно зависит от кривизны поверхности частицы r^{-1} . Наиболее современными, достаточно подробно и достоверно описанными можно считать экспериментальные данные, опубликованные в [73], согласно которым на

примере частиц свинца исследовались размерные зависимости как температуры плавления, так и температуры кристаллизации. В соответствии с результатами этой работы, полученными на основе метода электронографии, как температура плавления, так и температура кристаллизации уменьшаются с уменьшением размера частиц, причем температура кристаллизации меньше, чем температура плавления, т.е. наблюдается гистерезис плавления и кристаллизации наночастиц. Кривые плавления и кристаллизации сливаются при радиусе частиц около 2 мм. С увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается, а в термодинамическом пределе должна сократиться скачком [69]. При этом остается не вполне ясным, почему ни экспериментальные данные, ни результаты компьютерных экспериментов к настоящему времени не обнаруживают тенденцию к слиянию кривых плавления и кристаллизации в области больших размеров частиц. Предполагается, что предельное значение температур плавления и кристаллизации должно достигаться в области гораздо больших размеров, чем те, которые пока были доступны в лабораториях и компьютерных экспериментах. Если учесть, что наблюдаемые с помощью методов АСМ, РЭМ рельефы реальных поверхностей кристаллов сформированы выступами и впадинами нанометрового масштаба, то перенесение вопроса о гистерезисе при росте – плавлении с наночастиц на массивные кристаллы тем более оправдано.

Рассмотрим сначала эти процессы в соответствии с классическим, общепринятым в настоящее время подходом [2, 4–6].

Как показано в [2–4], число J +атомов, переходящих из расплава в единицу времени на одном изломе, и обратный поток из кристалла в расплав можно записать в виде

$$j_+ = v \exp\left(-\Delta S/k\right) \exp\left(-E/kT\right) \quad (2.21)$$

$$j_- = v \exp\left[-(E + \Delta H)/kT\right] \quad (2.22)$$

где v – частота тепловых колебаний атома в кристалле и в жидкости (обе частоты считаются равными), $\exp(-\Delta S/k)$ – вероятность пребывания атома жидкости у излома в наиболее выгодном активационном комплексе, отвечающем энергетическому барьеру E , ΔH – изменение энталпии при фазовом переходе согласно принципу детального равновесия, потоки должны быть равны ($j_+ = j_-$) при $T = T_0$. Если среднее расстояние между изломами равно λ_h , a – параметр решетки, то вероятность встретить излом на поверхности равна $(a/\lambda_h)^2$. При этом скорость перемещения фазовой границы V определяется уравнением

$$V = \left(\frac{a}{\lambda_h}\right)^2 a (j_+ - j_-) = \\ = \left(\frac{a}{\lambda_h}\right)^2 a v \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \left\{1 - \exp\left[-\frac{\Delta H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]\right\} \approx \beta^T \Delta T, \quad (2.23)$$

$$\beta^T \approx \left(\frac{a}{\lambda_h}\right)^2 a v \frac{\Delta S}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Множитель β^T называется кинетическим коэффициентом кристаллизации из расплава. При выводе выражения для кинетического коэффициента в [2] использовано условие малости переохлаждения ΔT на фронте кристаллизации в виде $\Delta S \Delta T / kT \ll 1$. При $\Delta T = 0$ поток $j_+ = j_-$ является обменным потоком на изломе ступени или поверхности межфазной границы.

Представленные выкладки дают полную симметрию процессов плавления и роста кристаллов из расплава. Действительно, поменяв местами слагаемые j_+ и j_- в (2.23) и подразумевая в этом случае, что $T - T_0 = \Delta T_1$, и $T > T_0$, приходим к равенству кинетических коэффициентов при одинаковых величинах перегрева ΔT_1 и переохлаждения ΔT_2 . Таким образом, в рамках логики, использованной при классическом способе расчета скорости роста кристалла из расплава, возможность гистерезисных явлений исключается в принципе.

При такой ситуации наиболее естественным шагом явился представленный ниже теоретический анализ тех упрощений и допущений в [2], которые в действительности искажают истинные картины роста и плавления кристалла не только с количественной стороны, но и приводят к выводу о полной симметрии и временной обратимости этих противоположенных процессов. Важнейшим допущением в [2] и в других работах является равенство частот тепловых колебаний атомов (молекул) в расплаве и в кристалле на межфазной границе. Тем не менее, ряд явных физических факторов препятствует такому равенству. Как известно, частоты упругих тепловых колебаний в кристалле охватывают достаточно широкий спектральный диапазон – от гиперзвукового (~ 100 ГГц) до терагерцевого (~ 10 ТГц) [109]. При этом для заданной температуры T , в том числе, для температуры, близкой к точке плавления, в кристалле одновременно возбуждены моды с различными частотами и амплитудами. Еще более разнообразен спектр гиперзвуковых колебаний в жидком расплаве. Из соображений, связанных с отсутствием дальнего порядка в расположении атомов и молекул в жидкости, следует, что частоты тепловых колебаний $v_{ж}$ в жидкости в среднем выше, чем в кристалле $v_{тв}$. В таком случае имеет смысл переписать уравнения (2.21) и (2.22) для этих различных частот:

$$j_+ = v_{ж} e^{-(\Delta ST + E)/kT} \quad (2.24)$$

$$j_- = v_{тв} e^{-(\Delta H + E)/kT} \quad (2.25)$$

Здесь под частотами следует понимать их некие усредненные значения, определяемые статистически. Статистика же, которой подчиняются фононы, является статистикой Бозе-Эйнштейна [3-5], т.е. отсутствуют ограничения на число квазичастиц в заданном состоянии. Если обозначить функцию плотности фононных состояний $g(\omega)$, то величина $g(\omega)d\omega$ равна относительному числу dz/z фононных состояний в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$:

$$\frac{dz}{z} = g(\omega)d\omega. \quad (2.26)$$

Условие нормировки для $g(\omega)$ следующее:

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 1. \quad (2.27)$$

Если рассматривать величину $g(\omega)d\omega$ как абсолютное число dz фононных состояний, в частности, для одного моля в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$, то условие нормировки запишется в виде:

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3 N_A, \quad (2.28)$$

где $3 N_A$ – полное число нормальных колебаний в одном моле, а функция распределения $g(\omega)$ имеет размерность $\text{с}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}$. Функция $g(\omega)$ называется фононным спектром. В работе [73] получено выражение, в котором связаны температура Дебая Θ_D и такие параметры как концентрация атомов в реальном кристалле, а также скорости распространения продольных V_L и поперечных V_T волн:

$$\Theta_D = \left(\frac{18\pi^2}{\Omega} \right)^{1/3} \frac{1}{k} \left(\frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right)^{-1/3}, \quad (2.29)$$

где N – число атомов в объеме Ω . Физический смысл величины Θ_D состоит в том, что она равна температуре, выше которой возбуждены все колебательные моды.

Для характеристики максимальной частоты ω_m следует использовать температуру Дебая:

$$\omega_m = k \Theta_D. \quad (2.30)$$

Сама же функция распределения по частотам $g(\omega)$ имеет вид:

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_m^2} \omega^2, \quad (2.31)$$

и, таким образом, описывается параболической зависимостью от частоты. В области высоких частот или малых длин волн функция плотности стремится к бесконечности, чего на практике не наблюдается. Данный недостаток происходит вследствие того, что в упругом континууме могут распространяться

колебания со сколь угодно малой длиной волны. В действительности ситуация выглядит еще определенней, поскольку значительная часть мод вырождена вследствие их интерференции на минимум при совпадении с нечетным количеством полуволн, кратных параметрам решетки.

Таким образом, из всех физических представлений следует, что частота колебаний частиц в жидкости $v_{ж}$ должна быть несколько выше, чем в кристалле, в том числе, и на межфазной границе. Однако, даже без учета данного обстоятельства, из теории Джексона [61] для шероховатой межфазной границы (или теории нормального роста) следует неравенство скоростей роста V_+ и плавления V_- при одном и том же по модулю отклонении системы от равновесия, т.е. при одинаковых переохлаждении и перегреве расплава. Дело в том, что как в оригинальных работах, так и в не вполне точных их интерпретациях [2,4], из выражения для скорости роста выводится после разложения экспонент в ряд линейная зависимость скорости от переохлаждения. И при замене знака ΔT мы получаем равенство скоростей роста и плавления. Напротив, из точного уравнения для скорости роста следует асимметрия этих процессов. Действительно, приняв обозначения из работы [5], для \bar{R} – разности скоростей затвердевания R_3 и плавления $R_{пл}$ получим следующее выражение:

$$\bar{R} = R_3 - R_{пл} = R_3^0 e^{\frac{Q_3}{kT}} - R_{пл}^0 e^{\frac{Q_{пл}}{kT}} \quad (2.32)$$

Разность соответствующих энергий активации Q_3 и $Q_{пл}$ составляет скрытую теплоту плавления, отнесенную к одной молекуле, т.е.

$$Q_{пл} - Q_3 = L \quad (2.33)$$

При температуре равновесия T_0 получим $R_{пл}^0/R_3^0 = e^{\frac{L}{kT_0}}$. Обозначим $\Delta T = T_0 - T$ и, в отличие от работ [2, 5], найдем точное выражение для скорости роста \bar{R}_+ , не прибегая к разложению экспонент в ряд на основании условия $L\Delta T / kT T_0 \ll 1$:

$$\begin{aligned}\bar{R}_+ &= R_3^0 \left[e^{-\frac{Q_3}{k(T_0 - \Delta T)}} - e^{\frac{L}{kT_0}} \cdot e^{-\frac{L+Q_3}{k(T_0 - \Delta T)}} \right] = \\ &= R_3^0 \left[\frac{1}{e^{\frac{Q_3}{k(T_0 - \Delta T)}}} - \frac{1}{e^{\left(\frac{L}{k(T_0 - \Delta T)} - \frac{L}{kT_0}\right) \cdot e^{\frac{Q_3}{k(T_0 - \Delta T)}}}} \right].\end{aligned}\quad (2.34)$$

Теперь запишем выражение для скорости плавления \bar{R}_- :

$$\bar{R}_- = R_3^0 \left[\frac{1}{e^{\frac{Q_3}{k(T_0 + \Delta T)}}} - \frac{1}{e^{\left(\frac{L}{k(T_0 + \Delta T)} - \frac{L}{kT_0}\right) \cdot e^{\frac{Q_3}{k(T_0 + \Delta T)}}}} \right] \quad (2.35)$$

и убедимся в том, что $|\bar{R}_+| \neq |\bar{R}_-|$, и разница $|\bar{R}_+| - |\bar{R}_-| > 0$, для чего вычтем из уравнения (2.34) уравнение (2.35), сократив результат на общий множитель R_3^0 :

$$\frac{\bar{R}_+ - \bar{R}_-}{R_3^0} = \frac{\left[e^{\frac{L}{kT_0}} - e^{\frac{L}{k(T_0 + \Delta T)}} \right] e^{\frac{Q_3+L}{k(T_0 - \Delta T)}} - \left[e^{\frac{L}{k(T_0 - \Delta T)}} - e^{\frac{L}{kT_0}} \right] e^{\frac{Q_3+L}{k(T_0 + \Delta T)}}}{e^{\left[\frac{Q_3+L}{k(T_0 + \Delta T)} + \frac{Q_3+L}{k(T_0 - \Delta T)}\right]}}. \quad (2.36)$$

Поскольку в знаменателе (2.36) мы имеем всегда положительную величину, для дальнейшего анализа нам потребуется только знак числителя, а именно, знак выражения

$$A = e^{\left[\frac{L}{kT_0} + \frac{Q_3+L}{k(T_0 - \Delta T)}\right]} - e^{\left[\frac{L}{k(T_0 + \Delta T)} + \frac{Q_3+L}{k(T_0 - \Delta T)}\right]} - e^{\left[\frac{L}{k(T_0 - \Delta T)} + \frac{Q_3+L}{k(T_0 + \Delta T)}\right]} + e^{\left[\frac{L}{kT_0} + \frac{Q_3+L}{k(T_0 + \Delta T)}\right]} \quad (2.37)$$

Трансцендентное выражение (2.37), в силу отсутствия аналитических решений для соответствующего неравенства $A < 0$, неравенства $A > 0$ и уравнения $A = 0$ (кроме тривиального решения $\Delta T = 0$), было проанализировано с помощью компьютерного численного исследования. В результате расчетов было установлено, что для любых значений параметров Q_3 , L и T_0 знак A всегда положителен, и единственным и оправданным физически дополнительным условием является выполнение соотношения $|\Delta T| < T_0$. На рисунке 2.12 представлены зависимости $A(\Delta T)$ для различных соотношений между значениями Q_3 и L .

Как следует из полученных зависимостей, разность скоростей роста (плавления) для одного и того же по модулю перегрева (переохлаждения) T

тем больше, чем выше критерий Джексона S. С этой точки зрения асимметрия процессов кристаллизации и плавления должна быть выражена сильней при росте парателлурита, чем при росте германия. Данный вывод был экспериментально подтвержден при исследованиях температурных флюктуаций в расплаве и их отражений в микроморфологии боковых поверхностей обоих типов кристаллов, представленных в главе 4 настоящей работы.

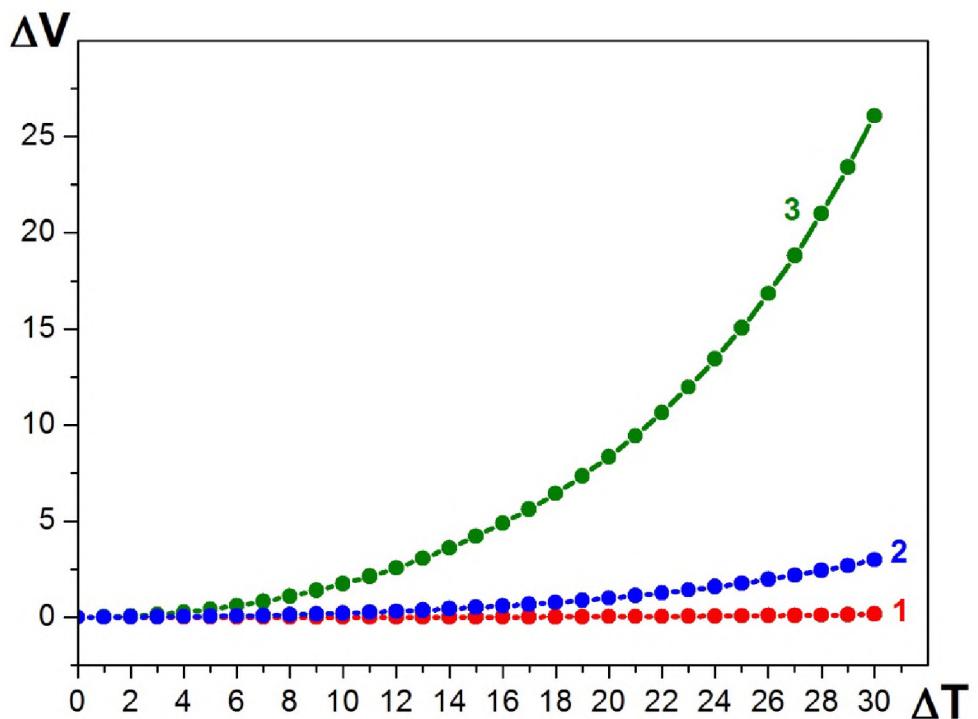


Рисунок 2.12 – Зависимости разности безразмерных скоростей $\Delta V = V_+ - V_-$ от модуля ΔT (переохлаждения или перегрева расплава) при различных отношениях параметров $L / Q = 2$ (кривая 1), 1 (кривая 2), 0,5 (кривая 3)

Основные результаты и выводы к главе 2

- Расчеты скоростей кристаллов из расплава способом Чохральского для тигля, неподвижного в вертикальном направлении, выполнены с учетом ранее не рассматривавшихся факторов, дали следующие результаты и вытекающие из них выводы теоретического и технологического характера:
- Получена формула, связывающая истинную скорость роста цилиндрического кристалла в вертикальном направлении с радиусом кристалла и тигля, скоростью вытягивания и константой испарения расплава.
- Показано, что учет испарения расплава со свободной поверхности между кристаллом и стенками тигля является необходимым при выращивании кристаллов парателлурита и не обязателен при выращивании кристаллов германия
- Впервые получено и исследовано уравнение, описывающее закон изменения во времени скорости вытягивания кристалла, сохраняющий постоянство задаваемой истинной скорости вертикального роста и конической формы кристалла с заданным углом раствора конуса на участке разрашивания до выхода на заданный радиус
- В рамках феноменологического термодинамического подхода исследовано различие кинетических характеристик процессов плавления и роста кристаллов из расплава при равных по модулю перегреву и переохлаждению
- Показано, что наличие гистерезиса при росте – плавлении вытекает, при отказе от некоторых математических упрощений, и из классических выражений для скоростей роста
- Ширина гистерезисных петель в координатах: переохлаждение (перегрев) – скорость роста, – тем большие, чем большие величина критерия Джексона для данного вещества.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РОСТА ИЗ РАСПЛАВА КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛУРИТА И ГЕРМАНИЯ

3.1. Выращивание кристаллов парателлурита способом Чохральского

3.1.1. Ростовые параметры

Согласно известным публикациям, при использовании различных технологий выращивания парателлурита различными производителями и исследователями применялись следующие ростовые параметры, а также следующие конструкции и материалы [1, 3, 6–9, 17, 22–26, 28, 34, 38, 46, 52, 54]:

- Чистота исходного сырья – 99,99 – 99,9999%.
- Скорость вытягивания кристалла – 3 – 0,12 мм/час.
- Скорость вращения кристалла – 10 – 40 об/мин.
- Диаметр тигля – 40 – 120 мм.
- Высота тигля – 60 – 170 мм.
- Атмосфера в камере – воздух или аргон при нормальном давлении.
- Материал тигля – платина, иридий.
- Осевые температурные градиенты – 50 – 2 К/час.
- Радиальные температурные градиенты – 4 – 1 К/см.
- Способ нагрева – индукционный, чаще резистивный.
- Использование реверса вращения – применялось в работе [26].
- Скорость снижения температуры после отрыва кристалла – 10 – 2 К/час
- Дополнительный послеростовой отжиг – как правило, применяется: 600°C, 48 часов.

Исследования кинетических характеристик проводились в рамках вполне определенной технологии, при которой некоторые параметры-размеры тигля, чистота вещества, тип нагрева – считались постоянными и заданными. Скорости вытягивания и вращения кристаллов изменялись в достаточно широких пределах: скорость вытягивания – от 0,11 мм/час до 3,0 мм/час;

скорость вращения – от 8 об/мин до 30 об/мин. При этом была изучена гидродинамика расплава в тиглях в приповерхностных слоях, окружающих кристаллы. Температурные поля, градиенты и переохлаждения расплава были измерены несколькими методами и являлись основными данными для оценки кинетики и расчетов кинетических коэффициентов.

3.1.2. Гидродинамика расплава

Как указывалось, в подробно аргументированной работе [26], одновременный учет всех факторов в способе Чохральского невозможен. Более того, задача описания во времени всех процессов, происходящих при росте кристаллов по Чохральскому, в настоящее время не только не может быть решена, но даже не может быть корректно сформулирована из-за взаимосвязанности всех факторов со всеми.

Тем не менее, методы теории подобия и методы физического моделирования позволяют вводить в рассмотрение отдельные стороны данного способа выращивания, увязывая их между собой с помощью установленных экспериментально данных.

В настоящем параграфе рассчитаны наиболее важные для метода Чохральского гидродинамические критерии подобия, характеризующие выращивание монокристаллов парателлурита в условиях, соответствующих установкам и технологиям, применявшимся при оптимизации процессов автоматического управления размерами и структурным качеством буль.

Расчеты критериев подобия, описывающих гидродинамику расплава диоксида теллура при выращивании по Чохральскому кристаллов парателлурита, базировались на следующих данных: диаметр тигля $D = 5$ см; высота тигля $H = 14$ см; начальная высота расплава в тигле $h_0 = 13$ см; конечная (через время t) высота расплава в тигле $h_t = 9$ см; радиус кристалла в цилиндрической части $r = 3$ см; температура плавления $T_{пл} = 1006$ К; начальная разность температур между дном тигля и поверхностью расплава $\Delta T_0 = 32$ К; конечная разность температур между этими точками $\Delta T_t = 6,5$ К; ускорение

свободного падения $g = 980 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$; кинематическая вязкость расплава теплопроводность расплава $\nu = 4,56 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; теплопроводность расплава $\lambda = 3 \cdot 10^5 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-1} \text{К}^{-1} \text{с}^{-1}$; коэффициент объемного расширения расплава $\beta = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$; плотность расплава $\rho_{\text{ж}} = 5,04 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; удельная теплоемкость при постоянном давлении $C_p = 5,27 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1} \text{К}^{-1}$; коэффициент поверхностного натяжения газ – кристалл $\sigma_{\text{к-г}} = 182 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$; коэффициент поверхностного натяжения расплав кристалл $\gamma_{\text{ж-к}} = 80 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$; зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры $\frac{d\sigma}{dT} = -0,117 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$; начальный осевой температурный градиент $\nabla T_0 = 2,33 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1}$; конечный осевой температурный градиент $\nabla T_t = 0,8 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1}$; скорость вращения кристалла $\omega = 13 \text{ об/мин} = 1,36 \text{ с}^{-1}$.

Результаты расчета критериев подобия.

Критерий Вебера We, характеризующий сравнительное действие сил инерции и капиллярных сил:

$$We = 2\rho V^2 \cdot Ra/\sigma \approx 10^{-10}. \quad (3.1)$$

Критерий Фруда Fr, характеризующий сравнительное действие сил инерции и гравитации:

$$Fr = V / (2R_k g)^{1/2} \approx 3 \cdot 10^{-7}. \quad (3.2)$$

Критерий Бонда Bo, характеризующий сравнительное действие гравитационных и капиллярных сил:

$$Bo = \rho g (2R_k)^2 / \sigma \approx 10^3. \quad (3.3)$$

Данные три критерия определяют преимущественное влияние различных сил на формирование мениска расплава вокруг кристалла. В нашем случае $Bo \gg Fr \gg We$, поэтому формирование жидкого столба расплава TeO_2 можно рассматривать в гидростатическом приближении. На картину гидродинамических потоков в тигле влияют другие критерии.

Критерий Прандтля Pr, характеризующий сравнительное влияние вязкости и температуропроводности (χ):

$$Pr = \frac{\nu}{\chi} = \frac{\nu \rho c_p}{\lambda} = 4. \quad (3.4)$$

Такое необычайно высокое значение критерия Прандтля (у расплавов полупроводников типичные значения $Pr = 10^{-2}-10^{-3}$) во многом определяет и сложности, и особенности гидродинамики при росте парателлурита из расплава, на что указывалось еще в работах [27,54]. Из-за слабого механизма молекулярной теплопроводности рассасывание неоднородно нагретых тепловых фронтов в расплаве, образующихся при гидродинамическом массопереносе, происходит медленно. Неоднородно нагретая жидкость из-за термогравитационной конвекции приходит в движение, меняется картина течения, это вызывает изменение температурного распределения и температуры, а, следовательно, и скорости роста кристаллов.

Критерий Грасгофа Gr, характеризующий интенсивность естественной (термогравитационной) конвекции:

$$Gr = \frac{\beta g \Delta T h^3}{\nu^2}. \quad (3.5)$$

$$Gr_0 = 6,6 \cdot 10^6; \quad Gr_t = 4,7 \cdot 10^5; \quad Gr_0/Gr_t = 14.$$

Таким образом, при понижении уровня расплава в тигле на 4 см характер и интенсивность естественной конвекции изменяются существенным образом. Это должно учитываться изменением скорости вращения кристалла.

Критерий Рейнольдса Re, характеризующий вынужденную конвекцию расплава, обусловленную вращением кристалла:

$$\frac{Re_k^2 \omega}{\nu} = 341; \quad Re^2 = 1,16 \cdot 10^5. \quad (3.6)$$

В ряде работ, в том числе, в [42, 54] для парателлурита, а также во многих публикациях, связанных с гидродинамикой расплава в методе Чохральского, для других кристаллов, в общем подтверждается эмпирическое соотношение,

характеризующее конвекцию расплава при почти плоском фронте кристаллизации

$$Re^2 \approx Gr. \quad (3.7)$$

Для нашего случая следование этой зависимости должно заключаться в уменьшении скорости вращения кристалла за время ростового процесса в $\left(\frac{Gr_0}{Gr_t}\right)^{1/2}$ раз, т.е. примерно в 3,74 раза.

Критерий Марангони Mn, характеризующий интенсивность термокапиллярной конвекции:

$$Mn = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{\Delta T_r R_T c}{\nu \lambda} \approx 1,1 \cdot 10^3, \quad (3.8)$$

где $\Delta T_r = T_c - T_{пл}$; T_c – температура стенки тигля на уровне расплава. В силу выполнения неравенства $Gr \gg Re \gg Mn$, влияние термокапиллярной конвекции относительно незначительно по сравнению с влиянием двух других типов конвекции. Анализ динамики изменения кристаллов Gr , Re , Mn в процессах выращивания кристаллов парателлурида большего диаметра $d \geq 80$ мм из тиглей большого диаметра $D \geq 100$ мм с большой высотой $h \geq 100$ мм показал, что критерий Рейнольдса для этих значений геометрических размеров тигля и кристалла должен быть модифицирован следующим образом:

$$Re^2 = \frac{Dg\beta R^3}{H\nu^2} \approx \frac{Dg\beta R^3 Gr}{\nu^2}, \quad (3.9)$$

или, для нашего случая:

$$Re^2 = \frac{Dg\beta R^3 Gr}{\nu^2} + \left[\frac{(-\partial \varphi / \partial T)(T_c - T_{пл})(R_T - R)}{\rho \nu^2} \right]^{4/3}, \quad (3.10)$$

Величина осевого температурного градиента $Gr = H(T_d - T_{пл})$, где T_d – температура для тигля, зависимость $H(t)$ определяется формулой: $H = H_0 - V_{on}$, где V_{on} – скорость опускания расплава, причем

$$V_{on} = V_B \left[\frac{R^2 \rho_{TB}}{(R_T^2 \rho_K - R^2 \rho_{TB})} \right]. \text{ С учетом (2.1) это может быть записано в}$$

виде:

$$\frac{\omega^2 R^4}{v^2} = \frac{2Rg\beta R^3 \left(H_0 - V_B t \frac{R^3 \rho_{TB}}{R_T^2 \rho_K - R^2 \rho_{TB}} \right)}{v^2 [T_d(t) - T_{pl}]} + \left\{ \frac{\left(-\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right) [T_c(t) - T_{pl}] (R - r)}{\rho_K v^2} \right\}^{4/3}, \quad (3.11)$$

где V_B – скорость вытягивания. Зависимости $T_d(t)$ и $T_c(t)$, найденные экспериментально для кристаллов диаметром $d = 8$ см и $h_0 = 14$ см, приведены на рисунке 3.1. Вычисления согласно (3.10) при подстановке этих зависимостей дают для отношения $\text{Re}^2 / (\text{Gr} + \text{Mn})^{4/3}$ следующий результат (рисунок 3.1).

Поскольку осевой температурный во время процесса несколько уменьшается, а радиальный градиент увеличивается, безразмерный параметр $A = \text{Re}^2 / (\text{Gr} + \text{Mn})^{4/3}$ сначала уменьшается, а затем увеличивается, проходит через максимум, и на финальной фазе процесса вновь уменьшается.

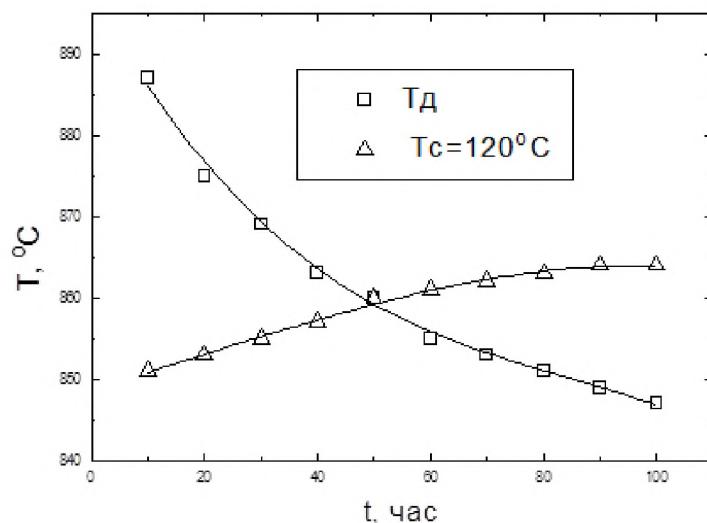


Рисунок 3.1 – Зависимости температур под дном тигля T_d и на стенке тигля на уровне расплава T_c от времени t при росте кристалла парателлурита диаметром $d = 8$ см из тигля диаметром $D = 10$ см

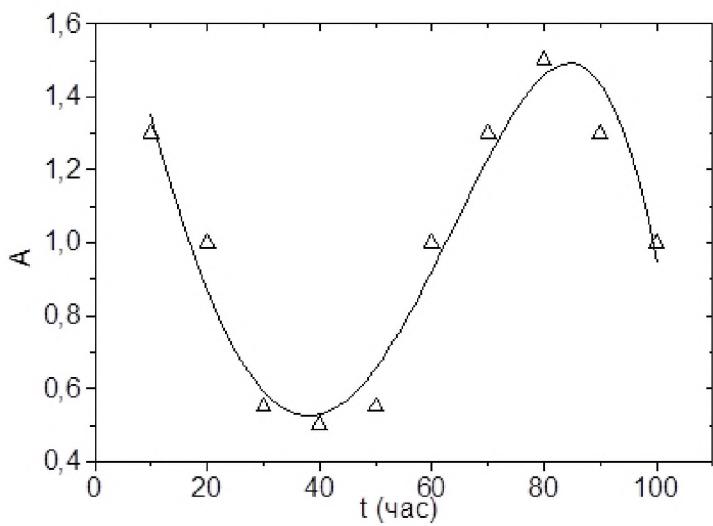


Рисунок 3.2 – Зависимости безразмерного отношения (параметра) $A = Re^2/(Gr+Mn^{4/3})$ от времени при росте кристалла парателлурита.

$$V_B = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}; d = 8 \text{ см}; \omega = 15 \text{ об/мин}$$

Поскольку скорость вращения ω является единственным управляющим параметром, зависимость $A(t)$ позволяет рассчитать режим изменения вращения в процессе постоянной – близкой к плоской ФФК (рисунок 3.2). Зависимость $A(t)$ была подтверждена отрывами кристаллов от расплава и изучением ФФК. Параметр A , близкий к единице, соответствует теоретически строго плоскому фронту кристаллизации.

