

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники
Кафедра «Физика»

Курсовая работа по дисциплине:
«Физика твердого тела»
на тему: «Способы выращивания кристаллов и их очистки»

Выполнила: ст. гр. 14ПФ1

Семенова Ю.А.

Проверил: к.т.н.

Евдокимов С.В.

Принято к защите 15.12.17

Дата, подпись преподавателя

Оценка Отлично

Оценка, подпись преподавателя

Пенза 2017 год

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники
Кафедра «Физика»

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой

 М.Б.Семенов

(подпись, инициалы, фамилия)

«11» декабря 2017г.

ЗАДАНИЕ

по курсовой работе студента

Семенова Юлия Алексеевна

по дисциплине «Физика твердого тела»

Группа 14ПФ1

- 1.Тема работы: Способы выращивания кристаллов и их очистки
- 2.Руководитель: к.т.н Евдокимов С.В.
- 3.Срок сдачи студентом законченной работы 11.12.2017
- 4.Перечень подлежащих разработке вопросов:
 - Рассмотреть выращивание монокристаллов из расплавов
 - Рассмотреть методы очистки кристаллизацией
 - Проанализировать методы очистки зонной плавкой

Подпись студента

Подпись преподавателя

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ	4
МЕТОД ЧОХРАЛЬСКОГО	6
МЕТОД ВЕРНЕЙЛЯ	70
МЕТОД СТОКБАРГЕРА – БРИДЖМЕНА.....	14
ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ.....	Ошибка! Закладка не определена.6
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ИСПАРИТЕЛЯ.....	Ошибка! Закладка не определена.8
КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ	25
МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ	Ошибка! Закладка не определена.9
МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ОЧИСТКИ ЗОННОЙ ПЛАВКОЙ	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	35

ВВЕДЕНИЕ

В основе современной классификации методов выращивания монокристаллов лежит способ создания оптимальных условий кристаллизации. Условия кристаллизации - это, прежде всего, движущая сила кристаллизации и поведение ее во времени, которое определяет скорость выращивания кристалла и степень ее стабилизации, форму фронта кристаллизации; это исходная шихта, величина и время перегрева расплава (раствора), характер и скорость его перемешивания, природа атмосферы кристаллизации, ориентировка затравочного кристалла.

Под методом понимают ряд отличительных признаков техники выращивания кристаллов: необходимость использования контейнера для удержания расплава (раствора), его конфигурация, тип источника нагрева, положение и направление фронта кристаллизации относительно зеркала расплава и т.п.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

Кристаллизация из расплавов имеет некоторые общие черты с кристаллизацией из растворов, если первые представляют собой поликомпонентные системы. Такие системы можно рассматривать как растворы, кинетика кристаллизации из которых будет определяться условиями подвода строительного материала к растущему кристаллу и условиями отвода тепла от поверхности фазового перехода. В случае, когда расплав представляет собой однокомпонентную жидкую систему интересующего нас вещества, проблемы транспорта материала к растущему кристаллу не возникает и кинетика кристаллизации целиком определяется условиями теплоотвода.

Все методы выращивания кристаллов из расплавов основываются на выводах из кинетической теории роста кристаллов. Рост кристаллов возможен только тогда, когда вблизи поверхности кристалла поддерживается постоянный градиент температуры, что подразумевает наличие в кристаллизационной установке нагревателя и холодильника.

Иначе говоря, после возникновения зародыша скорость роста кристалла определяется лишь скоростью отвода скрытой теплоты кристаллизации от поверхности раздела между твердой фазой и расплавом. Тепло отводится либо через зародыш к какому-нибудь источнику поглощения тепла, либо поглощается переохлажденным расплавом. В последнем случае рост происходит очень быстро.

Используемое в практике кристаллизации уравнение теплового баланса имеет вид

$$Q_i = Q_{пл\ g} - Q_{потерь} = 0, (1)$$

где Q_i — подводимое тепло, g — вес вещества, $Q_{пл\ g}$ — скрытая теплота кристаллизации.

