

3.2.1. ЭФФЕКТЫ ПЕРЕМЕННЫХ МИКРОУСКОРЕНИЙ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ InSb:Te , ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ НА СПУТНИКЕ «ФОТОН»

Современные данные о низкочастотных микроускорениях, характерных для всех спутников типа «Фотон», сопоставлены с особенностями распределения примесных неоднородностей, обнаруженными в легированном теллуром монокристалле антимонида индия (InSb:Te), выращенном методом бестигельной зонной плавки в полете спутника «Фотон-3». В сложной структуре примесных неоднородностей — форме примесного канала и слоистом распределении примеси — установлен целый ряд периодичностей. Частоты этих периодичностей, выявленные при обработке оцифрованной фотографии шлифа центрального продольного сечения изученного кристалла методом спектрального анализа изображения, совпадают с частотами микроускорений в диапазоне 0–0,005 Гц. Это свидетельствует о том, что причиной возникновения указанных периодичностей были квазистационарные микроускорения на спутнике, и подтверждает развитые представления о влиянии малых сил гравитационной и инерциальной природы на конвективный тепломассоперенос в расплавах и, как следствие, на процессы сегрегации при выращивании кристаллов методами направленной кристаллизации.

Введение

В наших работах [1–9] уже сообщалось о результатах исследования примесных неоднородностей в легированных теллуром монокристаллах антимонида индия (InSb:Te), которые впервые в невесомости были выращены методом бестигельной зонной плавки (БЗП) на спутнике «Фотон-3». В продольных сечениях этих монокристаллов обнаружена необычно сложная, квазипериодическая структура как неоднородности канального типа (эффект грани) [1–7], так и слоистой примесной неоднородности [8, 9]. Эти явления могут быть объяснены в рамках развитых в [4–9] физических представлений и математического численного моделирования [10, 11], согласно которым за возникновение неоднородностей распределения примесей кристаллах, выращиваемых в условиях микрогравитации методами направленной кристаллизации расплавов, ответственны переменные по величине и направлению квазистационарные (с частотами $f < 0,01$ Гц) микроускорения (μg), действующие на борту космических аппаратов (КА), т. е. малые силы гравитационной и инерциальной природы. Эти μg влияют на поля течений, температуры и концентрации в кристаллизующихся расплавах и, соответственно, на сегрегацию и возникновение примесных неоднородностей в монокристаллах, выращиваемых из этих расплавов [12].

Для процессов БЗП возможность таких эффектов при воздействии μg подтверждена численным решением двумерных задач конвекции

гравитационного и капиллярных типов в расплаве как при постоянных $\mu\text{г}$, направленных вдоль или поперек жидкой зоны [5], так и при периодически изменяющихся по величине $\mu\text{г}$, действующих вдоль продольной оси выращиваемого кристалла [13].

Получение экспериментальных данных, на основании которых можно доказать связь особенностей структуры неоднородностей в кристаллах с изменениями $\mu\text{г}$ до сих пор было затруднено тем, что в ходе большинства экспериментов, выполнявшихся на КА (в том числе и на «Фотоне-3»), вплоть до последнего времени, не проводилось регулярных измерений $\mu\text{г}$, особенно в диапазоне частот $f < 0,01$ Гц. На КА серии «Фотон» такие измерения были начаты с 1992 г. («Фотон-8» – «Фотон-10» [14, 15]) и активно проводились на ИСЗ «Фотон-11» и «Фотон-12» [16, 17]. В работах [18–21] выполнены детальная математическая обработка и анализ данных по $\mu\text{г}$, полученных различными методами на КА «Фотон-11» и «Фотон-12» и установлен спектр низкочастотных $\mu\text{г}$, характерных для КА серии «Фотон». Благодаря этим результатам впервые появилась возможность сопоставить периодичности в структуре примесного канала и слоистого распределения примеси, выявленные в монокристалле InSb:Te , полученном методом БЗП в полете КА «Фотон-3», с частотами $\mu\text{г}$, действующих на борту КА этого типа.

Методика экспериментов по БЗП InSb:Te

Эксперименты по БЗП InSb:Te проводились на установке «Зона-4» в составе ИСЗ «Фотон-3» [1, 2]. Исходные монокристаллические слитки диаметром 15 мм и длиной 110 мм выращивались методом Чохральского и доводились до указанных размеров путем механической и химической обработки. Кристаллографическое направление продольной оси монокристаллов $\langle 111 \rangle$ и уровень легирования теллуром $(2...5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т. е. $(1...2) \cdot 10^{-2}$ ат.%, позволяли на одном кристалле одновременно выявлять как слоистую неоднородность, так и центральный примесный канал (эффект грани). Исходные слитки размещались в кварцевых ампулах с диаметром 30 мм и длиной 230 мм, в ампулах создавался вакуум не хуже 10^{-4} мм Нг, и они запаивались. Методики выращивания монокристаллических заготовок, изготовления исходных слитков и ампул, а также отработки режимов БЗП подробно описаны в [1–3, 7]. В условиях микрогравитации выполнено два эксперимента. Процесс БЗП начинался с двухчасовой выдержки при заданной температуре (700–710 °С) кольцевого нагревателя, создающего расплавленную зону, для достижения установившегося температурного режима установки «Зона-4». Затем ампула с кристаллом перемещалась относительно нагревателя на расстояние 60 мм со скоростью 5 мм/ч. Один из экспериментов выполнялся при наложении на расплав продольного постоянного магнитного поля с индукцией $B = 0,038 \text{ Т}$ (прочие условия были одинаковы). Отметим, что кристаллы выращивались без вращения относительно нагревателя.

Методика исследования неоднородностей в кристаллах InSb:Te

Исследование структуры неоднородностей осуществлялось металлографическими методами по длине монокристаллов на шлифах их продольных сечений. Монокристаллы InSb:Te, выращенные в направлении $B[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, разрезались вдоль направления роста на электроискровой (эрозионной) установке. Поверхности разреза шлифовались с использованием абразивных порошков с различными размерами зерен вплоть до 5 мкм. Затем шлифы полировались на сукне с помощью суспензии окиси хрома, после чего образцы травились в известном модифицированном реактиве CP-4 (5 частей HNO_3 , 3 части HF, 3 части CH_3COOH + 11 частей H_2O). Для выявления тонкой структуры примесных неоднородностей те же образцы травились дополнительно в специальном реактиве на основе перманганата калия (1 часть HF, 1 часть CH_3COOH и 1 часть водного (0,05 М) раствора KMnO_4) в течение около 3 мин с последующей промывкой в бидистиллированной воде. Изучение макро- и микроструктуры распределения примеси теллура в указанных шлифах проводилось на металлографическом микроскопе POLIVAR MET с использованием приставки интерференционного контраста по Номарскому. Шлифы фотографировались с разной степенью увеличения.

Для обработки полученной информации о структуре примесных неоднородностей проводился визуальный анализ фотографий шлифов. Измерялись размеры характерных деталей неоднородностей, оценивались в пространственных и временных масштабах их особенности [9]. Для получения надежных количественных данных о периодичностях структуры примесного канала и слоистой неоднородности, выявленных визуально на шлифе кристалла, выращенного в условиях наложения на расплав магнитного поля, фотографии шлифов были оцифрованы компьютерными средствами, и по ним выполнен спектральный анализ изображения [22]. Количественный анализ периодичностей примесных неоднородностей в кристалле InSb:Te, выращенном на «Фотоне-3» методом БЗП без наложения магнитного поля, в стадии изучения.

Микрогравитационные условия проведения экспериментов по БЗП InSb:Te на КА «Фотон»

Измерения μg в диапазоне частот $f < 0,1$ Гц на КА «Фотон-8» – «Фотон-10» с использованием акселерометров СИУ03 показали, что μg изменяются по величине и направлению, максимальные значения их амплитуд находятся в пределах $(7...15) \cdot 10^{-6} g_0$, где $g_0 = 9,81 \text{ мс}^{-2}$, минимальные — в пределах $(1...2) \cdot 10^{-6} g_0$, а наибольшее время действуют $\mu\text{g} \approx (3...6) \cdot 10^{-6} g_0$ [14, 15]. Измерения μg с помощью аппаратуры QSAM и ВЕТА на борту ИСЗ «Фотон-11» и «Фотон-12» [15–17] подтвердили и уточнили эти результаты.

