

УДК 532.78:629.785

© 1994 г. И. В. БАРМИН, А. С. СЕНЧЕНКОВ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ АВТОМАТИЧЕСКОГО СПУТНИКА «ФОТОН» И НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Представлены характеристики оборудования, описаны условия проведения и некоторые научные результаты экспериментов по выращиванию монокристаллов в космосе, относящиеся к процессам гидродинамики и тепломассопереноса.

Начиная с 1976 г. Технический центр «Сплав» КБ общего машиностроения проводит работы по созданию комплексов бортового технологического оборудования и отдельных технологических установок для получения неорганических материалов и биологически активных веществ в условиях микрогравитации. В течение этого периода специалисты центра в кооперации с учеными многих научных организаций России, а также ряда зарубежных стран (Германии, Франции, Чехословакии, Венгрии, Польши, Болгарии, Украины, Латвии) провели сотни экспериментов по получению полупроводников, металлов, оптических и биологических материалов различными технологическими методами: методом направленной кристаллизации, объемной кристаллизации, бестигельной зонной плавки, методом движущегося нагревателя, выращиванием из паровой фазы и из раствора, с использованием методов электрофореза и изoeлектрического фокусирования.

В настоящее время эксперименты по выращиванию кристаллов полупроводниковых материалов с использованием оборудования Технического центра «Сплав» регулярно проводятся на борту автоматического космического аппарата (КА) «Фотон». Для этого используются технологические установки «Зона-4» различной модификации.

1. Динамическая обстановка при проведении экспериментов. В табл. 1 представлены технические данные ряда технологических установок, созданных в Техническом центре «Сплав» [1]. Все установки эксплуатируются в составе комплексов бортовых технических средств, включающих в себя унифицированную систему управления на базе программируемых средств, систему вакуумирования, интерфейсные блоки и блоки коммутации. Для регистрации и контроля уровня микроускорений на борту спутника в состав комплекса бортовых технических средств входят две соответствующие системы измерения.

При полете КА «Фотон» в октябре 1992 г. проводились измерения ускорений, действующих на борту при выращивании кристаллов на установке «Зона-4». Измерения и регистрация проводились двумя комплектами аппаратуры: для высокочастотной составляющей ускорений и для низкочастотной.

Измерительный тракт для высокочастотной составляющей обеспечивает регистрацию виброускорений с амплитудой от $3 \cdot 10^{-3}$ до 3 м/с^2 ($3 \cdot 10^{-4}$ до $0,3 g_0$) в диапазоне частот 2—200 Гц. Акселерометры конструктивно объединены в один трехкомпонентный блок датчиков, который обеспечивает измерения ускорений по трем взаимно ортогональным осям X , Y и Z (ось X направлена вдоль продольной оси спутника). Блок датчиков был установлен на раме КА «Фотон» в районе расположения технологических установок. Включения системы измерений осуществлялись в автоматическом режиме по командам, формируемым

Таблица 1

Параметр	Сплав-02	Зона-01	Зона-04	Константа-02	УНК
Масса, кг	85	56	50	90 (35) ¹	40
Макс. мощность, Вт	370	420	420	450	500
Число нагревателей	1	3	4 или 6	1	2
$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	1070	1130	1300	1100 (1200) ¹	1300
Скорость нагрева, $^\circ\text{C}/\text{ч}$	Не- контроли- руемая	20—400	20—400	20—400	20—400
Скорость регулируемого охлаждения, $^\circ\text{C}/\text{ч}$	2,8; 5,6; 11,2; 22,5	Пассивное	1—400	<250 (<1000) ²	1—50
Точность регулирования температуры	$\pm 1^\circ\text{C}$	$\pm 0,1\%$	$\pm 0,1\%$	$\pm 0,1\%$	$\pm 0,1\%$
Скорость вытягивания, мм/ч	—	0,15—15	0,15—15	—	—
Длина перемещения, мм	—	60	60	—	—
Замена образцов	Да	Нет	Нет	Да (нет) ¹	Да
Количество образцов	12	3	4; 6	12 (1) ¹	1
Вакуум	Да	Да	Да	Да	Да
Инертный газ	Нет	Нет	Нет	Аг	Нет
Размеры ампулы (капсулы), $D \times L$, мм	$20,8 \times 150$	30×360	30×230	72×450	52×264
Размеры образца, $D \times L$, мм	от 8×20 до 16×120	20×200	25×130	51×250	40×120
Магнитное поле	Нет	Нет	Пост./вращ.	Нет	Нет
Начало эксплуатации	1985	1985	1987	1992	1994

