

## Лабораторная работа 1

### Выращивание монокристаллов методом Чохральского

**Цель работы** освоить методику градуировки теплового узла ростовой установки и изучить особенности выращивания монокристаллов из расплава методом Чохральского.

**Используемое оборудование:** лабораторный стенд для выращивания монокристаллов методом Чохральского на открытом воздухе, ростовая установка «Редмет-10М».

### Введение

Кристаллами называются все твердые тела, в которых составляющие их атомы расположены строго закономерно, образуя правильную, состоящую из повторяющихся элементов пространственную решетку. Кристаллов существует огромное множество, они отличаются многообразием форм, а их структура существенно определяется условиями роста [1].

Фторид лития это щелочно-галогидный кристалл, при нормальных условиях — белый порошок или прозрачный бесцветный кристалл, негигроскопичный, почти не растворим в воде. Растворяется в азотной и плавиковой кислоте. Образует ионный кристалл с кубической решёткой (рис.1). Постоянная решетки  $a=4,027\text{нм}$ , температура плавления  $849\text{ }^\circ\text{C}$ .

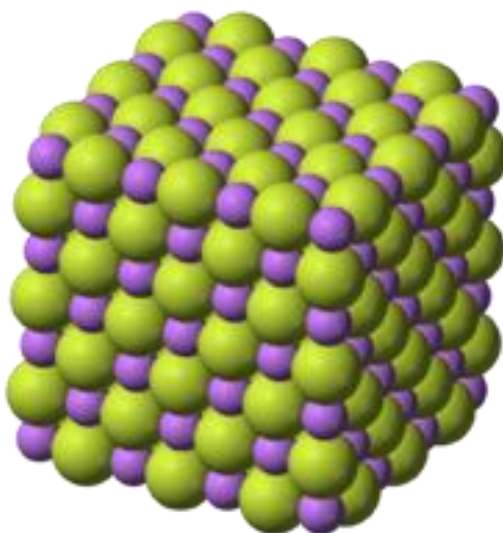


Рис. 1. Кристаллическая решетка LiF

Кристаллы фторида лития обладают высокой прозрачностью от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра (0,12...6 мкм) [2], поэтому они используются в ультрафиолетовой (в т.ч. в области вакуумного ультрафиолета, где его прозрачность превосходит все прочие оптические материалы) и инфракрасной оптике. Также они применяются для измерения доз облучения методом термолюминесцентной дозиметрии. Термолюминесценция – разновидность люминесценции, возникающей при нагревании вещества, предварительно возбуждённого светом или жёстким излучением. Термолюминесценция наблюдается у многих кристаллофосфоров, минералов, некоторых стекол и органических люминофоров. При нагревании освобождаются электроны, захваченные ловушками в процессе облучения материала и происходит излучательная рекомбинация их с ионизованными при возбуждении центрами люминесценции.

Термолюминесцентный метод основан на использовании активированных добавками веществ, надолго запаасающих энергию, переданную им излучением, и освобождающих ее при нагревании в виде фотонов термолюминесценции. В качестве термолуинофоров широко используется фторид лития, активированный магнием, фосфором, медью и титаном.

Термолюминесцентные детекторы – это синтезированные моно- или поликристаллические термолуинофоры, небольших размеров (3-5 мм). Такие детекторы на основе фторида лития характеризуются тканеэквивалентностью, химической инертностью и слабой чувствительностью к ультрафиолетовому излучению.

В ИГХ СО РАН была разработана технология получения монокристаллических детекторов LiF:Mg,Ti (ДТГ-4), которая в последствии была промышленно освоена на АЭНХК в г. Ангарске. Термолюминесцентные детекторы на основе фторида лития сегодня активно применяются для индивидуального радиационного контроля, в клинической дозиметрии и радиологии.

## **1. Метод Чохральского**

Методы выращивания кристаллов из расплава являются наиболее распространенными в промышленном производстве крупных монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов. Принцип вытягивания

кристаллов из расплава впервые был предложен немецким ученым Дж. Чохральским в 1916 г.

В настоящее время существует значительное количество модификаций этого метода, которые объединяются под общим названием метод Чохральского.