По этим данным и результатам их математической обработки установлено, что для КА типа «Фотон» характерна сложная динамика

относительно его центра масс [15–21]. По мере установления режима движения КА, что обычно соответствует второй половине 14-суточного полета, вращение КА относительно его центра масс становится все более похожим на регулярную прецессию Эйлера. Согласно модели такого движения, предложенной в [15] для «Фотона-11» (рис. 1), КА вращается вокруг оси, которая направлена вдоль собственного квазипостоянного кинетического момента КА (ось X_1), с угловой скоростью $\omega \approx 1$ град/с (примерно 1/6 оборота в минуту). Ось X КА при этом равномерно движется вокруг оси X_1 по конусу с постоянным углом раствора ϑ . Аналогично движется и вектор ω относительно системы координат XYZ . Его проекция на ось X , то есть угловая скорость вращения КА относительно его продольной оси для «Фотона-11» составляет $\omega_1 \approx 0,90$ град/с, а проекция на плоскость YZ , соответствующая прецессии КА, равномерно вращается вокруг оси X и имеет постоянную величину $\omega_{\perp} \approx 0,17$ град/с. Примерно такие же значения были получены для «Фотона-11» в [18, 19], а для «Фотона-12» в [20, 21].

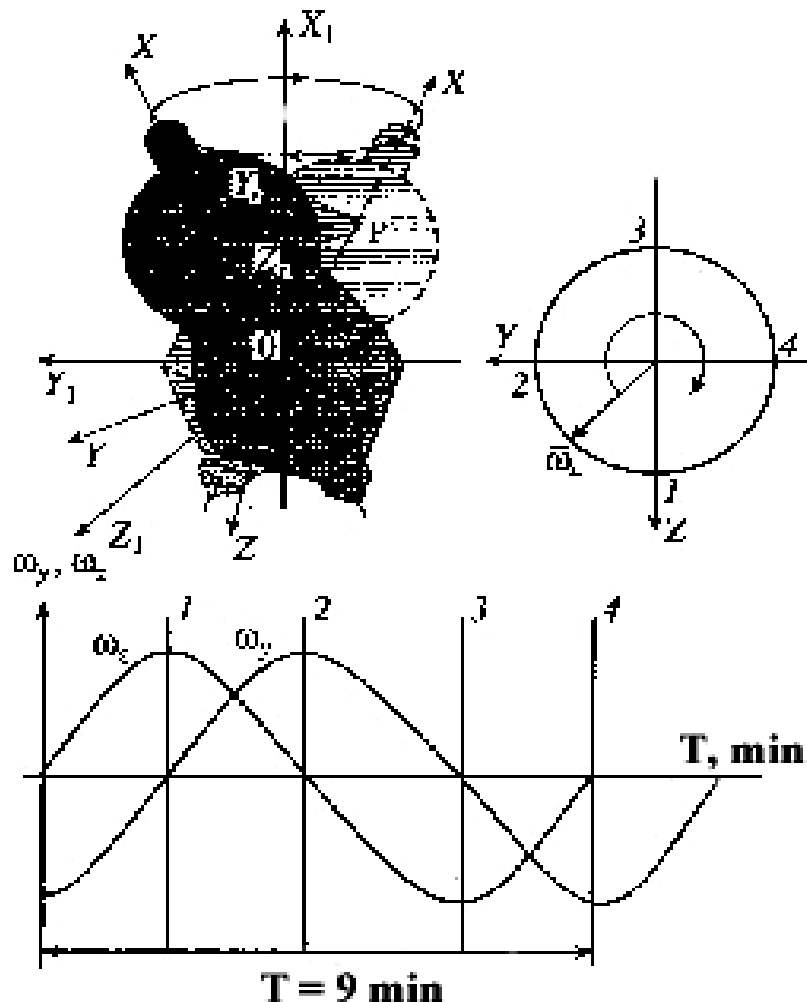


Рис. 1. Модель движения КА «Фотон-11» относительно его центра масс (вращение вокруг продольной оси и прецессия) [15]: $OXYZ$ — система координат КА; O — центр масс КА; P — место расположения (центр масс) установки; $OX_1Y_1Z_1$ — орбитальная система координат; ω_i — составляющие угловой скорости в плоскости YZ

Модель регулярной прецессии справедлива, если твердое тело осесимметрично и главный момент внешних сил, действующих на него, равен нулю. Если тело КА не осесимметрично, характер прецессии будет несколько отличаться от регулярного. В более общем случае ненулевого, но малого момента внешних сил кинетический момент КА может испытывать перемещения, однако характер прецессии также остается близким к регулярному [18–21].

Математическая обработка и анализ измерений микроускорений, угловых скоростей, а также магнитного поля Земли, выполнявшихся на спутниках «Фотон-11» и «Фотон-12», выявила [18, 19], что μg на борту КА типа «Фотон» имеют целый ряд характерных частот: f_0 — частоту обращения КА по орбите, частоты, кратные f_0 , и другие. Эти частоты приведены в левом и центральном столбцах табл. 1.

Таблица 1. Частоты (в 10^{-3} Гц) гармонических изменений квазистационарных μg ($f < 10^{-3}$ Гц) на КА типа «Фотон», а также периодичности в структуре примесных неоднородностей Те, выявленные в кристалле InSb:Te, выращенном на КА «Фотон-3» методом БЗП

Частоты в измерениях μg в конце полета КА «Фотон-11» [18, 19]	Частоты в измерениях μg на КА «Фотон-12» (витки 16 и 18) [20]	Частоты, выявленные в кристалле InSb:Te [9, 22]
		0,094; 0,122 ($\approx 1/2f_0$)
	0,181	0,181 ($\approx f_0$)
0,197		0,190; 0,197 ($\approx f_0$)
		0,214; 0,318
	0,331	0,325
0,372		0,366 ($\approx 2f_0$)
	0,397	0,397
0,552		0,517; 0,555 ($\approx 3f_0$)
0,632		0,665
		0,684; 0,694
	0,761	0,737–0,790
1,012		0,916; 1,020 ($\approx 5f_0$)
		1,077–1,313
1,372		1,335–1,413
1,492		1,531
		1,565–1,670
1,862		1,830 ($\approx 10f_0$)
		1,938–2,110
	2,167–2,184	2,166
2,229	2,234–2,242	2,212; 2,338
2,509	2,423–2,510	2,380; 2,533
	2,619–2,700	2,756
2,877	2,815–2,872	2,844–2,935
	2,997–3,097	2,970
	3,384–3,753	3,62 ($\approx 20f_0$)

Поскольку спутники «Фотон» имеют практически одинаковые конструктивные и габаритно-массовые и пусковые характеристики, сходные орбиты, то их движение в полете оказывается похожим, и не удивительно, что μg на КА этого типа имеют аналогичный характер. Следовательно, с достаточным основанием можно считать, что и на «Фотоне-3» μg имели похожие характеристики.

Для анализа результатов экспериментов по выращиванию кристаллов полупроводников из расплава методами направленной кристаллизации необходимо учитывать не только μg , обусловленные динамикой КА относительно его центра масс, но и все другие низкочастотные — квазистационарные воздействия малых сил на жидкую фазу [4–7], то есть μg гравитационного и аэродинамического типа. Поэтому в [9] на основе модели, показанной на рис. 1, и данных о расположении установок «Зона-4» на борту КА «Фотон-3» были выполнены расчеты величин всех μg , действовавших в центре масс этих установок при БЗП InSb:Te.

Расположение двух установок «Зона-4» (№ 1 и № 2) на КА «Фотон-3» показано на рис. 2, где приведены координаты (в мм) их центров масс в системе отсчета $X_c Y_c Z_c$, связанной с центром масс (0_c) ИСЗ.

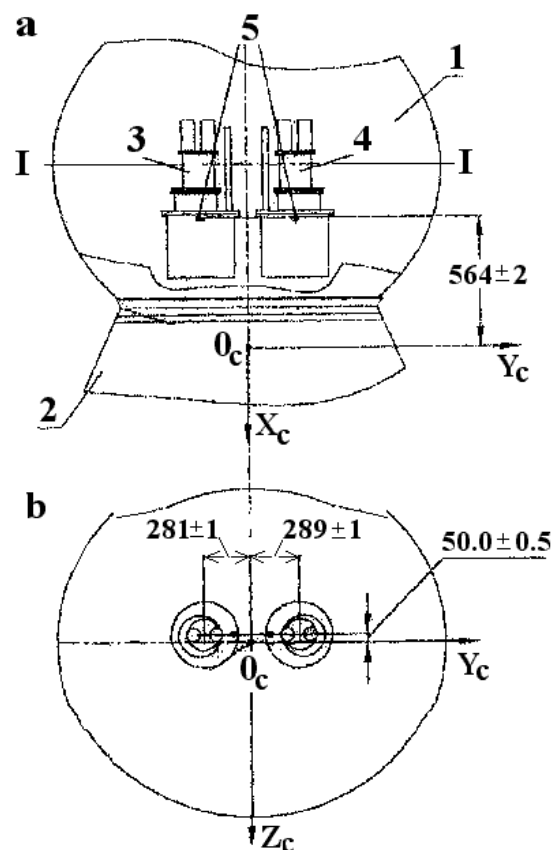


Рис. 2. Схема расположения технологических блоков установок «Зона-4» на КА «Фотон-3»: а — в плоскости координатных осей КА $0_c X_c - 0_c Y_c$; б — в плоскости $0_c Y_c - 0_c Z_c$ по сечению I-I (0_c — центр масс КА). 1 — спускаемый аппарат с полезной нагрузкой, 2 — приборный отсек, 3 и 4 — установки «Зона-4» № 1 и № 2, 5 — центры масс установок (указаны их расстояния в мм от 0_c)

Внутри каждой установки параллельно ее продольной оси симметрично размещаются по 3 пары ампул с кристаллами для экспериментов, расстояния между осями этих ампул составляет 260 мм. В ходе процесса БЗП ампулы перемещаются вдоль положительного направления оси X_c . Результаты расчетов низкочастотных ($f < 5 \cdot 10^{-3}$ Гц) μg , обусловленных как вращением КА вокруг его продольной оси и прецессией, так и его движением по орбите с учетом гравитационной и аэродинамической составляющей μg , приведены в табл. 2. Величины, связанные с динамикой КА относительно его центра масс, не противоречат аналогичным расчетам [15] для места расположения системы QSAM на «Фотоне-11», которые достаточно хорошо согласуются с данными измерений низкочастотных μg .