¹ Для модификации Константа-02М² С напуском инертного газа.

системой управления комплексом, в соответствии с циклограммой функционирования установки «Зона-4». Длительность регистрации информации при каждом включении — до 2,5 мин.

Система для низкочастотной составляющей обеспечивает измерение ускорений с амплитудой от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2} g_0$ в частотном диапазоне 0—2 Гц. Система состоит из двух конструктивных узлов: трехкомпонентного датчика и вторичного прибора. Сочетание высокой разрешающей способности датчика ($5 \cdot 10^{-7} g_0$) и высокой долговременной стабильности коэффициента преобразования (не более 0,6% за 14 мес работы) позволяет достоверно определять малые уровни низкочастотных ускорений. Блок датчиков был установлен на раме КА «Фотон» в районе расположения технологических установок на расстоянии 0,9 м от центра масс.

Максимальные значения виброускорений при включениях системы и соответствующая частота указаны в табл. 2 (n — номер включения, g_0 — ускорение свободного падения на Земле). Результаты анализа низкочастотных ускорений на 3-м (начало полета) и 248-м (конец полета) витках приведены в табл. 3. Минимальные значения низкочастотных микроускорений находятся в пределах $(1-2) \cdot 10^{-6} g_0$ и они действуют в течение 8—10% общего времени полета на 248-м витке. На фиг. 1 приведен фрагмент записи уровня микроускорений по времени на 3-м витке.

После полета датчики и вторичный прибор прошли вторичную калибровку.

Таблица 2

n	X		Y		Z	
	$10^{-4}g/g_0$	f, Гц	$10^{-4}g/g_0$	f, Гц	$10^{-4}g/g_0$	f, Гц
1	12	75	8	38	8	82
2	8	45	6	45	1,5	45
3	5,5	45	8	45	3	45
4	5	75	5,5	45	5,5	20
5	12	182	11	182	20	182
6	3	45	5	45	1,5	45

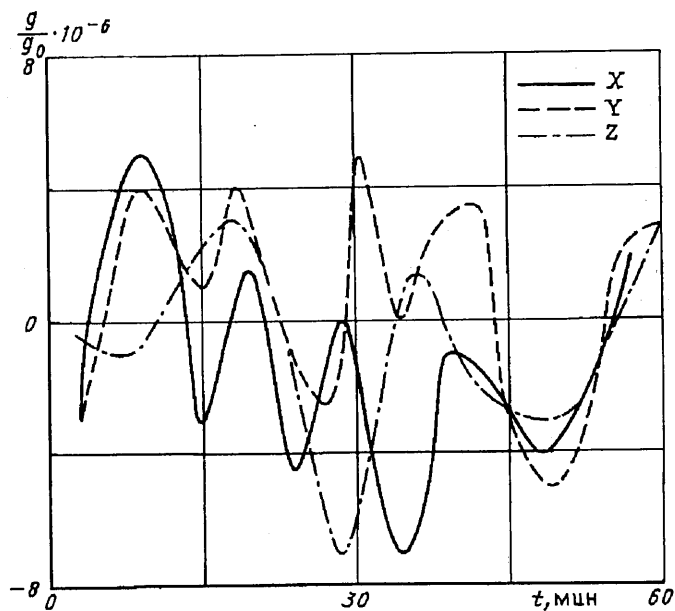
Таблица 3

X		Y		Z	
$10^{-6}g/g_0$	f, Гц	$10^{-6}g/g_0$	f, Гц	$10^{-6}g/g_0$	f, Гц
3-й виток					
5	0,024	5	0,024	(5—7)	0,02
5	0,04	3	0,04	(3—5)	0,04
5	0,08	3	0,08	(3—5)	0,08
248-й виток					
3	0,02	15	0,016	5	0,02
3	0,03	—	—	5	0,03
(2—3)	0,04	10	0,04	4	0,04
3	0,05	10	0,05	5	0,05
2	0,08	4	0,08	4	0,08