При исследованиях гидродинамики расплава диоксида теллура установлено, что при определенном радиусе кристалла и некоторой скорости вращения на поверхности возникают вихри визуально темного цвета по сравнению с остальной поверхностью расплава (рисунок 3.3). Они обращаются вокруг вращающегося кристалла с угловой скоростью, приблизительно в 8–10 раз меньшей скорости вращения кристалла. Данный тип самоорганизации расплава соответствует конвективным ячейкам Бенара, и в данном случае вихри имеют название «вихрей Тейлора» [42, 43]. При превышении кристаллом некоторого критического диаметра система вихрей разрушается, и движение

расплава вновь приобретает хаотический характер. Объемы кристаллов, образующиеся в условиях, соответствующих вихрям Тейлора, являются наиболее свободными от различных структурных дефектов и образуются при почти плоском фронте кристаллизации, на котором в максимальной степени реализуется тангенциальный механизм роста.

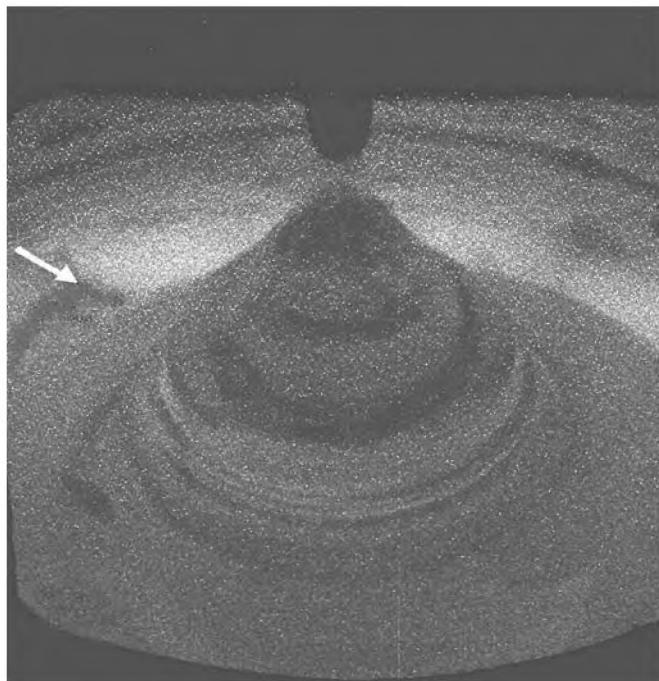


Рисунок 3.3 – Вихри Тейлора в расплаве диоксида теллура. Радиус кристалла $R_k = 2,9$ см, скорость вращения $\omega = 1,36 \text{ c}^{-1}$ (стрелка указывает один из вихрей)

3.1.3. Измерения температурных полей

3.1.3.1. Измерения с помощью термопар

Задачей измерения температур с помощью термопар в камерах по выращиванию кристаллов парателлурита являлось установление вида тепловых полей в тех объемах ростового пространства, которые имеют температуры от комнатной $t \approx 15\text{--}25^\circ\text{C}$ и до температур $600\text{--}640^\circ\text{C}$, поскольку термопары не могут быть непосредственно опущены в расплав или размещены в непосредственной близости от растущего кристалла. Для измерения T в объемах с более высокими температурами в настоящей работе использованы другие технические средства, описанные далее.

При измерениях применялись хромель-алюмелевые термопары ХА с толщиной 3 мм в защитном кварцевом отпаянном колпачке. Точность измерения температуры с помощью ХА-термопар достигала $\pm 0,25$ К. Концы термопары подключились к RCL-метру через компенсатор холодного спая.

Внутри ростового пространства камеры для вытягивания кристаллов термопары, укрепленные в специальных манипуляторах механически подводились к нужным точкам во время расплавления шихты и во время ростовых процессов. Полученные данные о температурных использованы при расчетах зависимости температурного градиента в твердой фазе G_s (в кристалле) от эффективной температуры $T_{\text{эфф}}$ окружающего пространства (рисунок 3.4).

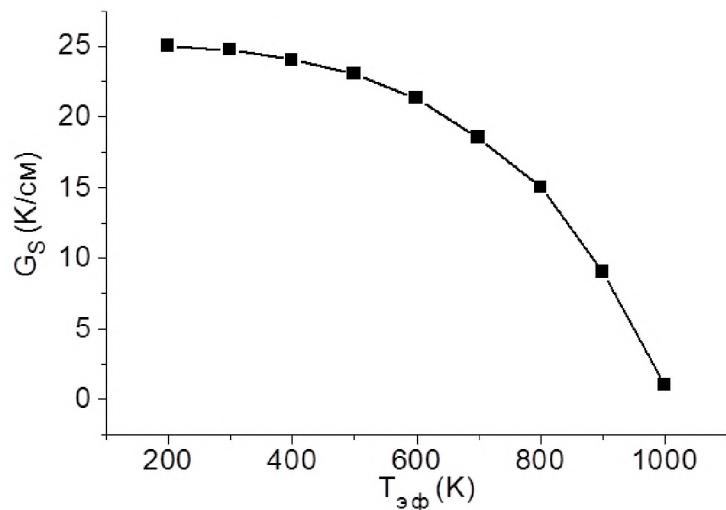


Рисунок 3.4 – Зависимость осевого градиента температуры в кристалле парателлурита от эффективной температуры $T_{\text{эфф}}$, измеренной на стенках окружающего ростового пространства

Регулировка мощности нагревательной системы ростовой установки осуществляется путем сравнения в блоке ПИД электрического напряжения, поступающего в блок сравнения из задатчика автоматизированной системы управления процессом с термоэ.д.с с горячего спая ХА-термопары, размещенной в защитном кварцевом колпачке, и подведенной через нижний

шток под дно тигля, с последующей выработкой и усилением разностного сигнала, регулирующего мощность. Запись термоэ.д.с этой термопары, произведенная во время одного из длительных ростовых процессов выращивания кристалла парателлурита представлена на рисунке 3.5 в виде графика, на котором по оси абсцисс указано время в часах, по оси ординат – термоэ.д.с. ХА-термопары в мкВ.

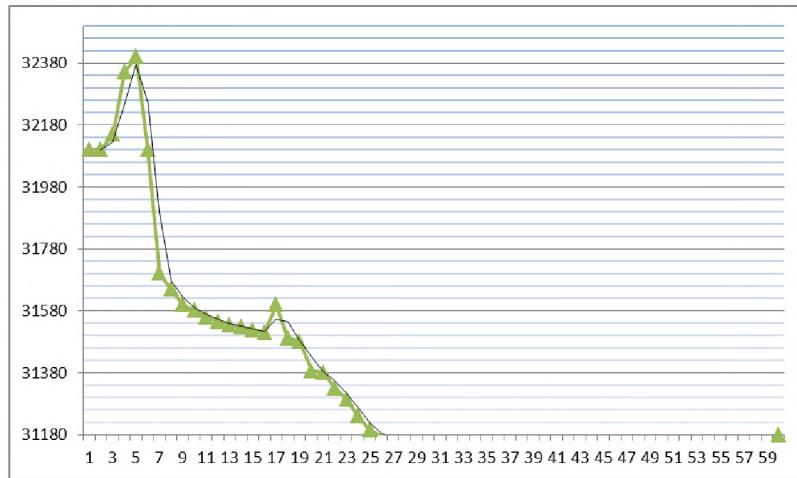


Рисунок 3.5 – Зависимость термо э.д.с. ХА-термопары под дном тигля с расплавом от времени при проведении процесса выращивания кристалла парателлурита

3.1.3.2. Измерения с помощью тепловизионных инфракрасных камер

Современная тепловизионная ИК техника с цифровым выводом данных и записью полученных оцифрованных в цветах и значениях температуры в различных точках изображений позволяет получить бесконтактным способом значения температуры в тех объемах ростового пространства, которые недоступны или неудобны для измерений с помощью термопар. В настоящей работе для таких измерений использованы тепловизионные приборы «Testo» 875 с черно-белым изображением и «FLIR» T250. На рисунках 3.6–3.11 – цветные изображения, полученные с помощью камеры «FLIR» при вытягивании по Чохральскому кристаллов парателлурита в верхней части ростового пространства (шток с затравкой, верхний защитный колпак со сквозным окном, верхняя часть затравки, внешняя часть передней стенки тигля,

часть поверхности расплава). Последовательность изображений тепловых полей на рисунках соответствует увеличивающимся диаметрам вытягиваемого кристалла.

Данные, полученные при измерениях температурных полей с помощью тепловизионных камер, использованы при оценках температурных градиентов в верхней части пространства ростовой установки в целях правильного выбора оптимального режима охлаждения оторванных от расплава кристаллов.

Точные измерения температуры расплава в глубине тигля с вытягиванием по Чохральскому кристаллом по очевидным физическим причинам невозможны. Но и измерения температуры в различных точках поверхности расплава представляют собой чрезвычайно сложную задачу, практически не решенную в настоящее время. Опускание термопары в расплав изменяет температурное поле в точке касания и вообще может воспрепятствовать ходу ростового процесса вследствие обязательной кристаллизации расплава на спае термопары. Помимо этого, такой способ, являющийся контактным, может привести (а в случае с химически-агрессивным расплавом диоксида теллура, с достоверностью приводит) к загрязнению жидкой фазы веществом защитного кожуха термопары. Измерения температуры с помощью оптических пирометров имеют тот существенный недостаток, что пирометр, находясь на большом расстоянии от расплава, определяет некую усредненную, интегральную температуры из большого телесного угла сканирования, и, следовательно, с большого участка поверхности.

Вследствие этого пространственное разрешение по точкам, в которых необходимо измерение температуры, достаточно низкое и составляет около 2–3 см. Это не позволяет исследовать тонкое, а иногда и быстро меняющееся распределение температуры на поверхности расплава.

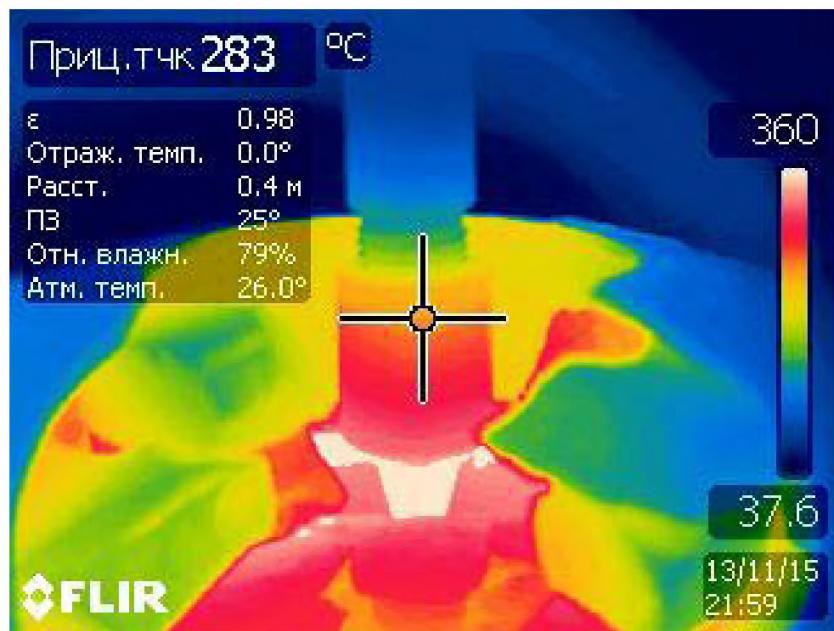


Рисунок 3.6 – Изображение температурного поля в верхней части ростового пространства установки в момент соприкосновения затравки диаметром $d = 3$ мм с расплавом диоксида теллура

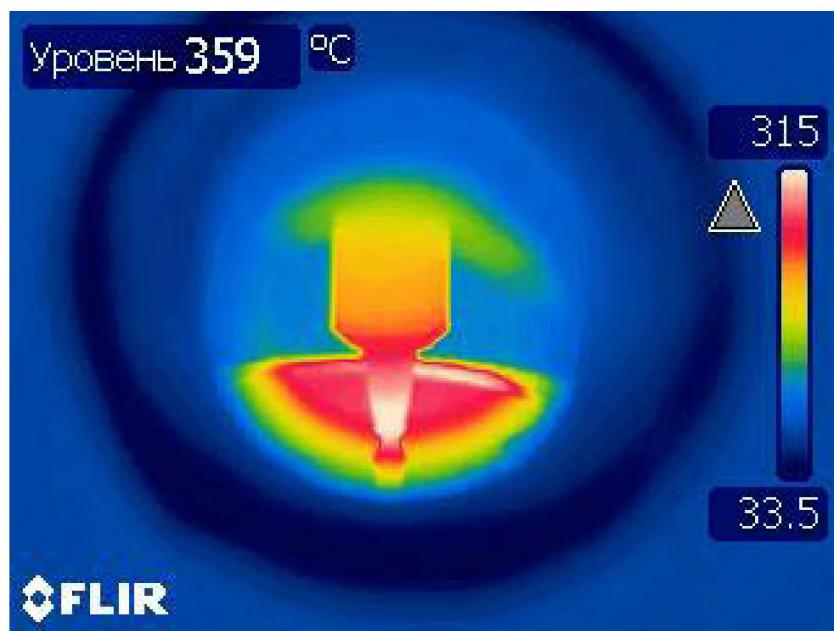


Рисунок 3.7 – Изображение температурного поля в верхней части ростового пространства установки во время вытягивания кристалла парателлурита диаметром $d = 20$ мм

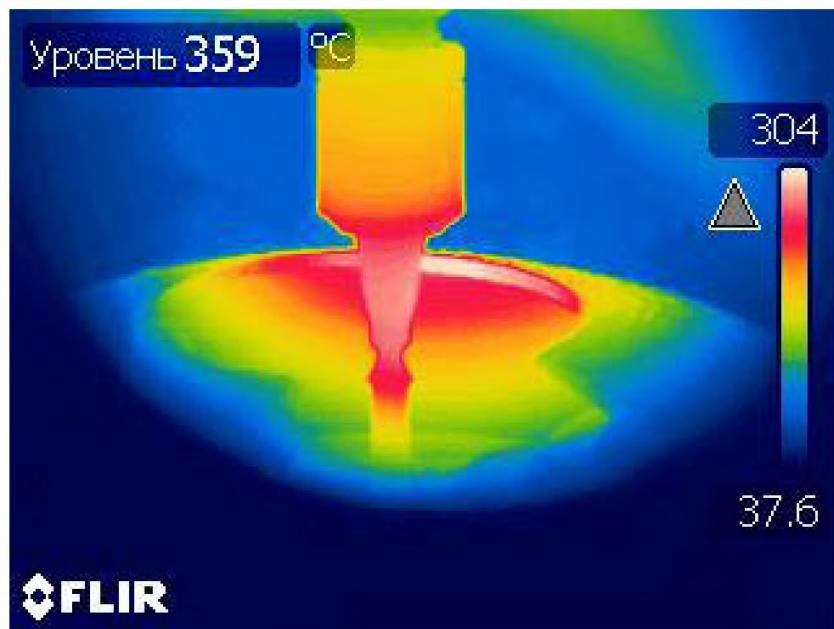


Рисунок 3.8 – Изображение температурного поля в верхней части ростового пространства установки во время вытягивания кристалла парателлурита диаметром $d = 46$ мм

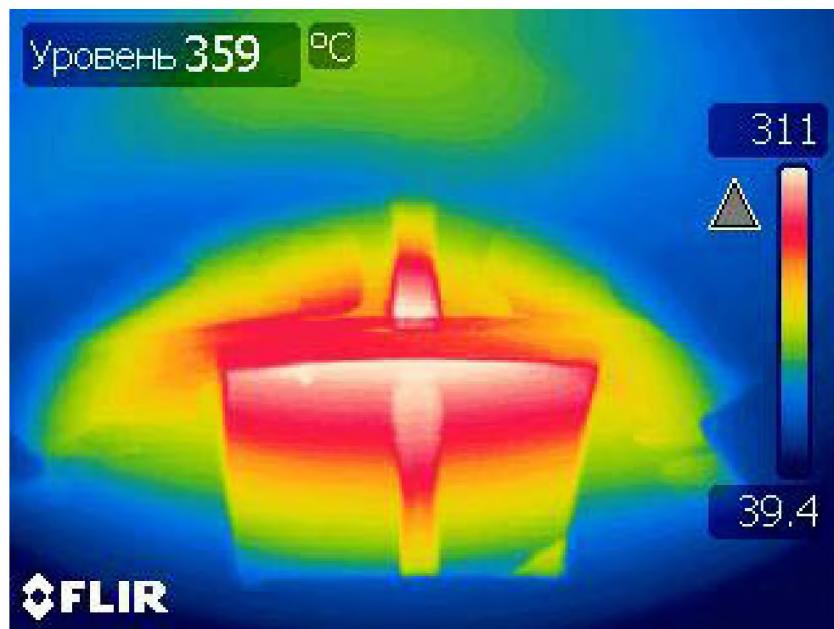


Рисунок 3.9 – Изображение температурного поля в верхней части ростового пространства установки во время вытягивания кристалла парателлурита диаметром $d = 68$ мм

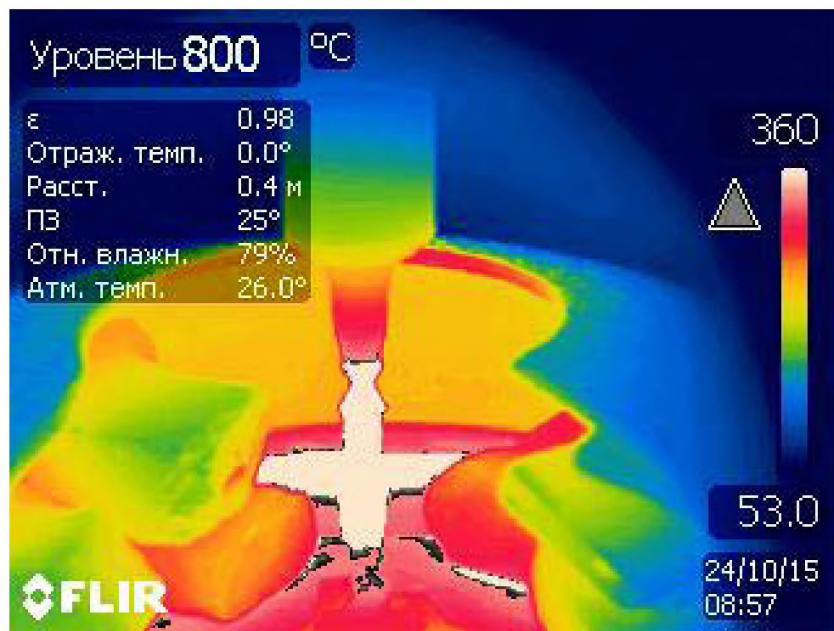


Рисунок 3.10 – Изображение температурного поля в верхней части ростового пространства в момент достижения кристаллом парателлурита максимального диаметра $d = 88$ мм и выхода на цилиндрическую часть були

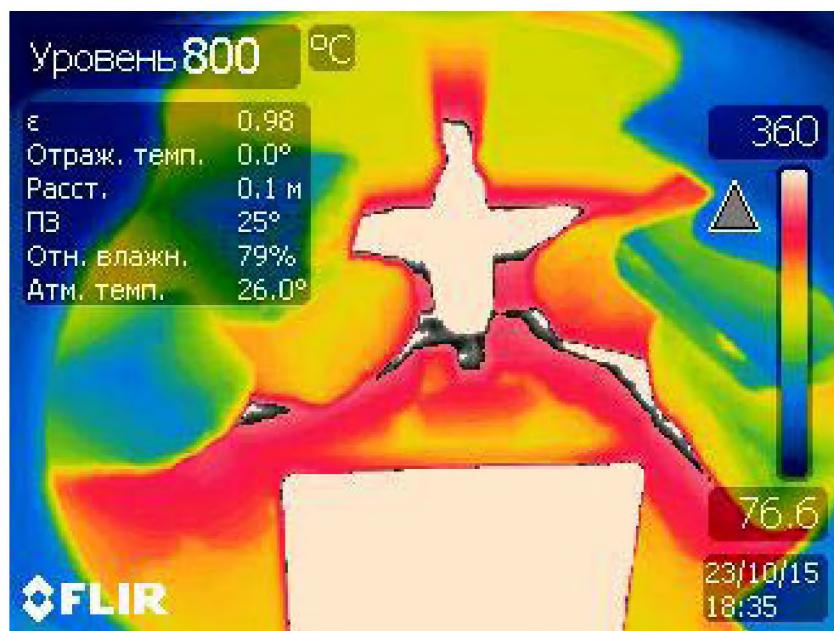


Рисунок 3.11 – Изображение температурного поля в верхней части ростового пространства в конце процесса вытягивания цилиндрической були крупногабаритного кристалла парателлурита диаметром $d = 88$ мм

3.1.3.3. Измерения с помощью цифровых фото-видеокамер

В ходе исследований был специально разработан и успешно испытан при выращивании крупногабаритных монокристаллов парателлурита новый бесконтактный метод максимально точного ($\pm 0,5$ К) измерения температуры в любой точке поверхности расплава при температурах свыше 700°C, обладающий недоступным для известных способов, чрезвычайно высоким пространственным разрешением – до 1–2 мм с расстояния 0,5 м. Его техническая сущность заключается в следующем.

В камерах установок для выращивания монокристаллов методом Чохральского, в том числе, и тех, в которых применяются автоматизированные системы весового контроля диаметра, практически всегда имеются герметичные, прозрачные смотровые окна из стекла, предназначенные для визуального наблюдения оператором процесса вытягивания кристалла. Такие смотровые окна имеются, например, в камерах всех отечественных ростовых установок серии «РЕДМЕТ» (РЕДМЕТ 8, РЕДМЕТ 10, РЕДМЕТ 15, РЕДМЕТ 30 и т.д.), или, например, в камере французской ростовой установки CYBERSTAR Oxypuller 20-04. Иногда через смотровые окна производится и фотосъемка процессов-исключительно в рекламных, учебных целях, или для иллюстраций к публикациям, связанным с ростом кристаллов (3.12).

В разработанном способе возможность получения цветных цифровых изображений поверхности расплава в тигле с кристаллом используется для измерения температуры в любой точке видимой поверхности расплава. Физический принцип измерения основан на законе Стефана-Больцмана для интегральной светимости АЧТ (абсолютно черного тела)[106]:

$$I = \sigma T^4, \quad (3.12)$$

где I – интегральная светимость (яркость) излучения; σ – константа Стефана-Больцмана; T – абсолютная температура светящегося тела.

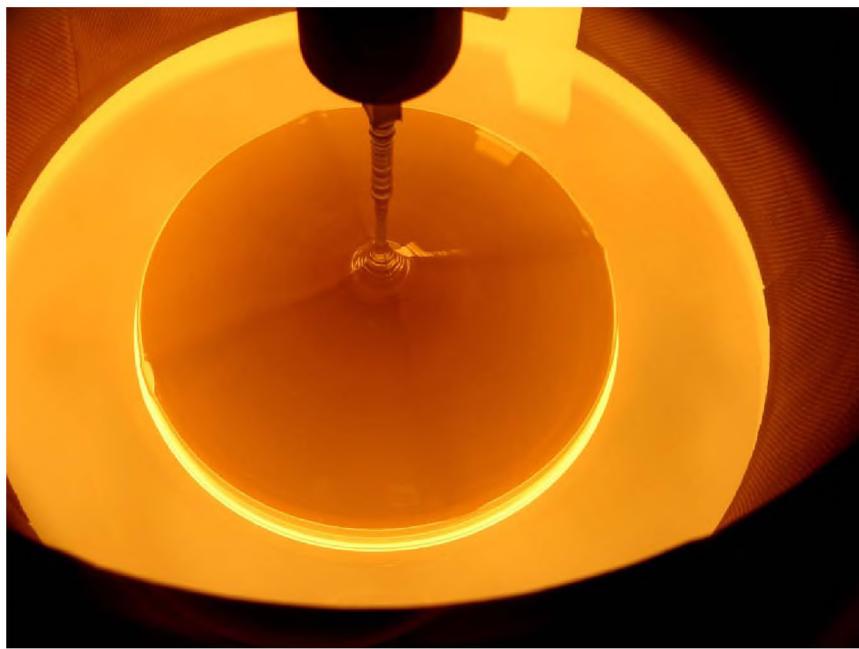


Рисунок 3.12 – Цветная цифровая фотография процесса выращивания монокристалла кремния (США)

Таким образом, если известна абсолютная температура T_0 в какой-либо точке изображения светящегося тела, а также измерена интегральная светимость (яркость) I_0 , фиксируемая ПЗС цифровой фотокамеры в пикселях RGB-системы, соответствующих той же точке в изображении, то можно, измерив интенсивность (яркость) I в другой точке этого же изображения, рассчитать неизвестную до этого абсолютную температуру T в этой точке

$$T = T_0 \left(\frac{I}{I_0} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (3.13)$$

При таком способе расчета нет необходимости в учете различия яркостной и цветовой температуры, для которого необходимы значения степени черноты тела ϵ (как правило, неизвестные), поскольку, во-первых, зависимости самих степеней черноты от температуры крайне слабы, и при малых разностях температур их можно не учитывать. Во-вторых, в законе излучения Стефана-Больцмана для тел, не являющихся АЧТ ($I = \epsilon \sigma T^4$), степень черноты ϵ входит в качестве коэффициента при константе σ и, также, как и эта константа, сокращается при выводе расчетной формулы для температуры одного и того же тела.

Важным обстоятельством, способствующим эффективности предложенного способа, является близость диапазонов максимальной спектральной чувствительности современных цифровых фотокамер, соответствующих видимому–ближнему ИК областям спектра (0,4–3,0 мкм), и максимумов спектральной плотности излучения расплавов и кристаллов большинства веществ, выращиваемых способом Чохральского, вблизи температур их плавления. Так, используя закон смещения Вина:

$$\lambda_{(\max)} = \frac{2,89776829 \cdot 10^{-3}}{T} \quad (3.14)$$

где $\lambda_{(\max)}$ – длина волны, соответствующая максимуму спектральной плотности излучения, выраженная в метрах, Т – абсолютная температура в кельвинах, находим, например, для температуры $650^{\circ}\text{C} = 923 \text{ K}$, $\lambda_{(\max)} = 3,1 \text{ мкм}$, для температуры плавления кристаллов парателлурита (TeO_2) $733^{\circ}\text{C} = 1006 \text{ K}$ $\lambda_{(\max)} = 2,88 \text{ мкм}$, для температуры плавления кристаллов германия $937^{\circ}\text{C} = 1210 \text{ K}$ $\lambda_{(\max)} = 2,3 \text{ мкм}$, для температуры плавления кристаллов кремния $1410^{\circ}\text{C} = 1683 \text{ K}$ $\lambda_{(\max)} = 1,7 \text{ мкм}$. Таким образом, большая часть кривых спектральной плотности излучения для кристаллов и их расплавов при температурах, близких к температурам плавления, лежит в пределах высокой спектральной чувствительности ПЗС цветных цифровых фотокамер и видеокамер, которые также можно использовать при изучении динамики изменений температуры по поверхности расплава в тигле с растущим кристаллом.

Нижним пределом для температур, измеряемых предлагаемым способом, следует считать 650°C – как из-за ухода максимумов спектральной плотности излучения в ту область ИК-спектра (более 3 мкм), где резко падает чувствительность ПЗС цветных фотокамер, так и вследствие того, что большинство технически ценных монокристаллов, выращиваемых методом Чохральского, имеют существенно большие, чем 650°C температуры плавления. Со стороны высоких значений температур плавления реальных кристаллов предлагаемый способ не имеет ограничений, так как даже для температуры плавления чрезвычайно тугоплавкого фианита, равной

$2750^{\circ}\text{C} = 3023 \text{ K}$, $\lambda_{(\max)} = 0,96 \text{ мкм}$, т.е. находится почти в видимом диапазоне, соответствующем максимальной чувствительности цветных фотокамер.

Для измерения температуры в различных точках поверхности расплава согласно теории и методу расчета, изложенным выше, предложены следующие операции.

Файл с цветным изображением поверхности расплава в тигле с выращиваемым кристаллом, полученным с помощью цветной цифровой фотокамеры, переносится на каком-либо носителе (видеокарте, флэшке) или непосредственно через USB-вход и загружается в соответствующую программу, установленную на компьютере.

Компьютерная программа основана на сравнении яркости пикселей участка, температуру которого требуется определить, с яркостью пикселей участка, температура которого известна. Используется 24-битная RGB-модель представления цвета – по 8 бит на каждый цветовой канал. Таким образом, диапазон значений для каждого канала (красного, зеленого, синего) составляет 256 градаций – от 0 до 255. Программа предусматривает возможность расчета температуры как по яркости одиночного пикселя, так и по усредненному значению яркости квадрата из 3×3 , 5×5 или 7×7 пикселей.