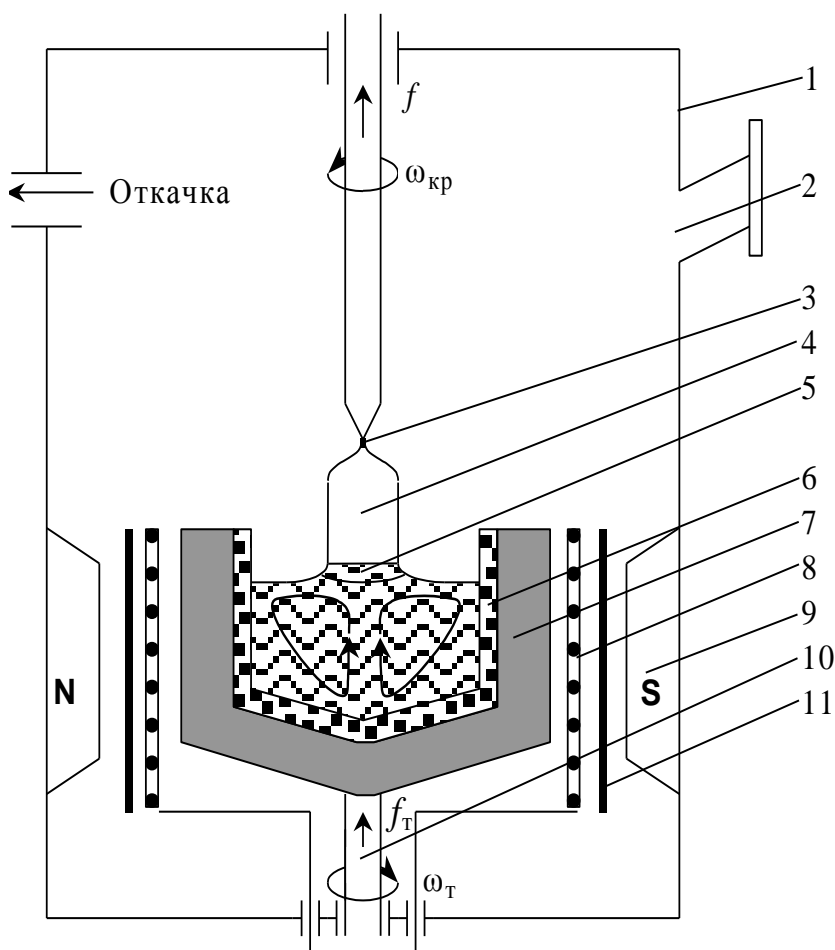


Рис. 2. Схема установки для выращивания кристаллов методом Чохральского: 1 – ростовая камера; 2 – смотровое окно; 3 – затравка; 4 – монокристалл; 5 – переохлажденный столбик расплава; 6 – тигель; 7 – графитовый стакан; 8 – резистивный нагреватель; 9 – источник магнитного поля; 10 – устройство подъема и вращения тигля; 11 – тепловые экраны

Схема выращивания кристалла методом вытягивания из расплава приведена на рис. 2. Суть метода состоит в следующем. Шихту загружают в тигель, затем расплавляют в герметичной камере в вакууме или инертной атмосфере. Непосредственно перед началом выращивания кристалла расплав

выдерживают при температуре несколько выше температуры плавления для очистки от летучих примесей. Далее затравку прогревают, выдерживая ее над расплавом для предотвращения термоудара в момент контакта холодной затравки с поверхностью расплава. Затравка представляет собой монокристалл высокого структурного совершенства с минимальной плотностью дислокаций, который вырезается в строго определенном кристаллографическом направлении. Термоудар затравки может привести к увеличению в ней плотности дислокаций, которые развиваются в выращиваемом кристалле, ухудшая его структурное совершенство. Поверхностные нарушения, возникающие при вырезании затравки, удаляют химическим травлением.

После прогрева затравку погружают в расплав и оплавливают для удаления поверхностных загрязнений. Процесс вытягивания кристалла начинают с формирования *шейки монокристалла*, представляющей собой тонкий монокристалл. Диаметр шейки не должен превышать линейного размера поперечного сечения затравки, длина должна составлять несколько ее диаметров.

Шейку формируют с одновременным понижением температуры расплава, большой линейной скоростью и при больших осевых градиентах температуры. Это приводит к пересыщению вакансии области монокристалла вблизи фронта кристаллизации, что при соответствующей кристаллографической ориентации затравки облегчает движение и выход на поверхность кристалла дислокаций, проросших из затравки. Для этого затравка должна быть ориентирована так, чтобы плоскости скольжения дислокаций располагались под как можно большими углами к направлению роста кристалла.

Следующей после формирования шейки операцией является разращивание монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка, т. е. так называемый выход на диаметр. Для предотвращения увеличения плотности дислокаций угол разращивания делают довольно малым. После выхода на диаметр условия выращивания кристалла стабилизируют с целью получения слитка постоянного диаметра и высокого структурного совершенства. На данном этапе тепловые условия процесса определяют градиенты температуры в кристалле и расплаве, от которых, в свою очередь, зависят форма фронта кристаллизации, размеры переохлажденной области, диаметр и скорость роста кристалла

После выращивания кристалла заданных диаметра и длины, формируют обратный конус, плавно уменьшая диаметр кристалла, для того чтобы при

отрыве кристалла от расплава предотвратить тепловой удар, приводящий к размножению дислокаций в его конечной части. Далее кристалл медленно охлаждают, для чего его поднимают на небольшое расстояние над расплавом и медленно снижают температуру нагревателя. Для обеспечения осевой симметрии теплового поля в расплаве в течение всего процесса выращивания тигель и кристалл одновременно вращают в противоположных направлениях.