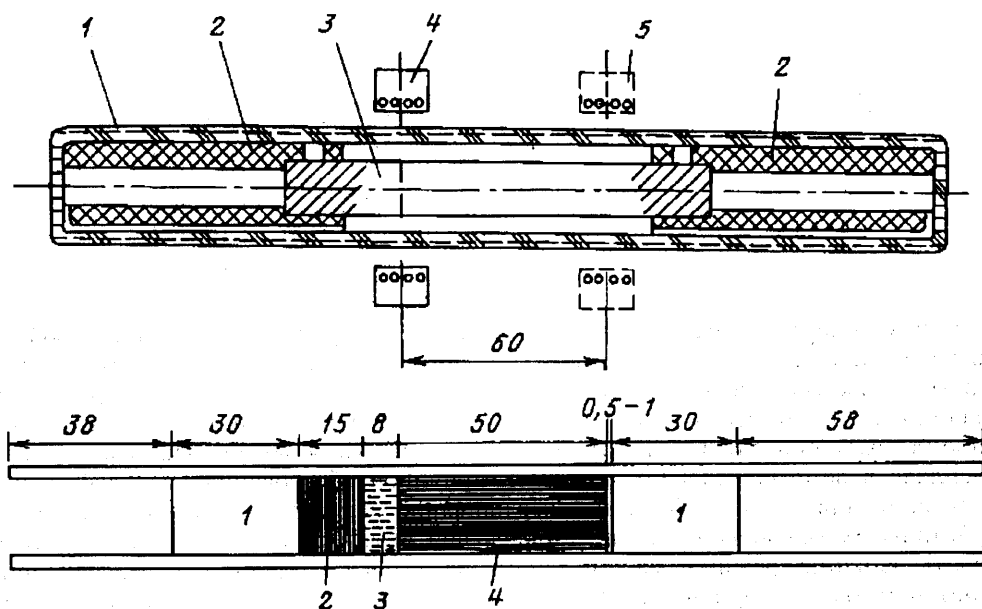
Результаты этой калибровки показывают высокую стабильность основных характеристик аппаратуры.

2. Схема проведения экспериментов. Метод бестигельной зонной плавки весьма перспективен для выращивания кристаллов в космосе. Используя этот метод, можно выращивать кристаллы большого диаметра, что невозможно в земных условиях. К преимуществам этого метода относится отсутствие контакта со стенками тигля, что существенно снижает загрязнение расплава в процессе роста, а также создает благоприятные условия для уменьшения плотности дислокаций как следствие свободного расширения затвердевающего кристалла. Были получены монокристаллы чистого и легированного германия, антимонидов индия и галлия диаметром 15—20 мм и длиной 60 мм. Заготовка 3 длиной 110 мм помещалась внутри кварцевой ампулы 1 с наружным диаметром 30 мм в графитовых держателях 2 (фиг. 2, а). Нагрев образца и расплавление зоны осуществлялись с помощью резистивного нагревателя (цифрой 4 обозначено положение нагревателя в начальный момент времени, цифрой 5 — в конечном). После периода гомогенизации ампула начинала двигаться с заданной скоростью относительно нагревателя. В процессе роста кристалла температура нагревателя поддерживалась постоянной. В табл. 4 дан перечень материалов, выращенных в космосе, и соответствующие условия роста. Используются следующие обозначения: N — уровень легирования, T_m — температура плавления, V_g — скорость движения ампулы.

