

На правах рукописи

**САДОВСКИЙ АНДРЕЙ ПАВЛОВИЧ**

**НИЗКОЧАСТОТНОЕ ВИБРАЦИОННОЕ  
ВОЗДЕЙСТВИЕ НА РАСПЛАВ ПРИ  
ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ  
МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО**

05.27.06 – Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов  
электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва - 2011**

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете  
имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель : Кандидат химических наук, доцент  
Аветисов Игорь Христофорович,  
Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор  
Кожемякин Геннадий Николаевич,  
Восточный-украинский национальный  
университет имени Владимира Даля.

Кандидат химических наук, доцент  
Кирсанова Светлана Викторовна,  
Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Фрязинский филиал Учреждения Российской  
академии наук Институт радиотехники и  
электроники им. В.А. Котельникова РАН

Защита состоится 24 октября 2011 года на заседании диссертационного  
совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва,  
Миусская пл., д. 9) в конференц-зале в 11.00 часов

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном  
центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 22 сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.12

Макаров Н.А.

### **Актуальность темы**

Постоянное увеличение объемов потребления, повышение требований к однородности, структурным и функциональным характеристикам монокристаллов приводит к необходимости совершенствования процессов их выращивания.

Нестационарные процессы тепломассопереноса в жидкой фазе приводят к образованию различных структурных дефектов в выращиваемых кристаллах. Отрицательное воздействие внешних случайных факторов на процесс кристаллизации, например, фоновых гармонических и ангармонических колебаний ростовой установки, приводят к снижению качества кристаллов. Перспективным направлением повышения структурного совершенства кристаллов является процесс кристаллизации в условиях контролируемой вынужденной конвекции в расплаве. Исследования в этом направлении связаны с применением электромагнитных полей, ультразвука, различных способов перемешивания.

Актуальность исследований в области создания новых технологических решений при выращивании кристаллов из расплавов методом Чохральского при организации в расплаве контролируемых вибрационных течений, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что работа выполнялась при поддержке грантами РФФИ 05-08-50162а и «У.М.Н.И.К.» (№ проекта 13174); часть работ была выполнена в рамках темы: «Высококачественные кристаллы и эпитаксиальные структуры полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$ , синтезируемые с использованием контролируемых воздействий на примесно-дефектное состояние системы» (шифр «2008-3-1.3-25-12-001»), финансируемой за счет федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы».

### **Цель и задачи работы**

Целью диссертационной работы явилось решение актуальной задачи по поиску путей повышения структурного совершенства выращиваемых кристаллов в конфигурации метода Чохральского за счет введения в расплав аксиальных низкочастотных вибраций.

Для достижения указанной цели и дальнейшего прогресса в области технологии кристаллических материалов, в работе были решены следующие **задачи**:

- Исследовано влияние аксиальных низкочастотных вибраций на величину теплового эффекта кристаллизации расплава сложного химического состава.
- Разработан способ создания и эффективного управления вынужденными конвективными потоками в жидкой фазе в конфигурации метода Чохральского

путем введения аксиально гармонически осциллирующего твердого тела заданной конфигурации в объем жидкой фазы.

– Определены и исследованы факторы, оказывающих существенное влияние на тепломассоперенос в жидкой фазе в конфигурации метода Чохральского при организации вынужденных конвективных потоков.

– Определены управляющие параметры процесса выращивания кристаллов, с использованием разработанной схемы введения в расплав аксиальных низкочастотных вибраций в конфигурации метода Чохральского, на примере кристаллов нитрата натрия.

– Исследовано распределение легирующей примеси  $Ag^+$  в кристаллах нитрата натрия в зависимости от скорости выращивания и интенсивности вибрационного воздействия.

**Научная новизна** результатов, полученных в диссертационной работе:

– Экспериментально установлено, что организация в расплаве нитрата натрия конвективных вибрационных потоков, контролируемых посредством низкочастотной осцилляции погруженного в расплав химически инертного тела, приводит к увеличению вплоть до 31 % теплового эффекта кристаллизации.

– Разработана новая схема введения в расплав аксиальных низкочастотных вибраций для управления тепломассопереносом при выращивании кристаллов в конфигурации метода Чохральского посредством гармонических осцилляций погруженного под кристалл химически инертного тела - диска (метод АНВ-Ч-Д).

– Получены экспериментальные данные справочного характера о динамической вязкости водно-глицеринового раствора в диапазоне концентраций глицерина 1-100 мас.% в интервале температур 293-348 К.

– Установлено, что при выращивании кристаллов нитрата натрия методом АНВ-Ч-Д возможно увеличение объемной скорости выращивания (до 3 раз) при сохранении качества кристаллов, снижении плотности дислокаций (с  $10^3$  до  $10^0$  см<sup>-2</sup>), уменьшении микроблочности (с 25 до 1,2 угл. мин.), улучшении однородности распределения легирующего компонента по объему выращиваемого кристалла (по диаметру кристалла с 25 до 7 отн.%, по длине кристалла с 84 до 20 отн.%)

**Практическая значимость работы**

– Сконструирована и изготовлена установка физического моделирования метода АНВ-Ч-Д, с помощью которого получены численные данные о тепломассопереносе в жидкой фазе и разработана адекватная математическая модель метода АНВ-Ч-Д.

– Сконструирован, изготовлен и успешно инсталлирован модуль ввода аксиальных низкочастотных вибраций в серийную ростовую установку «Редмет НЦ», реализующую метод Чохральского.

– Методом АНВ-Ч-Д выращены кристаллы  $\text{NaNO}_3$  с контролируемым структурным совершенством.

Полученные результаты по влиянию аксиальных низкочастотных вибраций на теплоперенос в расплаве и структурно-чувствительные свойства кристаллов могут быть положены в основу разработки перспективных высокопроизводительных технологий выращивания кристаллов с контролируемым структурным совершенством.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты исследования по управлению величиной теплового эффекта кристаллизации расплава  $\text{NaNO}_3$  при введении аксиальных низкочастотных вибраций. Результаты теоретического анализа зависимостей энтальпий смешения и кристаллизации от компонентного состава расплава в системе Cd-Te.