Чтобы подавить движение потоков жидкости в электропроводящем расплаве и предотвратить неоднородное распределение примеси в растущем кристалле, тигель с расплавом помещают в магнитное поле, которое тормозит движение проводящего расплава. Наблюдается эффект магнитной вязкости, т. е. увеличение в магнитном поле вязкости расплава до величины, превосходящей его собственную кинематическую вязкость [3].

### **Задание 1. Градуировка теплового узла ростовой установки**

**Цель работы:** Освоить методику градуировки теплового узла.

**Задание:**

1. Ознакомиться с устройством ростовой установки «Редмет-10». Научиться пользоваться ускоренным перемещением верхнего штока и контролировать текущую температуру нагревателя.
2. Произвести градуировку теплового узла печи и построить график его температурного градиента.
3. Пользуясь графиком, определить место, оптимального положения тигля с расплавом для выращивания кристаллов.
4. Определить изменение температурного градиента после помещения тигля в тепловое поле нагревателя.


#### **1. Устройство ростовой установки «Редмет-10М»**

Ростовая установка предназначена для выращивания монокристаллов из расплава методами Чохральского и Бриджмена-Стокбаргера. Установка позволяет проводить эксперименты как в вакууме  $10^{-3}$  атм, так и в инертной атмосфере до 2 атм. Для создания необходимых условий возможно использование резистивных металлических и графитовых нагревательных элементов различных конфигураций. Рабочая температура до  $1600^{\circ}\text{C}$ . Ростовая камера, верхний и нижний штоки, тоководы нагревателя охлаждаются водой. В установка оснащена механизмами перемещения,

вращения затравки и тигля с плавно регулируемой скоростью. Нагрев и охлаждение нагревательного элемента контролируется электронным блоком ПРОТЕРМ-100, который позволяет в автоматическом режиме по заданной программе производить нагрев, охлаждение и выдержку температурных полков.

Нагреватель установки питается от сети переменного тока 220В через понижающий трансформатор 220/48В и управляется по первичной цепи мощными тиристорами. Управляющее напряжение тиристоров задается электронным блоком ПРОТЕРМ-100.

**ВНИМАНИЕ!** Ток нагревателя достигает 130А. Во избежание поражения электрическим током не следует касаться тоководов и спирали нагревателя во время работы.

Блок управления ПРОТЕРМ-100 способен поддерживать заданную температуру нагревателя в автоматическом режиме. Для этого необходимо перевести с ручного режима управления в автоматический кнопкой 

Устройство перемещения верхнего штока представляет собой электродвигатель, нагруженный на шкив шестереночного механизма, который является редуктором червячного механизма перемещения салазок держателя верхнего штока. Ускоренное перемещение верхнего штока включается при помощи двухпозиционного тумблера «уск. перемещ», расположенного на панели управления установки. Пользоваться выключателем следует через нейтральное положение, не допуская резкого переключения перемещения вверх-вниз.

Перемещение нижнего штока с подставкой под тигель возможно как с использованием электродвигателя, так и вручную путем вращения рукояти перемещения. У нижнего штока имеется линейка для контроля его положения по высоте.

Для успешного затравливания и кристаллизации необходимо измерение точного значения температуры расплава и знание температурного градиента нагревательного элемента. **Температурный градиент** – это величина изменения температуры на единицу длины в направлении распространения теплоты, т.е. по направлению нормали к изотермической поверхности [3]. Для измерения температур в диапазоне от  $-270^{\circ}\text{C}$  до  $1500^{\circ}\text{C}$  хорошо себя зарекомендовали термопары «металл-металл». Для измерения более высоких температур обычно используют термоэлектрические пирометры. Пирометр — прибор для бесконтактного измерения температуры тел. Принцип действия основан на измерении мощности теплового излучения объекта измерения преимущественно в диапазонах инфракрасного излучения и видимого света.

Термоэлектрические пирометры состоят из оптической системы, набора термопар и регистрирующего устройства (милливольтметра, потенциометра).

Термопара представляет собой пару проводников из различных материалов, соединенных на одном конце и формирующих часть устройства, использующего термоэлектрический эффект для измерения температуры. Принцип действия термопары основан на эффекте Зеебека или, иначе, термоэлектрическом эффекте. Между соединёнными проводниками имеется контактная разность потенциалов; если стыки связанных в кольцо проводников находятся при одинаковой температуре, сумма таких разностей потенциалов равна нулю. Когда же стыки находятся при разных температурах, разность потенциалов между ними зависит от разности температур. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости называют коэффициентом термо-ЭДС. У разных металлов коэффициент термо-ЭДС разный и, соответственно, разность потенциалов, возникающая между концами разных проводников, будет различная. Величина электродвижущей силы зависит от состава материала термопары и температуры замкнутых концов цепи. Результирующая ЭДС тем больше, чем больше разность температур горячего и холодного спая. При постоянной температуре одного из концов, выведенных к измерительному прибору (называемого холодным спаем), результирующая ЭДС определяется температурой второго конца (горячего спая), который вводится в расплав.

