

УДК 621.315.5+629.78; 62.982

П. І. Баранський<sup>1</sup>, В. М. Бабич<sup>1</sup>, С. В. Свєчніков<sup>1</sup>,  
Г. П. Гайдар<sup>2</sup>, Ю. Г. Птушинський<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ

<sup>2</sup>НЦ «Інститут ядерних досліджень», Київ

<sup>3</sup>Інститут фізики НАН України, Київ

Мікрографітація і надвисокий вакуум —  
специфічні компоненти технологічного  
середовища і нові можливості  
напівпровідникової технології

*Надійшла до редакції 23.07.02*

Розглянуто роль мікрографітації (залишкових мікроприскорень), а також надвисокого вакуума при вирошуванні напівпровідникових кристалів за допомогою безампульної безтигельної зонної плавки на борту космічного корабля в умовах орбітального польоту. Обидва розглянуті вище фактори мають дуже суттєве значення для космічної технології напівпровідниковых матеріалів.

Основу напівпровідникової технології складають:

- отримання структурно досконалих і вільних від домішок (як легуючих, так і залишкових) високоякісних монокристалів;
- можливість ефективно змінювати їхні електрофізичні, оптичні, механічні, та інші властивості за рахунок контролюваного, а якщо потрібно — то і прецизійного легування, термовідпалаю і радіаційного опромінення;
- відсутність принципових і, по можливості, технологічних ускладнень при виготовленні на основі відповідних монокристалів виробів електронної техніки в промислових умовах та ін.

За весь період розвитку космічних технологій найбільшу долю технологічних експериментів на космічних апаратах складають експерименти в галузі космічного матеріалознавства. Аналізуючи і узагальнюючи отримані результати, необхідно відповісти на ряд запитань, пов'язаних з фундаментальними дослідженнями фізико-технічного і технологічного профілю. Без активного розвитку цих досліджень неможлива організація конкурентоздатних і економічно вигідних виробництв в умовах космосу. До першочергових завдань космічного матеріалознавства, зокрема з напівпровідникової тех-

нології, на наш погляд, можна віднести пошук відповідей на такі запитання.

1. Який із способів прогрівання чи плавлення матеріалів з метою перекристалізації є найбільш ефективним в умовах мікрографітації?

2. Чи можуть мікрографітація і надвисокий вакуум (який в умовах молекулярного екрану відповідає тиску 1—100 пПа) сприяти одержанню монокристалів вищого рівня чистоти і структурної досконалості, ніж отримані в земних умовах?

3. Який із двох названих факторів космічного середовища може бути найсприятливішим для одержання в космосі унікально чистих і структурно досконалих напівпровідниковых кристалів, високоякісних надграток та інших продуктів космічної технології типу композитів, і за яких умов?

Відповідь на перше запитання була отримана ще в 1960-ті рр., при підготовці першого технологічного експерименту, коли найперспективнішим було визнано спосіб прямого чи непрямого електронно-променевого нагрівання [8, 13]. Правильність цього вибору була підтверджена і при розробці устаткування, призначеного для електронно-променевої безтигельної зонної плавки (чи перекристалізації) кристалів кремнію і інших матеріалів як в земних

умовах, так і в умовах мікрогравітації [12, 14, 22]. Нижче зосередимося на обговоренні двох інших питань.

### МІКРОГРАВІТАЦІЯ І ПРОБЛЕМИ ВИРОЩУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ

Якщо не зважати на мізерну зміну магнітного поля від 50 мкТл до 1—0.1 мкТл, яка супроводжує перехід космічних апаратів із Землі на навколоzemні орбіти, і яка для об'єктів неживої природи, захищених якимось екраном від впливу космічної радіації, суттєвого значення не має, то мікрогравітація і надвисокий вакуум залишаються найважливішими факторами космічного «технологічного середовища». Однакож кожен із цих двох факторів в різних технологічних процесах, і по відношенню до речовин в різному агрегатному стані, проявляє себе по-різному, а отже, і їхня значимість для відповідних процесів буде суттєво різною як за величиною прояву, так і за фізико-технологічним змістом.

Дійсно, результати багаторічного вивчення технологічних процесів, пов'язаних з фазовими переходами (вирощування напівпровідникових кристалів, їхня перекристалізація і т. п.), дозволяють стверджувати, що для всіх без винятку процесів, пов'язаних з участию речовини, що знаходиться в рідкому стані, перехід від земного тяжіння до умов мікрогравітації має вирішальне значення. Перш за все, за умови мікрогравітації практично зникає звична температурно-гравітаційна конвекція і, як підкреслював в своїй програмній статті В. С. Авдуєвський [1], «при цьому зникають сили, пов'язані з притяганням до Землі, але залишаються сили взаємодії між тілами і окремими частинками, зберігаються напруження усередині тіл внаслідок попереднього натягу і за рахунок різниці температур, а також сили, що виникають при переміщенні тіл усередині КА. Зберігаються всі сили молекулярної взаємодії. Багато явищ, які звичайно не враховуються, можуть при цьому набути вирішального значення». До числа таких необхідно в першу чергу віднести сили поверхневого натягу, які визначають сферичну форму вільних об'ємів рідини, а при наявності градієнта температури чи концентрації домішки — призводять до виникнення термокапілярної чи концентраційно-капілярної конвекції (конвекції Марангоні) і загальної зміни механізму тепло- і масопереносу.