2. Метод выращивания кристаллов в конфигурации Чохральского с организацией вынужденных конвективных потоков, формируемых за счет аксиальных низкочастотных вибраций погруженного в расплав под кристалл химически инертного осциллирующего тела, позволяющий получать кристаллы с повышенным структурным совершенством, на примере кристаллов  $\text{NaNO}_3$ .

3. Результаты физического моделирования теплопереноса в жидкой фазе в методе Чохральского с организацией аксиальных низкочастотных вибраций посредством погруженного в расплав под кристалл химически инертного осциллирующего тела.

4. Результаты исследования по влиянию интенсивности АНВ на процессы теплопереноса и свойства кристаллов  $\text{NaNO}_3$ , выращенных методом Чохральского с организацией аксиальных низкочастотных вибраций посредством погруженного в расплав под кристалл химически инертного осциллирующего тела.

**Надежность и достоверность** результатов исследования основана на статистической значимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, подтвержденных результатами теоретических расчетов.

### **Личный вклад автора**

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 6 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов (разработке и изготовлении лабораторных установок, проведении экспериментов по физическому моделированию и выращиванию кристаллов, подготовке образцов для анализов), в обсуждении, анализе и обработке результатов и формулировании основных выводов.

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты работы докладывались на: XII, XIII и XIV Национальных конференциях по росту кристаллов (Москва, 23-27 октября 2006, 17-21 ноября 2008, 12-18 декабря 2010), The 15-th International Conference on Crystal Growth (August 12-17, 2007, Salt Lake City, Utah, USA), The 17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (9-4 August 2009, Wisconsin, USA), V Международный конгресс молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2009 (10-15 ноября 2009, Москва), 11-й международный форум «Высокие технологии XXI века» (19-22 апреля 2010, Москва), Международный Менделеевский конкурс научных исследований молодых учёных по химии и химической технологии «Московский молодёжный СТАРТ 2010» («БиоХим-Маш» 10-12 марта 2010 года Москва), 10-я Всероссийская выставка научно-технического творчества молодёжи (НТТМ-2010) (28 июня – 1 июля 2010, Москва), The 16-th International Conference on Crystal Growth (2-8 August 2010, Beijing, China), The 5<sup>th</sup> International workshop on Crystal Growth Technology, June 26-30, 2011 Berlin, Germany.

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 4 работы – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Содержание работы изложено на 172 страницах машинописного текста, включает 69 рисунков и 22 таблицы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, указаны положения,

выносимые на защиту, показана надёжность и достоверность результатов. Приведены сведения об апробации работы.

**В первой главе** приведены результаты анализа литературных данных по исследованию особенностей управления тепломассопереносом (ТМП) в жидкой фазе в процессе выращивания кристаллов методом Чохральского. Известно, что качество выращиваемых кристаллов зависит от ТМП и сопряжённых с ним процессов вблизи фронта кристаллизации. Рассмотрены технологические приёмы по управлению течениями в расплаве. Обсуждается эффективность применения различных вариантов введения аксиальных низкочастотных вибраций (АНВ) в жидкую фазу при выращивании кристаллов в конфигурации вертикального метода Бриджмена и метода Чохральского. Показано, что применение техники АНВ способствует гомогенизации и усреднению параметров жидкой фазы, позволяет увеличить скорость роста кристалла, снизить количество дислокаций и улучшить распределение примесей по объёму кристалла. Одна из трудностей при реализации техники АНВ посредством осцилляции растущего кристалла в методе Чохральского (АНВ-Ч-К) заключается в большой вероятности механического разрушения затравочного кристалла при увеличении массы растущего кристалла.

Параметром, характеризующим интенсивность вибрационного воздействия, в работе принята величина максимального ускорения колебаний вибрирующего тела (интенсивность по ускорению):

$$I_a = A \cdot f^2,$$

где  $A$  – амплитуда перемещения, м;  $f$  – частота колебаний, Гц.

Рассмотрены теоретические и экспериментальные методы исследования жидкой фазы сложного химического состава. Для объяснения положительного влияния низкочастотных (НЧ) вибраций на процесс выращивания кристаллов из расплавов выбраны термодинамические методы исследования.

**Во второй главе** диссертационной работы дана характеристика используемых материалов и реактивов. В качестве объекта для изучения новой методики выращивания кристаллов АНВ-Ч-Д был выбран  $\text{NaNO}_3$ . Разработана методика подготовки шихты чистотой 99,999 мас.% (ИСП-МС) / 99,96 мас.% (ВИМС).

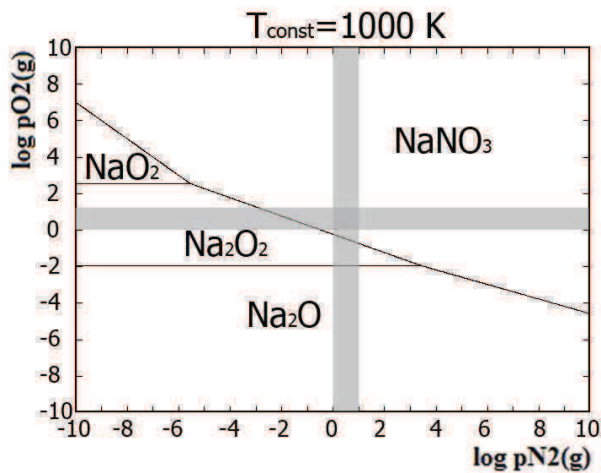


Рис. 1 Диаграмма парциальных давлений системы Na-N-O при 1000 К. Отмечен диапазон возможных отклонений парциальных давлений азота  $N_2$ (газ) и кислорода  $O_2$ (газ).

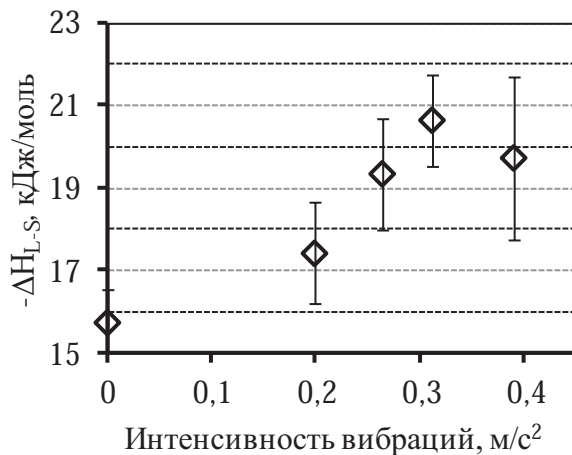


Рис. 2 Влияние интенсивности вибрационного воздействия на теплоту кристаллизации расплава нитрата натрия.