Таблица 2. Микроускорения в центре масс установки «Зона-4» на борту КА «Фотон-3»

Тип микроускорения	Постоянные составляющие		Амплитуды гармонических составляющих	
	Продольная	Поперечная	Продольная	Поперечная
Из-за вращения вокруг центра масс КА	$10^{-6} g_0$	$\approx \geq 8 \cdot 10^{-6} g_0$	$3 \cdot 10^{-6} g_0$	$10^{-6} g_0; 2 \cdot 10^{-7} g_0$
Гравитационные	—	—	$2 \cdot 10^{-7} g_0$	$3 \cdot 10^{-8} g_0$
Аэродинамические	—	—	В перигее $2,4 \cdot 10^{-7} g_0$; В апогее $6,4 \cdot 10^{-9} g_0$	В перигее $1,4 \cdot 10^{-6} g_0$; В апогее $3,6 \cdot 10^{-8} g_0$

Результаты и их обсуждение

Как известно (см. например, [11, 23]), характерной особенностью процесса БЗП в невесомости должно быть развитие в расплаве конвекции Марангони (термокапиллярной и/или концентрационно-капиллярной), которая превалирует над возможными течениями гравитационного типа. При нестационарной конвекции можно ожидать возникновения слоистой примесной неоднородности.

На рис. 3 приведены фотографии макроструктуры шлифов продольных сечений монокристаллов, выращенных методом БЗП в полете ИСЗ «Фотон-3» [1–7].

На этом рисунке прежде всего обращает на себя внимание необычный характер поведения примесного канала в обоих кристаллах, связанного с эффектом грани, — изменение его размера и положения относительно продольной оси кристалла (более светлые области соответствуют большей концентрации теллура). Подобного строения примесного канала в кристаллах InSb:Te, выращиваемых на Земле методом Чохральского, не наблюдалось.

Особенный интерес вызывает монокристалл, выращенный с наложением магнитного поля, в котором характерные особенности поведения примесного канала имеют явно выраженный квазипериодический характер (см. рис. 3а).

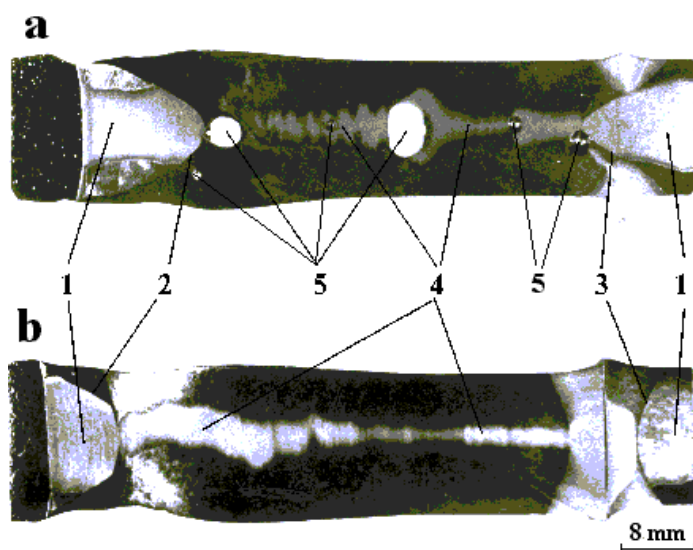


Рис. 3. Macro-structure of the longitudinal sections of InSb:Te single crystals grown by FZM using «Zona-4» furnace onboard «Foton-3» satellite: a – under the action of magnetic field with induction $B = 0.038$ T; b – without magnetic field. 1 is an impurity core (facet effect) in the initial single crystalline InSb:Te ingots; 2 & 3 are the melt boundaries in the initial ingots at a beginning (2) and at the end (3) of FZM; 4 is the impurity core within the single crystal parts re-crystallized during a flight; 5 are gas pores

На этом кристалле оказалось возможным изучать оба вида примесной неоднородности — эффект грани и слоистую неоднородность, образующихся одновременно и независимо друг от друга по разным законам. Кроме того, выявлены также газовые поры, центрированные, в основном, по продольной оси кристалла. По-видимому, магнитное поле, несмотря на сравнительно малую величину, могло в определенной степени стабилизировать и упорядочить конвективные течения в расплаве, что способствовало удержанию пузырей, затрудняя их выход из расплава.

Визуальный анализ рис. 3а показал, что период изменений примесного канала близок к $T_0/3$, где $T_0 \approx 90$ мин — период обращения КА типа «Фотон» по орбите (орбитальная частота $f_0 \approx 1,85 \cdot 10^{-4}$ Гц). Действительно, скорость движения капсулы с кристаллом, примерно соответствующая скорости роста, была равна 5 мм/ч, или 0,08(3) мм/мин, а расстояние между максимумами смещения примесного канала от продольной оси кристалла в среднем составляет 2,2 мм. Это значит, что время, необходимое для нарастания кристалла на 2,2 мм, а следовательно, и средний период колебаний примесного канала равны 26,4 мин. (соответствующая частота $6,3 \cdot 10^{-4}$ Гц, что примерно в 3,4 раза больше f_0) [9].

В [4–7] было показано, что наиболее вероятной причиной возникновения рассматриваемой аномалии является воздействие на расплав квазистационарных остаточных μg , имеющих компоненту, ортогональную к направлению кристаллизации и изменяющую свою величину и направление. В этих же работах предложена физическая модель, согласно которой эти μg , то есть малые силы гравитационной и инерциальной природы нарушают симметрию полей конвективного течения и температуры в расплаве, что

приводит к смещению изотермы фронта кристаллизации относительно продольной оси зоны расплава, а значит, и к соответствующему смещению эффекта грани в растущем кристалле. При численном моделировании в рамках упрощенной двумерной модели [5] было показано, что изотермы в расплаве смещаются в сторону действия малого (от 10^{-4} до $10^{-8} g_0$) постоянного ускорения, поперечного направлению кристаллизации.

На рис. 4 приведена фотография части того же продольного сечения кристалла с большим увеличением, на которой хорошо видны и примесный канал и слоистая неоднородность.

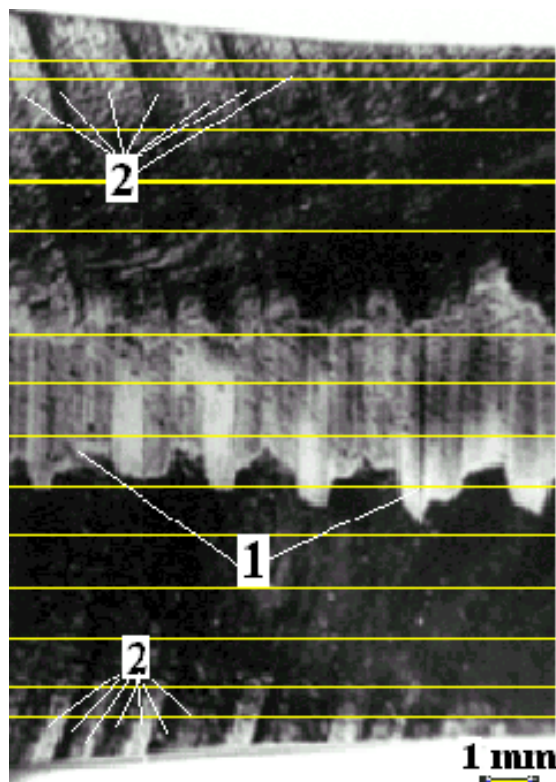


Рис. 4. Увеличенный фрагмент микроструктуры продольного сечения монокристалла InSb:Te, показанного на рис. 3а. 1 — примесный канал, 2 — слоистая примесная неоднородность сложной структуры: видны «пакеты» слоев, внутри которых различимы также подгруппы. Горизонтальные прямые — линии, вдоль которых производилась компьютерная оцифровка изображения

Впервые наблюдалось, что примесные слои группируются в содержащие десятки слоев «пакеты», ширина которых близка к 1 мм, а пространственная периодичность чередования последовательностей пакетов «светлее + темнее» соответствует «шагу» периодических изменений положения примесного канала (примерно 2...2,5 мм), то есть пакеты тоже чередуются с периодом, близким к $T_0/3$ [8, 9]. Это позволяет заключить, что образование пакетов слоев роста, как и anomalous поведение эффекта грани, связано с изменением интенсивности и направления конвективного течения в расплаве под действием квазистационарных микроускорений, изменяющихся по величине и направлению. Конвективные течения в расплаве вызывают

концентрационные и температурные неоднородности как в объеме расплава, так и в пограничном слое вблизи фронта кристаллизации, что порождает макро- и микронеоднородности распределения примеси в растущем кристалле (см. [12]).