Пользователь вводит изображение в соответствующее окно программы. Далее, в целях калибровки температуры, наводится курсор на какую-либо точку в изображении линии соприкосновения кристалла с расплавом, температура вдоль которой известна и принимается равной температуре плавления вещества выращиваемого кристалла. После этого пользователь набирает значение этой температуры плавления в соответствующем окне программы. Затем пользователь наводит курсор на любую точку в изображении поверхности расплава в тигле, температуру в которой требуется измерить. В соответствующем окне программы мгновенно индицируется значение температуры в этой точке (по одному пикслю) или, по желанию, усредненное значение температуры по небольшому участку квадратной формы со стороной 3×3 , 5×5 или 7×7 пикселей, вычисленные программой согласно формуле,

выведенной из закона Стефана-Больцмана. Значения температуры могут быть записаны как в градусах Цельсия, так и Кельвина.

В качестве цифровых цветных камер, необходимых для получения высококачественных изображений поверхности расплава, могут использоваться практически любые марки из средней ценовой группы, например, SONY DSC-HX1, CANON SX 160 IS и т.д.

Погрешность при измерении температуры, проверенная независимым способом с помощью калибровочного пирометра (по яркости изображения раскаленной нити), не превышает $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, что заведомо меньше погрешностей, даваемых известными способами измерения температуры расплавов. Действительно, использованный в настоящей работе способ измерения температуры поверхности расплава имеет целый ряд преимуществ. Традиционно температура расплава в тиглях в процессах выращивания монокристаллов всеми известными методами, в том числе, методом Чохральского, измеряется и контролируется не непосредственно, а бесконтактными способами и контактными способами, при которых, тем не менее, термометрическое тело окружено защитными элементами, например, с помощью термопар, устанавливаемых достаточно близко к тиглю, как правило, внутри нижнего штока, на стенке нагревателя или в верхнем ростовом пространстве [5]. Только в отдельных исследовательских работах применяется прямое опускание в расплав термопары с кончиком (горячим спаем), защищенным специальным колпачком, сделанным из материала, слабо взаимодействующего с высокотемпературным расплавом [101] в расплав на ту или иную глубину. Известен, например, способ измерения температуры расплава арсенида галлия с помощью термопар, погруженных в него на периферии кварцевого тигля [4].

Общими недостатками данных контактных способов измерения температуры являются: а) опущенная в расплав термопара мгновенно искажает то температурное поле, которое было в данном объеме жидкости до момента касания; б) вследствие того, что термопара состоит из металлических

электродов (платина, платина-родий, хромель-алюмель, хромель-капель и т.д.), обладающих более высокой теплопроводностью, чем окружающий её расплав, а сама термопара находится в поле того же самого температурного градиента, что и растущий кристалл, на колпачке термопары немедленно начинается кристаллизация, искажающая температуру в требуемой точке, и более того, создающая предпосылки для аварийного случая касания кристалла термопарой с закристаллизовавшимся твердым расплавом; в) материал колпачка термопары в той или иной степени всегда реагирует с жидкой фазой, особенно, в случае химически агрессивных расплавов, что приводит к загрязнению всего объема сырья в тигле; г) термопара в колпачке имеет в диаметре не менее нескольких миллиметров, почему не может считаться точечным измерителем температуры; д) термопарой невозможно измерить температуру в самой информативной и важной для изучения и контроля – процесса роста кристалла области расплава – вблизи вращающегося кристалла, т.е на фронте кристаллизации; е) как правило, термопары в защитных оболочках имеют большие постоянные времена от нескольких десятков секунд до минут [102], что препятствует получению мгновенных значений температуры в заданной точке поверхности расплава и, тем более, в других точках при перемещении термопары по тиглю. Помимо контактных, применяются следующие бесконтактные способы измерения температуры расплавов.

Известен способ непрерывного бесконтактного измерения температур в расплавах при истечении сверхзвуковых струй с помощью измерения частоты основного дискретного тона акустического излучения [103]. В нем используется датчик частоты звуковых колебаний – микрофон и частотный спектрометр, а температура определяется по полуэмпирической формуле, в которую входят такие параметры, как частота основного тона, показатель адиабаты для используемого газа, газовая постоянная, диаметр выходного сечения сопла, показатель нерасчетности струи, число Маха на выходе из сопла.

Недостатками этого способа и устройства являются: а) неучет возможных отражений звуковых волн от поверхности жидкости и их затухания при проникновении через слой жидкости и стенки ограждающих расплав поверхностей; б) в сложных условиях взаимодействия сверхзвуковых струй с расплавом показатели нерасчетности струи и другие параметры могут изменяться, что приводит к неопределенности величин, входящих в итоговую формулу для определения температуры. Помимо явно неудобных, не доступных и дорогостоящих методов измерения температуры расплава, описанных выше, существует другая применяемая на практике группа способов, используемых при выращивании кристаллов по Чохральскому. Это температурные оптические измерения с помощью пирометров [100–102]. В некоторых случаях [100] используется пирометр, огнеупорный бак в виде термостойкой керамической трубы с вмонтированным в нее жестким светопроводом из огнеупорного и химического стойкого материала, сопряженным при помощи линзы с гибким светопроводом и пирометром. В расплав вводится иммерсионная часть огнеупорного светопровода, и температура измеряется по потоку излучения от расплава с помощью пирометра. Сложность, неудобство и ненадежность описываемого способа подчеркиваются тем обстоятельством, что перед погружением в расплав иммерсионная часть светопровода подогревают до температуры, на 300–400°C ниже измеряемой и подводят ее к расплаву с малой скоростью, при которой не происходит термоудар. Большая инерционность такой системы совершенно очевидна. Понятно также, что в итоге измеряется некая усредненная температура, не соответствующая истинной температуре в данной точке. Невозможно и позиционирование торца светопровода точно на межфазной границе – фронте кристаллизации, температура на которой представляла собой особый интерес в настоящей работе. Ниже представлен пример исследования температурных полей на поверхности расплава диоксида теллура. В модернизированной установке для выращивания монокристаллов способом Чохральского «Редмет-15» выращивался монокристалл парателлурита из тигля

диаметром 100 мм. На поверхности расплава диоксида теллура наблюдалась система холодных и более темных, чем остальной расплав, узких гидродинамических потоков, по радиусам сходящихся на вращающемся и вытягиваемом кристалле. С целью установления амплитуд температурных флюктуаций на трехфазной границе (боковой части фронта кристаллизации), влияющих на равномерность захвата примесей, путем измерения температур отдельно – в холодных потоках и в остальной части поверхности расплава – с помощью цветного цифрового фотоаппарата SONY DSC-HX1 через одно из смотровых окон ростовой камеры, производился снимок поверхности расплава в тигле, с вращающимся и вытягиваемым кристаллом парателлурита. Процесс fotosъемки представлен на рисунке 3.13.



Рисунок 3.13 – Фотосъемка через смотровое окно камеры установки Редмет-15 поверхности расплава в тигле с монокристаллом парателлурита, выращиваемым методом Чохральского

Полученное изображение с видеокарты фотоаппарата введено в персональный компьютер, после чего файл загружен в окно программы расчета температуры, представленное на рисунке 3.14. В калибровочном окне программы записана температура плавления парателлурита – 1006 К (733°C). Курсор установлен на точку A в изображении линии соприкосновения расплава

с кристаллом, температура вдоль которой принята равной температуре плавления. Далее курсор наводился на точку *B*, соответствующую горячему (более яркому) участку поверхности расплава. При этом было получено значение температуры, равное 752°C.

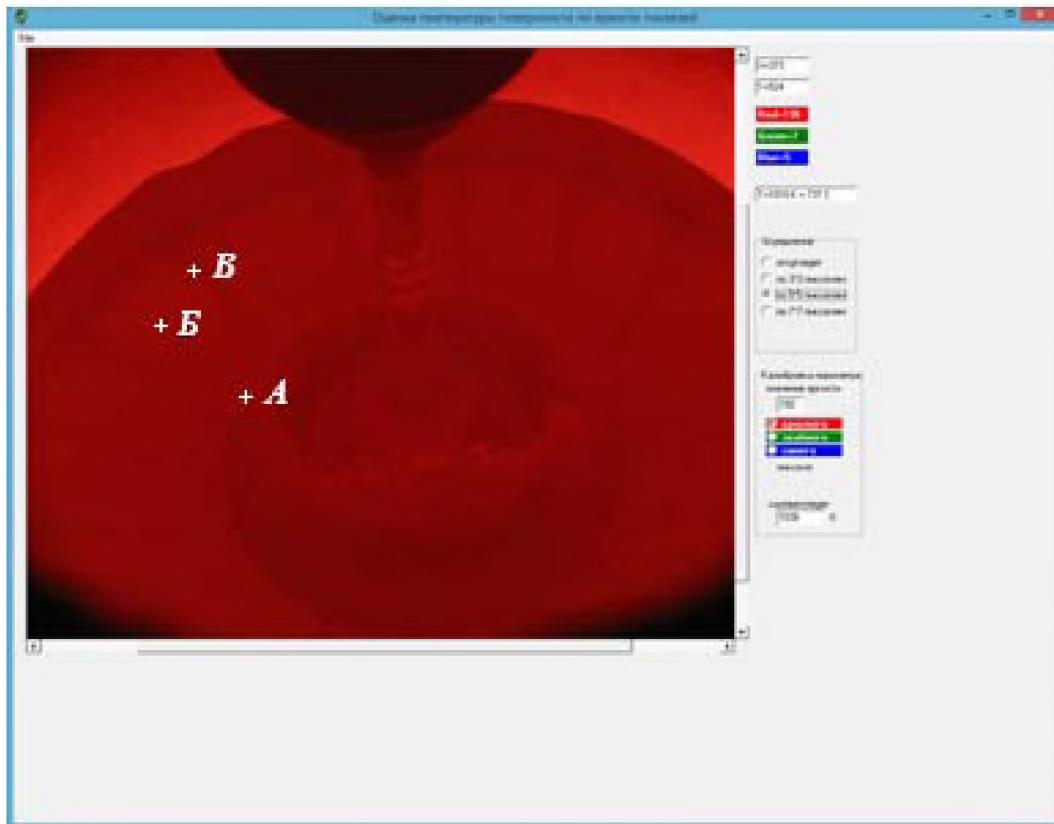


Рисунок 3.14 – Окно пользователя программы для расчета температуры с загруженным файлом изображения расплава в тигле с вытягиваемым монокристаллом парателлурита

После наведения курсора на точку *B*, соответствующую узкому, холодному и более темному потоку расплава, идущему от стенки тигля к кристаллу, получено значение температуры 737°C.

В результате измерений впервые определены максимальные перепады температуры на поверхности расплава диоксида теллура, имеющего очень высокое значение критерий подобия Прандтля ранее неизвестные не только для процессов выращивания парателлурита, но и для процессов выращивания методом Чохральского большинства кристаллов.

В среднем по поверхности модуль отклонения температуры расплава от равновесной температуры фазового перехода $T = 1006$ К составил 11 К. Однако, по мере приближения к кристаллу, флуктуации температуры уменьшаются. Например, уже в 5мм от боковой поверхности – на трехфазной границе – средний перегрев расплава ΔT_+ равен 7 К, а среднее переохлаждение ΔT_- равно 3 К. Найденные значения используются в настоящей работе в главе 4 при расчетах кинетических коэффициентов для роста кристаллов парателлурита.

Другим важным применением представленного способа измерения температуры явилось установление характера движения в приповерхностных слоях вихрей Тейлора – темных, переохлажденных областей расплава диоксида теллура, образующихся вокруг вращающегося в ту же сторону кристалла. Ранее они упоминались и обсуждались с качественной стороны только в двух известных публикациях [25, 54]. В настоящей работе удалось установить с большой достоверностью, что в вихрях температура расплава на 10–12 К ниже, чем в окружающих более горячих участках поверхности расплава. Вихри Тейлора, являющиеся, в терминах гидродинамики, примером нестационарной, но регулярной конвекции, с точки зрения основ неравновесной термодинамики и синергетики представляют собой диссипативные структуры, образующиеся из хаоса при определенных условиях – подобно ячейкам Бенара нагретой жидкости [43]. Следует заметить, что большие успехи, наблюдающиеся в последние годы в области математического моделирования тепломассопереноса в методе Чохральского и связанные, в основном, с повышением быстродействия и объемов памяти ЭВМ [1, 3, 23], не позволяют предсказывать условия появления вихрей Тейлора, их число, взаимное расположение, их форму, а также характер движения. В этом смысле вытягиваемый кристалл парателлурита и его расплав представляют собой уникальную систему, поскольку при росте кристаллов других веществ вихри Тейлора или не образуются, или образуются, но не могут быть зафиксированы имеющейся современной термометрической, тепловизионной и оптической аппаратурой.

Определив температуру T на трехфазной границе, можно приблизительно считать разность температур $\Delta T = T_0 - T$ максимальной величиной переохлаждения расплава на этой границе.

Если кристалл вращается с угловой скоростью ω , а вихри Тейлора (во всех опытах их два, и они диаметрально противоположны) – с угловой скоростью $\Omega < \omega$, то время t между последовательными проходами холодного расплава по какому-то участку боковой поверхности кристалла, соприкасающейся с расплавом, можно рассчитать по очевидной формуле

$$T = \pi (1/\Omega - 1/\omega) \quad (3.15)$$

За это время кристалл, растущий вертикально с истинной скоростью V , должен увеличить длину на величину Δh :

$$\Delta h = \pi V (1/\Omega - 1/\omega).$$

Таким образом, на боковой поверхности кристалла могут наблюдаться периодические неровности с расстоянием между соседними выступами $\sim \Delta h$. Это расстояние, однако, включает участок, на котором происходило соприкосновение с холодным вихрем, и участок, на котором кристалл соприкасался с горячим, возможно, перегретым расплавом. Соотношение между ними определяется угловым размером, который занимает вихрь на полуокружности кристалла по трехфазной линии. Соответствующие измерения были выполнены по изображениям, полученным в ходе исследований температурных полей. Средний угол $\hat{\phi}$ оказался равным 48° и, таким образом, часть профиля, соответствующая разрашиванию при соприкосновении с холодным расплавом, составляет $48^\circ / 180^\circ \approx 0,27$.

Приблизительно такое соотношение, $\sim 0,3$ и $\sim 0,7$ между участками роста и подплавления соответственно, было подтверждено исследованиями микроморфологии боковых поверхностей кристаллов парателлурита, проведенными методами РЭМ, АСМ и интерференционной профилометрии. Следует подчеркнуть, что такой микрорельеф характерен только для макроскопической части поверхности, которая образуется во время

длительного, устойчивого гидродинамического режима в расплаве, при котором существуют вихри Тейлора. Изображения периодических выступов профиля и их анализ содержится в настоящей работе в параграфе 4.1.

Измерив с помощью описанного выше способа максимальное переохлаждение ΔT на участках трехфазной границы, обтекаемых вихрями Тейлора, и определив методами микроскопии и профилометрии высоту выступов Δl , можно, рассчитав время¹, соответствующее локальному радиальному разрашиванию кристалла, оценить кинетический коэффициент β^T :

$$\beta^T = \frac{\Delta l}{\tau' \Delta T} \quad (3.16)$$

Время τ' можно найти, зная истинную скорость вертикального роста $V_{ист}$ и высоту Δh^* кристалла, соответствующего участку локального разрашивания:

$$\tau' = \frac{\Delta h^*}{V_{ист}} \quad (3.17)$$

Поскольку, в рамках введенных обозначений, $\Delta h^* = \Delta h(\varphi/\pi)$, то, используя выведенную для скорости $V_{ист}$ формулу, учитывающую опускание уровня в тигле и испарение расплава (2.10), получим выражение для кинетического коэффициента β^T :

$$\beta^T = \frac{\Delta l V_{ист}}{\Delta h^* \Delta T} = \frac{\Delta l V_{ист}}{\Delta T \Delta h(\varphi/\pi)} = \frac{\Delta l (\omega - \Omega)}{\Delta T \pi (\varphi/180^\circ) \Omega \omega} \quad (3.18)$$

Из входящих в него величин четыре величины (Δl , Ω , ΔT и φ) определяются экспериментально, скорость вращения кристалла известна, задается и измеряется в блоке управления ростовой установки. Значение высот микровыступов на боковой поверхности кристаллов были получены согласно параграфу 4.1 настоящей работы, после чего были рассчитаны, согласно (3.18), коэффициенты β^T для нормального роста парателлурита из расплава.

3.1.4. Измерения константы испарения расплава диоксида теллура

Как показано во второй главе, для точного расчета истинной вертикальной скорости роста кристаллов, получаемых способом Чохральского, необходимо

значение константы испарения расплава соответствующего вещества.

Известные данные об испарении расплава диоксида теллура крайне скучны и сводятся всего лишь к нескольким публикациям. В [118] измерена зависимость давления паров диоксида теллура от температуры, которая имеет вид

$$P = \lg(7367 - 11300/T), \quad (3.19)$$

где давление P выражено в атмосферах, температура T находится в интервале 1006 К (точка плавления) – 1211 К (точка кипения). В [119] приведены данные о мольных энталпиях плавления и испарения парателлурита: $\Delta H_{\text{пл}} = 29,5$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_{\text{исп}} = 205$ кДж·моль⁻¹. Данные из работ [118, 119] использованы в [120, 121] при изучении процессов зарождения в расплаве диоксида теллура газовых пузырьков и условий их захвата кристаллами парателлурита при выращивании способом Чохральского. Дополнительно в [24] указаны измеренные в этой работе степень черноты кристалла парателлурита $\Sigma_{\text{тв}} = 0,7$ при температурах, близких к температуре плавления, а также степень черноты расплава диоксида теллура $\Sigma_{\text{ж}} = 0,2$.

В связи с отсутствием в литературе значений константы испарения, эта величина была измерена в настоящей работе. Измерения проводились по результатам взвешивания кристалла и тигля с диоксидом теллура до и после выращивания кристалла парателлурита способом Чохральского. До начала процесса расплавления взвешивался платиновый тигель вместе с загруженной шихтой – порошкообразной двуокисью теллура TeO_2 и остатками закристаллизовавшегося при завершении предыдущего ростового процесса вещества. После расплавления шихты, выращивания нового кристалла, его отрыва от расплава и полного охлаждения раздельно взвешивались полученный монокристалл парателлурита и тигель с оставшимся веществом. Разность между этими величинами Δm считалась равной массе испарившегося расплава. Константа испарения определялась путем деления массы Δm на произведение времени t , в течении которого на поверхности в тигле находился жидкий расплав, на площадь S свободной от кристалла поверхности:

$$\xi = \frac{\Delta m}{\tau S} = \frac{\Delta m}{\pi \tau (R_T^2 - R)} \quad (3.20)$$

где R_T – радиус тигля, R – радиус кристалла. Поскольку радиус кристалла R изменялся в процессе вытягивания, производился специальный расчет эффективного радиуса R^* . Для этого выращенный кристалл фотографировался, файл с его цифровым изображением загружался в компьютер, с помощью которого определялась зависимость $R(h)$, где h – высота кристалла. Эта высота разбивалась на 100 равных частей $\Delta h = h/100$ (примерно равных, в зависимости от h , 0,4–1,0 мм), для каждой из которых, после измерения радиусов кристалла R_n и R_{n+1} , соответствующих левому и правому границам интервала Δh_{n+1} ($h_0 = 0$, $h_1 = h/100$..., $h_{n+1} = h_n + h/100$), рассчитывалась величина R^* .

Учитывая, что оптимальные объемы кристалла пропорциональны квадратам радиусов элементарных цилиндров, эффективный средний радиус R^* будет равен среднеквадратичному значению радиусов:

$$R^* = (R_0^2 + R_1^2 + \dots + R_{100}^2)^{1/2} \quad (3.21)$$

В опытах были использованы цилиндрические платиновые тигли радиусами 37,5мм и 50мм. Один из таких тиглей представлен на рисунке 3.15.



Рисунок 3.15 – Платиновый тигель диаметром 100 мм после вытягивания кристалла парателурита массой 880 г

Выращенные при этом кристаллы имели массу от 600 г до 1400 г. Поскольку константа испарения зависит не только от вещества, температуры и давления газа над расплавом, но и от динамики газовых потоков вблизи поверхности жидкой фазы, вычисленное в нашем случае значение может отличаться в условиях получения кристаллов на различных ростовых установках. Тем не менее, константа испарения, измеренная на установке «Cyberstar Oxypuller» по результатам 5 процессов роста, и равная $1,12 \cdot 10^{-2} \text{ г}\cdot\text{час}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$, и измеренная на модернизированной установке «Редмет-15» по результатам 8 процессов, и равная $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ г}\cdot\text{час}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$, отличаются не более, чем на несколько процентов, несмотря на сильно отличающиеся форму и размеры камер, нагревателей, экранов, конструкцию и толщину верхних штоков. С учетом погрешностей измерений, можно считать эти значения очень близкими, а их отличия – совершенно несущественными как для качественных оценок, так и для внесения количественных поправок в системы регулировки параметрами ростовых процессов. Для обоснования необходимости введения поправок на испарение достаточно привести следующий пример. В ходе процесса выращивания кристалла парателлурита диаметром 5 см, проходившего в течении 195 часов (имеется в виду только время, когда на поверхности был жидкий расплав), из тигля диаметром 75 мм, убыль массы Δm составила 45 г. Выросший за это время кристалл имел массу 680 г, и таким образом, ошибка при определении истинной вертикальной скорости роста без учета испарения составила бы 6,6%, что заведомо больше, чем точность регулировки скорости вытягивания кристаллов на обеих ростовых установках, составляющая $\sim 2\%$.

Таким образом, константа испарения расплава диоксида теллура типичных условиях выращивания монокристаллов парателлурита при нормальном давлении способом Чохральского в воздушной атмосфере равна $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ г}\cdot\text{час}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$. Она на 2–3 порядка выше, чем для расплавов полупроводников и большинства расплавов диэлектриков, в том числе, и оксидов. Вследствие высокого давления насыщенного пара диоксида теллура,

константа испарения его расплава настолько высока, что понижение уровня жидкой фазы в тигле необходимо учитывать при определении оптимального режима управления скоростью вытягивания при получении кристаллов парателлурита.

При выращивании кристаллов германия в вакуумированных камерах способом Чохральского испарение расплава чрезвычайно мало. В процессе получения германиевой були массой 5–6 кг за время 15–20 часов испаряется не более 1 г расплава. Если учесть, что скорости вертикального роста кристаллов германия на два-три порядка больше, чем для кристаллов парателлурита (мм/мин и десятые доли мм/час соответственно), то очевидно, что при исследованиях кинетики роста германия способом Чохральского испарением расплава можно пренебречь. В тех же случаях, когда расплав вещества испаряется со свободной поверхности в тигле достаточно интенсивно, как, например, расплав диоксида теллура, процесс испарения является фактором, дополнительно повышающим устойчивость постоянства радиуса вытягиваемого кристалла, что было ранее показано в параграфе 2.1 настоящей работы.

3.2. Выращивание кристаллов германия способом Чохральского

3.2.1. Ростовые параметры

Способы повышения структурного качества кристаллов германия достаточно хорошо известны. Помимо очевидной необходимости применения как можно более чистого исходного сырья и принятия мер по предотвращению существенного загрязнения расплава в тигле (или контейнере) в процессе роста, они заключаются в применении оптимальных (для заданных геометрии и свойств кристаллов) условий роста [10–15]. В свою очередь, условия роста сводятся, по сути, к правильному выбору четырех управляемых параметров: скорости вытягивания V_B , скорости вращения кристалла ω , скорости вращения тигля Ω (с учетом направления вращения кристалла и тигля), а также скорости

понижения электрической мощности dP/dt нагревательным узлом. Все остальное определяется конструкцией и материалами нагревательного узла, защитных экранов и ростовой камеры, которые, в отличие от первых четырех параметров, остаются неизмененными на протяжении ростового процесса. Несмотря на то, что выращиванию кристаллов германия из расплава всеми известными методами посвящено большое количество публикаций [2–6, 16–21], проблема оптимизации условий роста до сих пор остается актуальной [4, 5, 22, 23]. Наиболее ярким подтверждением этому являются попытки существенного снижения плотности дислокаций в германии по аналогии с бездислокационным кремнием, выращивание которого в промышленных масштабах стало обычной практикой в последние десятилетия [24]. Действительно, плотность дислокаций является наиболее надежной характеристикой структурного совершенства кристаллов и, следовательно, показателем однородности по объему большинства физических свойств материала.

В настоящее время удается получать наиболее совершенные кристаллы оптического германия с рекордно малой плотностью дислокаций $\sim 10^2 \cdot n \text{ см}^{-2}$, где n - число из интервала 2–5, однако обычные значения плотности дислокаций в германии достаточно высокого качества имеют порядок 10^4 см^{-2} [6]. И при заданной чистоте исходного сырья максимально эффективным способом снижения плотности дислокаций в кристаллах является использование оптимальных соотношений между ростовыми параметрами, перечисленными выше: V_B , ω , Ω , dP/dt . При этом важнейшим фактором остается конструкция теплового узла, обеспечивающая оптимальные начальные $T(x,y,z,t_0)$ и изменяющееся во времени $T(x, y, z, t)$ температурные поля в ростовой системе.

Таким образом, для изучения и управляемого изменения кинетики кристаллизации германия в методе Чохральского потребовалось проведение комплекса теоретических и экспериментальных исследований, связанных с

оптимизацией условий роста этих кристаллов. Из начальными условиями роста, соответствующими обычно применяемой технологией являлись:

- Диаметр тигля – 300 мм.
- Высота тигля – 200 мм.
- Скорость вытягивания – 0,2-0,5 мм/мин.
- Угловая скорость вращения кристалла ω – 15–22 об/мин.
- Угловая скорость вращения тигля Ω – 3-5 об/мин.

Один из кристаллов германия, выращенный при исследованиях кинетики кристаллизации, представлен на рисунке 3.16.



Рисунок 3.16 – Монокристалл германия со средним диаметром 60 мм ,
выращенный способом Чохральского

3.2.2. Гидродинамика расплава

Константы, на основания которых рассчитывались критерии подобия, характеризующие процессы выращивания кристаллов германия способом Чохральского, были взяты из работ [25–28]. Они приведены ниже.

- Плотность $\rho_{\text{тв}}$ ($\text{г}/\text{см}^3$) – 5,32674 ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Температура плавления $T_{\text{пл}}$ ($^\circ\text{C}$) – 937,2.
- Удельная теплоемкость C (кал/моль·К) – 5,47 ($T = 300 \text{ K}$).

- Тепловое расширение α_l ($10^{-6} \cdot K^{-1}$) – 8,2 (T = 1000 K).
- Теплопроводность λ (Вт/см·К) – 0,83 (T = 400 K).
- Расплав германия.
- Плотность $\rho_{ж}$ (г/см³) – 5,61.
- Поверхностное натяжение жидкость-газ $\sigma_{ж-г}$ (дин·см⁻¹) – 700.
- Зависимость поверхностного натяжения жидкость-газ от температуры $d\sigma_{ж-г}/dT$ (дин·см⁻¹·К⁻¹) – 0,105.
- Кинематическая вязкость ν (см²/с) – $1,35 \cdot 10^{-3}$.

Исходя из указанных данных, а также с использованием найденных значений температур в ростовом пространстве – под дном тигля, вдоль верхнего штока установки, вблизи боковой поверхности тигля на разных высотах, за внешними поверхностями графитовых экранов – были рассчитаны критерии подобия для следующих диапазонов основных кинематических параметров ростовых процессов. На рисунке 3.17 показана схема роста кристалла германия способом Чохральского.

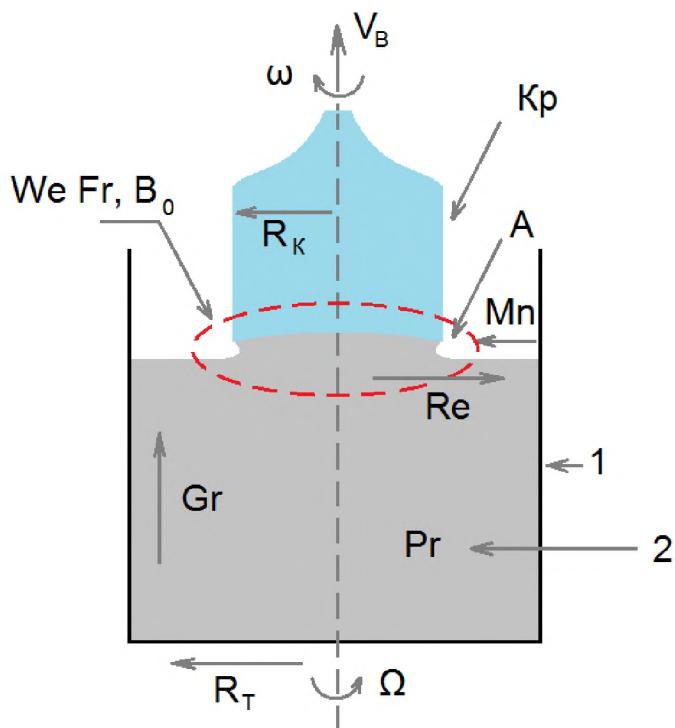


Рисунок 3.17 – Схема, поясняющая модель роста кристалла германия способом Чохральского с точки зрения основных гидродинамических критериев подобия:

1 – графитовый тигель; 2 – расплав германия; Кр – кристалл германия; R_t – радиус тигля; R_k – радиус кристалла; ω – угловая скорость вращения кристалла; Ω – угловая скорость вращения тигля; Gr – критерий Грасгофа; Re – критерий Рейнольдса; Mn – критерий Марангони; Pr – критерий Прандтля; A – область расплава в мениске, описываемая критерием Вебера – We, критерием Фруда – Fr, критерием Бонда – Bo

Критерии подобия указаны ниже в рамках возможных интервалов значений.