Диссоциация компонентов расплава приводила к увеличению расчетного значения энтальпии плавления.

Экспериментальное определение теплового эффекта кристаллизации расплава  $NaNO_3$  при его активации аксиальными низкочастотными вибрациями погружённого в расплав химически инертного тела, проводили на разработанной оригинальной установке, реализующей схему ДТА. Показано, что увеличение интенсивности вибраций приводит к увеличению теплоты кристаллизации расплава (рис. 2). Максимальная величина увеличения с  $\Delta H_{\text{крист}} = -15,73 \pm 0,78$  кДж/моль (нормальный расплав) до  $\Delta H_{\text{крист}} = -20,61 \pm 1,01$  кДж/моль зафиксирована при интенсивности вибраций  $0,3125$  м/с<sup>2</sup> (рис 3). Эффект объясняется уменьшением

Выполнен анализ  $p_{N_2} - p_{O_2} - T$  диаграмм фазовых равновесий в системе Na-N-O. По рассчитанным изотермическим сечениям состояния фазовых полей (рис. 1) показано, что разложение расплава  $NaNO_3$  в интервале температур  $583 \div 1000$  К маловероятный термодинамический процесс. Реакция разложения идеально чистого (беспримесного)  $NaNO_3$  возможна при уменьшении парциальных давлений азота и кислорода относительно давления при нормальных условиях при  $T > 1000$  К.

Расчет фазовых равновесий в приближении модели квазиидеальных растворов (на примере системы Cd-Te, для которой имеются достоверные данные о термодинамических свойствах твердой, жидкой и паровой фаз) показал, что расчетное значение энтальпии плавления совпадало с экспериментальной величиной при допущении о преобладании в расплаве стехиометрического состава квазичастиц  $(CdTe)_6$ . Дис-



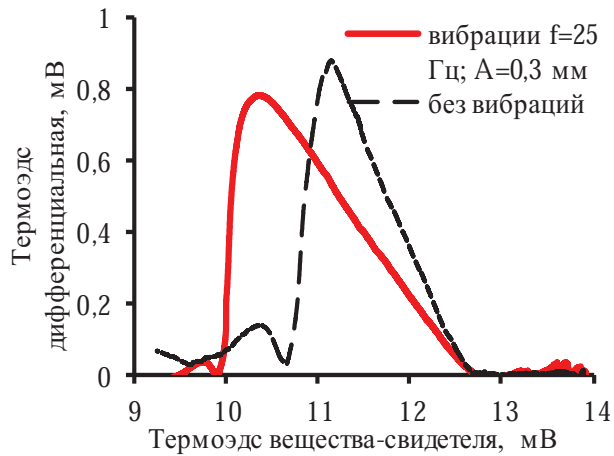


Рис. 3. Характерные дифференциальные кривые охлаждения расплава  $\text{NaNO}_3$  относительно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость охлаждения 80 К/час.

ческой аксиальной низкочастотной осцилляции погруженного в подкристальную область расплава химически инертного тела (рис.4). Достоинством предложенной схемы является возможность сохранения всех специфических конструктивных особенностей традиционного метода Чохральского – сохранена возможность вращения и перемещения растущего кристалла и тигля.

**Третья глава** посвящена физическому и математическому моделированию процессов ТМП в методе АНВ-Ч-Д.

Разработана и изготовлена оригинальная установка физического моделирования процессов ТМП в жидкой фазе в методе АНВ-Ч-Д. Исследования проводили в интервале динамических вязкостей жидкостей от 0,6 до 100 мПа·с ( $\rho$  от 0,6 до 10,8 при температуре стенки тигля от 293 до 348 К и разности температур между моделью кристалла и стенками тигля от 0 до 55 К). В качестве модели расплава для постановки экспериментов по физическому моделированию использовали водно-глицериновые растворы, для которых в работе были получены данные *справочного характера* (таблица 1) о зависимости динамической вязкости от температуры в интервале 293÷348 К и концентрации глицерина в воде в диапазоне от 0 до 100 мас.%.

степени ассоциации компонентов расплава и позволяет объяснить факт высокой энергоэффективности НЧ вибраций применительно к процессам выращивания кристаллов.

На основе анализа данных об использовании техники АНВ при выращивании кристаллов в конфигурациях Бриджмена и Чохральского предложена новая схема метода управления ТМП и активации расплава при выращивании кристаллов в конфигурации метода Чохральского за счет гармонической аксиальной низкочастотной осцилляции погруженного в подкристальную область расплава химически инертного тела (рис.4). Достоинством предложенной схемы является возможность сохранения всех специфических конструктивных особенностей традиционного метода Чохральского – сохранена возможность вращения и перемещения растущего кристалла и тигля.

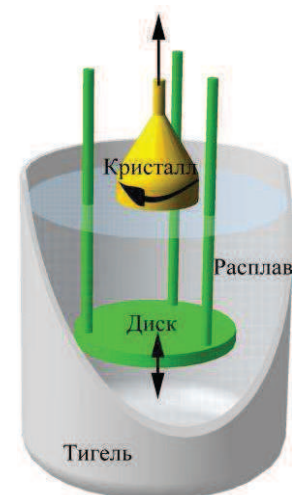


Рис. 4. Принципиальная схема метода АНВ-Ч-Д.