На практике для термопар чаще применяют следующие сочетания металлов: платинородий (10% Rh) - платина (ПП1) ; платинородий (30% Rh) - платинородий (6 % Rh) (ДР30/6), хромельалюмель (ХА); хромель-копель(ХК).

*Таблица 1. Типы термопар и их рабочие температурные интервалы*

Термопара	Температурный предел, °С
Медь-константан	400
Серебро-константан	600
Железо-константан	650
Хромель-алюмель	900
Платина-платинородий	1600

Горячий спай термопары, защищенный огнеупорным колпачком, опускается в расплав с таким расчетом, чтобы спай находился в середине объема расплава, что позволяет характеризовать его действительную температуру. Холодный спай термопары выводят к измерительным приборам.

По показаниям этих приборов - по отдельным замерам температуры через определенные промежутки времени получают графики  $T=f(\tau)$ , в координатах ЭДС - время.

Зависимость между ЭДС в мВ и температурой в  $^{\circ}\text{C}$  устанавливают по результатам построения градуировочной кривой, т.е. проводят градуировку термопар.

Градуированную кривую строят по известным температурам плавления (кристаллизации) чистых металлов и соответствующим им значениям ЭДС, определяемым по экспериментальным кривым охлаждения. В нашей работе используется Pt-Pt/Rh термопара. В программу управляющего устройства ПРОТЕРМ100 введены градуировочные поправки для основных типов термопар, что позволяет измерять температуру в градусах Цельсия.

**ВНИМАНИЕ!** Термопарная проволока хрупкая, требует аккуратного обращения. Термопара помещена в защитный керамический кембрик, следует избегать резких изломов между секциями кембрика.

### **Порядок выполнения работы**

1. Включить установку и вывести нагреватель на рабочий температурный режим (около  $800^{\circ}\text{C}$ ).

2. Опустить закрепленную на верхнем штоке установки контрольную термопару к нижней части нагревателя и отметить нулевую точку измерения. Перемещая термопару вверх вдоль центральной оси нагревателя, измерить контрольные значения температур по высоте всего нагревателя. Время между измерениями каждой точки не менее 1 минуты.

3. Повторить измерение температурных точек при движении термопары от верхней части нагревателя вниз.

4. По полученным точкам построить градуировочный график нагревателя. Цена деления шкалы графика по высоте 5 мм, по температуре  $5^{\circ}\text{C}$ . Составить таблицу температур для каждого положения термопары.

5. С помощью полученного графика определить оптимальное положение тигля для затравливания.

6. Данные записать в таблицу.



**Таблица 2.**

Высота	Показания контрольной термопары °С	Примечания

**Задание 2. Выращивание монокристаллов фторида лития методом Чохральского на ростовой установке РЕДМЕТ - 10М**

**Цель работы:** Изучение особенностей выращивания монокристаллов фторида лития из расплава методом Чохральского

**Задание:**

1. Ознакомиться с основами выращивания монокристаллов методом Чохральского;
2. Провести затравление и вырастить монокристалл фторида лития.
3. Результаты эксперимента внести в рабочий журнал.

**Порядок выполнения работы**

1. Перед включением нагревателя убедитесь, что водяная система охлаждения установки работает исправно. Это можно сделать визуально, посмотрев на слив, который находится с левой стороны установки (рис.3). В процессе эксперимента необходимо контролировать температуру сливающейся воды на ощупь. В случае нагрева воды сразу сообщить руководителю.

Включите вращение тигля и затравки. Оцените температуру по контрольной и регулировочной термопарам на блоке управления ПРОТЕРМ-100 - температура должна быть выше температуры плавления фторида лития (850°С). Контрольной термопара отображает температуру в районе верхнего края нагревателя, а управляющая термопара – в районе центральной части нагревателя, поэтому показания контрольной термопары и управляющей различаются.

Контролируя процесс визуально через смотровое окошко, необходимо добиться полного расплавления шихты в тигле.