Внутри пакетов можно различить более мелкие подгруппы примесных слоев — 5-6 подгрупп с «шириной» подгруппы около 0,2 мм в каждом пакете. Пространственная периодичность чередования последовательностей подгрупп «светлее + темнее» составляет около 0,4 мм, что дает оценку временной периодичности чередования подгрупп примерно 4,8 мин, что близко к половине периода вращательного движения КА типа «Фотон» относительно его центра масс (около 9 мин). Разрешение фотографии, приведенной на рис. 4, не позволяет в достаточной степени уверенно делать такие расчеты на основе визуального анализа. Однако оцифровка яркости изображения на рис. 4 и последующий спектральный анализ [21] позволили выделить в распределении примеси — как в примесном канале, так и слоистой неоднородности — целый ряд частот, практически совпадающих с частотами микроускорений, измеренных на борту спутников типа «Фотон» (см. правый столбец табл. 1).

На рис. 5 показана часть того же продольного сечения кристалла с еще большим увеличением. Заметно, что на масштабном отрезке длиной 50 мкм укладывается примерно 4–6 слоев, это соответствует расстоянию между ними от 12,5 до 8 мкм. Оценки периода (T_f) и частоты (ν_f) периодичности, наблюдаемой на рис. 5, дают $T_{f1} \approx 9 \dots 6$ с, $f_{f1} \approx 0,11 \dots 0,16$ Гц [9], а частота, выявленная в результате спектрального анализа, составляет 0,13 Гц [22]. Согласно существующим представлениям [23] эти величины соответствуют периоду и частоте температурных флуктуаций конвективного течения Марангони в расплаве, ответственных за тонкую слоистую структуру неоднородности в кристалле.

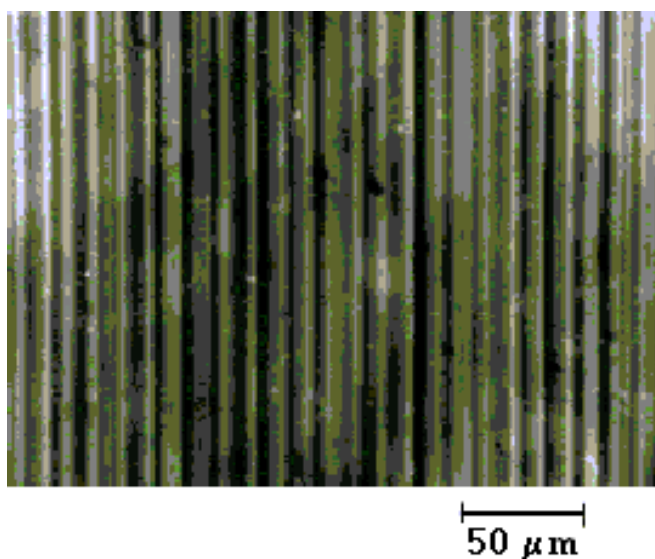


Рис. 5. Увеличенный фрагмент продольного сечения монокристалла InSb:Te, показанного на рис. 3а. Выявлена тонкая слоистая примесная структура

Разнообразие частот микроускорений на борту спутников типа «Фотон» и частот, выявленных в распределении примеси в выращенном кристалле InSb:Te, по-видимому, объясняется тем, что спектр микроускорений содержит не только частоты, соответствующие вращению КА вокруг Земли, вокруг оси главного момента инерции КА и прецессии, но также частоты, кратные основным, а также частоты суммарных гармонических колебаний — когерентных или некогерентных. Кроме того, в спектре могут присутствовать и квазипериодические колебания, также имеющие линейчатый спектр частот.

Физически объяснимо, что под действием периодических изменений направления вектора низкочастотных μg происходят плавные изменения полей концентрационной и/или температурной неоднородностей в расплаве, которое спиралеобразно «записывается» растущим кристаллом. Величины этих μg , в основном, превышают значения $10^{-7}g_0$, поэтому во всех выполненных до настоящего времени на КА экспериментах по выращиванию монокристаллов полупроводников методами направленной кристаллизации до сих пор не удалось получить совершенные кристаллы. В [12] показано, что — при характерных для современных экспериментов в невесомости отношениях длины области расплава к диаметру (около 4) — такие μg обеспечивают интенсивность конвективных течений в расплаве, соответствующую числам Рэлея $Ra > 0,01$, а такие течения приводят к возникновению неоднородностей полей концентрации и/или температуры как в объеме расплава, так и вблизи фронта кристаллизации и, как следствие, — к сегрегации и неоднородности распределения компонентов в выращиваемом кристалле.

Сложная по частотам и амплитудам μg микрогравитационная обстановка на КА «Фотон» привела к сложной картине примесных неоднородностей в выращенном кристалле InSb:Te. Адекватной математической модели, способной описать воздействие всего диапазона частот μg на расплав, в настоящее время не существует. Чтобы создать такую модель, необходимо выполнение специально поставленных экспериментов в контролируемых условиях на КА, а также численное моделирование процессов тепломассопереноса в расплаве в постановке, адекватной реальным процессам и условиям выращивания кристаллов.

Заключение

В монокристаллах InSb:Te, выращенных методом БЗП на спутнике «Фотон-3», выявлены периодические изменения в распределении примесных неоднородностей — примесного канала (эффекта грани) и слоистой неоднородности. Эти периодичности являются следствием воздействия на расплав переменных по величине и направлению низкочастотных микроускорений.

Систематизированы и проанализированы результаты измерений и расчетов квазистационарных (с частотами $f < 5 \cdot 10^{-3}$ Гц) микроускорений,

обусловленных сложной динамикой полета спутников типа «Фотон». Микроускорения практически превышают значения $\mu g \sim 10^{-7} g_0$. Такие силы достаточны для возникновения неоднородностей полей конвективных течений, температуры и концентрации в расплаве и, соответственно, для сегрегации и неоднородности распределения примеси в кристаллах, выращиваемых методами направленной кристаллизации расплавов.

Обнаруженные в монокристаллах InSb:Te, выращенных методом БЗП на «Фотоне-3», периодичности в характере слоистого распределения легирующей примеси, а также в поведении примесного канала практически совпадают с частотами квазистационарных микроускорений, характерных для спутников типа «Фотон». Это доказывает, что причиной возникновения указанных периодичностей действительно являются переменные по величине и направлению остаточные микроускорения на спутнике, определяющие поля течений, температуры и концентрации в расплаве. Это подтверждает физические представления о влиянии малых сил гравитационной и инерциальной природы на процессы сегрегации при направленной кристаллизации расплавов.

3.2.2. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ БЕСКОНТАКТНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ РАСПЛАВА В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

Предлагается и обосновывается возможность реализации нового метода роста кристаллов в космосе (метод бесконтактной направленной кристаллизации — БНК). Метод сочетает в себе преимущества методов Бриджмена и бестигельной зонной плавки. Сущность метода заключается в создании в процессе направленной кристаллизации жидкого моста, не контактирующего с боковыми стенками контейнера и касающегося с одной стороны растущего кристалла, а с другой — смачиваемой торцевой пластины. Методом математического моделирования исследовали равновесные формы и стабильность различных конфигураций свободной поверхности расплава. Показано, что стабильная конфигурация расплава существенно зависит от углов смачивания расплавом внутренних стенок контейнера и торцевой пластины, ограничивающей кристаллизующий расплав. Были измерены углы смачивания расплавами Ge и GaSb различных материалов и выбраны подходящие для реализации метода БНК. Разработана конструкция ампулы для роста монокристаллов GaSb методом БНК в космосе.