Таблица 1

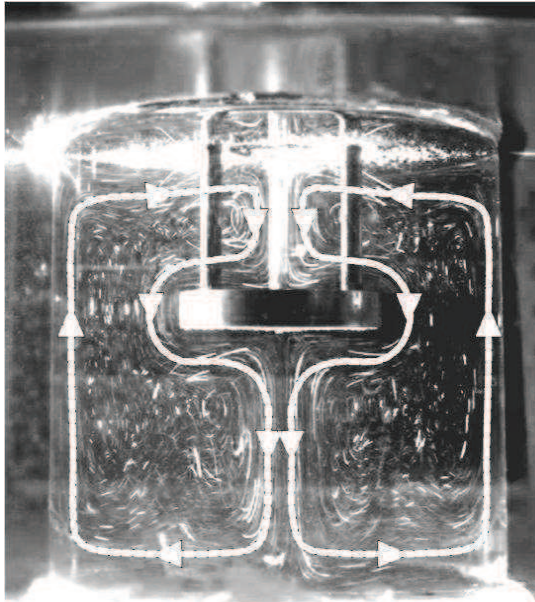
Динамическая вязкость водных растворов глицерина, мПа·с

		Температура раствора, К							
		293	298	303	313	323	333	343	348
Концентрация глицерина, мас. %	0	1,005	0,893	0,8	0,656	0,5494	0,4688	0,4061	0,3799
	1	1,029	0,912	0,817	<i>0,68±0,02</i>	<i>0,56±0,02</i>	<i>0,48±0,02</i>	<i>0,42±0,02</i>	<i>0,39±0,02</i>
	46	4,952	4,165	3,54	<i>2,97±0,05</i>	<i>2,42±0,05</i>	<i>1,99±0,05</i>	<i>1,69±0,05</i>	<i>1,55±0,05</i>
	68	19,4	15,33	12,33	<i>9,3±0,3</i>	<i>7,5±0,3</i>	<i>6,1±0,3</i>	<i>5,2±0,3</i>	<i>4,9±0,2</i>
	84	99,6	72,2	53,63	<i>38±0,8</i>	<i>27,3±0,7</i>	<i>20,2±0,6</i>	<i>15,5±0,5</i>	<i>14,6±0,4</i>
	100	1499	945	624	330	180	102	59	<i>49,4±1,0</i>

*Примечание.* Выделены данные, полученные в настоящей работе

Таблица 2

Пространственная форма течений в водно-глицериновой смеси (содержание глицерина 84 мас.%) в методе АНВ-Ч-Д в тигле диаметром 84 мм высотой 110 мм, диск диаметром 40 мм, толщиной 5 мм (температура внешней стенки модели тигля 333 К, температура донной поверхности модели кристалла 283 К)



В отсутствии аксиальных  
вибраций, ТГК конвекция



$I_a=0,35 \text{ м/с}^2$  устойчивое симметрич-  
ное ламинарное восходящее течение к  
кристаллу (*вынужденное течение*)

Характерной особенностью метода Чохральского является наличие тепловой гравитационно-капиллярной (ТГК) конвекции в жидкой фазе, которая детально описана в литературе. В традиционном методе ламинарный замкнутый объёмный ТГК поток направлен вниз вдоль оси ростовой системы от «холодного» растущего кристалла и вверх вдоль «горячих» стенок тигля (таблица 2). В методе АНВ-Ч-Д направление центрального потока в жидкости зависит от интенсивности вибрационного воздействия. В широком диапазоне вязкостей (0,6-100 мПа·с) для метода АНВ-Ч-Д определены условия (амплитуда, частота вибрационного воздействия, разность температур между внешней стенкой тигля и

донной поверхностью модели кристалла), при которых происходит инверсия направления центрального потока (рис.5). Данная инверсия может осуществляться независимо от размещения модели кристалла относительно свободной поверхности жидкой фазы.

На основе данных по физическому моделированию метода АНВ-Ч-Д была построена математическая модель метода АНВ-Ч-Д. Модель адекватно описывает процесс тепло-массопереноса как в модельном водно-глицериновом растворе, так при кристаллизации нитрата натрия (рис. 6).

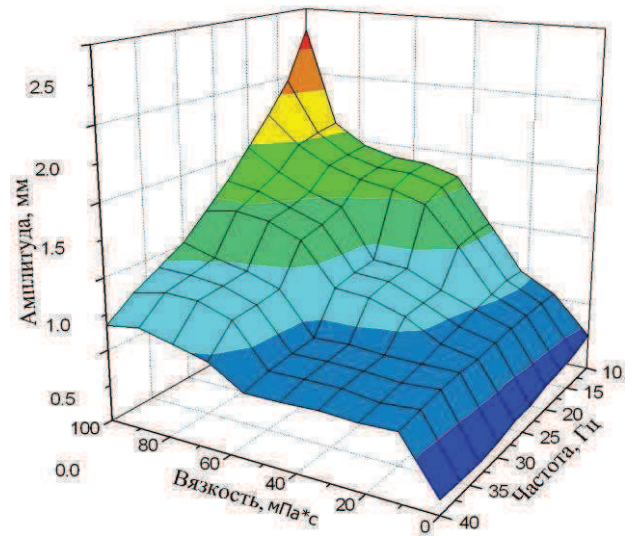


Рис. 5. Параметрическая поверхность условий инверсии направления центрального потока между диском и кристаллов в изотермическом случае.

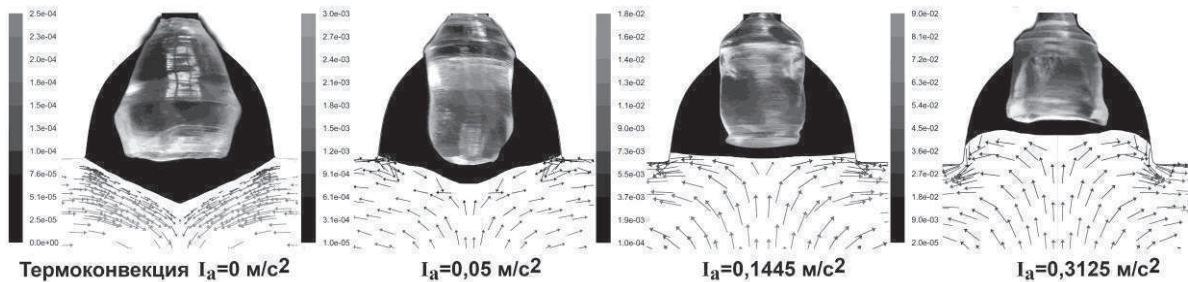


Рис. 6. Фотографии кристаллов  $\text{NaNO}_3$ , выращенных методом АНВ-Ч-Д при различных интенсивностях вибрационного воздействия, и результаты математического моделирования формы фронта кристаллизации и скорости течений в объёме расплава.