2. Ход эксперимента отражается в рабочем журнале. Показания управляющей и контрольной термопар занесутся в таблицу через каждые 30 мин либо при каких-либо изменений в режимах процесса:

Время	Мощность (%)	Температура (управл. терм.)	Температура (контр. терм.)	Примеч.
10:00	4	260	260	Расплав бесцв
10:30				

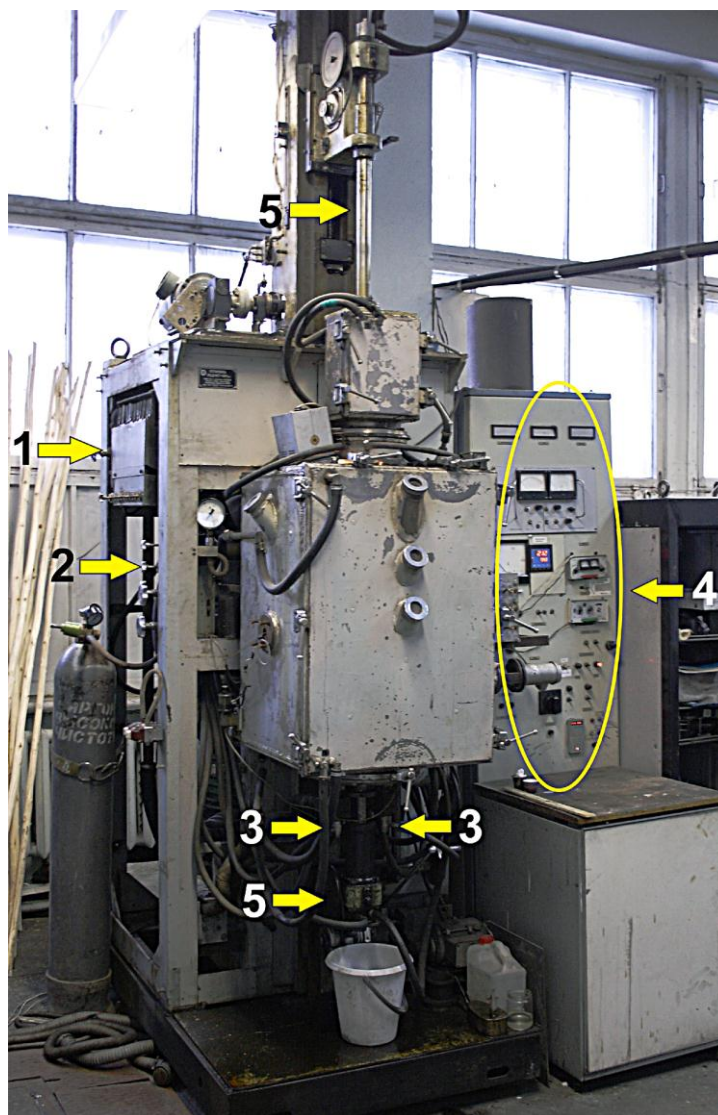


Рис. 3. Установка для выращивания монокристаллов «РЕДМЕТ-10м»: 1-система охлаждения, 2-вентили системы откачки воздуха, 3-тоководы, 4-шкаф управления установкой, 5-устройство перемещения и вращения

3. Переместите затравку вниз до прикосновения ее конца с расплавом. Ускоренное перемещение включается тумблером (рис.4). Контроль положения затравки ведётся визуально через смотровое окошко. Добейтесь начала образования мениска вокруг затравки. Если затравка оплавляется, то необходимо понизить температуру нагревателя задавая режим на ПРОТЕРМЕ100 примерно на 5 градусов и вновь попытаться получить мениск в расплаве.



Рис. 4. Тумблер включения ускоренного перемещения.

4. При образовании мениска, перейдите в режим рабочего хода затравки вверх на блоке управления тумблером «перемещение» и переключателем «ON» (рис5). Скорость перемещения затравки устанавливается около 7 мм/ч.

5. Постарайтесь вырастить качественный монокристалл, контролируя и при необходимости регулируя температуру расплава и скорость перемещения



Рис.5. Блок управления рабочим перемещением и вращением



Рис.6. Монокристаллы LiF, выращенные на установке «РЕДМЕТ-10»

### **Задание 3. Выращивание монокристаллов хлорида натрия на лабораторном стенде методом Чохральского на открытом воздухе**

**Цель работы:** Ознакомиться с особенностями выращивания монокристаллов хлорида натрия из расплава методом Чохральского на открытом воздухе.

#### **Задачи:**

1. Изучить устройство и элементы управления лабораторного стенда для выращивания монокристаллов методом Чохральского на открытом воздухе.
2. Провести градуировку теплового узла и определить оптимальное положение тигля с шихтой (см. задание 1).
3. Подготовиться к ростовому эксперименту, произвести затравление и вырастить монокристалл NaCl.
4. В процессе роста кристалла изменяя скорость вытягивания кристалла и температуру расплава попытаться применить метод перетяжек.
5. Результаты эксперимента зафиксировать в рабочем журнале.

### **Устройство лабораторного стенда для выращивания монокристаллов методом Чохральского на открытом воздухе**

Стенд для выращивания монокристаллов методом Чохральского состоит из механизмов подъема и вращения затравки, нагревателя и блока управления ПРОТЕРМ100 (рис. 7).