Критерий Вебера We, характеризующий сравнительное действие сил инерции и капиллярных сил:

$$We = \frac{2\rho_{ж}V^2R_k}{\delta_{ж-г}} = 3,72 - 71,58, \quad (3.16)$$

где R_k – радиус кристалла, $V = \omega R_k$ – линейная скорость на боковой поверхности кристалла относительно тигля (поскольку кристалл и тигель вращаются в противоположных направлениях, следует считать, что $\omega = \omega' + \Omega$, где ω' – скорость вращения кристалла).

Критерий Фруда Fr, характеризующий сравнительное действие сил инерции и гравитации:

$$Fr = \frac{V}{(2R_kg)^{\frac{1}{2}}} = 0,055 - 0,151, \quad (3.17)$$

где g – ускорение свободного падения.

Критерий Бонда Bo, характеризующий сравнительное действие гравитационных и капиллярных сил:

$$Bo = \rho g \frac{(2R_k)^2}{\delta_{ж-г}} = 785 - 1767, \quad (3.18)$$

Данные три критерия определяют влияние различных сил на формирование мениска расплава вокруг кристалла. Поскольку в нашем случае $Bo \gg We \gg Fr$, формирование жидкого столба расплава Ge можно рассматривать в гидростатическом приближении. На картину движения потоков расплава в тигле влияют другие критерии.

Критерий Прандтля Pr, характеризующий сравнительное влияние вязкости ν и температуропроводности χ :

$$Pr = \frac{\nu}{\chi} = \frac{\nu c \rho}{\lambda} = 0,025, \quad (3.19)$$

где c – удельная теплоемкость.

Критерий Грасгофа Gr, характеризующий интенсивность естественной (термогравитационной) конвекции:

$$Gr = \frac{\beta g \Delta T h^3}{\nu^2} = 1,4 \cdot 10^8, \quad (3.20)$$

где β – коэффициент объемного расширения расплава, ΔT – разница температур между дном тигля и поверхностью расплава, h – высота расплава в тигле.

Критерий Рейнольдса Re, характеризующий вынужденную конвекцию расплава, обусловленную вращением кристалла и тигля:

$$Re = \frac{R_k^2 \omega}{\nu} = 4,7 \cdot 10^3 - 1,6 \cdot 10^4, \quad (3.21)$$

Во многих работах, в том числе в [29–33], экспериментально подтверждается эмпирическое соотношение, характеризующее конвекцию при плоской форме фронта кристаллизации:

$$Re^2 \approx Gr \quad (3.22)$$

Поскольку диапазон значений квадрата критерия Рейнольдса при выращивании германия обоими способами лежит в диапазоне $Re^2 = (0,22 - 2,56) \cdot 10^8$, оказывается, что условие (1.7) может не выполняться, так как $Re_{min}^2 \approx Gr < Re_{max}^2$.

Критерий Марангони Mn, характеризующий интенсивность термо-капиллярной конвекции, обусловленной зависимостью поверхностного натяжения от температуры:

$$Mn = \left(\frac{d\sigma_{\kappa-\Gamma}}{dT} \right) \frac{\Delta T_r R_T}{\nu \lambda} = 10,9 - 14,6, \quad (3.23)$$

где $\Delta T_r = T_c - T_{пл}$; T_c – температура стенки тигля на уровне расплава, R_T – радиус тигля.

Анализ рассчитанных значений безразмерных критериев подобия приводит к следующим выводам, позволяющим оценить степень важности тех или иных технологических сторон процесса выращивания на стабильность тепломассопереноса и кинетики на фронте кристаллизации при получении германия способом Чохральского и направленной кристаллизации.

В силу близости значений квадратов чисел Рейнольдса значением чисел Грасгофа – плоского фронта кристаллизации можно добиться экспериментально – путем изменения скорости вращения кристалла и тигля Ω . При этом действия термогравитационной конвекции и вынужденной конвекции будут приблизительно одинаковыми

При нулевой скорости вращения кристаллизующийся расплав вращается с угловой скоростью вращения тигля, чем и определяется минимальное значение критерия Рейнольдса Re_{min} . В действительности расплав остается практически неподвижным относительно кристалла, и перемешивающее действие вращения практически прекращается.

Малое число Прандтля ($Pr = 2,5 \cdot 10^{-2}$) свидетельствует о сравнительно высокой температуропроводности κ по сравнению с кинематической вязкостью жидкой фазы германия. Это, во-первых, должно препятствовать образованию в объеме тигля крупномасштабных областей с переохлажденным или перегретым расплавом и, во-вторых, должно способствовать относительно быстрому рассасыванию мелкомасштабных температурных неоднородностей. Такой вывод совпадает с экспериментальными данными работы [34] о максимальных флуктуациях температуры ΔT_{max} в тигле с расплавом германия, которые не превышают $\pm 2,5$ К.

При выращивании способом Чохральского кристаллов германия с большими размерами – диаметром и высотой – критерий Грасгофа непрерывно уменьшается вследствие постоянного понижения уровня расплава в тигле. Поэтому для сохранения постоянства формы фронта кристаллизации (ФФК) необходимо соответствующее уменьшение влияния вынужденной конвекции расплава, связанной с вращением кристалла относительно тигля и

определенной числом Рейнольдса Re . Это может быть достигнуто путем программируемого снижения скорости вращения ω .

Для учета влияния понижения уровня расплава германия на изменение чисел Марангони (Mn) и Грасгофа (Gr) в процессе вытягивания способом Чохральского необходимо использование модифицированных критериев, математические выражения для которых могут быть проверены на предмет корректности экспериментально – путем геометрических измерений ФФК кристаллов, отываемых от расплава на различных стадиях роста при одном и том же диаметре буль.

3.2.3. Измерения температурных полей

3.2.3.1. Измерения с помощью термопар

Измерения температуры проводились в установке для выращивания кристаллов «Редмет-10М», оснащенной крупногабаритной камерой. Использовалась графитовая оснастка, состоящая из системы верхних, боковых и донных экранов, нагревателя сопротивления и тигля. Конструктивные особенности оснастки позволяют выращивать крупногабаритные монокристаллы германия.

Температурные поля измерялись в ростовых системах, включающих тигли диаметрами 150 (тигель I) и 300 мм (тигель II).

Для измерения температуры использовали механическое устройство, позволяющее перемещать термопару в вертикальном и горизонтальном направлениях в объеме тигля и над ним. Применялась термопара типа хромель-алюмель (ТХА), которая для защиты от реакционной активности расплава германия помещалась в тонкий кварцевый чехол.

Серия экспериментов по изучению температурных полей была выполнена в тигле без расплава, в тигле с расплавом и над расплавом; измерялись радиальное и осевое распределение температур. Для исследования влияния

гидродинамики расплава на температурное поле изменяли скорость вращения тигля (значения скорости вращения составляли 1–5 об·мин⁻¹).

Градиенты температур (осевые и радиальные) для тиглей разного диаметра конструкции мало различаются, ход зависимостей повторяет друг друга. Радиальные градиенты почти не зависят от расстояния от дна тигля и по величине составляют 3,15–3,75 К·см⁻¹ (для тигля II). Осевые градиенты снижаются в радиальном направлении от центра тигля и также мало зависят от конструкции тигля; величина градиентов изменяется в пределах от 2,9 К·см⁻¹ до 1,2 К·см⁻¹. Вращение тиглей выравнивает температурные поля в тиглях, что сказывается на различиях в значениях температуры для вращающегося и покоящегося случаев и объясняется неоднородностью материала тигля (графита) и асимметричностью тигля.

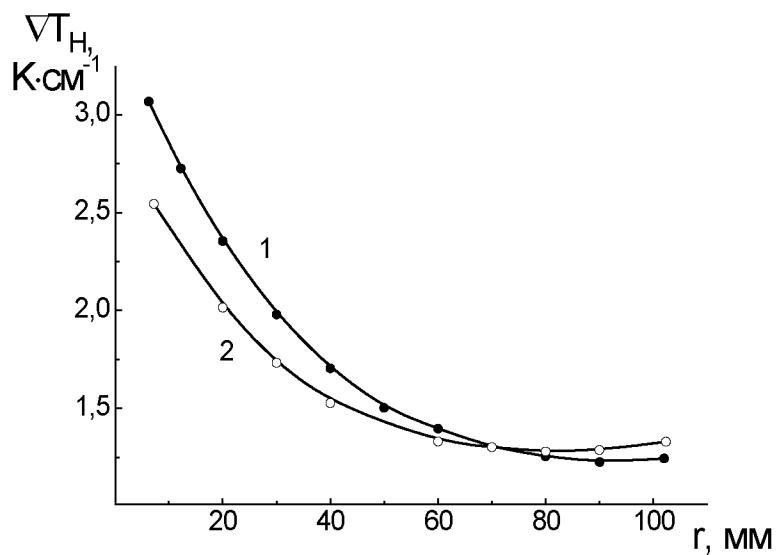


Рисунок 3.18 – Распределение осевых градиентов температур (∇T) по радиусу (r) тигля при отсутствии расплава (1 – тигель I; 2 – тигель II)

Оказалось, что температурное поле в тигле с расплавом существенно отличается от поля в тигле без расплава. Это объясняется наличием в тигле движущегося расплава, движение которого вызывается вынужденной и естественной конвекцией. На рисунке 3.18 представлена зависимость температуры в расплаве по радиусу тигля I на различных расстояниях от дна

тигля при двух скоростях вращения тигля (ω) – 3 об·мин⁻¹ и 5 об·мин⁻¹. Измерения выполнялись в тигле диаметром 300 мм, глубина расплава в котором составляла 40 мм. При измерениях температуры отмечалось, что в каждой точке имеют место колебания температуры относительно какого-то среднего значения; период колебаний был обратно пропорционален скорости вращения тигля и составлял 20 ± 3 сек и 12 ± 3 сек для двух вышеуказанных скоростей.

Наличие таких пульсаций температур в расплаве германия действительно подтверждается рядом экспериментальных работ. Такие колебания температуры нельзя отнести за счет флюктуаций из-за регулирования температуры. Рядом исследователей показано, что флюктуации температуры уменьшаются по мере удаления от межфазной границы (рисунок 3.19). Величина флюктуаций возрастает с увеличением температуры роста, с увеличением температурного градиента в расплаве и с возрастанием температурного градиента над расплавом. Во всех случаях экспериментальные наблюдения удается объяснить нерегулярной конвекцией. Флюктуации температуры расплава вблизи межфазной границы вызывают флюктуации скорости роста. Таким образом, при наличии таких флюктуаций истинная скорость роста может быть в несколько раз ниже или выше скорости вытягивания. Изменения скорости приводят к изменениям коэффициента распределения примесей и активаторов. Известно «полосчатое» изменение сопротивления в полупроводниках, выращиваемых методом Чохральского [9].

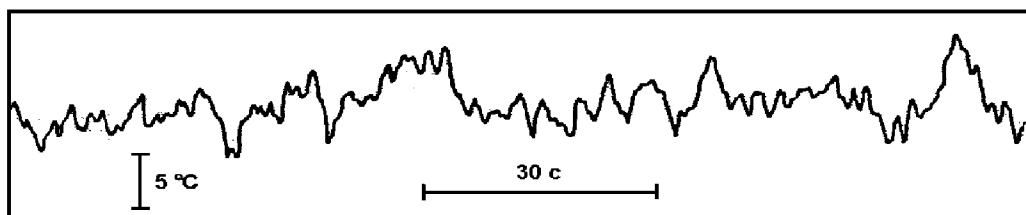


Рисунок 3.19 – Зависимость температуры от времени в расплаве германия при разности температур между верхом и дном, равной 10°C [9]

Таким образом, реально предполагать, что многие дефекты в кристаллах, выращенных методом вытягивания, возникают из-за кратковременных флюктуаций температуры, почти всегда существующих в таких системах.

Температура в тигле к поверхности расплава падает, перепад температур (градиент) между центром и краем тигля возрастает. Распределение температуры в тигле II (рисунок 3.20) характеризуется более неоднородным характером, неоднородности в распределении температур сглаживаются к поверхности расплава.

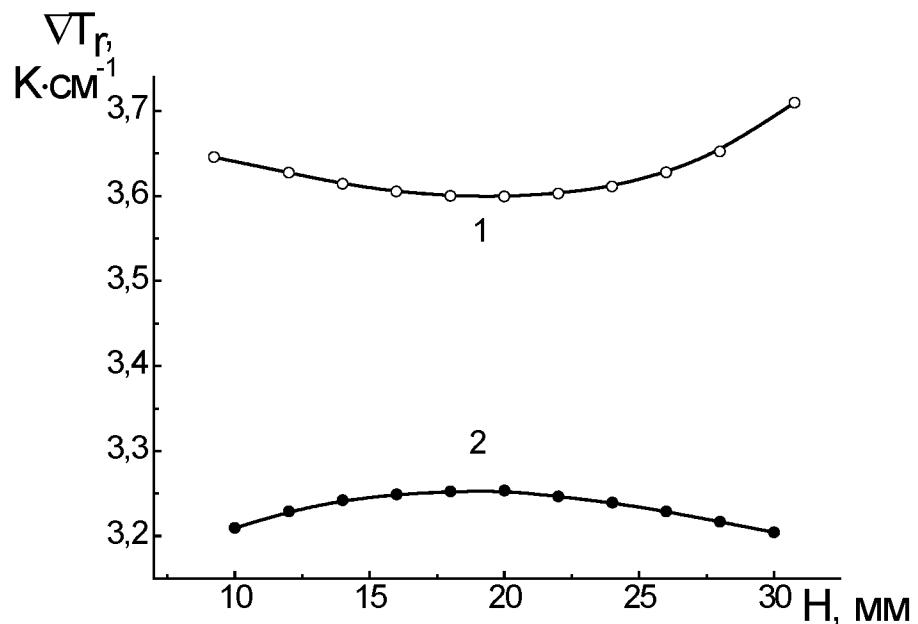


Рисунок 3.20 – Распределение радиальных градиентов температур (∇T_r) по высоте от дна (H) тигля при отсутствии расплава (1 – тигель I; 2 – тигель II)

При увеличении скорости вращения тиглей усиливается перемешивание расплава, возрастает упорядоченность конвекционных потоков. Температура в

расплаве снижается за счет более интенсивного теплообмена с поверхностью; кривые распределения температуры при этом носит более плавный характер.

На рисунке 3.21 представлены зависимости радиального градиента температур от расстояния от дна тигля, скорости вращения для разных конструкций тигля с расплавом и без расплава. Величины радиальных градиентов в расплаве для тигля I составляют $1,65 \div 3,10 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1}$ и почти в два раза превышают градиенты в тигле II – $0,75 \div 1,75 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1}$. С приближением к поверхности расплава градиенты возрастают, особенно резко в верхнем слое расплава. Увеличение скорости вращения тиглей уменьшает радиальные градиенты температуры по величине в основной части расплава. Градиенты в тиглях без расплава больше по величине и практически постоянны в осевом направлении.

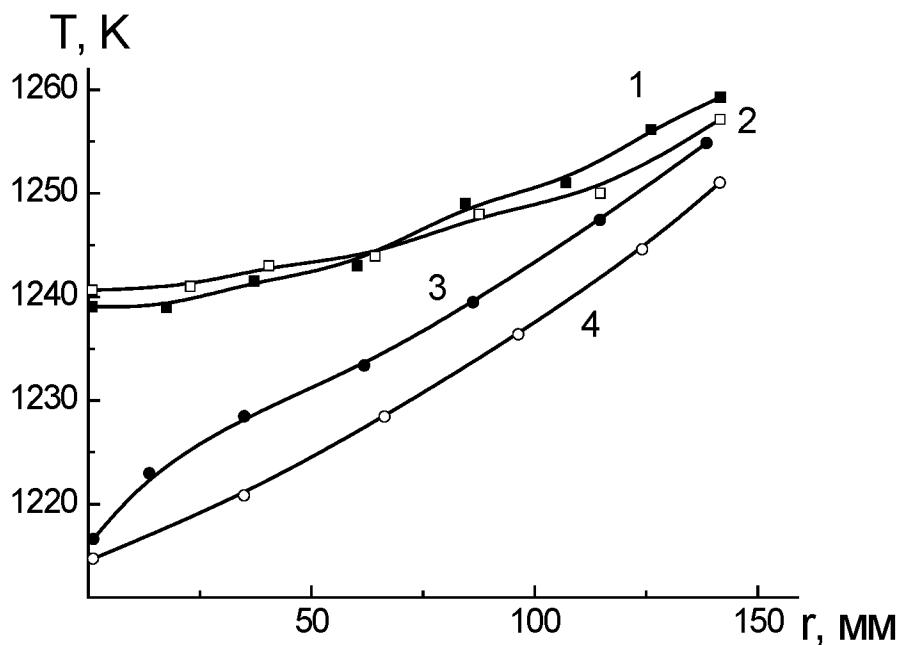


Рисунок 3.21 – Распределение температуры (T) в расплаве германия по радиусу тигля I (1 – $H = 15 \text{ мм}$, $\omega = 3 \text{ мин}^{-1}$; 2 – $H = 15 \text{ мм}$, $\omega = 5 \text{ мин}^{-1}$; 3 – $H = 25 \text{ мм}$, $\omega = 3 \text{ мин}^{-1}$; 4 – $H = 25 \text{ мм}$, $\omega = 5 \text{ мин}^{-1}$)

Зависимости осевого температурного градиента по радиусу для тиглей I и II с расплавом и без расплава приведены на рис. 3.22. Осевой градиент убывает к стенкам тигля во всех случаях; в тиглях без расплава значение градиента меньше, чем для тиглей с расплавом. Влияние перемешивания неоднозначно: в тигле I величина градиента температур снижается с увеличением скорости вращения тигля, в тигле II зависимость обратная. Осевые градиенты в тигле I превышают градиенты в тигле II (в отличие от радиальных). Величина осевого градиента температур в расплаве составляет $829,0 \text{ К}\cdot\text{см}^{-1}$ для тигля I и $16,5 \div 33,0 \text{ К}\cdot\text{см}^{-1}$ для тигля II в интервале радиусов $r = 10 \div 100 \text{ мм}$.

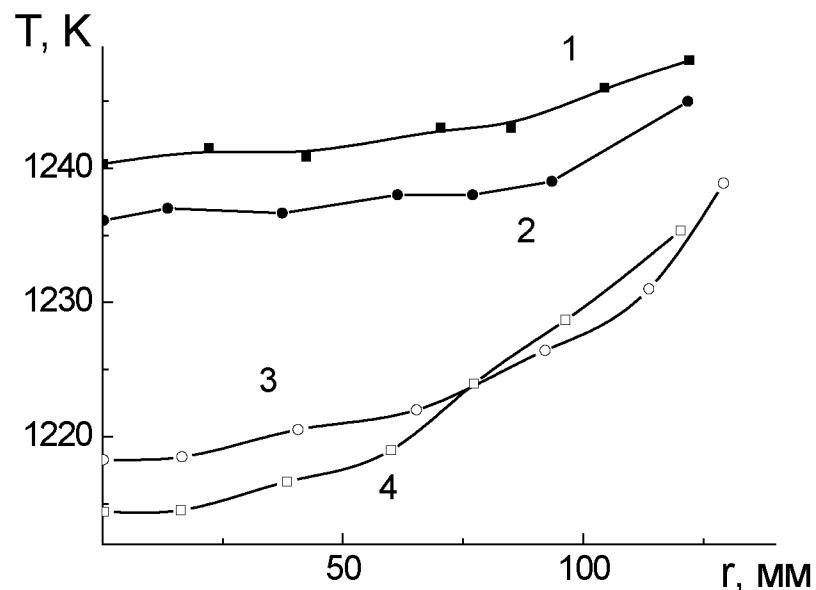


Рисунок 3.22 – Распределение температуры (T) в расплаве германия по радиусу тигля II (1 – $H = 15 \text{ мм}$, $\omega = 3 \text{ мин}^{-1}$; 2 – $H = 15 \text{ мм}$, $\omega = 5 \text{ мин}^{-1}$; 3 – $H = 25 \text{ мм}$, $\omega = 3 \text{ мин}^{-1}$; 4 – $H = 25 \text{ мм}$, $\omega = 5 \text{ мин}^{-1}$)

Установлено, что оптимальные для выращивания крупногабаритных кристаллов германия радиальный и осевой температурные градиенты в расплаве составляют $(0,155) \text{ К}\cdot\text{см}^{-1}$ и $(2,08,5) \text{ К}\cdot\text{см}^{-1}$, соответственно.

Обороты вращения тигля, соответствующие минимальным значениям градиентов, составляют $\omega = 3 \text{ мин}^{-1}$.

Схема расположения термопар в системе представлена на рисунках 3.23–3.24. В экспериментах использовались три хромель-алюмелевые (ТХА) термопары для фиксации осевого распределения температур и три термопары для фиксации радиального распределения температур. Термопары выводились из вакуумной камеры через специальные технологические отверстия с соблюдением высокого вакуума в установке.



Рисунок 3.23 – Расположение термопар в системе: 1 – по оси системы; 2 – по радиусу системы

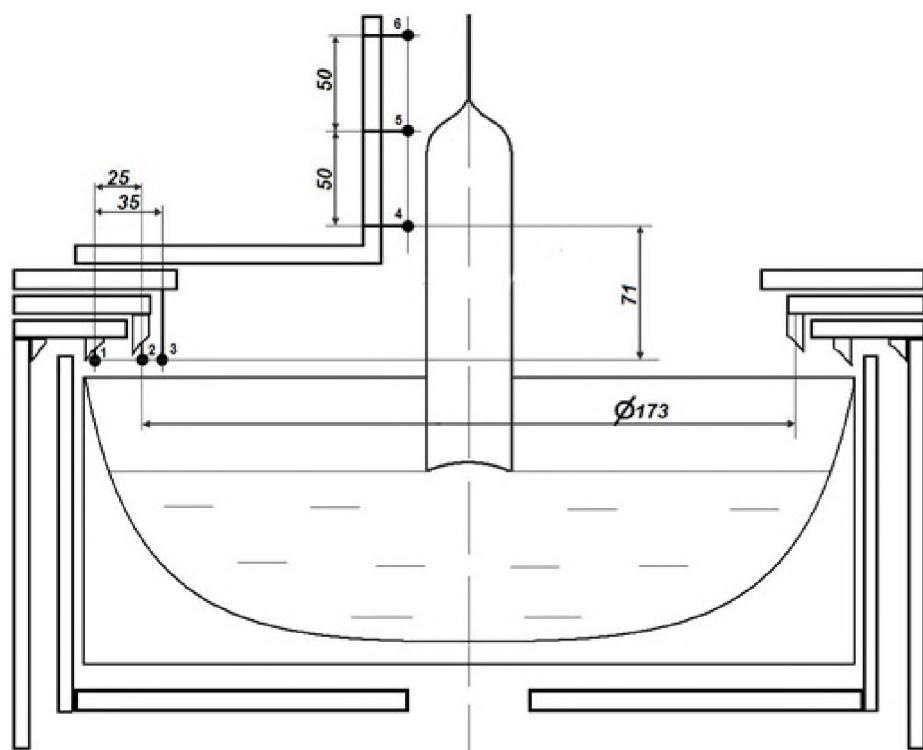


Рисунок 3.24 – Схематичное расположение термопар в ростовой системе

Были выполнены модельные эксперименты по измерению температур при росте монокристалла германия (рисунок 3.25). Графические результаты измерения зависимостей температуры представлены на рисунках 3.26 и 3.27.



Рисунок 3.25 – Тепловой узел установки с выращенным кристаллом

Радиальное распределение температуры (термопары 1–3) является относительно стабильным как по высоте растущего кристалла (рисунок 3.26), так и по времени (рисунок 3.27). Абсолютные значения температуры находятся в пределах 750–815°C. К концу процесса наблюдается слабое возрастание температур – в среднем примерно на 10 – 15°C на всех трех термопарах. Фиксируемые временные колебания температур составляют $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Осьевое распределение температур характеризуется достаточно существенными изменениями температуры (до 40°C) в течение процесса, особенно в начальной стадии выращивания. При достижении кристаллом высоты более 120 мм (время процесса от момента затравления более 150 минут) протекание процесса приближается к квазистационарному состоянию. При этом изменения температуры хотя и присутствуют, но являются минимальными (примерно $\pm 1,5$ –3°C). К концу процесса также имеет место слабое возрастание абсолютной температуры.

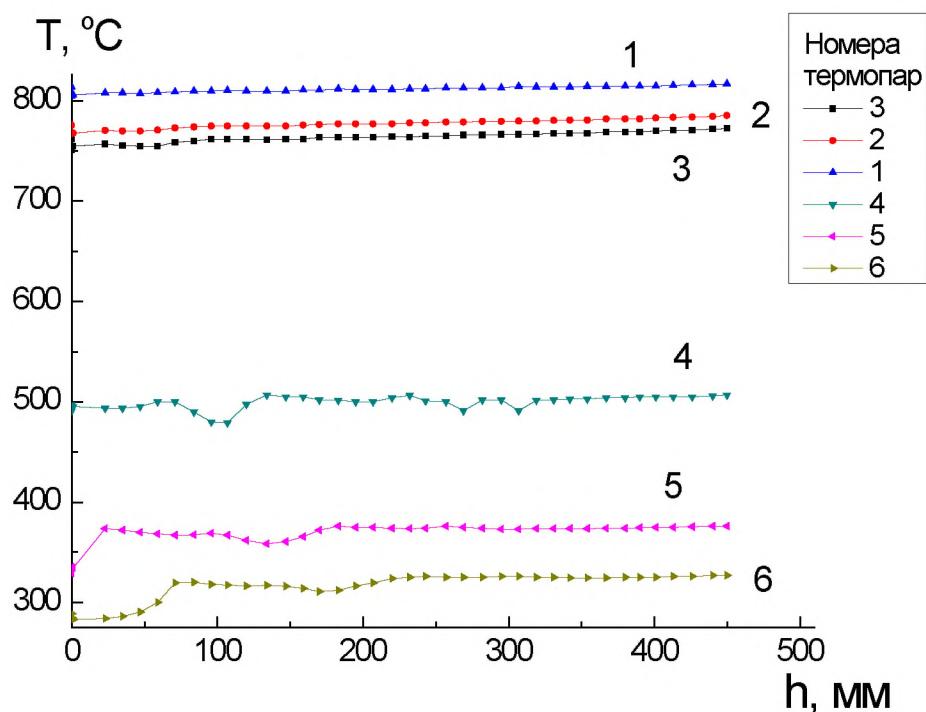


Рисунок 3.26 – Зависимость температуры (T) от высоты (h) выращиваемого монокристалла

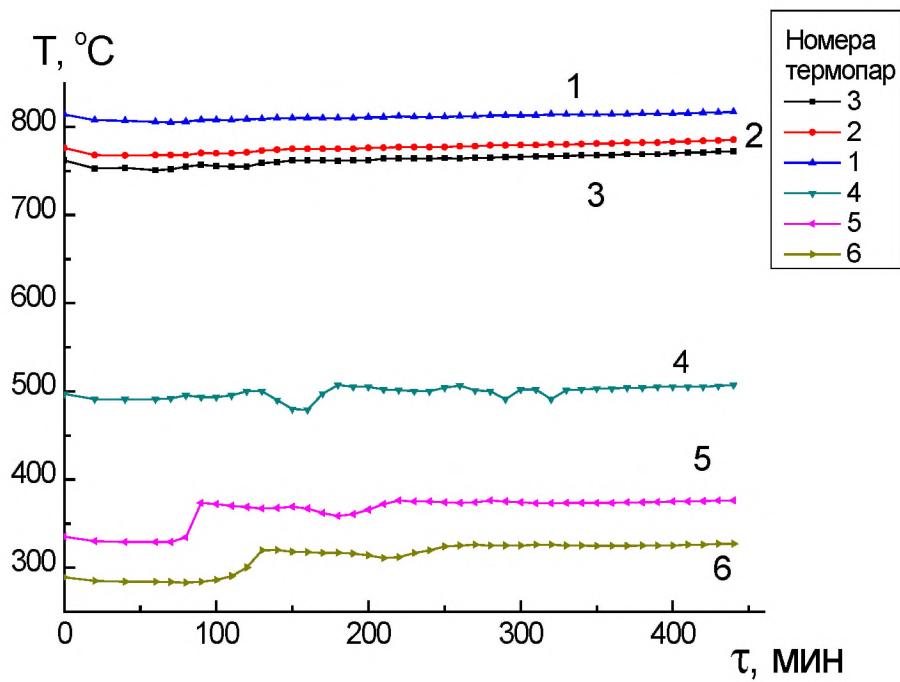


Рисунок 3.27 – Зависимость температуры (T) от времени (τ) выращивания монокристалла

3.2.3.2. Измерения с помощью цифровых фото-видеокамер

Тем же способом измерения температуры в отдельных точках поверхности расплава в тигле, который был использован для исследования кинетики роста парателлурита (параграф 3.1.1.3), были проведены аналогичные измерения при выращивании кристаллов германия.

В модернизированной установке для получения монокристаллов методом Чохральского «Редмет-10» выращивался монокристалл германия из тигля диаметром 300 мм. С помощью цветного цифрового фотоаппарата SONY DSC-HX1 через одно из смотровых окон вакуумированной ростовой камеры производились снимки расплава и разращиваемого монокристалла германия. Один из таких снимков представлен на рисунке 3.28. Полученное изображение с видеокарты фотоаппарата введено в персональный компьютер, после чего файл загружался в окно программы расчета температуры, также представленное на рисунке 3.28.