Методами физического и численного моделирования исследованы процессы ТМП в конфигурации метода АНВ-Ч-Д с применением четырнадцати различных вибрирующих тел. Установлено, что на краях сквозного центрального отверстия в диске при его вибрировании в жидкости развиваются масштабные турбулентные потоки. Фаски (радиусы скругления) на внешней кромке более 0,5 мм снижают интенсивность вибрационных потоков практически до нуля. Определена оптимальная конфигурация вибрирующего тела (рис. 7), обеспечивающая возможность выращивания кристаллов увеличенного диаметра при направлении ламинарного потока от диска к кристаллу. Для тигля диаметром 100 мм и высотой 100 мм оптимальное вибрирующее тело представляет собой сочетание

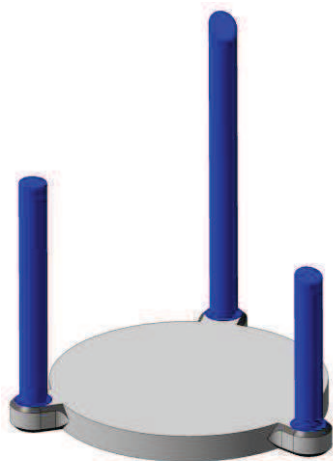


Рис. 7. 3D модель диска с консольным креплением направляющих опор.

Экспериментально установлено выравнивание поля температур по объёму тигля и уменьшение флуктуаций температуры вблизи фронта кристаллизации при увеличении интенсивности вибраций погруженного тела до ламинарно-турбулентного перехода (ЛТП) режима течений (флуктуации температуры уменьшались с 9 К при  $I_a=0$  м/с<sup>2</sup>, до 0,2 К при  $I_a=0,125$  м/с<sup>2</sup> в случае модельного водно-глицеринового раствора и с 3 К при  $I_a=0$  м/с<sup>2</sup>, до 1 К при  $I_a=0,3$  м/с<sup>2</sup> для расплава NaNO<sub>3</sub>).

**Четвёртая глава** посвящена проблемам выращивания кристаллов NaNO<sub>3</sub> методом АНВ-Ч-Д.

Прозрачный расплав NaNO<sub>3</sub> ( $T_m=576,75$  К) кристаллизуется в прозрачные кристаллы. При температуре  $T_{I-II} = 550$  К происходит фазовый переход  $R\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}c$  ( $\Delta H_{I \rightarrow II} = 3,95$  кДж/моль). Фазовый переход сопровождается значительными изменениями параметра решетки, что препятствует получению качественных кристаллов NaNO<sub>3</sub> из расплава.

Выращивание кристаллов NaNO<sub>3</sub> осуществлено на модернизированной автором ростовой установке «Редмет НЦ» (рис. 8).

сплошного цилиндрического диска диаметром 60 мм высотой 5 мм с прямоугольной кромкой и тремя выносными консолями для крепления направляющих по диаметру 70 мм. Консоли имеют закругленную кромку (радиусом более 0,5 мм) и расположены симметрично на цилиндрической поверхности диска.

Экспериментально установлено выравнивание поля температур по объёму тигля и уменьшение флуктуаций температуры вблизи фронта кристаллизации при увеличении интенсивности

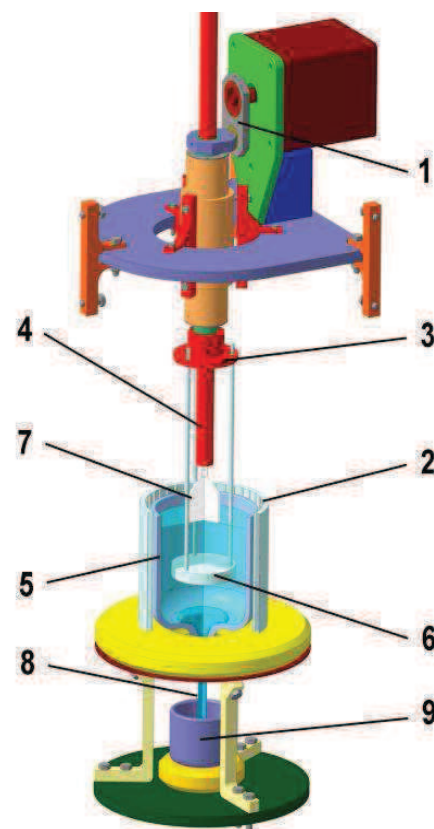


Рис.8. Модель ростового узла установки выращивания кристаллов методом АНВ-Ч-Д. 1 – механический вибрационный механизм с эксцентриком, 2 – прозрачная печь с резистивным нагревом, 3 – подогреваемые направляющие-опоры диска, 4 – вытягивающий с вращением шток, 5 – прозрачный тигель, 6 – вибрирующий диск, 7 – кристалл, 8 – канал для удаления расплава, 9 – приемник расплава.

В ростовой камере был установлен вибрационный узел (частота осцилляций погружённого тела  $0 \div 50$  Гц, амплитуда вибраций 0,2; 0,3; 0,5; 0,75; 0,8; 1,0 мм), механизм перемещения и вращения затравочного кристалла (скорость перемещения  $0,5 \div 30$  мм/час, вращение постоянное 2,24 об./мин), резистивный тепловой узел с максимальной рабочей температурой 700 К при точности поддержания заданной температуры не хуже 0,2 К (в прозрачном и непрозрачном исполнении). Ростовые эксперименты проведены в кварцевом и дюралюминиевом (Д-16 ГОСТ 21631-76) тиглях диаметром 100 мм и высотой 100 и 80 мм, соответственно. Заглубление вибрирующего тела в расплаве постоянное и составляло  $50 \pm 10$  мм (изменение столба расплава при выращивании кристалла не более 20 %).

Разработана и апробирована на ростовых экспериментах схема технологических операций метода АНВ-Ч-Д, возможности управления процессом выращивания расширяются за счёт нового параметра – интенсивности вибраций. Отличием разработанной схемы от традиционной для метода Чохральского является определение момента включения и режима работы вибрационного механизма.