Характерной особенностью этих экспериментов является то, что технологические параметры режима получения кристаллов в космосе не могут быть определены на земле экспериментально, так как размеры кристаллов не позволяют осуществить метод бестигельной зонной плавки в земных условиях. Диаметр



Фиг. 1



Фиг. 2

кристалла слишком велик, чтобы силы поверхностного натяжения могли удержать расплав. Поэтому был разработан специальный метод наземной подготовки космических экспериментов, включающий лабораторные испытания и теоретические расчеты.

С 1991 г. проводятся эксперименты по выращиванию кристаллов методом движущегося нагревателя. Этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с методами выращивания из расплава. Снижение температуры процесса определяет уменьшение количества собственных термодинамических дефектов в кристалле

Таблица 4

Материал	N , ат/см ³	T_m , °C	V_g , мм/ч
Ge	Нет	937	4
Ge	$1 \cdot 10^{19}$ (Ga)	937	4
Ge	$5 \cdot 10^{18}$ (Sb)	937	4
InSb	$3 \cdot 10^{18}$ (Te)	525	5
GaSb	$4 \cdot 10^{18}$ (Te)	712	7

Таблица 5

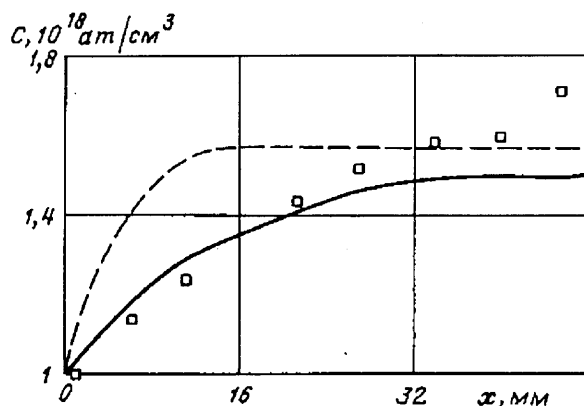
Материал	B , мТл	l , мм	N_d , см ⁻²	δ , %
Ge	0	15—25	$(1-3) \cdot 10^4$	—
Ge (Sb)	0	16	10^3	2,5
Ge (Sb)	32,7	32	—	1,2
Ge (Ga)	0	16	$(2-4) \cdot 10^3$	1,9—3,5
Ge (Ga)	32,6	18	—	1,1—2,1

Таблица 6

B , мТл	$V_{\phi \max}$	$V_z \max$	$V_r \max$
0	0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,12 \cdot 10^{-4}$
1	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$
2	$7,23 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
4	$2,01 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$

и загрязнение раствора материалом ампулы. В случае выращивания тройных твердых растворов метод позволяет получить кристаллы постоянного состава. Другим важным преимуществом метода является эффект очистки растущего кристалла от примесей, который наблюдается при использовании теллура в качестве растворителя. Однако турбулентная конвекция, возникающая в растворе-расплаве в земных условиях, является причиной образования ряда дефектов в растущем кристалле. Поэтому выращивание кристаллов этим методом в орбитальных условиях представляет большой интерес, так как позволяет исследовать влияние режима массопереноса на свойства кристалла. На спутнике «Фотон-8» были получены кристаллы CdTe, CdSeTe и CdZnTe. Для улучшения однородности состава по объему растущего кристалла использовалось вращающееся магнитное поле. Конструкция ампулы для этого метода показана на фиг. 2, б. Между двумя кварцевыми цилиндрическими пробками 1 последовательно располагаются: заправка из CdTe 2, теллуровая зона 3 и исходный материал CdTe, CdSeTe или CdZnTe 4.

3. Некоторые результаты экспериментов. Отличительной чертой формы выращенных кристаллов является уменьшение их диаметра в начальной стадии кристаллизации. Причиной этого является большая величина угла роста у большинства полупроводниковых материалов, особенно A^3B^5 . Чтобы подчеркнуть важность этого явления, заметим, что для выращивания монокристаллов InSb методом бестигельной зонной плавки необходимо делать специальное утолщение в исходной заготовке для предотвращения обрыва жидкой зоны [2].