Методы выращивания кристаллов из расплавов используются для тех веществ, растворимость которых в практически применяемых растворителях мала, а также для веществ, метастабильная область растворов которых узка. Однако метод выращивания из расплавов неприменим для веществ, обладающих высокотемпературными полиморфными модификациями, также для веществ, расплавы которых имеют узкую метастабильную область и не допускают значительных переохлаждений, и частично для веществ, плавящихся с разложением.

Следует иметь в виду, что однородность кристаллов, полученных из расплавов, вообще говоря, ниже, чем у кристаллов, выращенных из растворов. Наиболее распространенными дефектами в них являются напряжения. В то же время скорости роста кристаллов из расплава в десятки раз превышают скорости кристаллизации из растворов, что очень важно для промышленных условий.

МЕТОД ЧОХРАЛЬСКОГО

Чохральский предложил метод особенно пригодный для выращивания металлических монокристаллов. Расплав втягивается в капиллярную трубку, где обычно кристаллизуется в виде монокристалла, который и служит затравкой для последующего вытягивания (Рисунок 1). Для предотвращения разрыва образующегося кристалла, его вес должен находиться в соответствии с капиллярной силой.

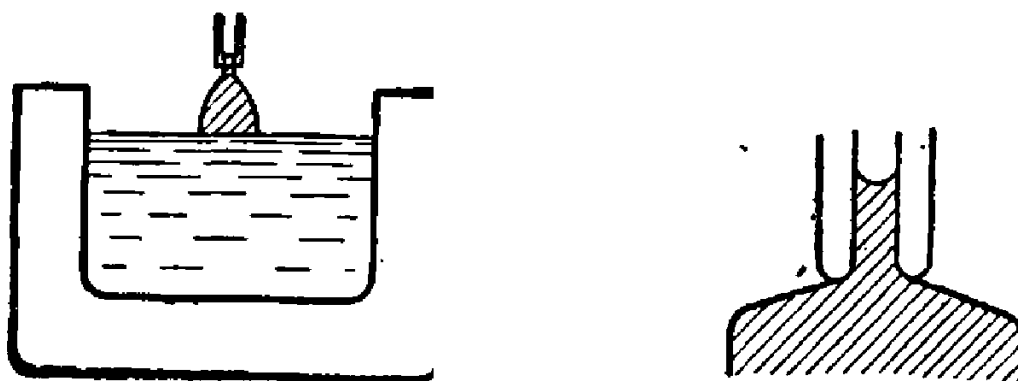


Рисунок 1 - Приготовление затравки с помощью капиллярной трубки [2]

Скорость вытягивания монокристалла из расплава должна быть равна скорости кристаллизации. Отставание скорости подъема может привести к поликристаллическому росту, опережение — к уменьшению диаметра образца (в предельных случаях — к разрыву). Отсюда нетрудно понять необходимость равномерного вытягивания монокристалла из расплава.

При изменении скорости вытягивания происходят изменения в диаметрах образца, что приводит к большим температурным напряжениям, особенно на границе раздела. Одновременно изменяется коэффициент распределения примеси, т.е. монокристалл становится «зональным» в отношении легирующей его примеси. К аналогичным результатам приводят колебания температур кристаллизации.

Равномерность вытягивания монокристалла и стабильность температуры кристаллизации — важнейшие условия выращивания

совершенных монокристаллов методом Чохральского. Желательная стабильность скорости вытягивания должна составлять $\pm 1 \%$, допустимые колебания температур — не больше $\pm 0,5^\circ$.