Экспериментально показано, что происходит уменьшение величины флуктуаций температуры на фронте кристаллизации во время процесса выращивания при увеличении интенсивности вибрационного воздействия до достижения порога ЛТП при  $I_a = 0,45 \text{ м/с}^2$ . Превышение порога ЛТП приводит к развитию колебаний зеркала расплава и, как следствие, потери контакта между кристаллом и расплавом.

Исследованы свойства кристаллов  $\text{NaNO}_3$ , выращенных традиционным методом Чохральского (8 шт. кристаллов массой до 50 г.) и методом АНВ-Ч-Д (46 шт. кристаллов массой до 88 г.) при неизменной конфигурации ростовой системы при различных вибрационных условиях и скоростях вытягивания 4, 10, 12 мм/час. Структурное совершенство выращенных кристаллов оценивали по:

- плотности дислокаций (селективное химическое травление в ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),
- микроблочности (величина полной ширины на половине высоты дифракционного рефлекса – FWHM, рис. 9),
- значению числа микротвёрдости (пирамидальный индентор Викакса с углом между гранями  $136^\circ$ , рис. 10),
- отношению величин трансляционных и вращательных осцилляций  $\text{NO}_3^-$  групп относительно  $\text{Na}^+$  (комбинационное рассеяние света).

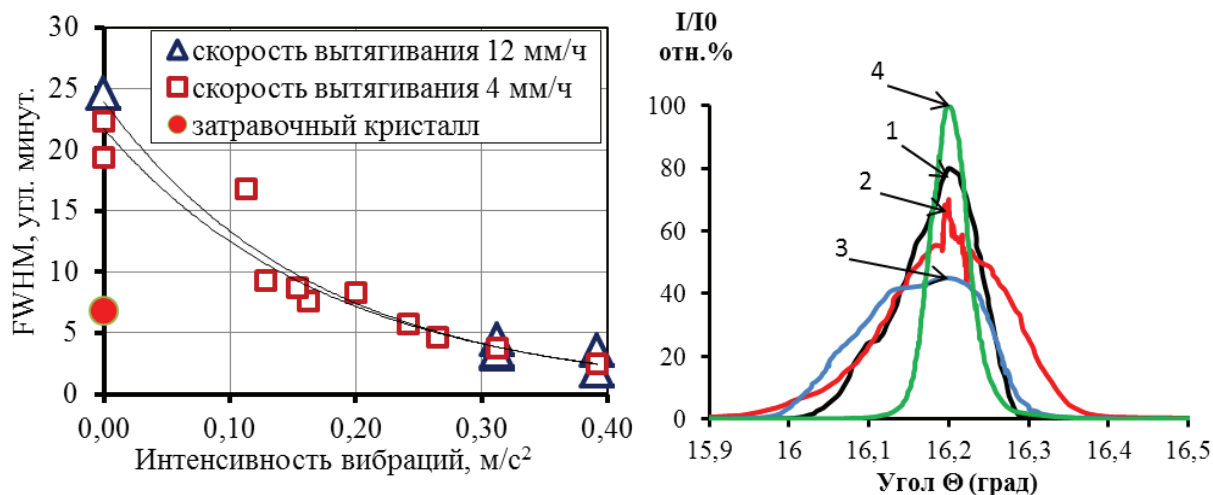


Рис. 9. FWHM (слева) и общий вид кривых качания (справа) для кристаллов  $\text{NaNO}_3$ , выращенных при различных скоростях вытягивания ( $V$ ) и интенсивности вибраций ( $I$ ). 1 – затравочный кристалл; 2 –  $V = 4 \text{ мм/ч}$ ,  $I = 0 \text{ м/с}^2$ ; 3 –  $V = 4 \text{ мм/ч}$ ,  $I = 0.113 \text{ м/с}^2$ ; 4 –  $V = 12 \text{ мм/ч}$ ,  $I = 0.392 \text{ м/с}^2$ .

Установлено повышение структурного совершенства АНВ-Ч-Д - кристаллов относительно кристаллов, выращенных традиционным методом Чохральского.

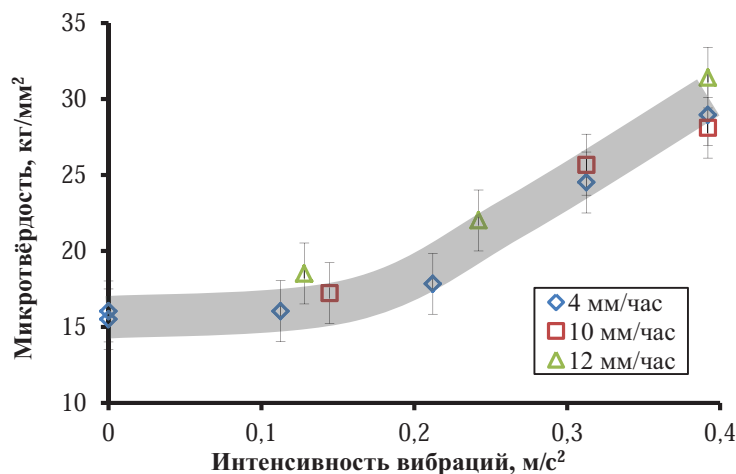


Рис. 10. Зависимость числа микротвёрдости  $H_\mu$  АНВ-Ч-Д-кристаллов  $\text{NaNO}_3$  выращенных с различной скоростью вытягивания от интенсивности вибрационного воздействия (нагрузка при испытаниях 30 г.). Пунктирная линия характеризует условия инверсии направления центрального потока.

По результатам рентгено-флуоресцентного анализа показано, что при выращивании легированных кристаллов  $\text{NaNO}_3:\text{Ag}^+$  методом АНВ-Ч-Д снижаются флуктуации концентрации  $\text{Ag}^+$  по диаметру кристалла с 25 до 7 отн.% и уменьшается неоднородность состава по длине кристалла – «полосы роста» (рис. 11,12).