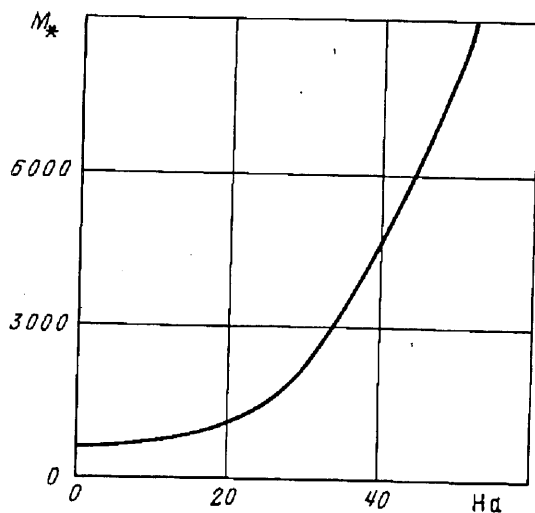
Фиг. 3

С целью изучения характера массопереноса в расплаве измерялись осевое и радиальное распределения электрического сопротивления. Были выполнены также расчеты в предположении чисто диффузионного массопереноса и для модели полного перемешивания примеси в жидкой зоне. На фиг. 3 представлено сравнение результатов расчетов с измеренным распределением концентрации носителей заряда в выращенном в космических условиях кристалле InSb [2]. Сплошной линией показана расчетная концентрация при конвективном массопереносе, штриховой — при диффузионном. Точки — экспериментальные данные. Видно, что распределение примеси вдоль оси кристалла соответствует вычислениям с учетом конвекции.

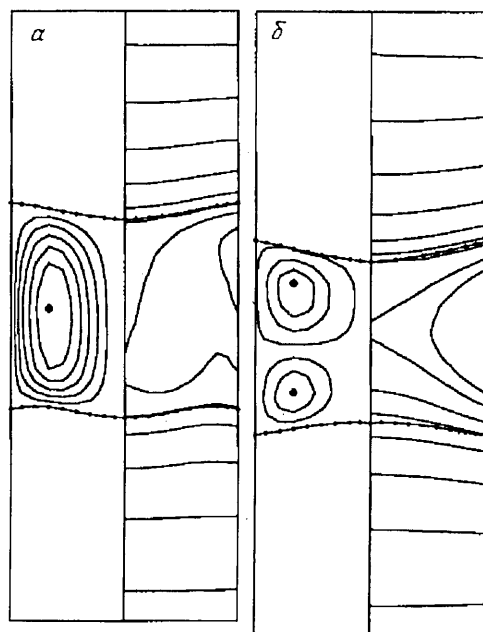
Таким образом, в расплаве в условиях микротяжести возникает интенсивная капиллярная конвекция. Исследование микроструктуры кристалла показало наличие страт роста, что свидетельствует о наличии пульсаций скорости роста, т. е. об осциллирующем режиме конвекции Марангони. Оценка числа Марангони для условий эксперимента по выращиванию нелегированного кристалла германия показывает, что оно превосходит критическое число Марангони, соответствующее переходу от стационарного ламинарного осесимметричного течения к осциллирующему трехмерному.

Для экспериментов с легированными кристаллами проведение такой оценки затруднительно. В этом случае определяющей является концентрационная конвекция Марангони, а данные о влиянии примесей на поверхностное натяжение расплавов полупроводников очень ограничены. Однако результаты проведенных экспериментов показывают, что и в случае выращивания легированных кристаллов конвекция в расплаве интенсивная и также имеет трехмерный характер. Следовательно, проведение математического моделирования экспериментов по бесстыковой зонной плавке кристаллов полупроводников с использованием двумерных осесимметричных моделей не имеет смысла, если диаметр образца больше 10—15 мм. В то же время следует отметить, что пульсации величины электросопротивления в перекристаллизованной части космических кристаллов значительно меньше, чем в затравке [3].