Описание метода

Проблема развития бесконтактных методов кристаллизации в космосе возникла одновременно с появлением космического материаловедения и одного из наиболее его перспективных направлений — выращивания монокристаллов полупроводников из расплавов. Возможность удержания в невесомости больших объемов расплава в условиях отсутствия контакта со стенками контейнера (который оказывает существенное влияние на качество кристалла) существенно снижает содержание неконтролируемых примесей в расплаве (и, соответственно, в кристалле), повышает возможность дополнительной очистки исходного образца при его перекристаллизации и

способствует повышению структурного совершенства выращиваемого слитка.

Эта проблема частично решается в условиях микрогравитации методом бестигельной зонной плавкой (БЗП) [1]. Однако метод достаточно сложен с точки зрения его наземной отработки и существуют проблемы с его реализацией на борту пилотируемых космических аппаратов из-за нестабильного гравитационного фона.

Нами разработан метод бесконтактной направленной кристаллизации (БНК), сочетающий в себе почти все преимущества БЗП с простотой реализации и надежным контролем тепловых условий выращивания при направленной кристаллизации (НК) [2].

Сущность метода заключается в создании в процессе НК жидкого моста, касающегося с одной стороны растущего кристалла, а с другой смачиваемой торцевой пластины. Принципиальная схема метода БНК приведена на рис. 1.

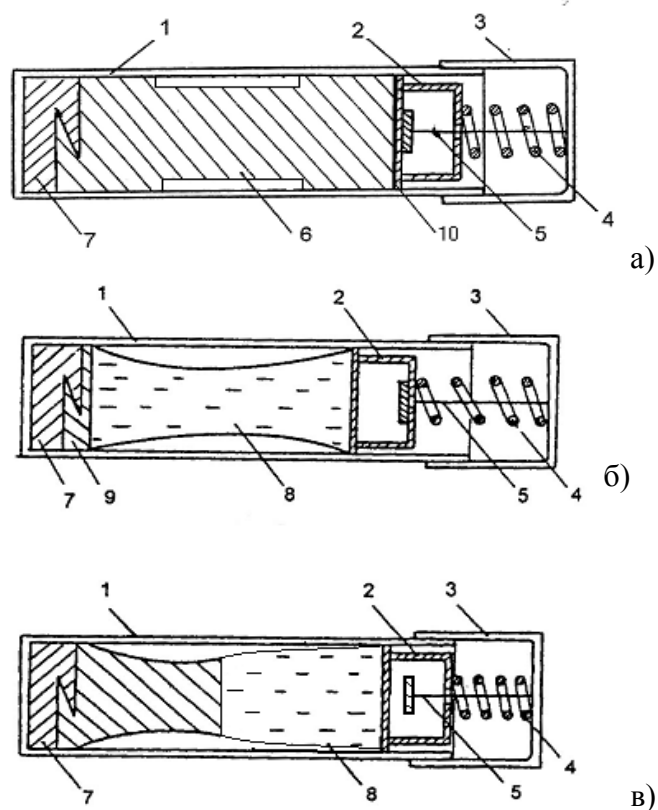


Рис. 1. Принципиальная схема метода бесконтактной направленной кристаллизации:
1 — ампула-контейнер; 2 — подвижный полый поршень; 3 — крышка; 4 — пружина;
5 — ограничитель хода; 6 — исходный монокристалл; 7 — держатель; 8 — расплав;
9 — заправка; 10 — торцевая пластина; а) продольный разрез ампулы перед плавкой;
б) продольный разрез ампулы после расплавления исходного монокристалла;
в) продольный разрез ампулы в процессе кристаллизации

Форма и стабильность жидкого моста

Чтобы оценить реальность осуществления процесса БНК, методом математического моделирования исследовали равновесные формы и

стабильность возможных конфигураций свободной поверхности расплава, которые характерны для данного метода. Исследовалась модель изотермической жидкости со свободной поверхностью, касающейся на кромках торцевой пластины с одной стороны и краев кристалла-затравки — с другой (рис. 2). Выполнены расчеты для постоянно действующих осевых ускорений (до $10^{-2}g_0$).

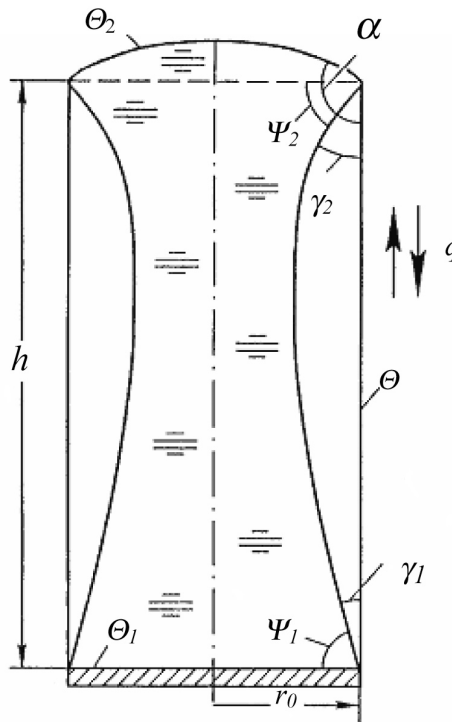


Рис. 2. Схема осесимметричного «жидкого моста» со смачиваемыми торцами в начальный момент процесса

При анализе использованы параметры Бонда, типичные для полупроводниковых расплавов, а также значения радиуса ампулы-контейнера и уровня микрогравитации, характерных для проводимых космических экспериментов.

Граничные условия стабильности «подвешенного» расплава описываются следующими соотношениями:

$$\Theta_1 < \Psi_1 < \Theta - 90^\circ, \quad (1)$$

$$\Theta_2 - \alpha + 90^\circ < \Psi_2 < \Theta - 90^\circ, \quad (2)$$

где Θ , Θ_1 и Θ_2 — углы смачивания расплавом гладкой твердой поверхности цилиндрических стенок ампулы, кристалла и торцевого держателя соответственно, а Ψ_1 и Ψ_2 — величины двугранных углов, образованные расплавом между его свободной поверхностью и плоскостями, проходящими через кромки.

Необходимо отметить, что после расплавления материала $\Psi_i + \gamma_i = 90^\circ$, где γ_i — величины двугранных углов образованные газом между свободной поверхностью расплава и поверхностью цилиндрических стенок ампулы (или

боковой поверхностью растущего кристалла); α — угол, образованный цилиндрической стенкой ампулы и образующей к поверхности торцевой пластины.

Из этих соотношений следует, что свободная поверхность расплава в контакте с обеими кромками цилиндрической ампулы-контейнера может быть стабильна только при условии $(\Theta - \Theta_1) > 90^\circ$ и $(\Theta - \Theta_2) > 180^\circ - \alpha$.

Кроме углов смачивания, форма и стабильность свободной поверхности расплавленной зоны в конфигурации, показанной на рис. 2, определяются эффективной толщиной системы Λ , относительным ее объемом V и числом Бонда B . Эти величины определяются выражениями:

$$\Lambda = h/(2r_0), V = v/(\pi r_0^2 h), B = \rho g r_0^2 / \sigma. \quad (3).$$

Здесь r_0 — радиус контейнера; h — расстояние между поддерживающими твердыми торцами; g — значение постоянного ускорения, направленного вдоль оси контейнера; v — объем расплава, ограниченный плоскостями, проходящими через торцы; ρ и σ — плотность и поверхностное натяжение расплава соответственно.

Форма реально выращиваемых кристаллов свидетельствует о том, что радиус растущего кристалла r_c , и радиус ампулы-контейнера r_0 , различаются. Обозначим отношение их величин через $K = r_c/r_0$.

На рис. 3 в Λ , V координатах показаны математически рассчитанные границы общей области стабильности для жидкой зоны кристаллизационной системы, показанной на рис. 2.

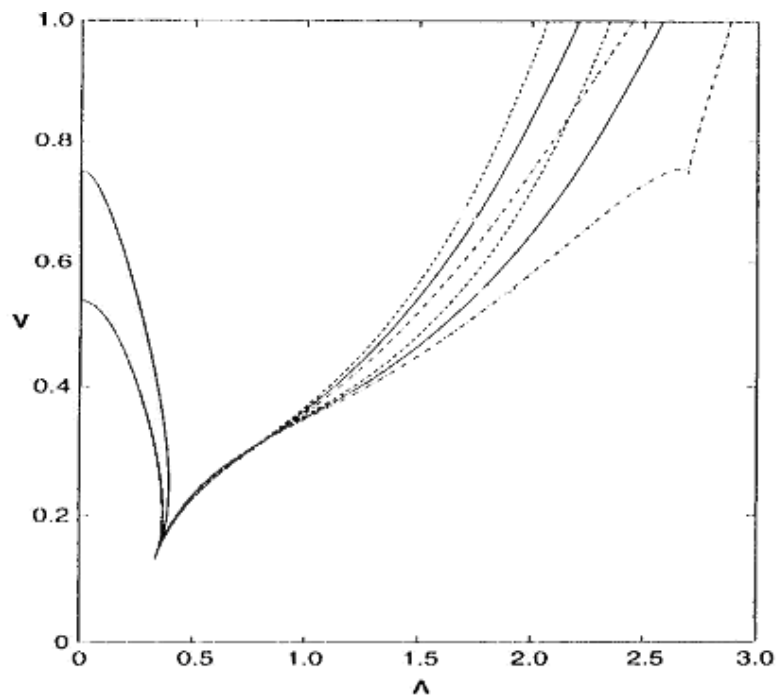


Рис. 3. Положение области стабильности расплава для кристаллизационной системы, показанной на рис. 2, при различных значениях чисел Бонда и K : $B = 0$ (сплошная линия), $B = 0,05$ (пунктир с точкой) и $B = -0,05$ (пунктир); числа на кривых показывают значения K

Выполненный теоретический анализ показал возможность существования «жидкого моста» между кристаллом-затравкой и торцевой пластиной-держателем длиной до трех диаметров слитка.