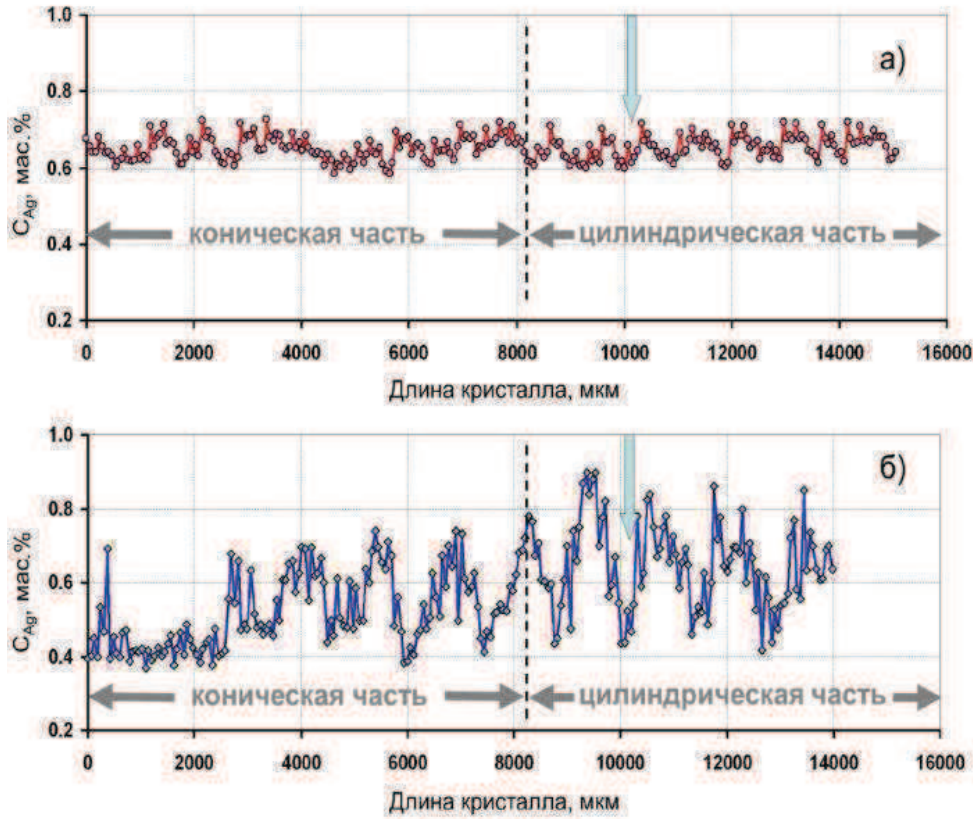


Рис. 11. Распределение  $\text{Ag}^+$  по длине монокристаллов  $\text{NaNO}_3:\text{Ag}^+$ , выращенных методом АНВ-Ч-Д (а) при интенсивности вибраций  $0,392 \text{ м/с}^2$  и в классическом варианте метода Чохральского (б) при скорости вытягивания  $4 \text{ мм/ч}$ , исходная концентрация  $\text{Ag}^+$  в шихте  $1 \text{ мас.}\%$ .

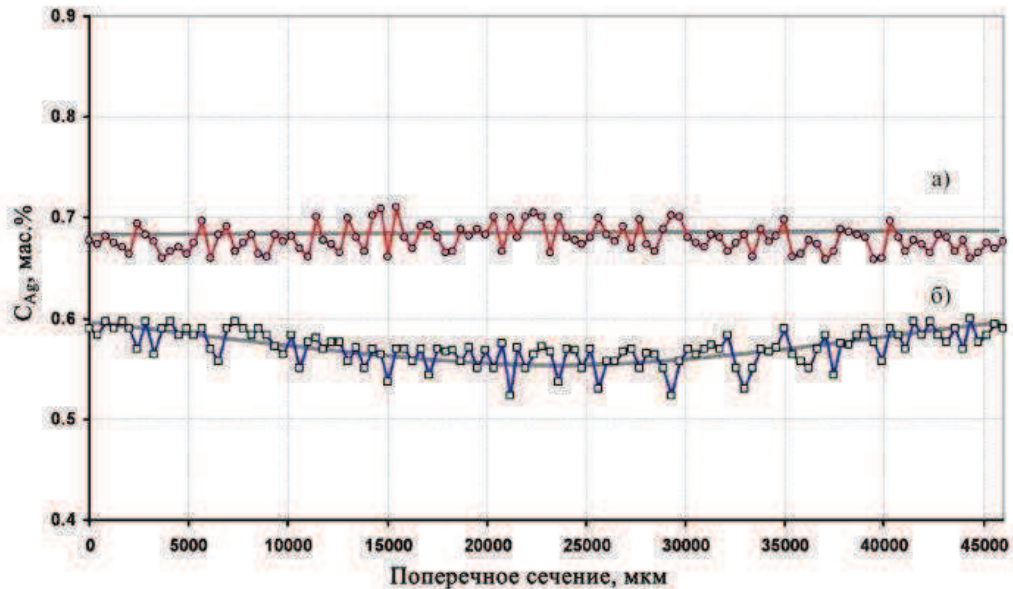


Рис. 12. Распределение  $\text{Ag}^+$  по диаметру (справа) монокристаллов  $\text{NaNO}_3:\text{Ag}^+$ , выращенных методом АНВ-Ч-Д (а) при интенсивности вибраций  $0,392 \text{ м/с}^2$  и в классическом варианте метода Чохральского (б) при скорости вытягивания  $4 \text{ мм/ч}$ , исходная концентрация  $\text{Ag}^+$  в шихте  $1 \text{ мас.}\%$ .