Скорость роста (скорость вытягивания) зависит от величины температурного градиента фронта кристаллизации. Чем больше градиент, тем больше допустимая скорость роста. Оптимальные условия процесса роста обычно устанавливаются экспериментально. Чаще всего скорость роста не выходит из пределов 0,1 — 4 см/час. Однако необходимо заметить, что совершенство кристаллов тем выше, чем меньше их скорость роста. Колебания температуры устраняются точным регулированием степени нагрева, либо обеспечением хорошей тепловой изоляции. Температурный перепад и форму фронта кристаллизации можно регулировать посредством вспомогательных нагревателей или путем охлаждения либо самой затравки, либо ее держателя (холодильника). Последний охлаждают водой или холодным газом. [1]

В аппаратуре, используемой в местах вытягивания монокристалла, предусматривается устранение механических колебаний. При таких колебаниях кристалл растет неправильно, с дефектами.

В методе Чохральского поддерживают плоский фронт кристаллизации. Это ослабляет механические напряжения при охлаждении и позволяет избежать деформации монокристаллов в пластическом состоянии. Кроме того, плоский фронт кристаллизации обеспечивает равномерное распределение легирующей примеси в объеме кристалла. [4]

Особое внимание уделяется качеству затравки. Чем оно выше, тем совершеннее выращиваемый на ней монокристалл. Примером того, как выращиваемые кристаллы наследуют дефекты затравки, может служить кристаллизация двойниковых дендритных лент и нитей германия. Затравкой такой кристаллизации из метастабильного расплава служит полисинтетический двойник; по меньшей мере, тройник. Входящие углы тройника становятся предпочтительными местами приложения частиц,

благодаря чему дендриты растут с большой скоростью (10 см/мин) при переохлаждении на 5—10° С. Хрупкий германий в форме ленты шириной 3—5 мм и толщиной 100—300 мкм становится гибким. Поверхность ленты, совпадающая с гранью (111), совершеннее по сравнению с обработанной. Лучшая механическая полировка дает величину обработанного слоя в 1 мкм.

Германиевая дендритная нить диаметром 25 мкм представляет собой тот же тройник округлой формы. В условиях быстрого вытягивания из менее переохлажденного расплава германия образец не успевает приобрести огранку. [1]

За последние годы разработка и конструирование установок для выращивания монокристаллов из расплава методом Чохральского достигли большой степени совершенства. Используются печи либо с непосредственным, либо с индукционным нагревом. Это малоинерционные печи, позволяющие вести гибкое управление температурой. Материалом рабочей камеры служит нержавеющая сталь. Внутренняя поверхность сосуда, содержащего расплав, по чистоте не должна уступать выращиваемому кристаллу. Так, для монокристаллов кремния материалом тигля служит кварц, как единственно чистый материал (10-8 % чистоты). Разработан вариант безтигельного процесса кристаллизации кремния, где источником нагрева является электронный луч. [5]

При выращивании кристаллов методом Чохральского желательны либо вакуум, либо инертная атмосфера. В случае, когда расплав обладает особенно высокой упругостью пара, используется инертный газ, давление которого должно превышать 1 атм. Однако для нестабильных систем этот прием малоприменим. Многие окислы, сульфиды и особенно селениды начинают возгоняться уже задолго до расплавления.

Растущий спрос на совершенные монокристаллы, особенно полупроводниковые, делает необходимой полную автоматизацию аппаратуры для их выращивания. На рисунке 2 показана схема одной

современной установки. Весь процесс, включая отбор при разращивании затравки и последующий рост, можно запрограммировать.