Электродвигатели механизмов перемещения и вращения затравки рассчитаны на напряжение 127В и подключены через ЛАТР (понижающий трансформатор). Режим работы нагревателя задается блоком управления ПРОТЕРМ100.

**ВНИМАНИЕ!** Рабочие токи нагревателя могут достигать 30А.

Режим работы нагревателя задается блоком управления ПРОТЕРМ-100 с управляющей термопарой (платина – платина). Температура теплового узла задается на панели управления блока ПРОТЕРМ-100 в режиме процента открытия тиристорov.

Контрольная термопара (вольфрам-рений) подключена к милливольтметру (ТЕРМОДАТ). Контрольная термопара в процессе градуировки теплового узла закрепляется на верхнем штоке станда вместо держателя затравки.

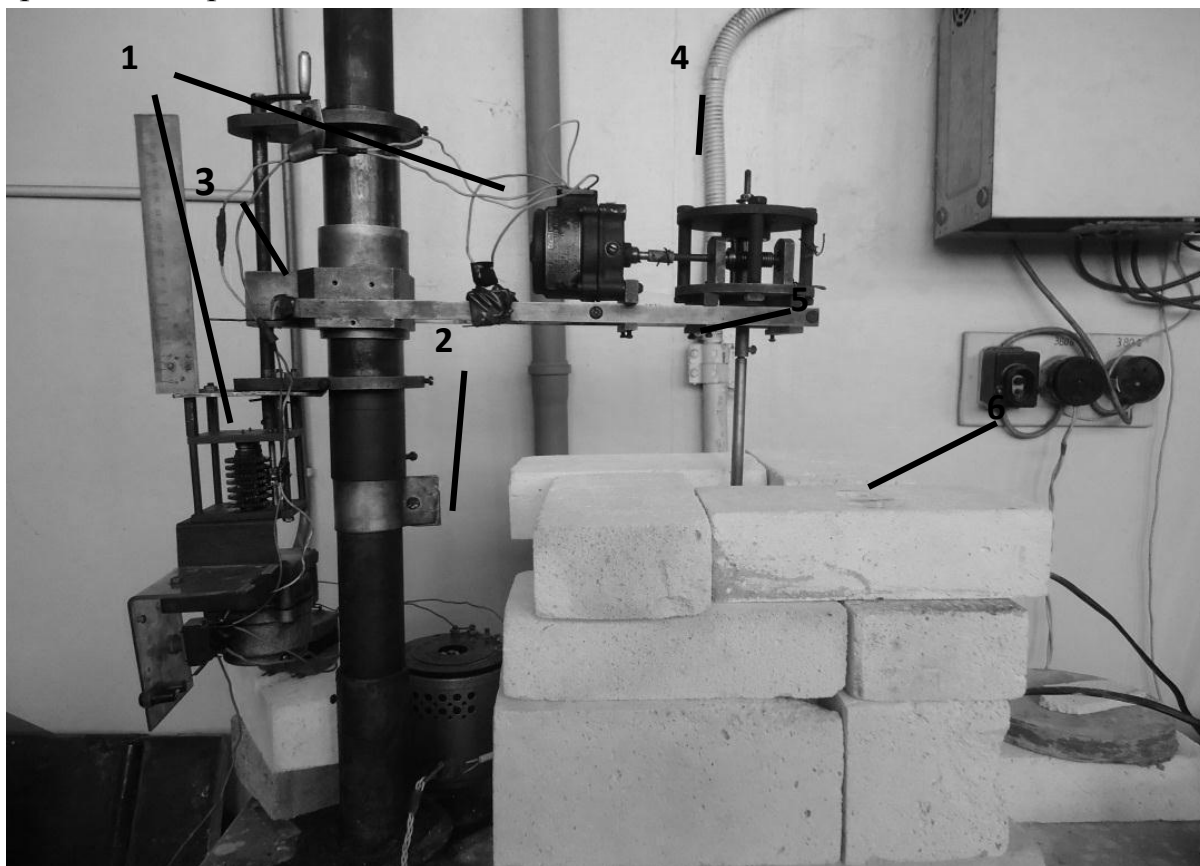


Рис. 7. Установка для выращивания кристаллов.

1 – двигатели подъема и вращения штока с затравкой, 2 – источник питания электродвигателей (ЛАТР), 3 – механизм подъема штока, 4 – механизм вращения штока, 5 – держатель затравки, 6 – нагреватель, обложенный огнеупорным материалом.

### **Ход работы**

1. Поместить алундовый тигель с шихтой в установку.
2. Включить блок управления стандом ПРОТЕРМ 100.