Як показали вимірювання, прискорення масових сил на станції «Салют» у процесі її функціонування зазнавали змін від  $10^{-5} g$  до  $3 \cdot 10^{-3} g$  по модулю

величини, при цьому вони могли змінювати навіть свій знак протягом кількох секунд [1]. Ця обставина, а також відома висока гравітаційна чутливість процесу росту кристалів (і взагалі рідин) до зовсім мізерних залишкових прискорень, і особливо до їхніх змін у часі, приводять до висновку, що однорідності розплаву можна досягнути лише при значеннях мікроприскорень, не більших від  $10^{-6}$ — $10^{-7} g$  [7]. Крім того, стабільність процесу росту кристалів і епітаксійних плівок в умовах мікрогравітації виявилася досить чутливою не тільки до мізерних за абсолютною величиною залишкових прискорень, але також і до орієнтації вектора прискорення відносно напрямку їхнього росту [4]. Згідно з дослідженнями [6, 7], для отримання на борту КА високоякісних однорідних напівпровідникових кристалів з рідкої фази перш за все необхідно звести до мінімуму небажаний вплив мікроприскорень на процеси росту кристалів. Використовуючи, наприклад, деякі засоби типу віброзахисних платформ, ростове обладнання можна ізолювати від шкідливого впливу вібрацій, але вплив залишкових прискорень при цьому ще не буде усунутим. Для того щоб суттєво зменшити вплив поперечної до напрямку кристалізації складової залишкових прискорень, необхідно розміщувати ростову піч якнайближче до центра мас КА, де залишкове прискорення не перевищує  $10^{-7} g$ , причому так, щоб вектор швидкості направленої кристалізації і сумарний вектор залишкових прискорень були антипаралельними.

На завершення розгляду проблем, пов'язаних з мікрогравітацією, слід наголосити на якісних відмінностях гідродинаміки рідини в земних і космічних умовах, що пов'язано як зі зменшенням сили Архімеда, так і з нелінійністю взаємодії сил в'язкості та інерції. За думкою П. К. Волкова [5], що близче мікрогравітаційна обстановка до повної невагомості, тим суттєвішими будуть відмінності космічної гідродинаміки у порівнянні із земними умовами і тим характерніше проявлятимуться різні за своєю природою збурення негравітаційного типу. В результаті цього спрощені уявлення про вплив мікрогравітації на гідромеханіку рідких середовищ, що базуються на формальному зменшенні параметра сили тяжіння, виявляються недостатніми і фізично не обґрунтованими.

### РОЛЬ НАДВИСОКОГО ВАКУУМУ В НАПІВПРОВІДНИКОВІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

Переходячи до аналізу ролі надвисокого вакууму в напівпровідникової технології, впровадженням яко-

го забезпечується останнім часом зrimий і досить впевнений перехід від мікро- до наноелектроніки і нанофотоніки [9, 10], слід взяти до уваги необхідність використання надчистої речовини з концентрацією електрично активних і електрично пасивних домішок в монокристалах Si порядку  $10^{10} \text{ см}^{-3}$  ( $10^{11}$  ат. %). Проте при вирощуванні кристалів кремнію за Чохральським в атмосфері аргону, або у вакуумі за методом безтигельної зонної плавки — у кристалах залишається відповідно  $(7..8) \cdot 10^{17}$  та  $(1..3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  атомів кисню [20], що на п'ять порядків перевищує концентрацію електрично активної домішки, за якою з невиправданою легкістю характеризують іноді рекордно високу чистоту кремнію. Та, напевне, за умови, що домішка кисню в кристалах кремнію була б електрично нейтральною, з цим частково і можна було б погодитися. Ale ж насправді це не зовсім так: адже за деяких умов термічної обробки наявність домішки кисню в кристалах Si призводить до утворення електричної навіть ЕПР-активних термодонорів [16]. Активність домішки вуглецю в об'ємі кремнію (у всякому випадку, неопроміненого електронами), менша [20, 23], проте сказане вище стосується і її.