Результаты численного моделирования показывают возможность осуществления в реальных условиях нового метода, который обладает простотой и надежностью метода направленной кристаллизации и в то же время исключает контакт расплава и растущего кристалла с контейнером.

Установлено, что конфигурация области стабильности существенно зависит от углов смачивания расплавом цилиндрической стенки контейнера и, особенно, торцевой пластины.

*Измерения углов смачивания жидкими GaSb и Ge
твердых GaAs и Si соответственно*

В качестве материала для изготовления торцевых пластин-держателей расплава при выращивании монокристаллов германия и антимонида галлия нами предложено использовать родственные по своей природе полупроводники, имеющие существенно более высокие температуры плавления по сравнению с кристаллизующим веществом, хорошо смачиваемые расплавом и оказывающие слабое влияние на электрические свойства исследуемого объекта. При кристаллизации германия в качестве материала торцевой пластины был выбран Si, а при кристаллизации антимонида галлия — GaAs.

Для проверки правильности выбора материала смачиваемых торцевых пластин было изучено смачивание пластин кремния расплавом германия и пластин арсенида галлия расплавом антимонида галлия. Исследования проводили методом лежащей капли в установке горизонтального типа с фоторегистацией профиля растекающейся капли как в вакууме, так и в атмосфере аргона. Измеренные значения углов смачивания пластин кремния расплавом германия в вакууме и инертном газе составили 32 и 34° соответственно, а пластин арсенида галлия расплавом антимонида галлия в вакууме — 35°. Полученные значения близки к значениям углов смачивания твердых германия и антимонида галлия собственными расплавами и свидетельствуют о возможности использования данных материалов для реализации метода БНК германия и антимонида галлия в условиях микрогравитации.

*Наземная отработка эксперимента по росту монокристаллов GaSb
методом БНК*

Применительно к установке «Полизон» (разработка КБОМ) проведена наземная отработка экспериментов по НК GaSb диаметром 17 мм. Разработаны и изготовлены имитаторы рабочих ампул для наземной отработки экспериментов, элементы конструкции ампул для проведения космических экспериментов в контактном и бесконтактном вариантах. Разработаны методики подготовки основных и вспомогательных материалов к экспериментам, а также методики сборки рабочих ампул. Отработана

методика введения легирующей примеси для получения заданных электрических свойств перекристаллизованных слитков.

Разработана методика одновременного мониторинга распределения температур в расплаве и выращиваемом кристалле, а также на поверхности кварцевой ампулы и в различных элементах теплового блока в процессе кристаллизации GaSb методом Бриджмена. Показано, что распределение температур на поверхности ампулы хорошо коррелирует с распределением температур в системе расплав – кристалл, а потому может быть использовано для оптимизации тепловых полей установок типа «Полизон» [3].

Отработаны режимы, обеспечивающие: затравление в заданном месте исходной заготовки, стабильность гладкого фронта кристаллизации, а также начальный монокристаллический рост. Показано, что для успешной реализации процесса кристаллизации на установке «Полизон» усредненные осевые температурные градиенты в области фронта кристаллизации и скорость роста должны составлять $\sim 10\text{--}20\text{ K/cm}$ при скоростях кристаллизации $\leq 0,5\text{ см/час}$. Проведено исследование структурных особенностей и электрофизических свойств полученных при наземной отработке образцов антимонида галлия и германия. На рис. 4 показаны элементы конструкции и собранная штатная ампула для проведения КЭ на установке «Полизон».



Рис. 4. Элементы конструкции и собранная штатная ампула для проведения КЭ на установке «Полизон»: 1 — держатель; 2 — монокристалл антимонида галлия с выточкой; 3 — пластина арсенида галлия; 4 — пружина; 5 — ограничитель хода; 6 — собранная штатная ампула

Разработана программа проведения полетных экспериментов по бесконтактной направленной кристаллизации, а также в различных условиях контакта расплава с внутренними стенками ампулы, и отработаны температурно-временные режимы (циклограммы) их проведения. Изготовлены и переданы для реализации экспериментов в космосе (КБОМ)

комплекты ампул для проведения космических экспериментов на установке «Полизон» на КА серии «Фотон М».

Заключение

Предложен новый метод роста кристаллов направленной кристаллизацией в космосе. Изучены равновесные формы и стабильность различных конфигураций изотермического расплава, имеющего свободную боковую поверхность и касающегося с торцов смачиваемых материалов для остаточных ускорений $g/g_0 < 10^{-5}$ и $g/g_0 \sim 10^{-2}$, направленных по оси образца и перпендикулярно его поверхности. Показано, что область стабильности жидкого моста существенно зависит от углов смачивания расплавом боковых стенок контейнера и торцевых материалов. Выбраны смачиваемые материалы, пригодные для реализации метода бесконтактной направленной кристаллизации GaSb и Ge. Разработана конструкция ампулы и проведена наземная отработка космического эксперимента по бесконтактной направленной кристаллизации GaSb.

3.2.3. ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ В ПЕРЕХОДНОМ СЛОЕ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

Дан краткий обзор результатов, полученных совместно ИХПМ и ФЭИ в 2003–2005 гг. при исследовании и моделировании процессов роста монокристаллов Ge:Ga, Ge:Sb, GaSb:Te, InP:S из стехиометрических и нестехиометрических расплавов на борту спутников серии Фотон. Обоснована и показана перспективность использования состояния микрогравитации для исследования процессов структурной самоорганизации (кластерообразования) в переходном слое расплава при кристаллизации. Впервые в качестве независимого инструмента исследования таких процессов создана математическая модель конвективного теплопереноса, учитывающая двухфазный характер среды в погранслоях вблизи межфазной границы. Обсуждаются перспективы развития этого нового направления в космическом материаловедении.

Введение

Концепция исследований ИХПМ состоит в целенаправленном использовании микрогравитации, как специфической физической среды, для решения фундаментальных проблем, связанных с изучением и математическим моделированием процессов кристаллизации полупроводников и многокомпонентных интерметаллидов из жидкой фазы. Состояние невесомости является идеальной невозмущенной средой для исследования фундаментальных механизмов фазовых переходов в условиях предельно малых неконтролируемых внешних энергетических воздействий на кристаллизационную систему.

В последние годы количество выполняемых технологических экспериментов на орбите резко снизилось в связи с прекращением существования станции «Мир» (2001), неудачным запуском спутника

«Фотон-М1» (2002) и катастрофой Space Shuttle Columbia (2003). В этих условиях деятельность научного коллектива ИХПМ была направлена на наземную отработку технологических процессов, запланированных к проведению на МКС и «Фотон-М2», и на обработку результатов ранее проведенных орбитальных экспериментов по выращиванию монокристаллов полупроводников.

В 2003–2005 гг. исследования выполнялись при финансовой поддержке РФФИ — грант № 03-02-16282 «*Эффекты структурного упорядочения расплавов в области фазового перехода при росте легированных монокристаллов полупроводников в условиях микрогравитации*», и контракта EC-ESA NMP-CT-2004-500635 в рамках интеграционного проекта «*Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification (IMPRESS)*» Европейской программы FP6 [1].

Накопленные за многолетний период экспериментальные результаты привели нас к необходимости учитывать в процессах орбитального роста фазовое и структурное состояние переходного *delta*-слоя для объяснения аномалий легирования и дефектности в «космических» кристаллах. В частности, мы пришли к необходимости кластерного описания структуры пограничного *delta*-слоя.