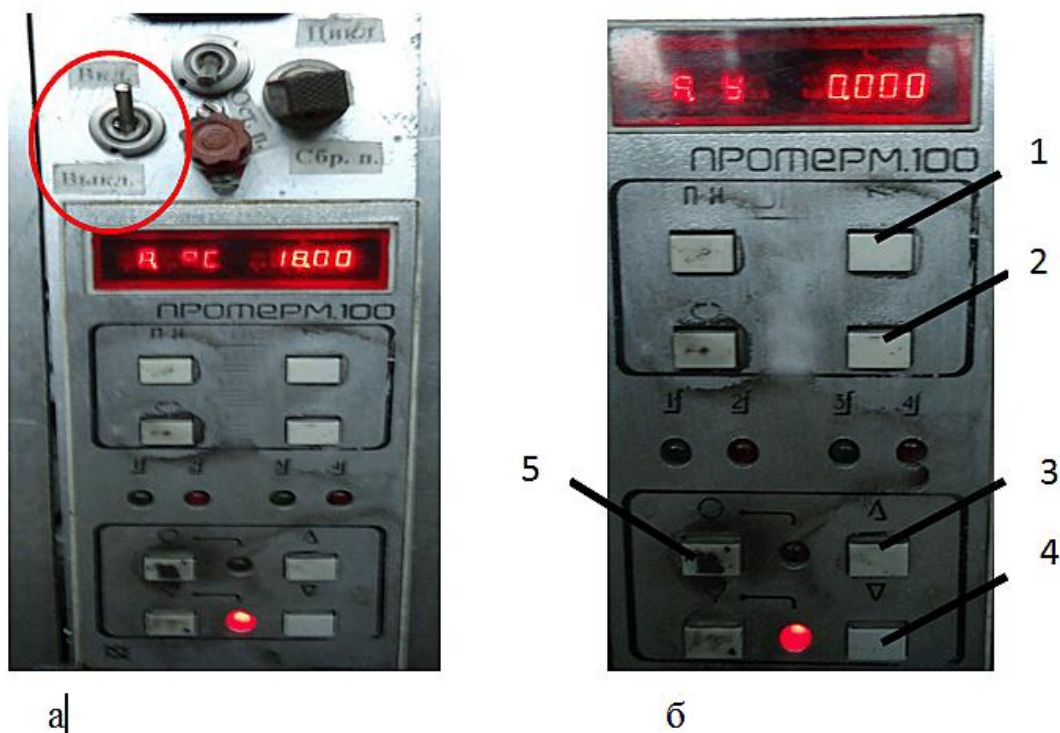


Рис. 8 Блок управления «Протерм- 100»

При включении на дисплее устройства отображается температура теплового узла (рис. 8а). Для включения нагрева нужно перейти в режим управления тиристором нажав кнопку (2) (рис. 8б). Увеличение или уменьшение тока достигается кнопками (3) и (4) (рис. 8б). Установить значение открытия тиристором 2% и вернуться в режим контроля температуры нажав кнопку (1). Поднять температуру нагревателя до 800°C и перевести установку в автоматический режим удерживая кнопку (5) до загорания индикатора зеленого цвета. В этом режиме ПРОТЕРМ100 поддерживает нужную температуру автоматически.

3. Аккуратно довести температуру нагревателя до 915°C, визуально контролируя процесс расплава шихты в тигле. Понизить температуру до 880°C и перевести ПРОТЕРМ-100 в автоматический режим. Погрузить конец вращающейся заправки в расплав и регулируя температуру расплава добиться образования мениска. При достижении образования мениска включить механизм подъема заправки.

4. Диаметр выращиваемого кристалла можно изменять варьируя температуру расплава в интервале приблизительно  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Следует установить оптимальный диаметр варьируя температуру расплава и скорость перемещения заправки в процессе выращивания.

5. Для снятия внутренних напряжений в кристалле используется так называемый «метод перетяжек». После начала роста кристалла температура повышается на 5-10°C, что приводит к уменьшению радиуса кристалла и

снятию в нем напряжений. Резкие изменения диаметра приводят к возникновению локальных напряжений в кристалле и, как следствие, к образованию дислокаций. Повышенная температура удерживается в течении приблизительно 40 минут, затем опять понижается до рабочей температуры роста. Диаметр кристалла также зависит от скорости перемещения затравки. Такое изменение параметров роста приводит к образованию перетяжки (рис. 9).