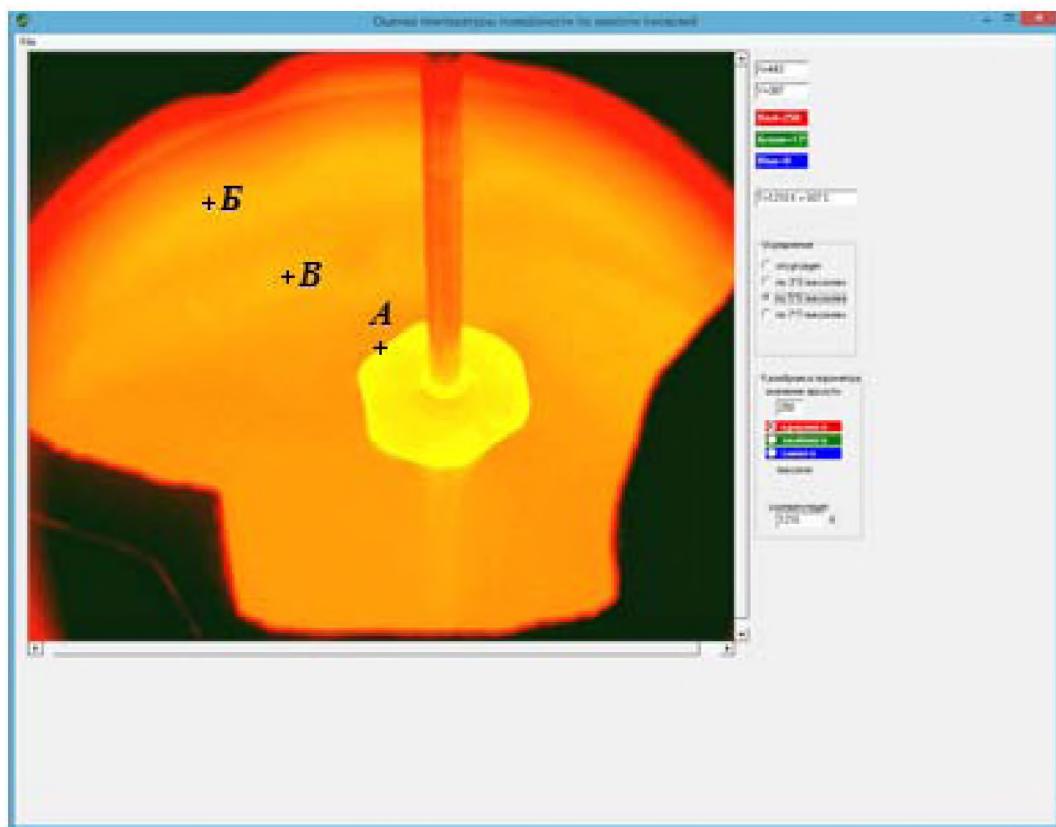


Рисунок 3.28 – Окно пользователя программы для расчета температуры с загруженным файлом изображения расплава в тигле с вытягиваемым монокристаллом германия

В калибровочном окне программы записана температура плавления германия $T_{\text{пл}} = 1210 \text{ К} (937^{\circ}\text{C})$. Курсор наводился на точку А в изображении линии соприкосновения расплава с кристаллом (трехфазной линии), температура вдоль которой принималась равной температуре плавления. Далее курсор наводился на точку Б, соответствующую участку расплава, примыкающего к внутренней боковой поверхности стенки тигля. При этом было получено значение температуры, равное 943°C . После наведения курсора на точку В, соответствующую приблизительно половине радиуса тигля, получено значение температуры, равное 941°C .

Подобные измерения были проведены при вытягивании 6 кристаллов германия диаметром 150–200 мм из графитового тигля диаметром 300 мм. В ходе каждого процесса обрабатывались цветные изображения, полученные последовательно через каждые 30 минут вытягивания и отражавшие изменения

температурных полей. При обработке каждого изображения число точек, в которых измерялась температура, составляло от 3 до 10. Опыты дали материал для расчета радиальных градиентов температуры ∇T_R , их изменений в процессе вытягивания, а также переохлаждений расплава ΔT .

Анализ результатов измерений и расчетов позволяет сделать следующие выводы.

- Не только с количественной стороны, но и качественно температурные поля, величины переохлаждений и гидродинамика расплава в приповерхностных объемах в тигле при росте кристаллов германия и кристаллов парателлурида существенно отличаются.
- Величины ΔT – отклонений температуры расплава от равновесной температуры T_0 (переохлаждений и перегревов) при вытягивании кристаллов германия в 5–10 раз меньше, чем при вытягивании кристаллов парателлурида, и находятся в интервале значений $\Delta T = 1\text{--}5$ К. Температурные радиальные градиенты ∇T_R , тем не менее, близки к таковым для парателлурида, и находятся в пределах 0,2–2,0 К/см. С точки зрения теории, это объясняется большим различием значений критерии Прандтля для расплавов диоксида теллура и германия – 4 и 0,025, соответственно.

Близость радиальных температурных градиентов в расплавах германия и парателлурида объясняется тем, что, несмотря на большую теплопроводность, за счет меньшей вязкости жидкость движется с более высокой скоростью, вследствие чего температурный профиль вдоль радиуса тигля эффективно сглаживается.

В отличие от расплава диоксида теллура, при выращивании кристаллов германия не обнаружено явление образования вихрей Тейлора – ни визуально, ни при компьютерном анализе температурных полей с помощью цифровых камер. Этот факт также находит свое объяснение в рамках теории гидродинамического подобия. Дело в том, что еще на ранних стадиях разращивания кристалла германия выполняется соотношение $Gr = R_e^2$. В нашем

случае оно выполняется уже для кристалла германия радиусом $R = 2\text{--}3$ см ($Gr \approx 10^9$, $R_e \approx 3 \cdot 10^4$). При увеличении радиуса кристалла до 5–7 см и более, квадрат критерия Рейнольдса по крайней мере на порядок превосходит критерий Грасгофа: $R_e^2 > Gr$. Такое соотношение для процесса выращивания парателлурита наблюдается при очень больших радиусов кристалла, когда система вихрей Тейлора уже разрушена, и наблюдается концентрическое движение колец темного холодного расплава от центра к стенкам тигля. В отличие от вытягивания парателлурита, когда критерий Грасгофа в течении процесса уменьшается на порядок, и длительное время может поддерживаться равенство $Gr = R_e^2$ за счет уменьшения скорости вращения кристалла, при выращивании германия дальнейшее увеличение радиуса кристалла еще более усиливает неравенство $R_e^2 > Gr$, и никаких вихрей Тейлора не наблюдается до конца процесса.

При вытягивании кристаллов германия радиальные температурные градиенты, измеренные с помощью цифровых фотокамер, изменяются в соответствии с графиком, представленным на рисунке 3.29.

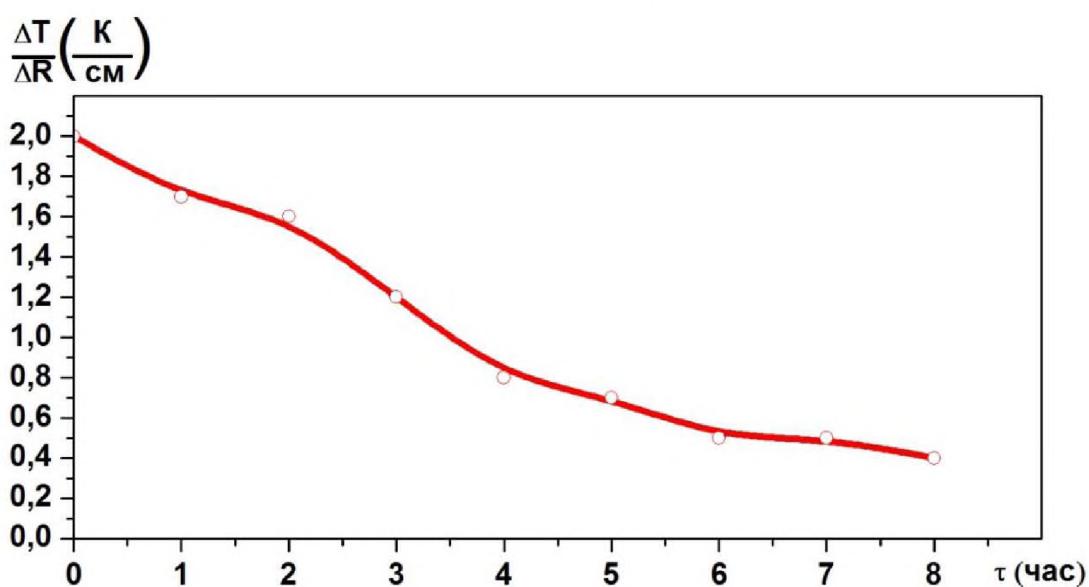


Рисунок 3.29 – Зависимость радиального температурного градиента от времени вытягивания монокристаллов германия радиусом 10 см из тигля радиусом 15 см способом Чохральского

3.3. Расчеты кинетических коэффициентов

3.3.1. Кинетические коэффициенты при росте кристаллов парателлурита

Самым грубым способом оценки кинетических коэффициентов при росте кристаллов по Чохральскому является оценка по средней истинной вертикальной скорости роста:

$$\beta^T = \frac{V_{ист}}{\Delta T}, \quad (3.23)$$

где ΔT – переохлаждение на фронте кристаллизации. Имея в виду, что при росте парателлурита $V_{ист} = 10^{-6}$ см/с, а $\Delta T \sim 0,1$ К, получаем для β^T оценочную величину $\sim 10^{-5}$ см/с·К.

Следующий способ оценки – расчет градиентов температуры на фронте кристаллизации, определяемых краевыми условиями на границе раздела фаз. В работе [54] проводился расчет тепловой задачи для парателлурита с учетом влияния прозрачности кристаллов. Краевое условие для одномерной задачи Стефана записывалось в виде:

$$\lambda_s G_s - \lambda_L G_L = -L \rho_s V + \varepsilon_L \sigma (T_{пл}^4 - T_{\text{эфф}}^4), \quad (3.24)$$

где G_s и G_L – температурные градиенты в твердой и жидкой фазах, L – удельная теплоемкость плавления, ρ_s – плотность кристалла, V – скорость роста, ε_L – степень черноты расплава, σ – постоянная Стефана–Больцмана, $T_{\text{эфф}}$ – эффективная внешняя температура, которая в расчетах варьировалась в пределах 1008–500 К.

Исходя из измерений температурных полей в окружающем кристалл пространстве, были произведены оценки эффективной температуры в настоящей работе. При осевом температурном градиенте в жидкой фазе равном $1 \text{ K}\cdot\text{см}^{-1}$, скорости роста $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ и температуре на верхнем экране,

находящемся на расстоянии 30 см от уровня расплава, равной 980 К, осевой температурный градиент в твердой фазе оказывается равным $5 \text{ K}\cdot\text{см}^{-1}$. Сопоставляя данный градиент со значениями переохлаждения на межфазной границе, найденными с помощью цифровых камер, находим для величины β^T среднее значение порядка $10^{-5} \text{ см}/\text{с}\cdot\text{К}$.

Третий способ оценки – расчет согласно формуле (3.18), выведенной в настоящей работе, дает значение для $\beta^T \sim 10^{-6} \text{ см}/\text{с}\cdot\text{К}$.

Четвертый способ основан на исследовании микрорельефа боковой поверхности кристаллов парателлурита и представлен в главе 4 настоящей работы.

3.3.2. Кинетические коэффициенты при росте кристаллов германия

Оценка кинетического коэффициента согласно формуле (3.23) дает для германия значение $\beta^T \sim 10^{-3} \text{ см}/\text{с}\cdot\text{К}$.

Оценка, основанная на значениях температурных градиентов, вычисленных по формуле (3.24), также дает значение $\beta^T \sim 10^{-4} \text{ см}/\text{с}\cdot\text{К}$.

Третий способ оценки кинетического коэффициента, основанный на наблюдениях вихрей Тейлора в расплаве, ввиду их отсутствия в расплаве германия, в данном случае не применим.

Четвертый способ, основанный на исследовании микрорельефа боковой поверхности кристаллов германия, представлен в главе 4 настоящей работы.

Основные результаты и выводы к главе 3

- Экспериментально определены ростовые параметры – температурные градиенты, скорости роста, переохлаждения и гидродинамика расплава, соответствующие процессам получения крупногабаритных монокристаллов германия и парателлурита способом Чохральского.

- Температурные поля, переохлаждения и гидродинамика расплава исследованы с помощью термопар, а также ранее не применявшимися методами – с помощью тепловизионной аппаратуры, а также с помощью цифровых фото – видеокамер.
- Изучены ранее неизвестные особенности гидродинамики расплавов диоксида теллура, связанные с нестационарной конвекцией в виде вихрей Тейлора обращающихся вокруг кристаллов.
- Установлено, что гидродинамический режим с вихрями Тейлора благоприятен для стабилизации ростовой кинетики и максимальному развитию на фронте кристаллизации сингулярных граней, растущих послойным механизмом.
- Несколькими способами произведены численные оценки кинетических коэффициентов при росте кристаллов парателлурита и германия способом Чохральского.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ НА МОРФОЛОГИЮ И ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА И ГЕРМАНИЯ

4.1. Морфология кристаллов парателлурита и ее связь с кинетикой кристаллизации

Поверхности кристаллов, выращенных методом Чохральского, отражают, помимо присущих им элементов огранения, флуктуации температуры и скоростей роста. Поэтому в настоящей работе поверхности кристаллов парателлурита были изучены с помощью различной аппаратуры и при различных увеличениях.

С помощью растрового электронного микроскопа «JEOL» были получены изображения боковых поверхностей монокристаллов парателлурита (рисунки 4.1–4.3). Электронно-микроскопические изображения показывают, что на них наблюдаются периодические вариации диаметра кристаллов, соответствующие трем пространственным и временным масштабам – 5 мкм, 50 мкм, 500 мкм; 30с, 300с, 3000с.

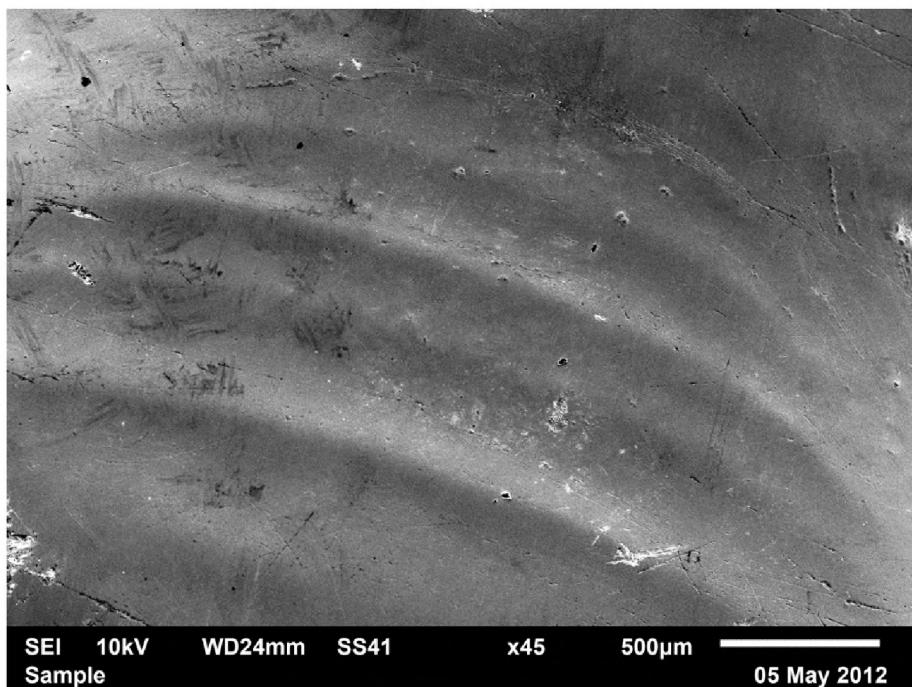


Рис. 4.1 – Изображения боковой поверхности монокристалла парателлурита.

Увеличение ×40

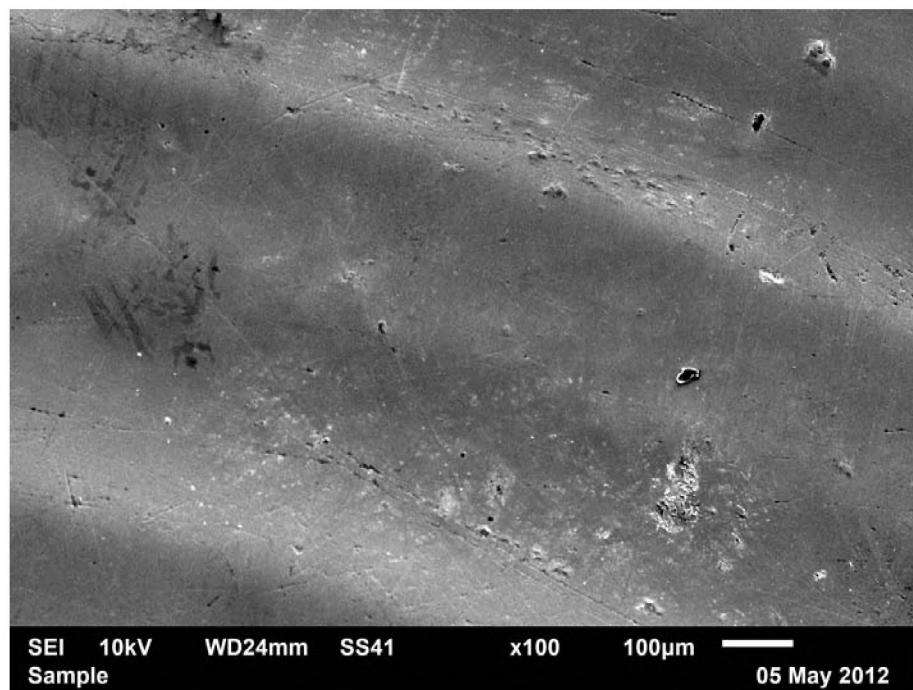


Рис. 4.2 – Изображения боковой поверхности монокристалла парателлурита.

Увеличение $\times 100$

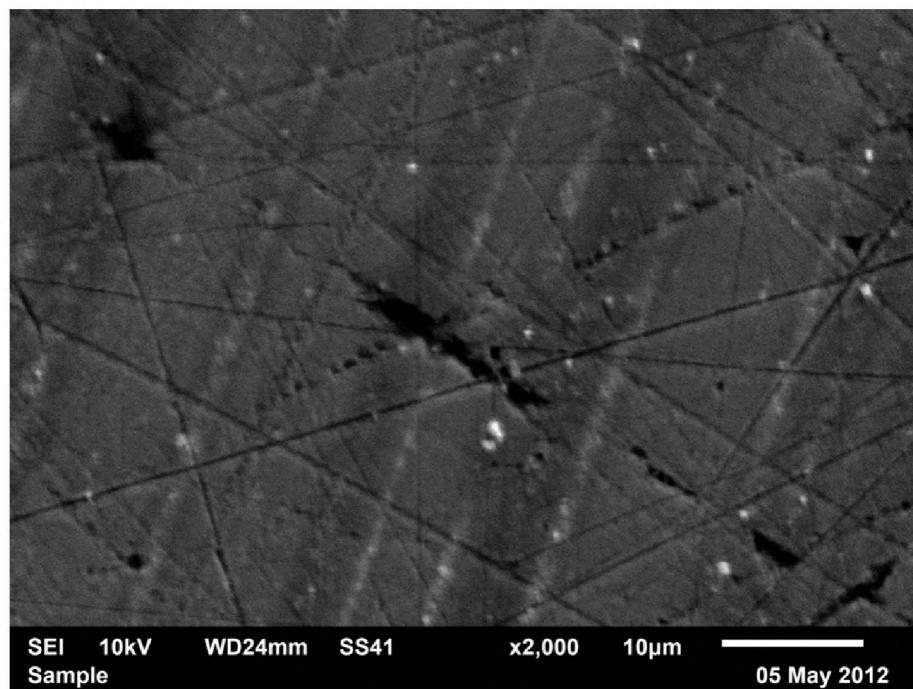


Рис. 4.3 – Изображения боковой поверхности монокристалла парателлурита.

Увеличение $\times 2000$

Дальнейшие исследования поверхности проводились с помощью интерференционного профилометра NanoMap 1000WLI. Оказалось, что углы, которые составляют участки поверхности кристалла, соответствующие периодическим разрывающим и подплавлениям, не одинаковы. Это хорошо видно на профилограмме участка боковой поверхности монокристалла парателлурита, полученного способом Чохральского при истинной скорости вертикального роста, равной 0,4 мм/час (рисунок 4.4). С учетом направления вытягивания (рисунок 4.4 – справа), плавление происходит медленнее, чем рост. Действительно, углы между склонами неровностей соответствующими увеличению диаметра кристалла и осью вытягивания, больше чем соответствующие углы для склонов, совпадающих с моментами уменьшения диаметра. Данный факт подтверждает асимметрию процессов роста и плавления кристаллов.

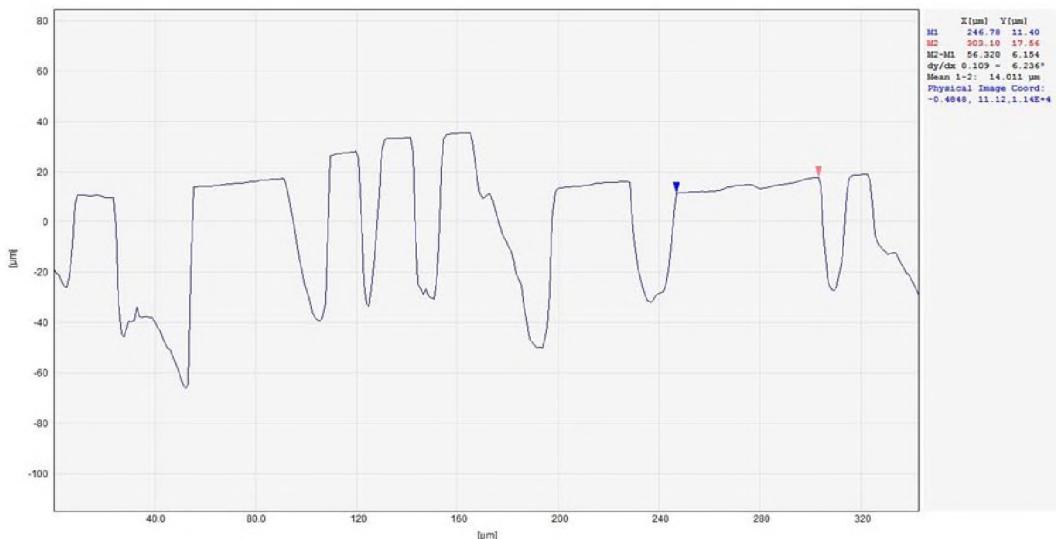


Рисунок 4.4 – Профилограмма участка боковой поверхности монокристалла парателлурита с микровыступами

Была исследована также морфология фронтов кристаллизации, в том числе, соответствующих росту кристалла парателлурита с большой скоростью (до мм в секунду) и при больших переохлаждениях до 20–30 К. На рисунке 4.5 показана поверхность отрыва кристалла парателлурита от расплава с макровыступами, образующими систему вложенных восьмиугольников. Их

стороны соответствуют граням равновесной формы {110}, {101} и {113}, исследованным в работе [123]. Длинные выступы в виде дендритов соответствуют направлению [001], определенному в [123] как направление с максимальной температуропроводностью парателлурита. Они образовались при максимальных переохлаждениях и скоростях роста.

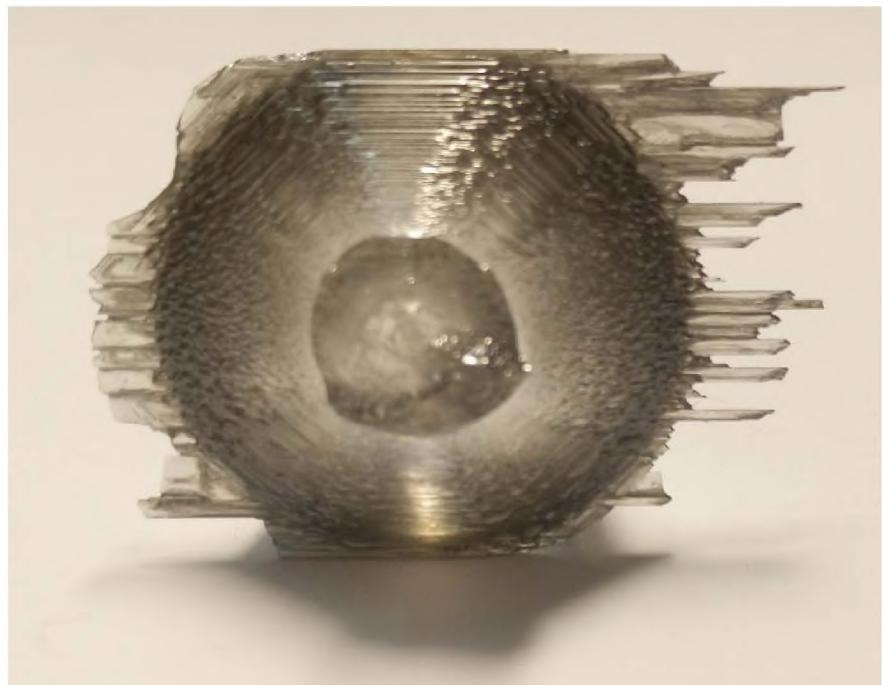


Рисунок 4.5 – Монокристалл парателлурита, вытянутый в нижней части при больших переохлаждениях расплава, с наростами в направлении [001]

4.2. Морфология кристаллов германия и ее связь с кинетикой кристаллизации

Рельеф боковой поверхности получаемых кристаллов отражает изменения кинетики кристаллизации, происходящие в процессе роста. На боковых поверхностях цилиндрических буль германия, вытягиваемых по Чохральскому, а также на верхних плоских поверхностях кристаллов, выращиваемых способом направленной кристаллизации, практически всегда имеются заметные даже невооруженным глазом периодические или квазипериодические неровности профиля – выступы, чередующиеся с впадинами. В случае образцов, полученных по Чохральскому, неровности в среднем ортогональны

оси вытягивания, а в случае кристаллов, полученных направленной кристаллизацией, они образуют замкнутые линии на поверхности – концентрические окружности или систему вложенных друг в друга многоугольников со сторонами, соответствующими сингулярным граням кристалла (для германия – граням {111}).

Периодические неровности профиля (соответствующий термин в зарубежной литературе – «striations») подробно рассматривались во многих работах, где сделаны выводы об их двойственной природе. Одной из причин их возникновения являются колебания температуры на фронте кристаллизации, обусловленные нерегулярной конвекцией расплава, другой – в случае изотермического расплава – уже исключительно конвекция. Отрицательное влияние крупномасштабных флуктуаций температуры на фронте кристаллизации при выращивании германия на структурное совершенство и оптическое качество материала (без рассмотрения их связи с профилем ростовых поверхностей) было показано ранее в работе [9, 10].

Результатом флуктуаций температуры и, как следствие, скорости роста, являются образование в германии существенной примесной неоднородности (как легирующей, так и фоновых примесей, в частности, кислорода), повышенная генерация дислокаций, возникновение малоугловых границ (МУГ) и полос скольжения. В задачи настоящей работы входили установление связи периодичностей в неровностях профиля кристаллов германия, выращиваемых способом Чохральского, с флуктуациями температуры и скорости роста, а также поиск пространственной корреляции между неровностями профиля и колебаниями плотности дислокаций на соответствующих участках выступов и впадин в рельефе поверхностей.

Для изучения поверхностей были использованы образцы, вырезанные из монокристаллов германия двух видов. Один из кристаллов, в виде диска, диаметром 175 мм (рисунок 4.6) был выращен в направлении {111}. Параметры процесса роста при этом составляли: скорость вращения $\omega_{\text{кр}} = 18 \text{ об/мин}$; средняя скорость кристаллизации в радиальном направлении $V_R = 1,5 \text{ мм/мин}$.



Рисунок 4.6 – Поверхность кристалла германия с характерным гексагональным расположением неровностей рельефа

Другой кристалл диаметром 105 мм был выращен способом Чохральского при вытягивании в направлении {111} со скоростью $V_B=1.0$ мм/мин и при вращении кристалла с угловой скоростью $\omega_{kp}=20$ об/мин с одновременным вращением тигля в том же направлении с угловой скоростью 5 об/мин.

Поверхности кристаллов изучались с помощью оптического поляризационного микроскопа МИМ-8, снабжённого цифровой видеокамерой, а также с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM6610LV и интерференционного профилометра NanoMap 1000WLI. Изображения поверхности кристалла, выращенного методом направленной кристаллизации, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, представлены на рисунке 4.7. На рисунке 4.8 представлено изображение боковой поверхности кристалла, выращенного способом Чохральского, полученное методом РЭМ.

На рисунке 4.9 представлены: 3D-реконструкция поверхности кристалла, выращенного способом направленной кристаллизации, гистограмма распределения неровностей профиля по высоте и 2-мерный профиль по срезу ортогональному периодической структуре, полученные с помощью интерференционного профилометра.