Проблема исследования структурных превращений вещества вблизи температуры плавления при фазовых переходах является важнейшей для понимания фундаментальных процессов и механизмов кристаллизации. В частности, в современном материаловедении полупроводников не существует принципиальных проблем ни в исследовании структуры и свойств полученных монокристаллов, ни в описании и моделировании гидродинамики и тепломассопереноса (ТМП) в объеме расплава при кристаллизации. Состояние вещества в узкой пограничной области фазового перехода, процессы переноса тепла и массы в предкристаллизационном слое остаются практически единственным «белым пятном». Трудности его исследования усугубляются тем, что переходная область в «земных» ростовых процессах имеет малые геометрические размеры (десятки/сотни микрон), непрерывно разрушаясь со стороны расплава естественными и искусственно созданными конвективными потоками. Поскольку эффекты структурирования расплава в переходном слое чрезвычайно чувствительны к любым энергетическим воздействиям — тепловым, механическим (перемешивание, вибрация), электромагнитным, гравитационным и др., идеальной средой для их проявления и изучения должно быть состояние микрогравитации, реализуемое на борту орбитальных космических аппаратов (КА).

Обсуждение результатов

Уникальные гидродинамические и тепловые условия кристаллизации, характеризующиеся чрезвычайно слабым конвективным перемешиванием расплава, возникают при воздействии остаточного гравитационного поля, ослабленного в 10^6 раз на высотах 300–400 км околоземной орбиты. При

кристаллизации в невесомости толщина прифронтового переходного слоя в расплавах достигает 3–6 мм [2, 3]. Образование упорядоченных группировок атомов, формирующих в расплаве структуру ближнего порядка, изменяет структурно-зависимые свойства этой протяженной предкристаллизационной области (вязкость, плотность, теплопроводность, гидродинамическое сопротивление и др.), а также локальные коэффициенты распределения легирующих примесей на границе раздела фаз. Фундаментальные эффекты структурирования во многом определяют особенности ТМП в области фазового перехода и оказывают сильное влияние на механизм кристаллизации в целом, поскольку термогравитационная конвекция чрезвычайно мала, а область фазовой неомогенности — значительна. Это, в свою очередь, приводит к экспериментально обнаруживаемым аномалиям распределения примесей и электрофизических свойств в полупроводниковой твердой фазе, а также к образованию специфических структурных дефектов в растущих кристаллах многокомпонентных соединений.

В рамках подготовительного этапа работ был проведен анализ влияния гравитационных режимов орбитального полета станции «Мир» на процессы кристаллизации полупроводников на примере бестигельной зонной плавки Ge [4]. Экспериментально показано, что нестационарная термогравитационная конвекция в расплаве становится пренебрежимо малой лишь при уровне микрогравитации менее $4 \cdot 10^{-6}$ от земного значения (g_0). Поэтому основные усилия были сосредоточены на комплексном исследовании монокристаллов, выращенных в ходе 7 полетных миссий на борту беспилотных КА серии «Фотон» в условиях предельно низкого уровня остаточной микрогравитации порядка $3 \cdot 10^{-6} g_0$.

Выполнено экспериментально-теоретическое исследование процессов структурного упорядочения (кластерообразования) в переходной области расплава вблизи межфазной границы. Предметом исследования являлись процессы кристаллизации и легирования элементарных (на примере Ge:Ga, Ge:Sb), а также бинарных полупроводников группы A_3B_5 (на примере GaSb:Te, InP:S) из жидкой фазы (расплава) в условиях предельно низкой микрогравитации. Монокристаллы этих материалов (см. образцы на рис. 1) выращены методами зонной плавки и движущегося нагревателя (traveling heater method, THM) с использованием комплекса орбитальной ростовой аппаратуры «Зона-4» (разработчик аппаратуры — Конструкторское бюро общего машиностроения, КБОМ). Проведена комплексная характеристика полупроводниковых кристаллов с использованием современных аналитических методик. Использована концепция выращиваемого монокристалла как своего рода «фотографии» состояния переходного межфазного слоя. Особое внимание уделялось изучению областей, прилегающих к начальному фронту кристаллизации (фронту затравления). Данные исследований примесной, электрофизической и структурной неоднородности монокристаллов использованы в качестве независимых результатов при верификации модельных расчетов. Показано, что фундаментальные эффекты упорядочения структуры расплава в космосе

проявляются максимально ярко именно в предкристаллизационной области вблизи температуры плавления вещества, где интенсивность процессов конвективного перемешивания, «размытия» прифронтового слоя и разрушения кластерных образований близка к нулю [5].

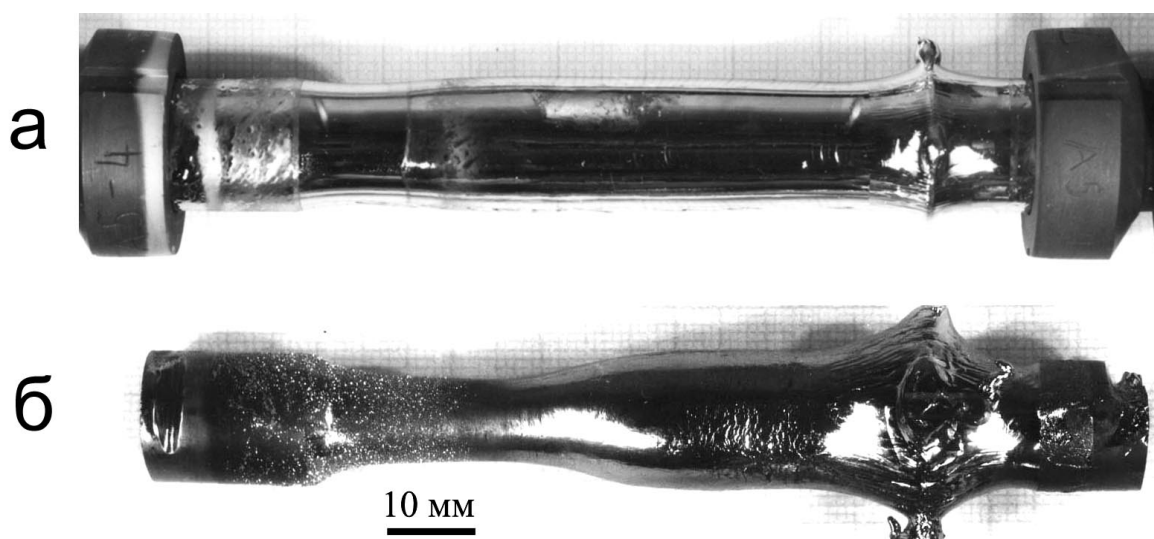


Рис. 1. Образцы монокристаллов, выращенных методом бестигельной зонной плавки на борту спутников серии «Фотон»: а — Ge:Ga; б — GaSb:Te.
Фото ГИРЕДМЕТ, публикуется с разрешения В.В. Ракова

При выполнении численных исследований и компьютерного моделирования использовались мощности расчетно-аналитических станций ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт» (ФЭИ). Получен ряд значительных новых результатов. Впервые в качестве независимого инструмента исследования процессов структурной самоорганизации (кластерирования) расплавов в погранслоях создана версия математической модели конвективного тепломассопереноса, включающая уравнения гидродинамики, переноса примеси и конвективного течения в переходной области [6]. Разработка модели отличается новизной подходов к описанию сопряженных гидродинамических и кристаллизационных процессов. Она позволяет описать процесс кристаллизации расплава с учетом движущейся границы фазового перехода, конвективного тепломассопереноса и сегрегации примеси. В модели впервые учтено структурное предкристаллизационное состояние пограничного слоя в области раздела фаз. Переходная область впервые описана как двухфазная среда, наряду с расплавом содержащая объемные кластерные образования, оказывающие сопротивление течению [7].

При исследовании орбитальных монокристаллов Ge:Ga, GaSb:Te и GaSb:In оценена величина «константы кластерирования» (*alpha*) в стехиометрических легированных расплавах Ge и GaSb. *Alpha* входит ключевым параметром в разработанную математическую модель, в неявном виде характеризую форму и усредненный размер кластеров твердой фазы, образовавшихся в переходном прифронтовом слое. Физически *alpha* зависит

от отношения «поверхность/объем» частиц-зародышей твердой фазы, оказывающих сопротивление ламинарному потоку расплава, омывающему фронт кристаллизации. Показано, что для Ge и GaSb параметр α достаточно консервативен, в первом приближении не зависит от вида легирующей примеси и находится в пределах $(6,2...7,0) \cdot 10^{17}$. Для численных оценок впервые в качестве тестового физического процесса использован эффект концентрационного расслоения расплава под действием стационарного вектора остаточной гравитации [8]. Показано, что процесс кластерообразования вблизи кристаллизационного фронта активно протекает в области, ограниченной изотермами $[T_{пл.}; T_{пл.}+10K]$; при этом интегральная (эффективная) вязкость расплава может возрасти в десятки (до ~ 60) раз. Проведена верификация созданной математической модели на реальных орбитальных и наземных процессах кристаллизации GaSb:In методом Бриджмена. Показана адекватность модельных представлений ключевым гидродинамическим процессам, протекающим в расплаве и сопровождающим его кристаллизацию в различных гравитационных условиях [9].