Згідно з рівнянням стану для ідеального (сильно розрідженої) газу

$$p = nkT,$$

де  $p$  — тиск,  $n$  — концентрація атомів (молекул), значенню тиску  $p = 4 \text{ мPa}$  відповідає (при  $T = 293 \text{ К}$ ) концентрація атомів (чи молекул) газу порядку  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Навіть при такому значенні тиску перекристалізація кремнію (із залишковою домішкою кисню  $3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) за допомогою електронно-променевого переплаву знижує концентрацію цієї домішки в кристалі лише на два порядки [2]. Є підстави вважати, що неможливість у зазначеніх вище умовах глибшого очищення кристалу Si пов'язана із значним зворотним потоком молекул газу на його поверхню. Адже при тиску 4 мPa потік молекул (наприклад, кисню) на поверхню Si складатиме близько  $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  і певною мірою компенсуватиме втрату кисню розплавленним зразком за рахунок випаровування. Тому для суттєвого зниження рівноважної концентрації кисню в кристалі бажано знизити тиск в робочій камері на 5—7 порядків, тобто до 0.1 нPa. Такі і навіть кращі вакуумні умови можуть бути реалізовані на орбіті за допомогою молекулярних екранів [19]. Тобто, у перспективі можна забезпечити вирощування (звичайно, в невеликих кількостях) практично вільних від залишкових газових домішок (кисню, азоту чи водню) кристалів кремнію, які так потрібні для створення чутливих лічильників високої роздільноти

здатності в ядерній енергетиці, для виготовлення еталонів відповідних параметрів у галузі стандартизації, а також для створення справді чистих матеріалів, призначених для нейtronного чи (у звичайних умовах) високоточного за рівнем компенсації або просто прецизійного легування. Подібно до того, як перехід до використання надвисокого вакууму порядку 1—10 нPa у галузі фізичної електроніки забезпечив розв'язання таких фундаментальних задач, як з'ясування глибинних деталей механізмів адсорбції та будови поверхні (наприклад, адсорбції водню на поверхні переходних металів) [11], або спостереження поверхні кремнію з атомною роздільною здатністю і міграції окремих атомів [17], так і в космічному матеріалознавстві використання надвисокого вакууму обіцяє суттєво розширити можливості отримання надчистих напівпровідникових матеріалів.

Можна також сподіватися на практичну реалізацію (в умовах надвисокої стерильності) молекулярно-променевого способу виробництва гетероструктур і надграток [3].

Здобутки космічного матеріалознавства у цьому напрямку можуть виявитися надзвичайно корисними також для удосконалення фундаментальних досліджень і для практичного використання гетеросистем типу метал — ізолятор — метал [21], а також острівцевих плівок [15, 18]. Останні, як відомо, складаються з ансамблю тунельно-пов'язаних металевих острівців з напівпровідниковим характером температурної залежності їхньої електропровідності і рядом специфічних особливостей їхньої фото- і електролюмінесценції при проходженні електричного струму. Необхідно, проте, зауважити, що як мікрогравітація, так і надвисокий вакуум потрібні там, де мова йде про вирощування методом електронно-променевої безтигельної зонної плавки надчистих і досконаліх напівпровідникових кристалів та інших матеріалів (зокрема композитів) з унікальними властивостями. Взагалі кажучи, у всіх цих випадках, де фізико-технічні основи технологічного процесу безпосередньо пов'язані з фазовими переходами, за цих умов, на наш погляд, найбільш ефективні результати можуть бути досягнуті лише при комбінованому використанні як суворо контролюваної мікрогравітації, так і надвисокого вакууму.

Автори вдячні академіку НАН України А. Г. Наумовцю за корисне обговорення розглянутих питань.

1. Авдуевский В. С. Основные задачи исследования гидромеханики и теплообмена в условиях невесомости // Изв. АН СССР. Сер. физ.—1985.—49, № 4.—С. 627—634.