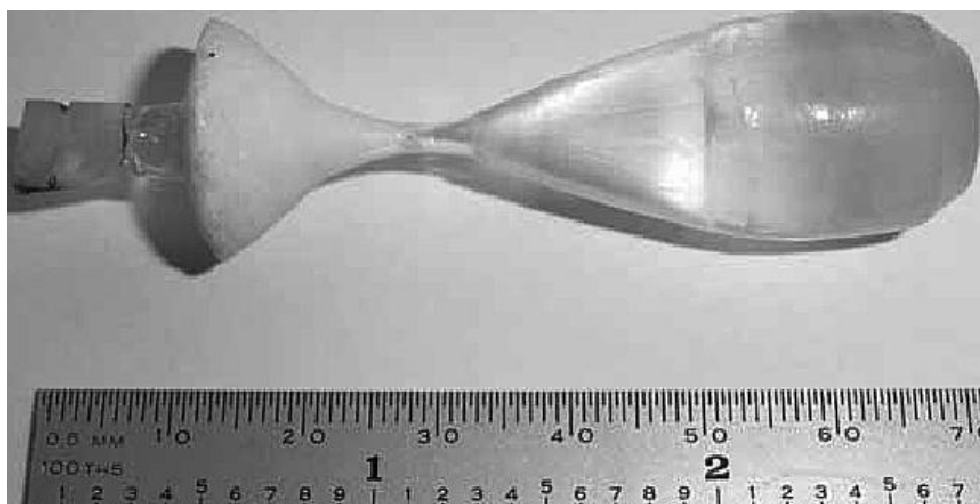


Рис.9. Кристалл выращенный с применением метода перетяжек

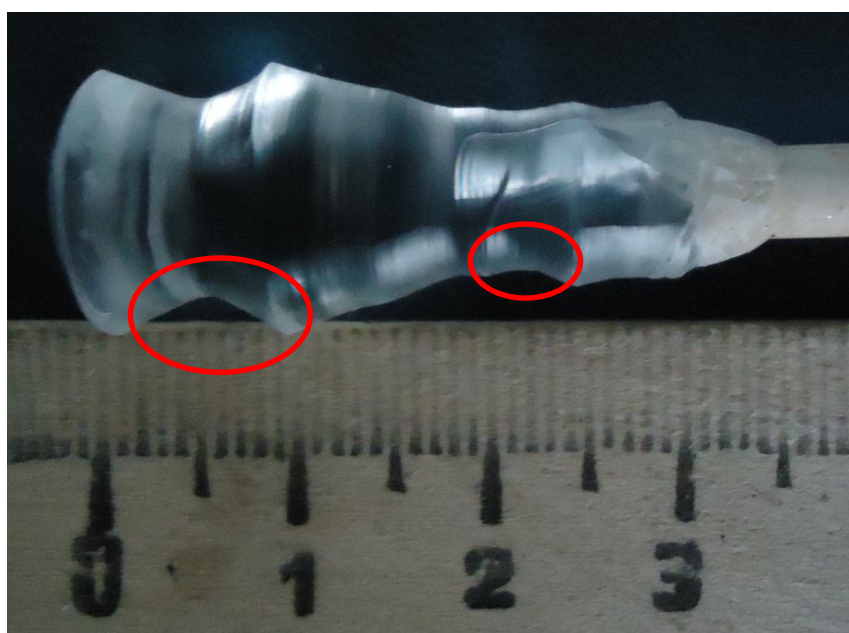


Рис. 10. Полученный кристалл хлорида натрия.



6. Продолжить выращивание кристалла, варьируя температуру расплава, скорость перемещения затравки и наблюдая за изменением формы получаемого кристалла. Ход эксперимента подробно фиксировать в рабочем журнале.
7. По окончании работы отключить механизмы перемещения и вращения затравки. Ручным приводом поднять полученный кристалл над тиглем и выключить нагреватель. Для извлечения кристалла из держателя дождаться полного остывания печи.
8. Зарисовать полученный кристалл в журнале и сделать выводы о влиянии температуры расплава и скорости роста на форму кристалла.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое кристалл?
2. Какие основные методы выращивания кристаллов существуют?
3. Каковы особенности выращивания монокристаллов методом Чохральского.
4. Для чего проводится градуировка теплового узла?
5. Что такое температурный градиент?
6. Принцип работы термопары? Типы термопар.
7. Опишите устройство установки для выращивания монокристаллов методом Чохральского. Какие основные принципы выращивания кристаллов методом Чохральского.
8. Какие параметры и как влияют на форму кристалла в процессе выращивания методом Чохральского ?

### **Рекомендуемая литература**

1. Третьяков Ю.Д. «Нанотехнологии. Азбука для всех.» Физматлит, 2009
2. <http://www.crystran.co.uk/lithium-fluoride-lif.htm>
3. Чернов А.А. и др. «Современная кристаллография», Москва 1980
4. Солнцев Ю.П., Пряхин Е. И., Войткун Ф. Материаловедение.- М.: МИСиС. 1999
5. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра. 1977, 597 с.
6. Козлова О.Г. «Рост и морфология кристаллов», М.: МГУ 1972.
7. <http://dic.academic.ru/dic.nsf/stroitel/6039>
8. Лодиз Р., Р.Паркер. «Рост монокристаллов», М.: «МИР», 1974.
9. Хонигман Б. «Рост и форма кристаллов», М.: Иностранная литература, 1961.
10. Мюллер Г. «Выращивание кристаллов из расплава» М.: «МИР», 1991.
11. Петров Т. Г., Е. Б. Трейвус «Выращивание кристаллов из растворов», Л.: Недра, 1983.