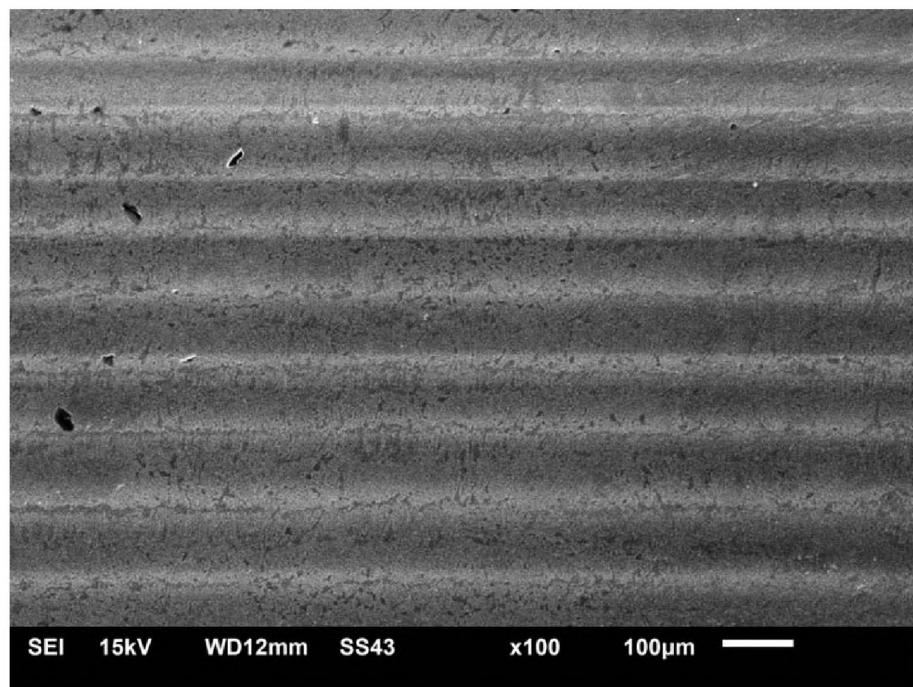


Рисунок 4.7 – Изображение поверхности кристалла, выращенного методом направленной кристаллизации

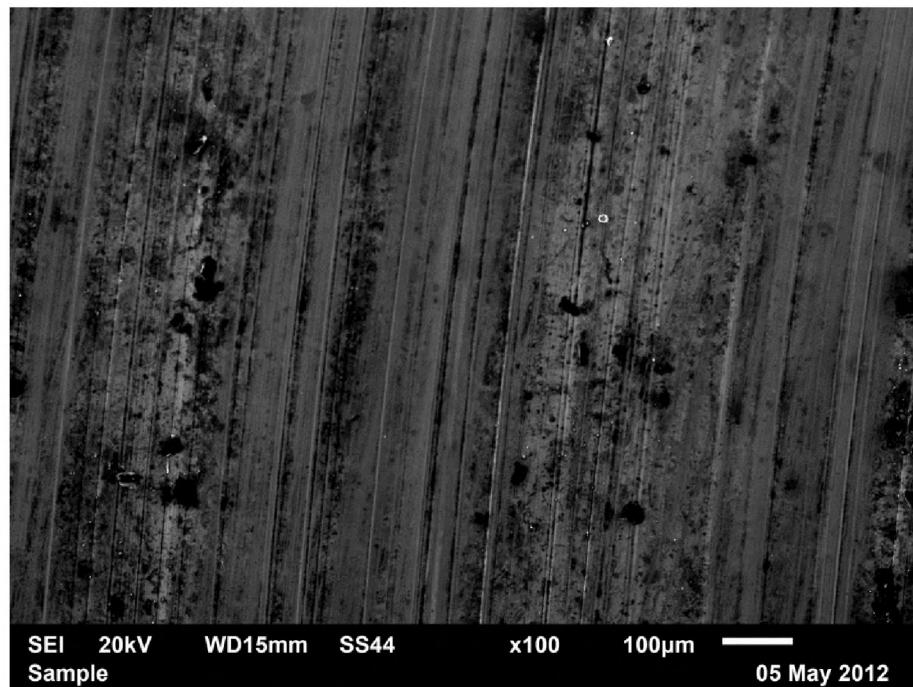


Рисунок 4.8 – Изображение боковой поверхности кристалла, выращенного способом Чохральского

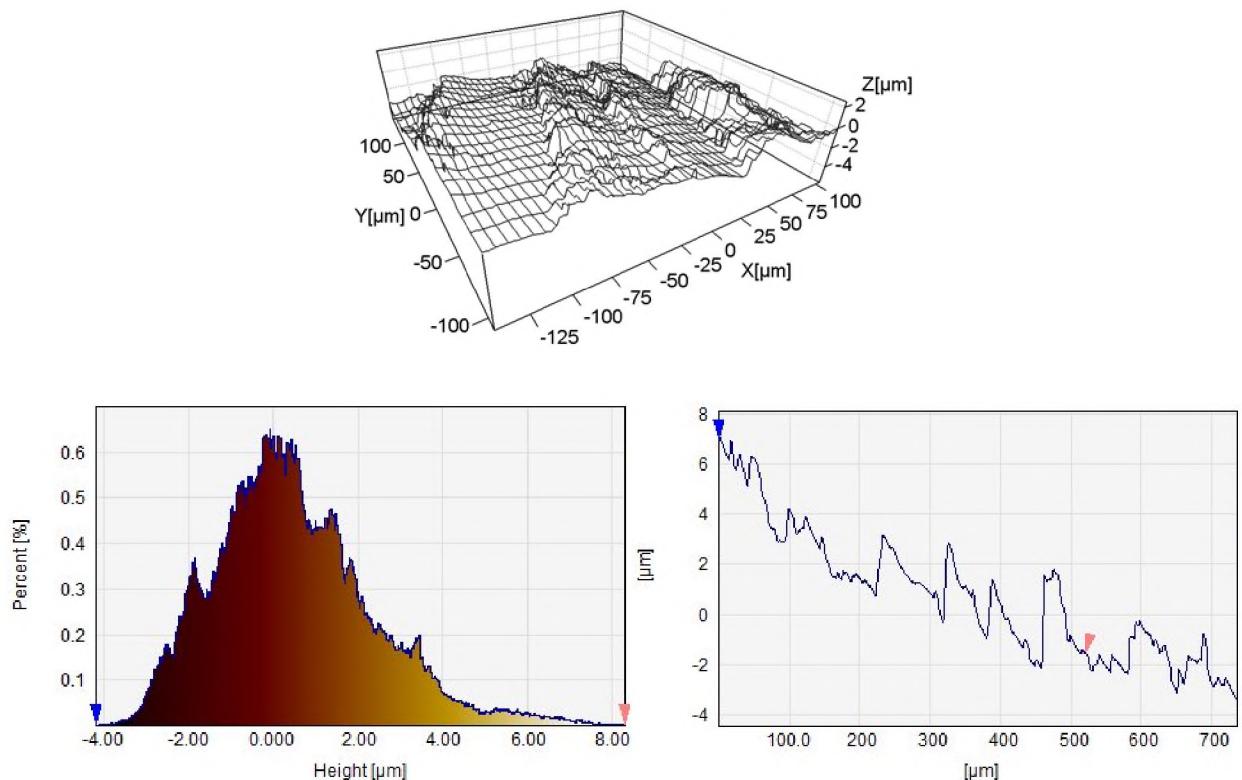


Рисунок 4.9 – 3х-мерное изображение, гистограмма распределения среднего отклонения профиля и профилограмма участка поверхности кристалла германия, полученного способом направленной кристаллизации

На рисунке 4.10 представлены: 3D-реконструкция поверхности кристалла, выращенного способом Чохральского, гистограмма распределения неровностей профиля по высоте и 2-мерный профиль по срезу, ортогональному периодической структуре, полученные с помощью интерференционного профилометра.

На кристалле германия, выращенном способом направленной кристаллизации, обнаружены периодичности двух неровностей рельефа двух временных и пространственных масштабов: 3 с, 70 мкм; 0,3 с, 7 мкм. Первая периодичность соответствует периоду вращения тигля с растущим кристаллом и обусловлена периодичностью прохождения одних и тех же участков фронта кристаллизации через более холодные или более теплые области

температурного поля, которое в реальности никогда не является строго асимметричным.

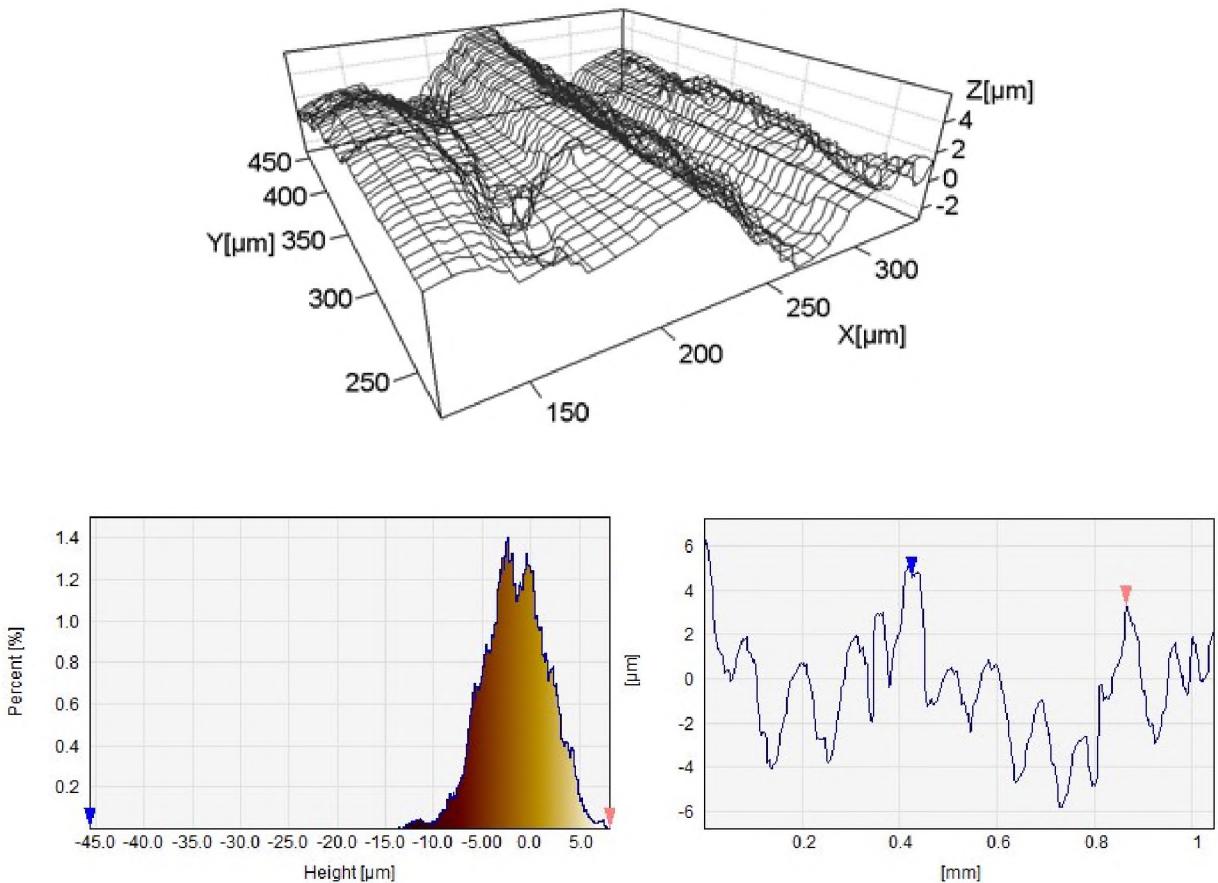


Рисунок 4.10 – 3х–мерное изображение, гистограмма распределения среднего отклонения профиля и профилограмма участка поверхности кристалла германия, полученного способом Чохральского

Вторая периодичность связана уже с температурными флуктуациями, возникающими в следствии термогравитационной и, в меньшей степени, термокапиллярной конвекции. Правильное гексагональное расположение взаимно параллельных неровностей (они ортогональны шести из восьми проекциям нормалей к граням октаэдра {111} на плоскость (111)), одинаковый шаг между соседними неровностями, – все это говорит, с одной стороны, о послойном (тангенциальном) механизме нарастания большей части объема кристалла германия, полученного способом направленной кристаллизации. С другой стороны, сам рост кристалла в радиальном направлении происходит

скачкообразно – в моменты достижения на фронте кристаллизации максимальных, критических переохлаждений расплава.

На кристалле германия, выращенном способом Чохральского, обнаружены периодичности неровностей двух временных и пространственных масштабов: 3 с, 60 мкм; 0,3 с, 6 мкм. Первая периодичность соответствует скорости вращения кристалла относительно тигля (сам тигель вращался в том же направлении, что и кристалл). Вторая – мелкомасштабная периодичность свидетельствует об осцилляциях температуры на фронте кристаллизации, связанных с проявлением нестационарной конвекции расплава.

Теоретические соображения указывают на возможные способы экспериментального определения зависимостей скорости роста кристаллов V от переохлаждений ΔT . Если известны колебания температуры вблизи фронта кристаллизации с двойной амплитудой ΔT , то за переохлаждение можно условно принять величину ΔT . Исследуя поверхность кристалла, можно по измеренным значениям среднего отклонения профиля R_a и среднего шага неровностей профиля S_m , связанным со скоростью вытягивания V_B очевидным соотношением $R_a = V_B \cdot S_m$, найти скорость роста V_R в радиальном направлении:

$$V_R = V_B \cdot \left(\frac{R_a}{S_m} \right). \quad (4.1)$$

Тогда, если известно переохлаждение расплава можно оценить кинетический коэффициент β_K , считая, в первом приближении, механизм роста кристалла нормальным, из соотношения

$$\beta_K = \frac{V_R}{\Delta T} = \frac{V_B \cdot R_a}{S_m \cdot \Delta T}. \quad (4.2)$$

Измерения флуктуаций температуры ΔT вблизи фронта кристаллизации при росте германия способом Чохральского, осуществлённые в работах [4, 9, 76], дают для величины ΔT значения 1 – 2 К. Скорости роста V_B при которых выращивались кристаллы германия, исследованные в настоящей работе,

составляет $1.7 \cdot 10^{-5}$ см·с⁻¹. Величины профиля R_a и S_m измеренные с помощью интерференционного профилометра: $R_a = 6$ мкм; $S_m = 60$ мкм. Подстановка указанных значений в формулу (4.2) дает для кинетического коэффициента $\beta_K \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см·с⁻¹·К⁻¹. На гранях {111}, проявляющихся на поверхностях кристаллов германия, среднее отклонение профиля R_a приблизительно в три раза меньше, и, соответственно, кинетический коэффициент в три раза меньше: $\beta_K \approx 7 \cdot 10^{-5}$ см·с⁻¹·К⁻¹.

Таким образом, в микрорельефе поверхностей германия, выращиваемых способами направленной кристаллизации и Чохральского, обнаружены периодичности неровностей профиля отражающие колебания температуры на фронте кристаллизации. Для обоих видов кристаллов наиболее выражены периодичности двух различных временных и пространственных масштабов – 0,3 с и 3 с; 6 мкм и 60 мкм. На основании данных о параметрах профиля и о флюктуациях температуры на фронте кристаллизации произведены оценки кинетического коэффициента K , которые дают значения $2 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-5}$ см·с⁻¹·К⁻¹.

4.3. Дефекты структуры кристаллов парателлурита и связь их образования с ростовой кинетикой

Для исследований дефектов структуры из крупногабаритных монокристаллов парателлурита, выращенных в условиях, соответствующих нормальному и тангенциальному механизмам роста, были изготовлены в соответствии с [107] образцы, представленные на рисунке 4.11. Сравнительные исследования структуры кристаллов осуществлялись методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, интерференционной профилометрии, коноскопии, Фурье спектроскопии.

Дислокационная структура исследовалась методом селективного химического травления. На рисунках 4.12, 4.13 показаны картины поверхностей (001), соответствующих объему кристалла, образованному окружной частью

фрона при нормальном механизме роста и объему кристалла, образованному плоским фронтом при послойном механизме роста.

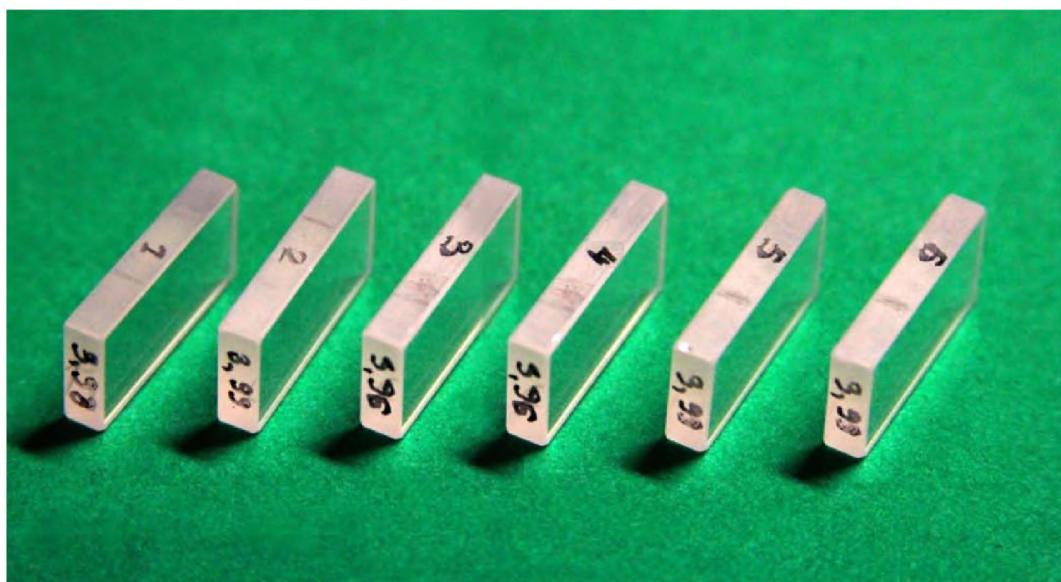


Рисунок 4.11 – Одинаковые оптические элементы в количестве 6 шт., вырезанные из одного крупногабаритного монокристалла парателлурита

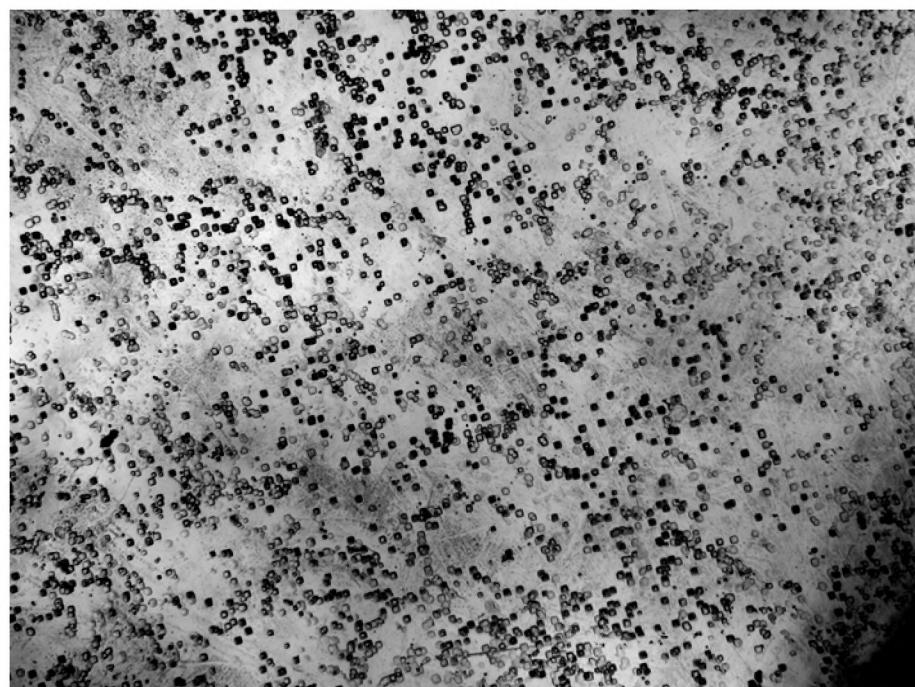


Рисунок 4.12 – Распределение дислокационных ямок травления на поверхности, соответствующей нормальному механизму роста парателлурита.

$$\text{Плотность дислокаций } N_d = 9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$$



Рисунок 4.13 – Распределение дислокационных ямок травления на поверхности, соответствующей послойному механизму роста парателлурита.

$$\text{Плотность дислокаций } N_d = 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$$

Анализ связи плотности дислокаций N_d со скоростью вытягивания кристаллов парателлурита из расплава V способом Чохральского дал следующие полуколичественные зависимости, наиболее достоверные внутри указанных ниже интервалов:

$$V > 3 \text{ мм/час} - N_d \sim 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$$

$$1 \text{ мм/час} < V < 3 \text{ мм/час} - N_d \sim 8 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$$

$$0,6 \text{ мм/час} < V < 1 \text{ мм/час} - N_d \sim 2 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$$

$$0,25 \text{ мм/час} < V < 0,6 \text{ мм/час} - N_d \sim 9 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$$

$$0,12 \text{ мм/час} < V < 0,25 \text{ мм/час} - N_d \sim 7 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$$

Таким образом, очевидна закономерность, заключающаяся в уменьшении плотности дислокаций в кристаллах парателлурита при снижении скорости вытягивания из расплава. Нижняя граница для скорости вытягивания $\sim 0,1$ мм/час определяется уже не столько техническими, сколько экономическими причинами. И дальнейшее снижение плотности дислокаций в

парателлурита должно достигаться уже с помощью других факторов и, в первую очередь, за счет применения еще более чистого исходного сырья.

Из крупногабаритных кристаллов парателлурита вырезались, ориентировались, шлифовались и полировались элементы, предназначенные для измерений оптического пропускания. Сами измерения проводились с помощью спектрофотометров типов «Specord», ИКС-29 и Tensoz 27. Один из оптических элементов, выращенный из кристалла диаметром 87 мм, выросшего при истинной вертикальной роста $V = 0,35$ мм/час и скорости вращения $\omega = 13$ об/мин, показан на рисунке 4.14.

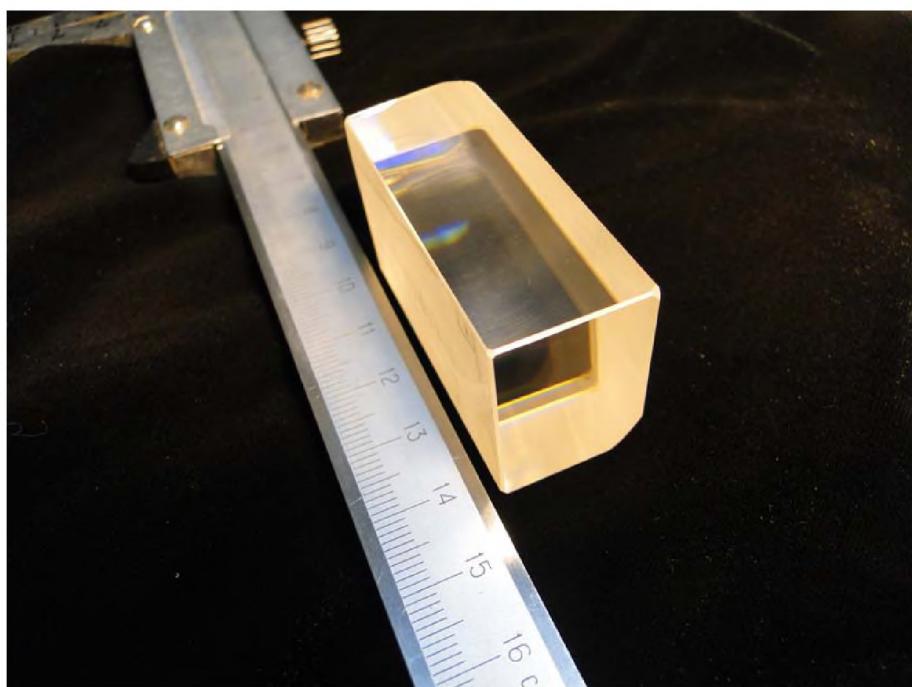


Рисунок 4.14 – Элемент из кристалла парателлурита с длинной стороной вдоль ось z [001], предназначенный для измерений оптического пропускания

На рисунке 4.15 и представлены результаты измерения коэффициента пропускания света T кристаллами парателлурита, полученными при различных скоростях вытягивания V и вращения ω . Согласно полученным данным, наилучшие интервалы скорости вытягивания V и вращения ω кристаллов парателлурита, обеспечивающие максимальное оптическое пропускания при минимальных рассеянии и поглощении в рабочем спектральном диапазоне составляют: $0,15$ мм/час $< V < 0,21$ мм/час; 11 об/мин $< \omega < 17$ об/мин.

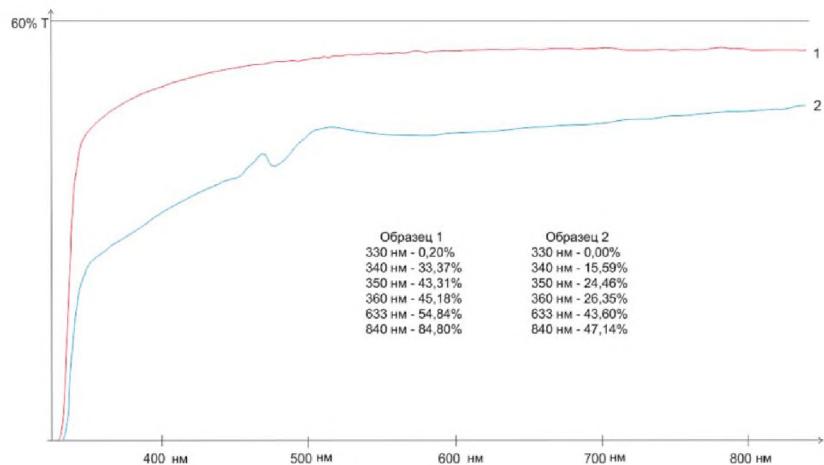


Рисунок 4.15 – Спектры пропускания кристаллов парателлурита: 1 – выращенного при скорости вытягивания 0,15 мм/час и скорости вращения 13 об/мин; 2 – выращенного при скорости вытягивания 0,4 мм/час и скорости вращения 9 об/мин

Результаты измерений подтверждают более высокое оптическое пропускание кристаллов, полученных в условиях, обеспечивающих послойный механизм роста.

Методом лазерной коноскопии, недавно разработанным и описанным в работах [77, 78], была исследована оптическая однородность кристаллов парателлурита, полученных при условиях, соответствующих нормальному и тангенциальному механизмам роста (рисунок 4.16).

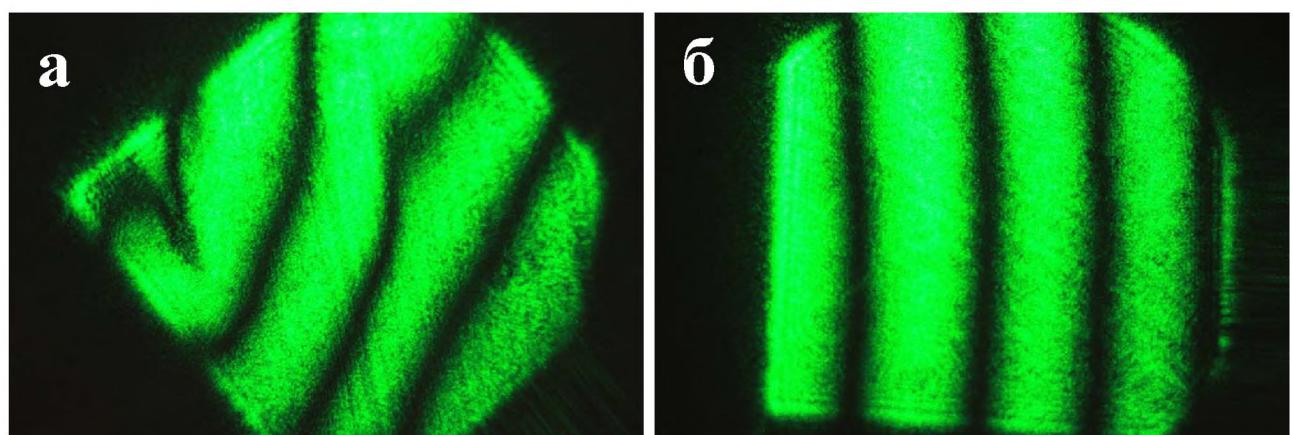


Рисунок 4.16 – Коноскопические картины изохром кристаллов парателлурита, полученных в условиях нормального (а) и послойного (б) механизмов роста.

Направление наблюдения – вдоль оптической оси [001]

Очевидны оптические искажения формы на картине образца из кристалла, выросшего по нормальному механизму. Они обусловлены вариациями показателей преломления, связанными вследствие эффектов фотоупругости с механическими напряжениями, возникшими из-за дефектов структуры.

С помощью недавно опубликованной в работе [77] формулы:

$$\left(N_o^2 - N_e^2 \right) \left[\frac{\frac{Y \sin \psi}{\frac{m\lambda \sqrt{X^2 + Y^2 + f^2}}{h} + \sqrt{N_o^2(X^2 + Y^2 + f^2) - X^2 - Y^2}} + \cos \psi}{\frac{X^2 + Y^2 - N_e^2(X^2 + Y^2 + f^2)}{\left(\frac{m\lambda \sqrt{X^2 + Y^2 + f^2}}{h} + \sqrt{N_o^2(X^2 + Y^2 + f^2) - X^2 - Y^2} \right)^2} + 1} \right]^2 = N_o^2, \quad (4.3)$$

где N_o и N_e – главные значения показателей преломления обычного и необыкновенного лучей; h – толщина кристалла; m – порядок интерференционного максимума (номер изохромы); X и Y – координаты точки изохромы на плоскости наблюдения; f – фокусное расстояние проекционной системы, были рассчитаны вариации показателей преломления в кристаллах, полученных в условиях нормального и послойного механизмов роста.