2. Баранский П. И., Бабич В. М., Гайдар А. В. и др. Десорбция из монокристаллов кремния при электронно-лучевой бестигельной зонной плавке // Тез. Междунар. конф. по физике электронных материалов (ФИЭМ'02), (Россия, Калуга, 1—4 октября 2002). — Калуга, 2002.—С. 62—63.
3. Бержатый В. И., Зворыкин Л. Л., Пчеляков О. П. и др. Перспективы реализации вакуумных технологий в условиях орбитального полета // Автомат. сварка.—1999.—№ 10 (559).—С. 108—116.
4. Верезуб Н. А., Зубицкая И. Н., Егоров А. В. и др. Исследование особенностей получения некоторых полупроводниковых систем на установке «Сплав» // Изв. АН СССР. Сер. физ.—1985.—49, № 4.—С. 687—690.
5. Волков П. К. Качественные различия в гидродинамике жидкости в земных и космических условиях // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.—2001.—№ 9.—С. 101—105.
6. Земсков В. С., Иванов Л. И., Савицкий Е. М. и др. Основные итоги экспериментов в условиях невесомости и некоторые проблемы космического материаловедения // Изв. АН СССР, сер. физ.—1985.—49, № 4.—С. 673—680.
7. Земсков В. С., Раухман М. Р., Шалимов В. П. Влияние условий микрогравитации на однородность кристаллов полупроводников, выращенных на космических аппаратах методами направленной кристаллизации. Итоги и перспективы исследований в ИМЕТ РАН // Поверхность, синхротронные и нейтронные исследования.—2001.—№ 9.—С. 41—47.
8. Космос: технологии, материалыоведение, конструкции: Сб. науч. тр. / Под ред. Б. Е. Патона. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, 2000.—527 с.
9. Нанофизика и наноэлектроника: Тез. Второго российско-украинского семинара, Киев, 21—24 ноября 2000 г. — Киев: ИФП НАН Украины, 2000.—123 с.
10. Нанофотоника: Материалы совещания (Нижний Новгород, 26—29 марта 2001 г.). — Институт микроструктур РАН, 2001.—314 с.
11. Осовский В. Д., Птушинский Ю. Г., Чуйков Б. А. и др. Изотопные эффекты и проявление 2 фазных переходов в кинетике низкотемпературной (до 5 К) адсорбции водорода // Физ. низк. температур.—2001.—27, № 9/10.—С. 1138—1147.
12. Патон Б. Е., Аснис Е. А., Заболотин С. П. и др. Особенности получения полупроводниковых материалов в условиях микрогравитации // Автомат. сварка.—1999.—№ 10 (559).—С. 97—99.
13. Патон Б. Е., Лапчинский В. Ф. Сварка и родственные технологии в космосе. Особенности и перспективы. — Киев: Наук. думка, 1998.—184 с.
14. Патон Б. Е., Лапчинский В. Е., Аснис Е. А. и др. Актуальные задачи получения материалов электронной техники в условиях микрогравитации // Космічна наука і технологія.—1998.—4, № 5/6.—С. 95—98.
15. Томчук П. М. Напівпровідниковий характер властивостей острівцевих металічних пілівок // Тезиси доповідей Міжнародної школи-конференції з актуальних питань фізики напівпровідників (м. Дрогобич., 23—30 червня 1999 р.). — Дрогобич: ДДПУ, 1999.—С. 60.
16. Baranski P. I. Babich V. M., Baran N. P., et al. Investigation of formation conditions of thermal donors-I and -II in oxygen-containing n-type Si within the temperature range 400 to 800 °C // Phys. Status Solidi (a).—1983.—78.—P. 733—739.
17. Bulavenko S. Yu., Melnik P. V., Nakhodkin M. G. STM-images of the atoms in the corner holes on the Si (111)7x7 surface with bismuth-covered tips // Surface Sci.—2000.—469.—P. 127—132.
18. Fedorovich R. D., Naumovets A. G., Tomchuk P. M. Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles // Phys. Repts.—2000.—328, N 2-3. P. 73—179.
19. Melfi L. T., Outlaw R. A. Henser J. E., Brock F. J. Molecular shield: An orbiting low-density materials laboratory // J. Vac. Sci. and Technol.—1976.—13, N 3.—P. 698—701.
20. Nezaki T., Yatsurug Y., Akiyama N. Concentration and Behavior of Carbon in Semiconductor Silicon // J. Electrochem. Soc.—1970.—117, N 12.—P. 1566—1568.
21. Pagnia H., Sotnic N. Bistable switching in Electroformed Metal-Insulator-Metal Devices // Phys. Status Solidi (a)—1988.—108, N 1.—P. 11—65.
22. Paton B. E., Asnis E. A., Zabolotin S. P., et al. New capabilities of growing semiconductor materials by the method of electron beam crucibleless zone melting under microgravity // Космічна наука і технологія.—2000.—6, N 4.—P. 140—141.
23. Song L. W., Benson B. W., Watkins G. D. Bistable interstitial-substitutional carbon pair in silicon // Phys. Rev. B.—Solid State.—1990.—42, N 9.—P. 5765—5783.

---

#### MICROGRAVITY AND UTRAHIGH VACUUM AS SPECIFIC COMPONENTS OF TECHNOLOGICAL ENVIRONMENT AND NEW FEASIBILITIES OF SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY

P. I. Baranskyi, V. M. Babych, G. P. Gaidar,  
Yu. G. Ptushynskyi, S. V. Svechnikov

We discuss the role of the microgravity (residual microaccelerations) and ultrahigh vacuum in semiconductor crystal growth by means of the nonampule crucible-free zonal melting on the board of the spacecraft under orbital flight conditions. Both of the factors mentioned above are of great importance for the space semiconductor technology.