В заключении сформулированы основные **выводы** диссертационной работы

### **ВЫВОДЫ**

1. Экспериментально установлено, что введение аксиальных низкочастотных вибраций в расплав приводит к увеличению теплового эффекта кристаллизации нитрата натрия. Теоретически показано, что изменение теплоты кристаллизации неорганического расплава сложного химического состава связано с изменением степени ассоциации компонентов расплава.
2. Разработана новая схема управления тепломассопереносом в расплаве при выращивании кристаллов в конфигурации метода Чохральского. Схема реализована посредством аксиальных низкочастотных гармонических осцилляций погруженного в подкристальную область химически инертного тела.
3. Методами физического и численного моделирования исследованы процессы тепломассопереноса в объёме жидкой фазы в конфигурации метода Чохральского при варьировании разности температур между моделью кристалла и стенкой тигля (от 0 до 55 К), вязкости жидкой фазы (от 0,39 до 100 мПа·с), амплитуды (от 0 до 2 мм) и частоты (от 0 до 40 Гц) аксиальной гармонической осцилляции тела, погруженного в жидкость.
4. Сконструирован, изготовлен и инсталлирован узел ввода аксиальных низкочастотных вибраций в промышленную ростовую установку, реализующую метод Чохральского. Оптимизирована конфигурация вибрирующего в расплаве тела для выращивания кристаллов нитрата натрия увеличенного диаметра (до половины от диаметра тигля).
5. Установлено, что в конфигурации метода Чохральского изменение интенсивности вибраций в жидкой фазе позволяет эффективно снижать величину температурных флуктуаций в подкристальном слое жидкости, вызванных неустойчивостью тепловой конвекции, при одновременном выравнивании температурного поля по объёму жидкой фазы.
6. Установлено, что разработанная схема организации аксиальных низкочастотных вибраций в расплаве в конфигурации метода Чохральского позволяет повысить структурное совершенство выращиваемых кристаллов нитрата натрия, улучшить однородность распределения легирующей примеси по длине и диаметру кристаллов, повысить объёмную скорость выращивания при сохранении качества кристаллов.



**ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ**

1. Аветисов И.Х., Жариков Е.В., Зиновьев А.Ю., **Садовский А.П.** Новый метод управления тепломассопереносом в расплаве при выращивании кристаллов по Чохральскому // Доклады Академии Наук. 2009. Т. 428. № 2. С. 177-179.
2. Avetissov I.Ch., **Sadovskii A.P.**, Sukhanova E.A., Zharikov E.V., Belogorokhov A.I., Levonovich B.N. Czochralski crystal growth assisted by axial vibrational-control technique // J. Crystal Growth. 2009. V. 312. № 8. P. 1104-1108.
3. Avetissov I.Ch., Sukhanova E.A., **Sadovskii A.P.**, Kostikov V.A., Zharikov E.V. Experimental and numerical modeling of Czochralski crystal growth under axial vibrational control of the melt // J. Crystal Growth. 2009. V. 312. № 8. P. 1429-1433.
4. Avetissov I.Ch., **Sadovskii A.P.**, Sukhanova E.A., Zharikov E.V. Single crystal growth by Axial Vibrational Control technique in Czochralski configuration // J. Cryst. Growth. 2011. V. 318. № 1. P.979-982.
5. **Садовский А.П.**, Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Жариков Е.В. Моделирование процесса выращивания кристаллов методом Чохральского при введении аксиальных низкочастотных вибраций в расплав // XII Национальная конференция по росту кристаллов. Москва 23-27 октября 2006 года. Тезисы докладов. М.: ИК РАН. 2006. С. 146.
6. Avetissov I.Ch., **Sadovskii A.P.**, Zinovjev A.Yu., Zharikov E.V. Czochralski crystal growth under axial vibrational control of the melt. // 15-th International Conference on Crystal Growth, August 12-17, 2007, Salt Lake City, Utah, USA. Technical Digest on CD-ROM, paper 374.
7. **Садовский А.П.**, Гришечкин М.Б., Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Жариков Е.В. Выращивание монокристаллов методом Чохральского с активацией расплава аксиальными низкочастотными вибрациями // XIII Национальная конференция по росту кристаллов «НКРК-2008». 17-21 ноября 2008 года. Тезисы докладов. М.: ИК РАН. 2008. С. 157.
8. Гришечкин М.Б., **Садовский А.П.**, Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Жариков Е.В. Физическое моделирование процесса выращивания кристаллов методом Чохральского с активацией расплава низкочастотными аксиальными вибрациями // XIII Национальная конференция по росту кристаллов «НКРК-2008». 17-21 ноября 2008 года. Тезисы докладов. М.: ИК РАН. 2008. С. 158.
9. **Садовский А.П.**, Гришечкин М.Б., Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Жариков Е.В. Моделирование процесса выращивания кристаллов методом Чохральского при введении в расплав аксиальных низкочастотных вибраций /

// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2008. Т. XXII. №10 (90). С. 31-36.

10. **Садовский А.П.**, Гришечкин М.Б., Суханова Е.А., Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Жариков Е.В. Новый вариант метода аксиальных низкочастотных вибраций при выращивании кристаллов по Чохральскому // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2009. Т. XXIII. №8 (101). С. 93-96.

11. Avetissov I.Ch., **Sadovskii A.P.**, Sukhanova E.A., Zharikov E.V., Belogorokhov A.I., Levonovich B.N. Czochralski crystal growth assisted by axial vibrational control technique // 17<sup>th</sup> American Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Lake Geneva, Wisconsin, USA, August 9-14. Book of Abstracts. 2009. P.84.

12. Avetissov I.Ch., Sukhanova E.A., **Sadovskii A.P.**, Kostikov V.A., Zharikov E.V. Experimental and numerical modeling of Czochralski crystal growth under axial vibrational control of the melt // 17<sup>th</sup> American Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Lake Geneva, Wisconsin, USA, August 9-14. Book of Abstracts. 2009. P.103.

13. **Садовский А.П.**, Суханова Е.А., Белогорохов И.А. Зиновьев А.Ю. Аветисов И.Х., Жариков Е.В. Адаптация метода аксиальных низкочастотных вибраций в конфигурации Чохральского для получения монокристаллов большого диаметра // XIV Национальной конференции по росту кристаллов «НКРК-2010». 6-10 декабря 2010 года. Тезисы докладов. М.: ИК РАН. 2010. Т. 2. С. 291.

14. Avetissov I.Ch., **Sadovskii A.P.**, Sukhanova E.A., Zharikov E.V., Belogorokhov A.I., Voloshin A.E. Single crystal growth by Axial Vibrational Control technique in Czochralski configuration // The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16) August 8-13, 2010, Beijing, China, Session 9, Technical Digest on CD-ROM PB201.

15. **Sadovskii A.**, Sukhanova E., Orlova G., Belogorokhov I., Zharikov E., Avetissov I. Perfection of single crystals grown by Axial Vibrational Control technique in Czochralski configuration // 5<sup>th</sup> International workshop on Crystal Growth Technology, June 26-30, 2011 Berlin, Germany, IWCGT-5, Conference Book, P.155.

Заказ № 105

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

---

Типография «Прорыв»