Таблица 4.1 – Зависимость вариаций показателей преломления кристаллов парателлурита ΔN для света с длиной волны $\lambda = 0,53$ мкм от ростовых параметров: скорости вытягивания V и скорости вращения ω

ω (об/мин)	V (мм/час)	0,1–0,2	0,2–0,5	0,5–0,8	0,8–1,2	1,2–1,7	1,7–2,0
8	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	
11	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	
14	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	
17	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	

Итоговые данные о взаимосвязи оптической однородности с условиями роста представлены в таблице 4.1.

Как следует из значений ΔN , представленных в таблице, оптимальными интервалами значений для скоростей вытягивания и вращения с точки достижения максимальной однородности являются: $0,1 \text{ мм/час} < V < 0,5 \text{ мм/час}$; $11 \text{ об/мин} < \omega < 14 \text{ об/мин}$.

В результате корректировки управляющих параметров при выращивании кристаллов парателлурита были получены образцы с улучшенными характеристиками структурного и оптического качества. При этом кристаллы имели меньшие колебания диаметра и более гладкую форму боковой поверхности, что показано на рисунках 4.17–4.19.

Следует отметить, что в результате корректировки ростовых параметров удалось избежать обычно наблюдаемого при выращивании кристалла в оксидах резкого изменения диаметра були перед выходом ее на рабочий диаметр, сопровождающегося нежелательной инверсией знака кривизны фронта кристаллизации. Это особенно заметно на снимке кристалла 4.19.



Рисунок 4.17 – Монокристалл парателлурита, выращенный до корректировки управляющих параметров



Рисунок 4.18 – Монокристалл парателлурита, выращенный с учетом понижения уровня расплава

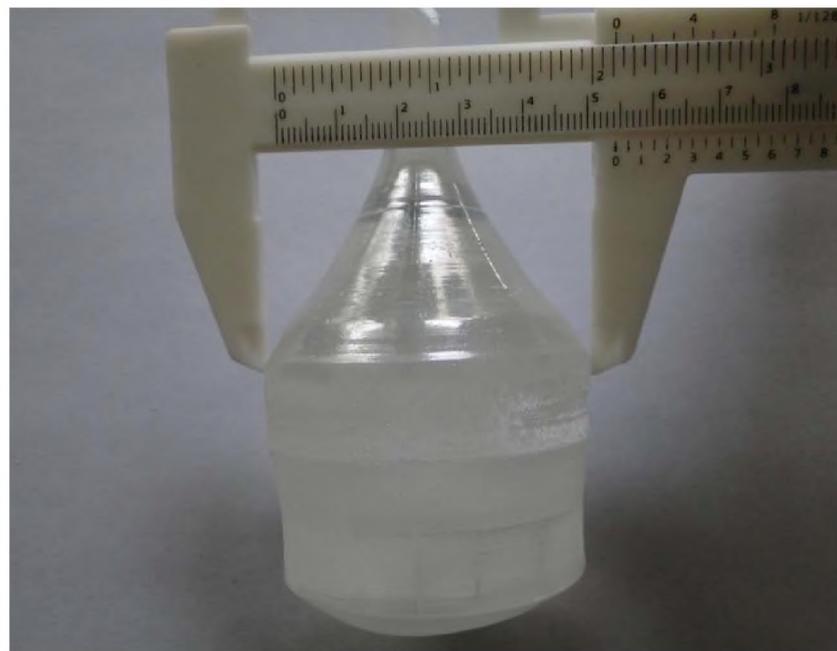


Рисунок 4.19 – Монокристалл парателлурита, выращенный по программе, учитывающей понижение уровня расплава, в том числе, из-за его испарения со свободной поверхности в тигле

Представление о ростовых параметрах, применявшимся при стандартной технологии и использованных после ее коррекции, дают зависимость скорости снижения температуры от времени, представление на рисунках 4.20 и 4.21.

Таким образом, оптимальные диапазоны управляющих параметров при выращивании кристаллов парателлурита составляют:

Осевой температурный градиент в надтигельном пространстве –

$$5 \text{ К/см} \geq \frac{dT}{dz} \geq 2 \text{ К/см.}$$

Радиальный температурный градиент в надтигельном пространстве –

$$1,5 \text{ К/см} \geq \frac{dT}{dr} \geq 0,5 \text{ К/см.}$$

Скорость вытягивания – 2 мм/час $\geq V_B \geq 0,12$ мм/час.

Скорость вращения кристалла – 20 об/мин $\geq \omega \geq 9$ об/мин.

Скорость снижения температуры под дном тигля – 2 К/час $\geq \frac{dT}{d\tau} \geq 0,1$ К/час.

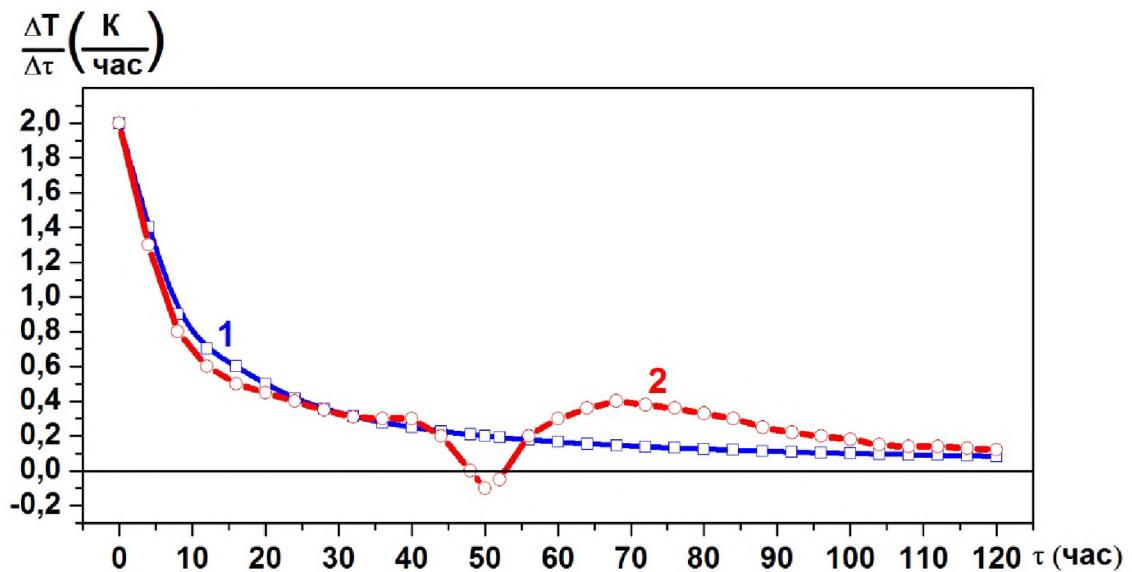


Рисунок 4.20 – Зависимости скорости снижения температуры под дном тигля от времени при выращивании монокристаллов парателлурита:

- 1 – без учета испарения расплава и понижения его уровня в тигле,
- 2 – с учетом испарения расплава и понижения его уровня в тигле

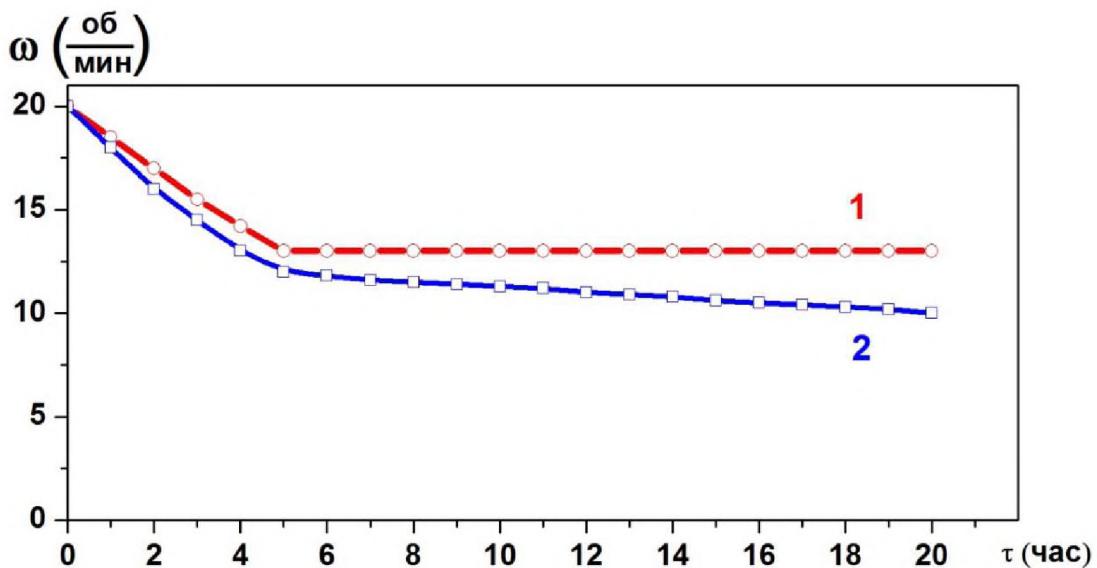


Рисунок 4.21 – Зависимости скорости угловой скорости вращения от времени при выращивании монокристаллов парателлурида:

- 1 – без учета испарения расплава и понижения его уровня в тигле,
- 2 – с учетом испарения расплава и понижения его уровня в тигле

4.4. Дефекты структуры кристаллов германия и связь их образования с ростовой кинетикой

Для исследований дефектов структуры, а также связанных с ними оптических аномалий в кристаллах германия, полученных при различных условиях роста способом Чохральского (рисунок 4.22), были изготовлены образцы, вырезанные из буль, сориентированные на рентгеновском дифрактометре ДСО2В2, отшлифованные и отполированные по максимально высоким классам чистоты. Некоторые из исследовательских образцов представлены на рисунке 4.23.

Центральные – приосевые области образцов соответствовали плоским участкам фронтов, на которых зафиксированы выходы плоских сингулярных граней {111}, и которые были сформированы при послойном механизме роста.



Рисунок 4.22 – Выращенные монокристаллы германия диаметром 100–150 мм
после отделения верхнего и нижнего конусов

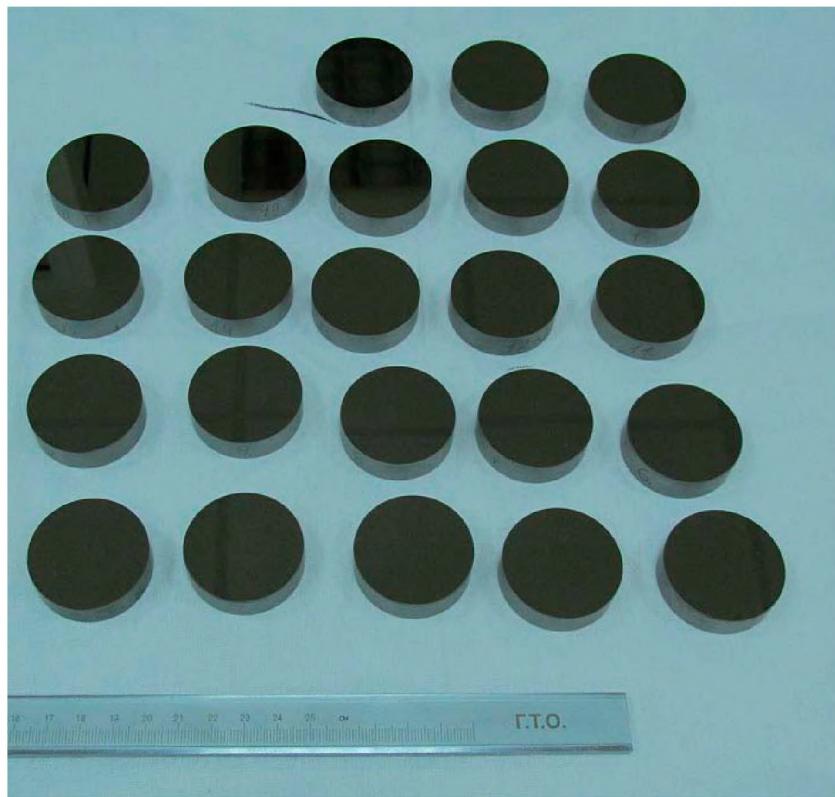


Рисунок 4.23 – Исследовательские образцы германия диаметром 39 мм

Для исследования связи образования дислокаций с условиями роста кристаллов производилось селективное химическое травление. Травление проводилось в кипящем водном растворе железосинеродистого калия (80 г/л) и KOH (120 г/л) в течение 2–3 минут с последующей промывкой горячей водой. Изображение протравленных поверхностей с образовавшимися дислокационными ямками на кристалле германия выращенном способом Чохральского, представлено на рисунке 4.24.

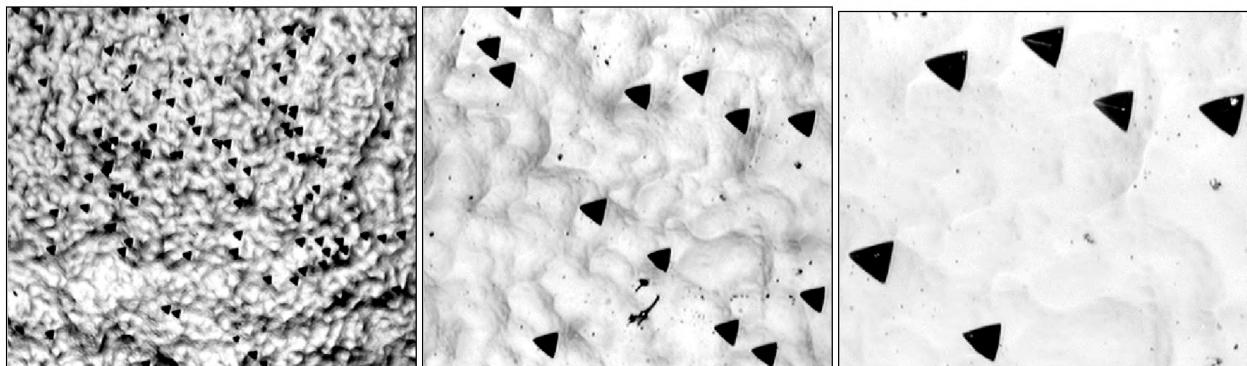


Рисунок 4.24 – Изображения поверхности монокристалла германия с ямками дислокационного травления (увеличение, слева направо) $\times 30$, $\times 70$ и $\times 230$

Исследования дислокационной структуры оптических монокристаллов германия показывают, что в них присутствуют дислокации, дислокационные дефекты (малоугловые границы, линии скольжения). Обычная величина плотности дислокаций в слитках – $(0,6\text{--}5,0)\cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

На рисунках 4.25 и 4.26 представлены полученные в результате статистической обработки изображений протравленных поверхностей и подсчета плотности дислокаций N_d данные о распределении дислокаций по высоте H и по радиусу r , соответственно.

Их анализ приводит к следующим закономерностям:

- Высокая величина плотности дислокаций на нижней части слитков и прилегающих областях (кривые 5 и 6) объясняется "термическим ударом" при отрыве от расплава.

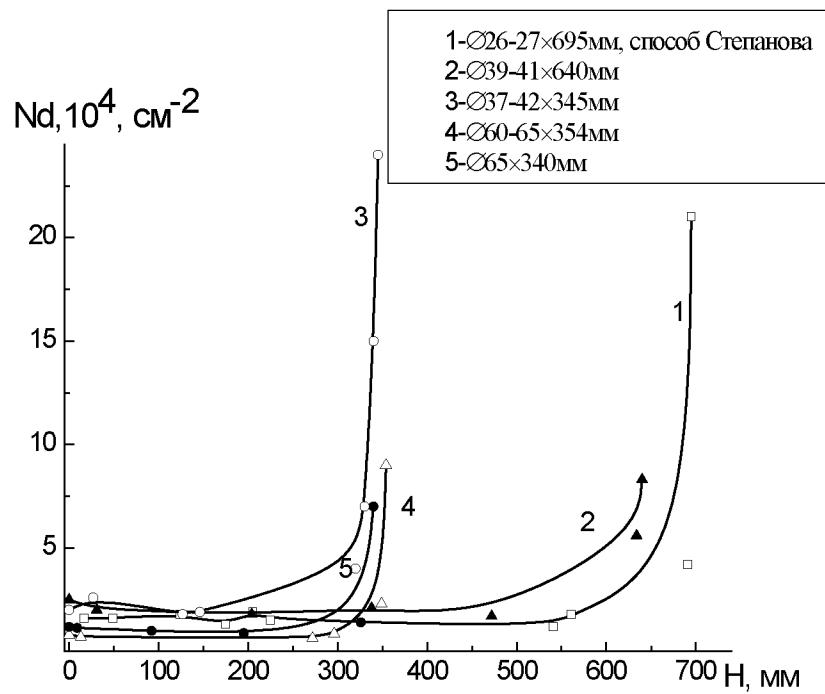


Рисунок 4.25 – Распределение плотности дислокаций N_d по высоте H монокристаллов германия, выращиваемых способом Чохральского

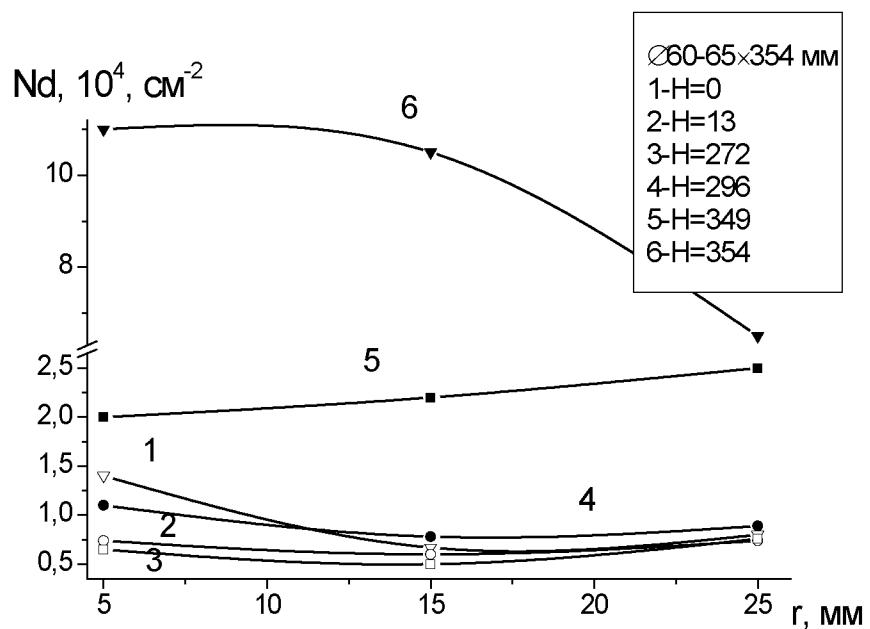


Рисунок 4.26 – Распределение плотности дислокаций N_d по радиусу кристалла r

- Несколько повышенная величина плотности дислокаций и неоднородное распределение их по сечению для верхней части кристалла (кривая 1); причина заключается в неоднородности температурного поля при смене режимов выращивания.
- На средних по высоте сечениях дислокации наиболее равномерно распределены; величина плотности дислокаций минимальна.
- Наблюдается неравномерность в распределении дислокаций по сечению – максимальные значения величины плотности дислокаций наблюдаются в объемах, сформированных округлыми участками фронта кристаллизации при нормальном механизме роста.

Исследования распределения плотности дислокаций по сечению кристаллов показали наличие секториальности, определяющейся кристаллографической особенностью выращивания монокристаллов: все монокристаллы выращивались в направлении $\langle 111 \rangle$. На рисунке 4.27 эта секториальность хорошо заметна: плотность дислокаций в пирамидах тангенциального роста сингулярных граней $\{111\}$ по крайней мере на порядок ниже, чем в несингулярных участках, сформированных округлым фронтом кристаллизации при росте по нормальному механизму.

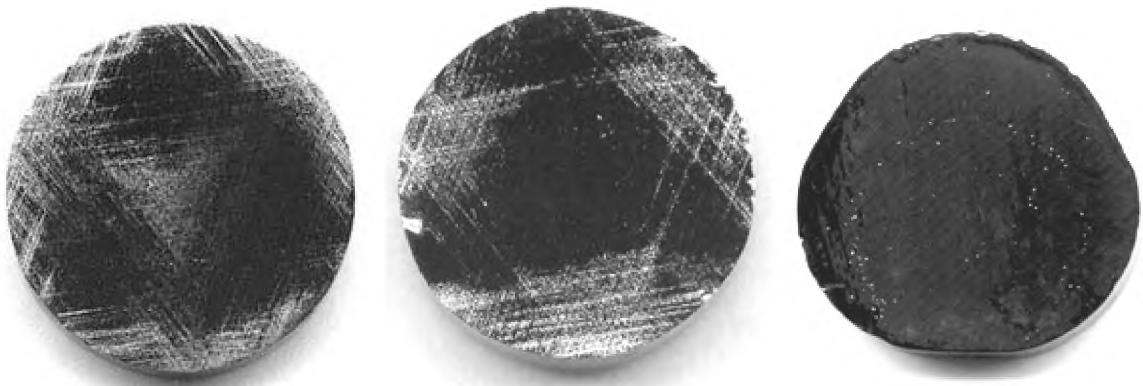


Рисунок 4.27 – Секториальное периодическое распределение дислокационных ямок травления на кристалле германия, выращенном способом Чохральского в направлении $\{111\}$, в различных срезах, ортогональных оси вытягивания

С целью установления возможной корреляции между периодичностями неровностей рельефа поверхностей кристаллов германия и плотностью дислокаций, генерируемых в процессе роста, в настоящей работе было проведено селективное химическое травление кристаллов, полученных способом Чохральского. Важной особенностью опытов по выявлению дислокаций было то, что травлению подвергались необработанные кристаллы с ювенильной поверхностью. При этом не проводилась обычно применяемая предварительная химическая полировка, поскольку она могла бы существенно сгладить и исказить изначальный профиль поверхностей.

Анализ полученных изображений свидетельствует о том, что на кристаллах германия проявляется достаточно чёткая корреляция между периодичностями неровностей профиля и периодичностями распределения ямок травления, причем на кристалле, полученном направленной кристаллизацией эта связь имеет более выраженный характер. Это можно заметить на представленных снимках, не прибегая к подсчёту ямок. Максимумы плотности дислокаций соответствуют выступам профиля, минимумы – впадинам на кристаллах обоих типов. Такое распределение дислокаций с теоретической точки зрения вполне закономерно, поскольку именно выступы рельефа соответствуют наиболее высокой скорости кристалла и, следовательно, наиболее интенсивному захвату примесей.

Установлена корреляция между распределением дислокаций в радиальном направлении и неровностями профиля на кристаллах германия, получаемых направленной кристаллизацией, а также между распределением дислокаций в направлении оси вытягивания и неровностями профиля на боковой поверхности кристаллов германия, выращиваемых по Чохральскому. Максимумы плотности дислокаций зафиксированы на выступах профиля, минимумы – во впадинах. Изображение протравленной боковой поверхности монокристалла германия представлено на рисунке 4.28.

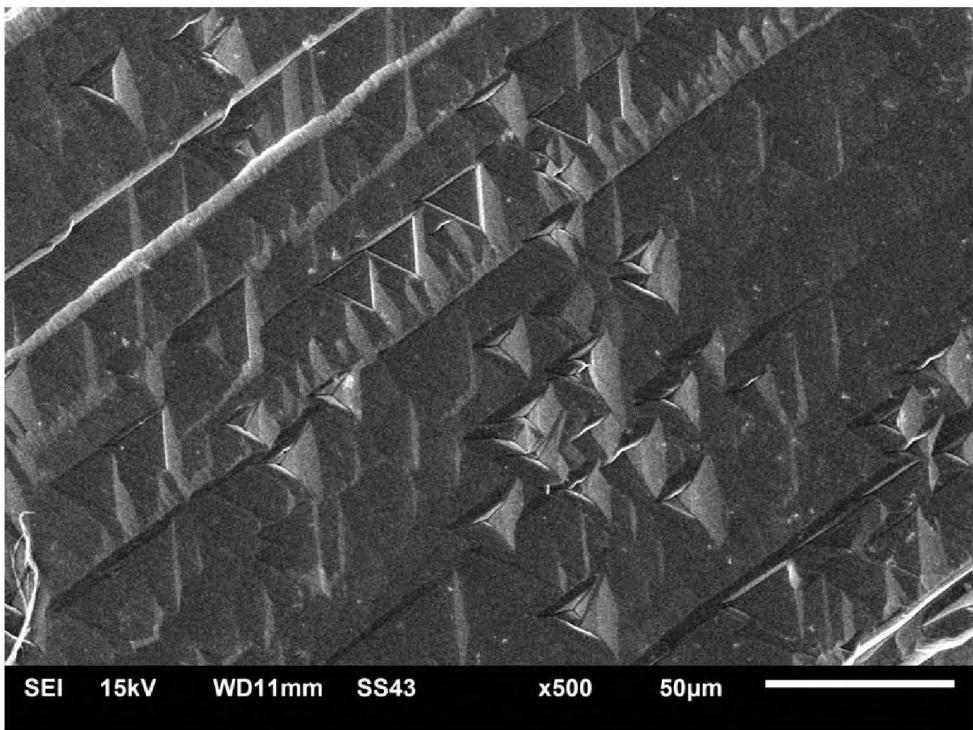


Рисунок 4.28 – Боковая поверхность кристалла германия, выращенного способом Чохральского, с дислокационными ямками травления.

Поскольку максимальное количество ямок травления наблюдается в местах с наибольшей высотой неровностей профиля, меры технологического характера, направленные на подавление по крайней мере самых больших колебаний температуры на фронте кристаллизации, могут способствовать заметному улучшению структурного и оптического качества кристаллов германия.

Влияние кинетики кристаллизации на оптические характеристики кристаллов германия, выращиваемых способом Чохральского, было также исследовано путем измерения чрезвычайно чувствительной к структурному качеству материала характеристики – оптическому пропусканию Т. Действительно, согласно [9, 10, 19, 63], эта величина может заметно снижаться в кристаллах с высокой плотностью дислокаций, с неравномерными по объему концентрациями фоновых и легирующих примесей, с МУГ (малоугловыми границами), с проявлениями блочности и наличием двойников. Указанные

дефекты структуры вызывают остаточные механические напряжения, а те, вследствие эффекта фотоупругости приводят к рассеянию света на неоднородностях и к искажениям волновых фронтов из-за вариаций показателей преломления. Для измерений пропускания в настоящей работе использовались образцы с одинаковой толщиной 20 мм, но изготовленные из кристаллов, вытянутых из расплава при различных скоростях (рисунок 4.29).

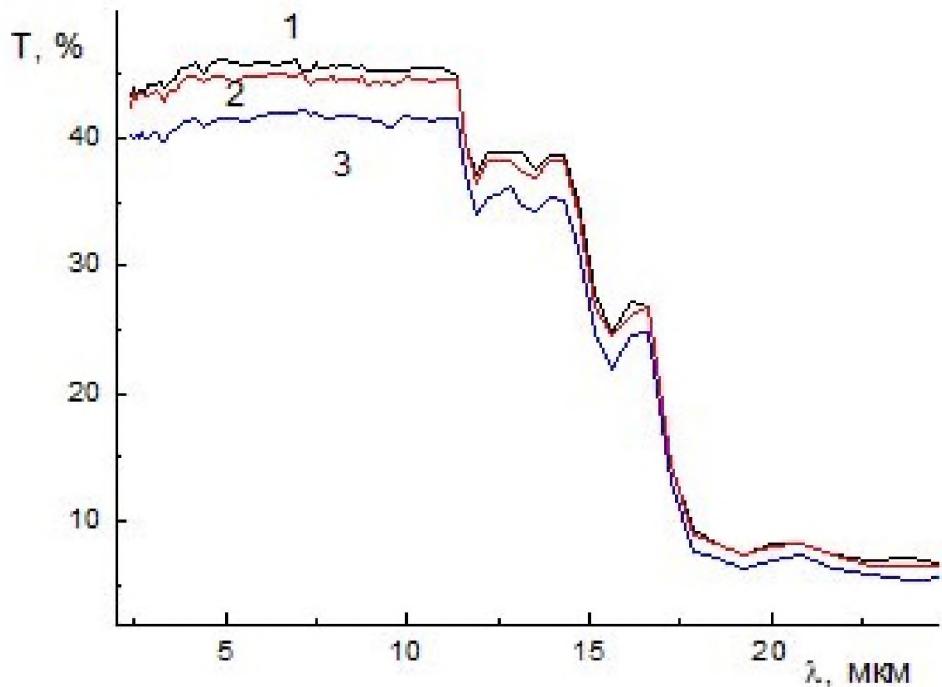


Рисунок 4.29 – Спектры пропускания монокристаллов германия толщиной 20 мм, вытянутых способом Чохральского при различных скоростях: 1 – 0,2 мм/мин, 2 – 0,5 мм/мин, 3 – 1 мм/мин

Снижение коэффициента пропускания Т с теоретически максимального значения 46% (для длины волны $\lambda = 10,6$ мкм), зафиксированного у кристалла, вытянутого с минимальной скоростью 0,2 мм/мин, при которой реализуется послойный механизм роста грани (111) до 42%, измеренного у кристалла, вытянутого с максимальной скоростью 1 мм/мин, подтверждают явную

зависимость структурного и оптического качества германия от типа кинетики, преобладающей во время роста кристаллов.