Полученные результаты показывают необходимость управления течением расплава в зоне. Этот вывод верен и в общем случае выращивания кристаллов полупроводников с размерами, требуемыми для промышленного применения. Для этой цели используется постоянное магнитное поле. Нагревательные блоки установки «Зона-4» оборудованы постоянными магнитами, создающими осевое магнитное поле в жидкой зоне. Постоянное магнитное поле приводит к уменьшению скорости конвекции и температурных пульсаций в жидкости. Однако это уменьшение не очень значительное даже при сильных полях [4]. Основной эффект постоянного магнитного поля заключается в том, что изменяется режим течения с осциллирующего на ламинарный. Это происходит при сравнительно



Фиг. 4



Фиг. 5

небольших магнитных полях. Например, в случае выращивания кристаллов GaAs диаметром 20 мм в зеркальной печи, чему соответствует число Марангони $M = 9000$, достаточно иметь магнитное поле с индукцией $B = 140$ мТл. Таким образом, в случае выращивания кристаллов в постоянном магнитном поле величина критического числа Марангони возрастает. Зависимость критического числа Марангони от числа Гартмана для GaAs, взятая из работы [4], приведена на фиг. 4.

В настоящее время установка «Зона-4» оборудована магнитной системой, создающей в образце осевое магнитное поле 160 мТл. Совместный российско-французский эксперимент по бестигельной зонной плавке германия в таком поле будет проведен на спутнике «Фотон-9» весной 1994 г. До сих пор эксперименты проводились в значительно более слабых полях (около 30 мТл). В табл. 5

приведены данные о плотности дислокаций N_d и относительной микронеоднородности электрофизических свойств δ кристаллов, выращенных методом бестигельной зонной плавки при различных значениях магнитной индукции и длины расплавленной зоны l .

При подготовке экспериментов по выращиванию кристаллов тройных соединений методом движущегося нагревателя было проведено математическое моделирование физико-химических процессов, протекающих в растворе. Главной задачей этой работы было исследование влияния вращающегося магнитного поля на форму этой зоны и на массоперенос в растворе. По результатам расчетов была выбрана величина магнитной индукции, обеспечивающая, с одной стороны, ламинарный режим конвекции в растворе, а с другой — выращивание состава в зоне и ускорение массопереноса от поверхности растворения к поверхности роста. Расчеты показали, что при выбранной величине магнитной индукции вынужденная конвекция является доминирующей и остаточной гравитационной конвекцией можно пренебречь. На фиг. 5 показаны изолинии функции тока (слева) и изотермы (справа) для двух расчетных случаев: выращивание кристаллов в земных условиях (при этом течение предполагается ламинарным и осесимметричным, фиг. 5, а) и в условиях микрогравитации при $g/g_0 = 10^{-4}$ и магнитной индукции 2 мТл (фиг. 5, б). Видно, что картина течения принципиально изменяется. В земных условиях поверхность роста имеет волнообразную форму, а в условиях микрогравитации — слегка выпуклую в раствор-расплав. Вращающееся магнитное поле индуцирует азимутальное движение жидкости вокруг оси в зоне раствора. Кроме того, возникает вторичное течение в меридиональной плоскости в виде двух торообразных вихрей, выравнивающих состав раствора у фронта кристаллизации и ускоряющих массоперенос от поверхности растворения к поверхности роста. Максимальные значения азимутальной v_ϕ , осевой v_z и радиальной v_r компонент скорости в зависимости от величины магнитной индукции для условий экспериментов приведены в табл. 6.

Несмотря на значительное увеличение скорости течения в зоне, температурное поле в образце деформируется весьма слабо. В то же время существенно изменяется массоперенос в растворе. «Эффективный» коэффициент диффузии становится в несколько раз больше реального коэффициента диффузии. Увеличение «эффективного» коэффициента диффузии позволяет увеличить максимальную скорость роста кристалла при данной температуре.