Особое внимание при выполнении исследований уделялось процессам кристаллизации соединений A_3B_5 из нестехиометрических растворов-расплавов на основе собственного легкоплавкого компонента A_3 ($A_3 = Ga, In$), широко применяющимся в эпитаксиальной технологии. Фундаментальной особенностью таких кристаллизационных систем является большая крутизна наклона кривых ликвидус в T-X диаграммах состояния, что свидетельствует о сильной зависимости равновесной температуры кристаллизации от концентрации B_5 в расплаве. Например, для системы In-InP dT/dX достигает 25–30 K/ат.%. Компонент B_5 ($B_5 = P, As, Sb$) является кристаллообразующим, но его концентрация в жидкой фазе относительно невелика (обычно ~ 10 –20 ат.%). При росте кристалла он ведет себя аналогично примеси с коэффициентом распределения $k > 1$, образуя у межфазной границы обедненный переходный слой раствора-расплава с пониженной равновесной температурой кристаллизации. Поскольку толщина и концентрационный профиль погранслоя во многом определяются интенсивностью диффузионного и/или конвективного транспорта в объеме жидкой зоны, процессы кристаллизации соединений A_3B_5 из раствора-расплава являются экстремально гравитационно-чувствительными [10]. Наряду с примесной неоднородностью (в случае применения легированного расплава), эта чувствительность проявляется также на уровне собственного структурного совершенства кристаллов.

Детально исследованы «земные» и «космические» монокристаллы InP:S, выращенные низкотемпературным (1143 K) методом ТНМ из расплава исходного равновесного состава 84 ат.% In, 16 ат.% P и $2,2 \cdot 10^{18}$ ат/см³ S на борту КА «Фотон-11» в рамках Российско-германской программы SKAT-FD (см. [11]). Оценка качества выращенных монокристаллов с точки зрения однородности свойств (легирования) и кристаллографического совершенства выполнена по результатам взаимодополняющих комплексных исследований.

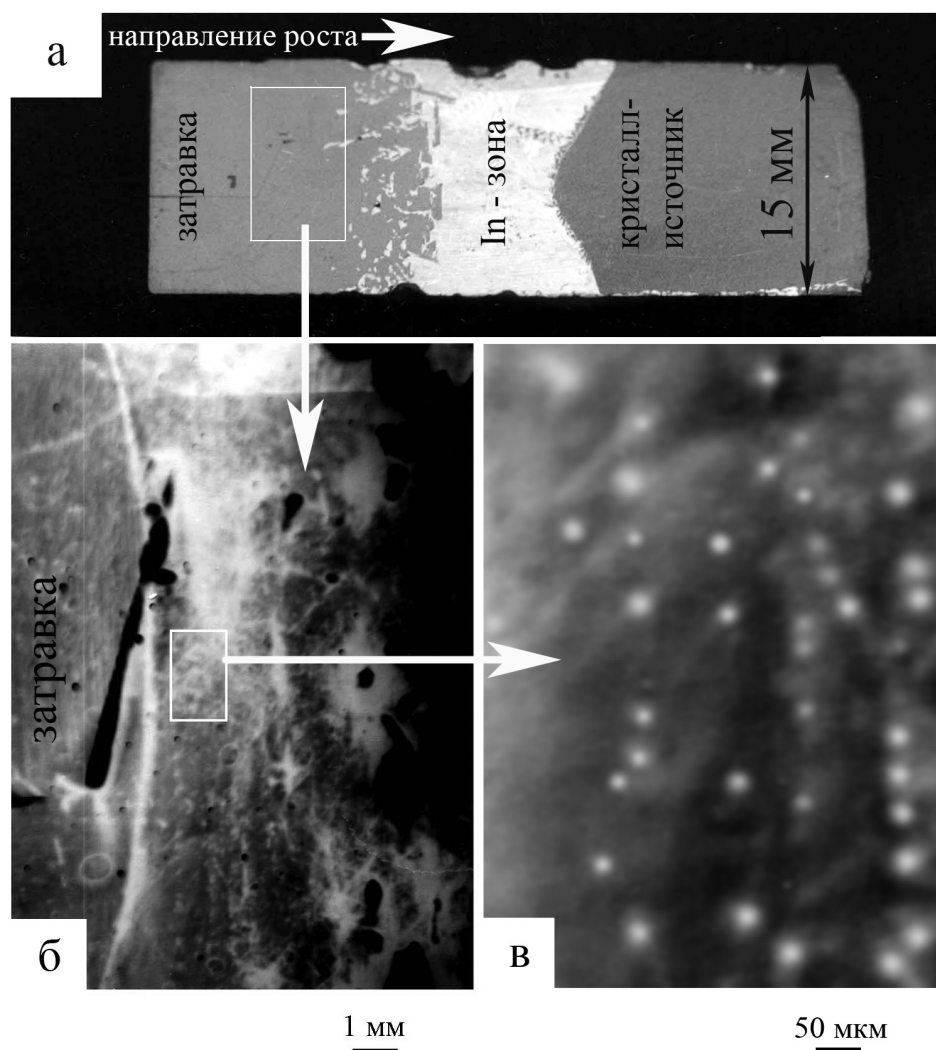


Рис. 2. а — внешний вид продольного сечения образца InP после 50 ч наращивания монокристаллического слоя методом движущегося нагревателя в космосе; б — рентгеновская топограмма выросшего слоя, общий вид; в — параллельные «цепочки» сферических микродефектов, выявленные вблизи фронта затравления методом сканирующей рентгеновской топографии высокого разрешения. Подробности см. в [12, 13]

При сравнении механизмов кристаллизации из стехиометрических и нестехиометрических собственных расплавов было показано, что принципиальным отличием в последнем случае является необходимость учета эффектов концентрационного переохлаждения переходного (пограничного) слоя в условиях кардинально ослабленной конвекции даже при очень малых скоростях роста [12]. Следствиями развития диффузионного режима кристаллизации являются: формирование обедненного фосфором, нестационарного во времени *delta*-слоя; раннее развитие ячеистой субструктуры кристалла; фазовое структурирование переходного слоя с образованием ассоциатов (кластеров), обнаруженных в «космических» кристаллах (рис. 2в). В земном образце-аналоге такие включения не были обнаружены. Показано, что дефекты являются сферическими упорядоченными микровыделениями второй фазы на основе

растворителя (In), максимально сконцентрированы в плоскости (111), имеют диаметр 10–20 мкм и плотность в сечении закристаллизованного слоя $\sim 4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Выдвинута и математически сформулирована гипотеза образования кластерных ассоциатов, формирующихся в застойном растворе-расплаве у фронта кристаллизации в невесомости в условиях сильных пересыщений по In с последующим их вхождением в растущий кристалл InP. Экспериментально определены коэффициенты распределения примеси серы $k_0 = 0,274$ и $k_{\text{эф.}} = 0,430$, коэффициент ее диффузии в растворе-расплаве $D(S) = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, а также эффективная толщина переходного слоя $\delta = 0,07 \text{ см}$ в условиях земной гравитации. Полученные данные использованы как базовые (реперные) при разработке обобщенной математической модели кристаллизационных процессов в невесомости. Чтобы учесть конечный интервал температурного переохлаждения (ΔT) в реальных «космических» процессах кристаллизации InP:S, в предложенную ранее модель была впервые введена дополнительная линейная зависимость энтальпии от температуры в области переохлаждения, а также температурная зависимость плотности материала в переходной области расплава вблизи фазового перехода, содержащей кластеры. Тем самым, достигнута высокая степень адекватности модельных представлений при описании экспериментально выявленных особенностей роста монокристаллов A_3B_5 из нестехиометрического собственного раствора-расплава. Расчеты показали, что появление In-микродефектов возможно в случае, когда вблизи фронта кристаллизации раствор-расплавы локально обеднены фосфором вплоть до его нулевой концентрации. По полученным оценкам, этому соответствует глубина концентрационного переохлаждения ΔT порядка 4K и более [13].

Заключение

Таким образом, обоснована перспективность использования состояния микрогравитации для исследования процессов структурной самоорганизации (кластерообразования) в расплавах при их кристаллизации; получены первые обнадеживающие результаты. Развитие нового направления физики микрогравитации будет продолжено в 2006–2008 гг. при поддержке РФФИ, грант № 06-02-16597 «Тонкая структура переходного слоя и микрокинетика строения межфазной поверхности в процессах роста монокристаллов полупроводников из расплавов в условиях микрогравитации».

Реальная возможность фундаментальных модельных обобщений и тестирования предложенных подходов будет использована при исследовании дендритной кристаллизации интерметаллидов TiAlNb в рамках проекта IMPRESS, с перспективой постановки кристаллизационных экспериментов на орбитальной (МКС, модуль *Destiny*) и суборбитальных (*MAXUS*, *TEXUS*) микрогравитационных платформах в 2007–2009 гг.