Основные результаты и выводы к главе 4

- Изучена морфология крупногабаритных (диаметром до 85 мм) монокристаллов парателлурита в зависимости от скоростей роста и переохлаждений расплава, установлены закономерности в ограничении кристаллов, выявлены сингулярные грани с индексами, проявляющимися при приближении условий роста к равновесным.
- Исследована морфология крупногабаритных (диаметром до 150 мм) кристаллов германия, выращенных способом Чохральского.
- В микроморфологии боковых поверхностей кристаллических буль германия и парателлурита отражены флуктуации температуры, в том числе, соответствующие временам периодического обращения вихрей переохлажденного расплава.
- Подтверждена асимметрия процессов кристаллизации и плавления, выраженная в различиях модулей радиальной скорости роста при одинаковых отклонениях температуры от равновесной.
- Методами селективного травления, с помощью методов РЭМ, АСМ, спектрометрии и коноскопии установлена связь между плотностями дислокаций и других дефектов структуры и оптических аномалий со скоростями роста кристаллов парателлурита и германия. Минимальные плотности дислокаций $10^2\text{--}10^3 \text{ см}^{-2}$, а также других дефектов структуры зафиксированы в объемах кристаллов обоих типов, сформированных при послойном механизме роста.
- С помощью установленных в работе закономерностей кинетики роста произведена корректировка технологий получения кристаллов, в результате чего выращены образцы парателлурита и германия с заметно улучшенными структурными и оптическими характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении диссертационной работы были проведены исследования, включающие теоретические расчеты, температурные и материаловедческие измерения, связанные с выращиванием из расплава технически ценных для современных областей оптики, оптоэлектроники, акустооптики и фотоники кристаллов. Несмотря на большие различия в структуре и физических свойствах диэлектрических монокристаллов парателлурита и полупроводниковых монокристаллов германия, а также в параметрах расплавов этих материалов, результаты и выводы, касающиеся механизмов роста, во многом оказываются общими. Это указывает на возможность их применения при выращивании кристаллов других веществ способом Чохральского. В настоящей работе из полученных результатов исследований сделаны следующие выводы:

1. Для обоих видов кристаллов, при условиях их получения способом Чохральского, реализуются как нормальный, так и тангенциальный механизмы роста. Об этом говорят значения критерия Джексона – 3,53 у парателлурита и 2,78 у германия, а также наличие в габитусе кристаллов обоих видов хорошо развитых плоских участков сингулярных граней: {110}, {101} и {113} у парателлурита и {111} – у германия.
2. Проведенные несколькими способами оценки величин кинетических коэффициентов дают значения для нормального механизма роста у парателлурита $\sim 10^{-6}$ см· с⁻¹ · К⁻¹, у германия $\sim 10^{-4}$ см· с⁻¹ · К⁻¹.
3. Полученные в работе соотношения для истинных вертикальной и радиальной скоростей роста кристалла по Чохральскому, при выводе которых учтены понижение уровня расплава и его испарение со свободной поверхности в тигле, позволяют реализовать режимы изменения скорости вытягивания, при которых истинные скорости роста кристаллов парателлурита и германия в вертикальном и радиальном направлениях остаются длительное время постоянными.

4. Показано теоретически и подтверждено экспериментально, что не только в случае наноразмерных объектов, но и при росте массивных кристаллов из расплава наблюдается асимметрия процессов роста и плавления. При одинаковых отклонениях от равновесной температуры фазового перехода скорость роста больше скорости плавления.
5. Измерена константа испарения расплава диоксида теллура вблизи температуры плавления, составляющая $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.
6. Сингулярными гранями, на которых реализуется кинетика по тангенциальному механизму роста, являются для кристаллов парателлурита грани тетрагональной призмы {110}, а для кристаллов германия – грани октаэдра {111}.
7. Максимальное структурное совершенство и наивысшая оптическая однородность парателлурита и германия наблюдаются в объемах кристаллов, сформированных при послойном механизме роста плоских участков сингулярных граней: {110} – у парателлурита и {111} – у германия.
8. С помощью нового метода измерения температуры поверхности расплава с помощью компьютерной обработки цветных изображений, получаемых цифровыми камерами, установлены средние амплитуды температурных флуктуаций: в расплаве диоксида теллура это 12–15 К, в расплаве германия 2–5 К.
9. Установлены особенности гидродинамики расплава диоксида теллура, заключающиеся в образовании и длительном существовании обращающихся вокруг вытягиваемых кристаллов вихрей переохлажденного расплава.
10. Гидродинамический режим с вихрями Тейлора в максимальной степени способствует постоянству ростовой кинетики, постоянству формы фронта кристаллизации и максимальному развитию на фронте плоской грани, растущей послойным механизмом.

11. У кристаллов парателлурита и германия, полученных способом Чохральского с учетом поправок, внесенных в ростовые технологии с целью реализации послойного механизма роста, зафиксировано заметное улучшение структурного качества, и увеличение коэффициентов пропускания и оптической однородности.

Основные публикации по теме диссертации:

Журналы из списка ВАК:

1. Kolesnikov A.I., Caplunov I.A., Tretyakov S.A., Morozova K.A., Kutuzov D.S. and Aydinyan N.V. Application of the Precise Isochrome Equation in the Monoaxial Crystals Optical Homogeneity Metrology // Medwell Journals. Research Journal of Applied Sciences. 2015. V. 10. № 11. P. 728–733.
2. Kolesnikov A.I., Kaplunov I.A., Lyakhova M.B., Tretiakov S.A., Aidinyan N.V., Kutuzov D.S., Morozova K.A. «Non-isotropic light reflection by polished surfaces of single-crystalline optical elements» // International Journal of Pharmacy and Technology. 2016. V. 8. № 4. P. 26836–26839.
3. Малышкина О.В., Гавалян М.Ю., Шишков Г.С., Каплунов И.А., Колесников А.И., Айдинян Н.В. Анализ тепловых характеристик монокристаллов парателлурита методом прямоугольной тепловой волны // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 11. С. 2282–2286.

Другие рецензируемые издания

4. Каравашкина К.А., Айдинян Н.В., Козинов С.Ю., Хохлов Д.В., Гавалян М.В., Порхун В.Ю., Кузьмин С.А., Колесников А.А., Гасымова К.Р., Бурак П.М. Приближение геометрической оптики при расчете коэффициентов пропускания света шероховатыми поверхностями прозрачных материалов и его экспериментальная установка // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». Кристаллофизика. 2012. Выпуск 18. С. 20–34.
5. Гасанов О.В., Козинов С.Ю., Кузьмин С.А., Порхун В.Ю., Айдинян Н.В., Каравашкина К.А. Синтезатор частоты для акустооптического фильтра микроскопа // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». Кристаллофизика. 2012. Выпуск 18. С.35–52.
6. Айдинян Н. В., Арямин Е.Е., Морозова К.А., Костюк А.В., Калугин И.В., Кузьмина М.Д., Воронцов М.С. Изохромы в коноскопических картинах одноосных кристаллов при произвольных ориентациях нормали относительно оптической оси // Вестник ТвГУ. Серия: «Физика». Акустооптика. 2014. Выпуск № 3. С. 38.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов В.М. Исследование процессов выращивания оксидных кристаллов из расплава методами Чохральского и Степанова с помощью вычислительного эксперимента // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук. Физико–Технический Институт им. А. Ф. Иоффе РАН. 2009. 158 С.
2. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Богдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография Т.3. М. Наука. 1980. 408 С.
3. Татарченко В.А. Устойчивый рост кристаллов. М.: Наука. 1988. 240 С.
4. Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991. 143 С.
5. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир. 1974. 533 С.
6. Вилке К.–Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра. 1997. 423 С.
7. Молчанов В.Я., Китаев Ю.И., Колесников А.И., Нарвер В.Н., Розенштейн А.З., Соловьевников Н.П., Шаповаленко К.Г. Теория и практика современной акустооптики. М.: Изд. Дом МИСиС. 2015. 459 С.
8. Смирнов Ю.М., Молчанов В.Я., Колесников А.И., Терентьев И.А., Ильин В.Е. Новые применения акустооптических устройств предъявляют новые требования к монокристаллам парателлурида // Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ. 2002. С. 9–17.
9. Капунов И.А. Выращивание, оптические свойства и дислокационная структура кристаллов германия для инфракрасной оптики. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Тверь. 2006. 364 С.
10. Подкопаев О.И., Шиманский А.Ф., Бычков П.С., Вахрин В.В. Влияние содержания оптически активного кислорода на дефектную структуру монокристаллического германия // Вестник сиб. гос. аэрокосм. ун–та им. акад. М.Ф. Решетнева. 2012. Вып. 1(41). С. 129–132.
11. Молчанов В.Я., Макаров О.Ю., Колесников А.И., Смирнов Ю.М. Перспективы применения монокристаллов TeO_2 в акустооптических

дефлекторах уф диапазона // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. 2004. № 1. С. 88–93.

12. Molchanov V.Ya., Chizhikov S.I., Makarov O.Yu., Solodovnikov N.P., Ginzburg V.N., Katkin E.V., Khazanov E.A., Lozhkarev V.V., Yakovlev I.V. Adaptive Optical Delay Lines for Femtosecond Laser Pulses Shaping // Acta Physica Polonica. 2009. V. 116. № 3. P. 335–358.
13. Molchanov V.Ya., Chizhikov S.I., Makarov O.Yu. Interaction between Femtosecond Radiation and Sound in a Light Dispersive Delay Lines Using Effect of Strong Elastic Anisotropy // Journal of Physics: Conference Series. 2011. V. 278. P. 102–105.
14. Molchanov V.Ya., Chizhikov S.I., Makarov O.Yu., Solodovnikov N.P., Ginzburg V.N., Katin E.V., Khazanov E.A., Lozhkarev V.V. and Yakovlev I.V. Adaptive Acoustooptic Technique for Femtosecond Laser Pulses Shaping // Appl. Optics. 2009. V. 48. № 7. P. 118–124.
15. Молчанов В.Я., Чижиков С.И., Юшков К.Б. Двухкаскадная акустооптическая дисперсионная линия задержки для фемтосекундных лазеров // Квантовая электроника. 2011. Т. 41. № 8. С. 675–676.
16. Колесников А.И, Каплунов И.А., Терентьев А.А. Дефекты различных размерностей в крупногабаритных монокристаллах парателлурита // Кристаллография. 2004. Т.49. №2. С. 229–233.
17. Veber P., Mangin J., Strimer P., Delarue P., Josse C., Saviot L. Bridgman Growth of Paratellurite Single Crystals // Journal of Crystal Growth. 2004. № 270. P. 71–84.
18. Chu Ya., Li Ya., Ge Z., Wu G., Wang H. Growth of the High Quality and Large Size Paratellurite Single Crystals // Journal of Crystal Growth. 2006. V. 295. P .158–161.
19. Маколкина Е.Н., Пржевуский А.К. Влияние структурных дефектов на оптические параметры кристаллов германия // Оптический журнал. 2003. Т. 70. №11. С. 64–67.

20. Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Shaiovich S.L. Method for Measuring Light Scattering in Germanium and Paratellurite Crystals // Crystallography Reports. V. 50. Suppl 1. 2005. P. 546–552.
21. Каплунов И.А., Колесников А.И., Шайович С.Л., Талызин И.В. Рассеяние света монокристаллами германия и парателлурита // Оптический журнал. 2005. Т. 72. №3. С. 51–56.
22. Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А., Черневич Т.Г. Формирование дислокационной спирали на грани (010) кристалла биорталата калия (БФК) // ФТТ, 2003. Т. 45. № 2. С. 400–407.
23. Мамедов В.М., Юферев В.С. Численная визуализация процесса инверсии фронта кристаллизации при выращивании оксидных кристаллов из расплава методом Чохральского // Письма в ЖТФ. 2008. Т.34. Вып. 14. С. 75–81.
24. Винокуров В.А., Люмикс Е.Д., Мартузан Б.Я. Расчет гидродинамики потоков в расплаве и распределения температуры для прозрачных материалов, выращиваемых способом Чохральского // Математическое моделирование. Получение монокристаллов и полупроводниковых структур. М.: Наука 1986. С. 279–280.
25. Колесников А.И., Каплунов А.И., Третьяков С.А., Воронцова Е.Ю. Конвекция расплава при выращивании монокристаллов парателлурита методом Чохральского // Расплавы. 2009. Т.49. № 2. С. 58–67.
26. Иванова Г.Ф., Люмикс Е.Д., Мартузан Б.Я. и др. Численное решение задач совместного определения температурного поля в системе расплав – кристалл и потоков в расплаве в процессе Чохральского. Математическое моделирование. Получение монокристаллов и полупроводниковых структур // М.: Наука. 1986. С. 171–185.
27. Смирнов Ю.М., Связь переохлаждения расплава с плотностью дислокаций в монокристаллах германия и парателлурита // Физика кристаллизации. Калинин: КГУ. 1983. С. 146–149.

28. Смирнов Ю.М., Павленко Н.М. Морфология, дислокационная структура и оптические свойства парателлурита // Неорганические материалы. 1989. Т. 19. № 5. С. 780–784.
29. Инденбом В.Л., Освенский В.Б. Теоретические и экспериментальные исследования возникновения напряжений и дислокаций при росте кристаллов // Рост кристаллов. М.: Наука. 1980. Т. 13. С. 240–251.
30. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации. Рига. 1980. 180 С.
31. Kaplunov I.A., Malishkina O.V., Kolesnikov A.I., Grechishkin R.M., Kaplunova E.I. and Ivanova A.I. Surface structure of large germanium single crystals// Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. № 6. P. 1060–1062.
32. Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Ivanova A.I., Tretiakov S.A. and Grechishkin R.M. Surface micromorphology of germanium single crystals boules grown from melt // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. № 3. P. 630–635.
33. Смирнов Ю.М., Романенко В.Н. Влияние кривизны фронта кристаллизации на плотность дислокаций в монокристаллах германия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 12. С. 2220–2221.
34. Смирнов Ю.М., Колесников А.И. Концепция особой сингулярной грани (на примере парателлурита) // Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ. 1994. С. 82–85.
35. Хартман П.В. Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры // Рост кристаллов. М.: Наука. 1967. Т. 7. С. 5–24.
36. Надточий В.А., Уколов А.И., Костенко С.А. и др. Исследование наноструктур на поверхности монокристаллического Ge методом атомно–силовой микроскопии // Збірник наукових праць фізико–математичного факультета СДПУ. 2012. Вип. 2. С. 94–99.
37. Каплунов И.А., Смирнов Ю.М., Долматов А.Б., Колесников А.И. Монокристаллы германия для инфракрасной техники: выращивание,

- дефекты структуры и оптические характеристики // Перспективные материалы. 2003. № 4. С. 35–41.
38. Kokh A.E., Shevchenko V.S., Vlezko V.A., Kokh K.A. Growth of TeO₂ single crystals by the low temperature gradient Czochralski method with non uniform heating // Journal of Crystal Growth. 2013. № 384. Р. 1–4.
 39. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной энергетики // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 8. С. 937–948.
 40. Stukenberg A., Punin Y.O. Optically Anomalous Crystals // New York: Springer. 2007. 277 P.
 41. Калашников А.П. Внешняя морфология и распределение дислокаций в кристаллах парателлурита // Доклады АН СССР. 1982. Т. 263. С. 1132–1134.
 42. Кох А.Е. Выращивание кристаллов парателлурита автоматизированным методом Чохральского // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Л.: ГОИ. 1985. С. 15–16.
 43. Хакен Г. Синергетика: Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах // М.: Мир. 1985. 423 С.
 44. Берже П. Конвекция Рэлея–Бенара в жидкостях с высоким числом Прандтля // М. Мир. 1984. С. 220–223.
 45. Горбенко В.М., Кудзин А.Ю., Садовская Л.Я. Физические свойства и особенности технологии получения кристаллов TeO₂ и соединений на его основе // Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Харьков: НИИТЭХНМ. 1982. С. 47.
 46. Винокуров В.А., Алекссва Н.В., Кох А.Е. Выращивание кристаллов парателлурита в направлениях [001], [100], [112] // Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Харьков: НИИТЭХНМ. 1982. С. 35.
 47. Кох А.Е., Шкуратов Е.Б. Инверсия формы фронта кристаллизации при выращивании кристаллов по Чохральскому // Тезисы докладов II

Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Харьков: НИИТЭХНМ. 1982. С. 68.

48. Каплунов И.А., Колесников А.И. Влияние характеристик германия на рассеяние ИК излучения // Поверхность. 2002. № 2. С. 14–19.
49. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука. 1982. 632 С.
50. Brunco D.P., De Jaeger B., Eneman G. Germanium MOSFET devices: Advances in materials understanding, process development, and electrical performance // Journal of The Electrochemical Society. 2008. 155(7). P. 552–561.
51. Каплунов И.А., Колесников А.И., Талызин И.В., Седова Л.В. Измерение коэффициентов ослабления света монокристаллами германия и парателлурида // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 76–84.
52. Kumaragurubaran S., Krishnamurty D., Subramanian C., Ramasamy P. Growth of Paratellurite Crystals: Effect of Axial Temperature Gradient on the Quality of the Crystals // Journal of Crystal Growth. 2000. V. 211. P. 276–280.
53. Kumaragurubaran S., Krishnamurty D., Subramanian C., Ramasamy P. Investigation on the growth of Bi_2TeO_5 and TeO_2 crystals // Journal of Crystal Growth. 1999. V. 197. P. 210–215.
54. Колесников А.И. Влияние условий роста на распределение дефектов в чистых и легированных монокристаллов парателлурида // Тверь: ТвГУ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук. 1996. 231 С.
55. Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А., Сизова Н.П. Рост и некоторые свойства монокристаллов TeO_2 большого диаметра // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 209–211.
56. Отчет о прикладных научных исследованиях по теме «Разработка технологии получения крупногабаритных кристаллов парателлурида для акустооптических дисперсионных линий задержки в сверхмощных фемтосекундных лазерных системах» в рамках ФЦП «Исследования и

разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». З этап. 2015. Тверь ТвГУ. 223 С.

57. Смирнов Ю.М., Павленко Н.М. Морфология, дислокационная структура и оптические свойства парателлурита // Неорганические материалы. 1989. Т. 19. № 5. С. 780–784.
58. Инденбом В.Л., Освенский В.Б. Теоретические и экспериментальные исследования возникновения напряжений и дислокаций при росте кристаллов // М.: Наука. 1980. Т. 13. С. 240–251.
59. Инденбом В.Л. напряжения и дислокации при росте кристаллов // Изд. АН СССР. Сер. Физическая. 1973. Т. 37. № 11. С. 2258–2267.
60. Инденбом В.Л., Каганер В.Н., Фролов А.Г. Разделение вклада различных эффектов, определяющих величину и распределение напряжений в кристаллах, выращиваемых из расплава // Изд. АН СССР. Сер. Физическая. 1983. Т. 47. № 2. С. 254–260.
61. Джексон К., Ульман Д., Хант О. О механизме роста кристаллов из расплава // Проблемы роста кристаллов. М. 1968. С. 27–86.
62. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). М.: Наука. 1977. 832 С.
63. Подкопаев О.И., Шиманский А.Ф. Выращивание монокристалла германия с низким содержанием дислокаций и примесей. Красноярск: СФУ. 2013. С. 5–12.
64. Turnball D. Formation of crystal nuclei in liquid metal // Journal of Applied Physics. 1950. V. 21.110. P. 1022–1028.
65. Takagi M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films // Journal of the Physical Society of Japan. 1954. №3. P. 359–363.
66. Berry R.S. Melting and freezing of microclusters from analytics and simulations // Springer: New York. 1987. P. 200–210.

67. Жданов Г.С. Температурный гистерезис фазового перехода и механизм кристаллизации тонких металлических пленок // Физика твердого тела. 1977. Т. 19. Вып. 1. С. 299–301.
68. Коверда В.П. Влияние флуктуаций и неравновесной границы на плавление маленьких металлических кристаллов // Физика металлов и металловедение. 1981. Т. 51. № 6. С. 1238–1244.
69. Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук. Тверь: ТвГУ. 2016. 239 С.
70. Палатник Л.С., Комнин Ю. Ф. Исследование температуры плавления тонких конденсированных слоев Sn и Bi // Физика металлов и металловедения. 1960. Т. 9. Вып. 3. С. 374–378.
71. Бойко В.Т. О плавлении конденсированных пленок индия до критической толщины // Физика металлов и металловедения. 1968. Т. 10. Вып. 12. С. 3567–3570.
72. Барна А., Барна П., Пепса Е. Рост кристаллов. М.: Наука. 1968. Т. 8. С. 124–130.
73. Kofman R., Cheyssac P., Lereach Y., Stella A. Melting of clusters approaching // European Physical Journal D. 1999. V. 9.–I.1.P. 441–444.
74. Васильев Я.В., Боровьев Ю.А., Толантов Е.Н. и др. Низкоградиентная технология роста сцинтиляционных оксидных кристаллов. Материалы конференции «Сцинтиляционные материалы. Инженерия, устройства, применение». Харьков: ИСМА. 2011. С. 118–119.
75. Claeys L., Simoen E. Germanium-based technologies: from materials to devices. Berlin: Elsevier. 2007. P. 449.
76. Wang G., Sun Y., Xiang W. et al. Development of large size high purity germanium crystal growth // Journal of Crystal Growth. 2012. V. 352. P. 27–30.
77. Kolesnikov A.I., Tretiakov S.A., Grechishkin R.M., Morozova K.A., Yushkov K.B., Molchanov V.Ya. and Linde B.B.I. A Study of Optical Uniformity of

- Lithium Niobate and Paratellurite Crystals by the Method of Conoscopy // Acta Physica Polonica. A. 2015. № 1.V. 127. P. 84–86.
78. Kolesnikov A.I., Kaplunov I.A., Tretyakov S.A., Grechishkin R.M., Morozova K.A., Molchanov V. Ya., Kolesnikov A.A. Isochromes in Conoscopic Patterns of Uniaxial Crystals under Normal's Random Orientation in Relation to Optical Axis // Research Journal of Applied Sciences. 2014. V. 9. Issue 12. P. 1134–1142.
79. Иванова А.И. Микроморфология поверхности и дислокационная структура крупногабаритных оптических кристаллов германия. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук. Тверь.: ТвГУ. 2015. 157 С.
80. Янски И., Петер А., Мечеки А. и др. // Кристаллография. 1982. Т. 26. Вып. 1. С. 152–155.
81. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б., Шифрин С.С. Изучение формирования дислокационной структуры монокристаллов полупроводников при выращивании из расплава: проблемы и перспективы. Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука. 1984. Ч. 1. С. 90–104.
82. Смирнов Ю.М., Каплунов И.А. Взаимодействие термических условий при росте монокристаллов германия с диаметрами до 600 мм // Физика кристаллизации. Тверь: ТвГУ. 1994. С. 21.
83. Clays C., Simoen E. Extended Defects in Germanium. Fundamental and Technological Aspects. Springer. 2009. P. 300.
84. Depuydt B., Theuwis A., Romandic I. Germanium: From the First Application of Czochralski Crystal Growth to Large Diameter Dislocation–free Wafers // Materials Science in Semiconductor Processing. 2006. V. 9. Issues 4–5. P. 437–443.
85. Edmund S.G., Meridit K.C. Charged Semiconductor Defects Structure Thermodynamics and Diffusion. Berlin: Springer. 2008. 294 P.

86. Grabmaier J.G., Platner R.D., Schieber M. Suppression of constitutional supercooling in Czochralski-grown Paratellurite // Journal of Crystal Growth. 1973. Т. 20. № 2. Р. 82–88.
87. Yusatake K., Sugiora K., Inoue H., Takeuchi A., Uemura M., Yoshii K., Kawabe H. Dislocations and ultrasonic attenuation in paratellurite // Physica status solidi. 1991. V.125. № 3. Р. 489–502.
88. Strelov V.I., Sidorov V.S., Zakharov B.G. Striation in Ge single crystals grown from melt under vibrations and weak heat convection // Crystal Reports. 2001. V. 46. Р. 690–695.
89. Stukenberg A. Punin X.O. Optically Anomalous Crystals. New York: Springer. 2007. 277 Р.
90. Седова Л.В., Колесников А.И., Гречишкін Р.М., Каплунов И.А. Влияние конвекции расплава диоксида теллура на захват газовых пузырьков кристаллами парателлурита // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». Тверь. 2005. Вып. 2. № 9(15). С. 68–74.
91. Kolesnikov A.I., Kaplunov I.A., Ilyashenko S.E., Molchanov Y.Ya., Grechishkin R.M. Piezooptic effect and dislocation structure in paratellurite single crystals // Ferroelectrics. 2012. V. 441. № 1. Р. 84–91.
92. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука. 1982. 632 С.
93. Наумов А.В. Обзор мирового рынка германия // Изв. Вузов. Материалы электронной техники. 2003. № 4. С. 7–14.
94. Gafni G., Azoulay M., Shilah C. and other Large Diameter Germanium Single Crystals for Infrared Optics Engineering. 1989. V. 28. № 9. Р. 1003–1007.
95. Fox A. Acoustooptic Figure of Merit for Single Crystal Germanium at 10,6 μ m Wavelength // Applied Optics. 1985 V. 24. № 14. Р. 2040–2041.
96. Оптические кристаллические материалы. Каталог. ГМП «Оптические материалы, элементы приборов». Л.: ВНЦ «ГОИ имени С.И. Вавилова». 1991. 52 С.

97. Караванов В.Б., Сахновский Н.Ю. Влияние качества полировки поверхности монокристаллов Ge на их оптические константы // Журнал прикладной спектроскопии. 1986. Т. 14. № 4. С. 623–627.
98. Тарасов В.В., Торшина И.П., Якушенков Ю.Г. Инфракрасные системы 3–20 поколения. М.: Логос. 2011. 242 С.
99. Херл Д.Т. Механизм роста металлических кристаллов из расплава // Процессы роста и выращивание монокристаллов. Под редакцией Н.Н. Шефталя. М.: ИЛ 1963. С. 303–410.
100. Сергеев В.О., Карасев Б.Е., Шалагин Л.И. Патент РФ №2029. Опубликовано 20.02.1995.
101. Михляев С.В. Оптический мониторинг выращивания кристаллов из высокотемпературного расплава методом Чохральского // Материалы электронной техники. 2013. №2. С. 32–39.
102. Софьянников Н.М., Шкульков А.В. Способ измерения температуры расплава и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2150091. Опубликовано 27.05.2000.
103. Анчуков А.В., Тимштейн В.Г. Об изучении дискретного тона сверхзвуковой струей, истекающей из конического сопла // Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов. 1975. № 1. С. 153–156.
104. Bonner W.A. High Quality Tellurium Dioxide for Acousto-optic and Non-linear Applications // Electronic Materials. 1972. V. 1. P. 156–165.
105. Морозова К.А., Капунов Е.И., Рыбина С.С., Шмилева Е.В., Костюк А.В., Самохвалов Н.Е. Температурные поля в светозвукопроводах акусто-оптических устройств на основе парателлурита // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2015. Выпуск 1 № 1. С. 68–74.
106. Ландеберг Г.С. Оптика. Учебное пособие. М.: Физматлит. 2003. 848 С.
107. Иванов А.М., Кондратьев В.М. О технологии оптической обработки монокристаллов парателлурита // Физика кристаллизации. Тверь. 2002. С. 136–139.

108. Калинкин В.Г., Колесников А.И. Термодинамика процессов захвата примесей монокристаллами парателлурита // Физика кристаллизации. Калинин: КГУ. 1988. С. 67–73.
109. Гречушников Б.Н., Желудев И.С., Залесский А.В., Пикин С.А., Семилетов С.А., Урусовская А.А., Чистяков И.Г., Шувалов Л.А. Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука. 1981. 496 С.
110. Lukasiewicz T., Majchrowski A. Czochralski Growth of TeO_2 single crystal under conditions of forced-convection in the melt // Journal of Crystal Growth. 1992. V. 116. Issue 3–4. P. 364–368.
111. Calvert G. Annealing Experiments and Optical Characterization of Tellurium Dioxide TeO_2 // Mat. E. 198 B. Spring. 2001. Crystal Technology Inc. (CTI). P. 20.
112. Монокристаллы TeO_2 для акустооптики и оптоэлектроники // рекламный проспект фирмы «Элент А/Элент Техникс». info@elent-a.net; www.elent-a.net. 2010.
113. Dafniel I. Production of vadiopure TeO_2 crystals for neutrinoless double beta decay application // RPSCI. 2009. № 109. INFNSezonedi. Roma. Italy. P. 1–9.
114. Смирнов Ю.М., Васин В.Ф., Волков Б.А. Кристалломорфология парателлурита в зависимости от переохлаждения расплава // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин: КГУ. 1977. С. 124.
115. Ramachanobran P.A., Dudukovic M.P. Simulation of Temperature Distribution in Crystal Growth by Czochralski Method // Journal of Crystal Growth. 1985. V. 71. P. 399–408.
116. Градуировка термопары. Методические указания к лабораторной работе для студентов специальности 110400 «Литейное производство черных и цветных материалов». Хабаровск: ХТУ. 2002. 21 С.
117. Долиненко В.В., Шаповалов Е.В., Коляда В.А., Гнатушенко А.В., Якуша В.В. Уточнение инерционных свойств термопар, применяемых при

- исследованиях металлургических и сварочных процессов // Общие вопросы металлургии. 2012. № 4. С. 33–36.
118. Зломанов В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия. 1978. С. 104–105.
119. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия. 1978. С. 104–105.
120. Седова Л.В. Секториальное распределение газовых пузырьков в кристаллах парателлурита // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2005. Вып. 2. № 9(15). С. 58–67.
121. Седова Л.В., Колесников А.И., Гречишкян Р.М., Каплунов И.А. Влияние конвекции расплава диоксида теллура на захват газовых пузырьков кристаллами парателлурита // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2005. Вып. 2. № 9(15). С. 68–74.
122. Седова Л.В. Образование газовых включений при синтезе кристаллов парателлурита из расплава. Дисс. кандидата физико-математических наук. Тверь: ТвГУ. 2005. С. 154.
123. Малышкина О.В., Гавалян М.Ю., Шишков Г.С., Каплунов И.А., Колесников А.И., Айдинян Н.В. Анализ тепловых характеристик монокристаллов парателлурита методом прямоугольной тепловой волны // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 11. С. 2282–2286.