Первые исследования показали, что имеются предпосылки получать в условиях микрогравитации материал с уникальными электрофизическими свойствами при выращивании монокристаллов теллурида кадмия методом движущегося нагревателя. Кроме того, было установлено исключительно благоприятное воздействие на процесс получения высококачественных кристаллов постоянных и вращающихся магнитных полей. Например, на установке «Зона-4» во вращающемся магнитном поле были выращены монокристаллы теллурида кадмия и тройного соединения $CdSe_xTe_{1-x}$ длиной около 15 мм с однородным распределением электрофизических свойств и величиной произведения подвижности на время жизни носителей, равной $(3-4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}$, что удовлетворяет самым высоким требованиям к этим материалам.

4. Выводы. Созданы комплексы бортового технологического оборудования и отдельные установки для производства материалов на борту автоматического КА «Фотон». С использованием этого оборудования начиная с 1985 г. успешно проводятся эксперименты по получению кристаллов полупроводников, стекол и биопрепаратов.

Отработаны методики наземной подготовки экспериментов по выращиванию кристаллов полупроводников в условиях микрогравитации методами бестигельной зонной плавки и движущегося нагревателя.

Методом бестигельной зонной плавки получены монокристаллы германия, имеющие высокую степень микрооднородности распределения легирующей

примеси. Плотность дислокаций в перекристаллизованной части кристаллов на 1—2 порядка меньше, чем в затравке. Однако практически все кристаллы имеют страты роста, что свидетельствует о наличии осциллирующей конвекции Марангони в расплаве. Для устранения этого дефекта используется осевое постоянное магнитное поле. Выращены также этим методом монокристаллы антимонида индия, являющиеся практически бесдислокационными.

Проводились также эксперименты по выращиванию монокристаллов полупроводников методом движущегося нагревателя во вращающемся магнитном поле с целью улучшить распределение легирующей примеси в объеме кристалла. Кристаллы с совершенными электрофизическими свойствами могут быть выращены в космосе этим методом. Выращены кристаллы теллурида кадмия и тройных соединений на его основе с улучшенным осевым и радиальным распределением состава и с хорошим энергетическим разрешением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hofmann P., Kemmerie K., Klett R. et al. Soviet facilities for materials processing//Microgravity Sci. and Technol. 1991. V. 4. № 4. P. 273—280.
2. Земсков В. С., Бармин И. В., Раухман М. Р. и др. Эксперименты по зонной перекристаллизации антимонида индия в условиях невесомости//Гидромеханика и тепломассообмен в невесомости. Новосибирск: Ин-т гидродинамики СО АН СССР, 1988. С. 142—152.
3. Бармин И. В., Вerezуб Н. А., Копелиович Э. С. и др. О влиянии некоторых факторов на свойства полупроводниковых материалов, полученных бестигельной зонной плавкой в условиях микроускорений//Гидромеханика и тепломассообмен в невесомости. Новосибирск: Ин-т гидродинамики СО АН СССР, 1988. С. 132—141.
4. Baumgartl J., Gewald M., Rupp R. et al. The use of magnetic fields and microgravity in melt growth of semiconductors; a comparative study//Proc. 7th Europ. Symp. on Materials and Fluid Sci. in Microgravity, Oxford, UK, 1989, ESA SP-295. Paris, 1990. P. 47—58.
5. Hoffmann P., Klett R., Sickinger P. et al. Crystal growth experiments on Russian unmanned spacecraft//Proc. 43rd Congr. Intern. Astronaut. Federation, 1992. Washington, DC, P. 1—3.
6. Salk M., Lexow B., Benz K. W. et al. CdTe crystal growth in the Soviet Facility ZONA 4//Microgravity Sci. and Technol. 1993. V. 6. № 2. P. 88—90.
7. Barmin I. V., Egorov A. V., Filatov I. G. et al. CdTe crystal growth by THM with a rotating magnetic field//Proc. 8th Europ. Symp. on Materials and Fluid Sci. in Microgravity, Brussels, 1992. ESA SP-333. 1992. P. 315—320.

Москва

Поступила в редакцию
12.I.1994