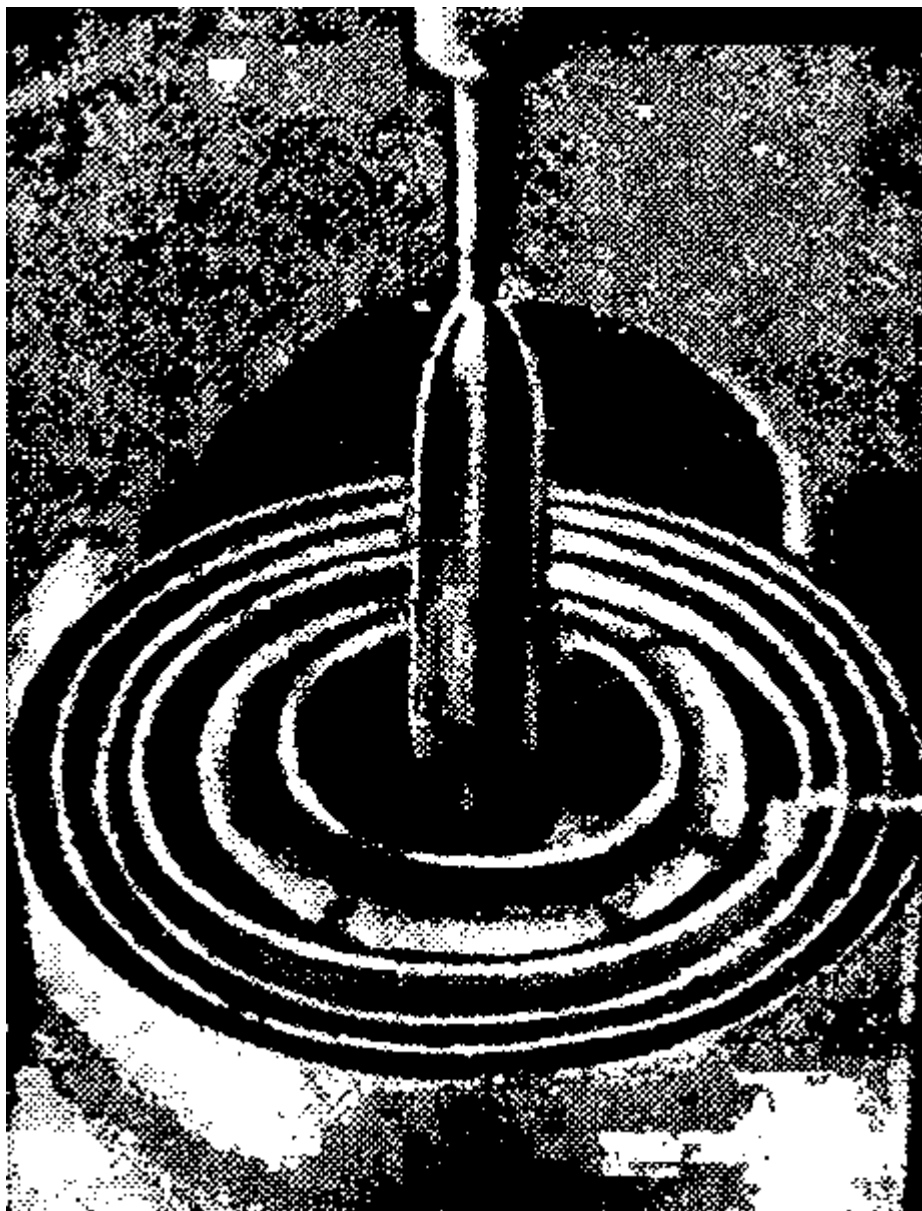


Рисунок 2 - Нагреватель вместе с вытянутым кристаллом [2]

Может использоваться для выращивания кристаллов химических элементов и химических соединений, устойчивых при температурах плавления - кристаллизации.

Метод наиболее известен применительно к выращиванию монокристаллического кремния и монокристаллического германия.

МЕТОД ВЕРНЕЙЛЯ

Техническое оформление и сущность метода Вернейля состоит в следующем.

Латунная трубка (Рисунок 3) соединена с воронкой, снабженной боковым отверстием для впуска кислорода. Эта трубка вставлена в более широкую латунную трубку также с боковым отростком для поступления водорода. Нижние концы концентрических трубок помещены в муфель из огнеупорной глины, внутри которого имеется «свеча» из огнеупорного материала. Эта «свеча» может перемещаться вертикально при помощи механизма. Внутри воронки помещен сосуд С с сетчатым дном. Небольшой молоточек периодически отклоняется зубчаткой и, слегка ударяя о воронку, заставляет порошок окиси алюминия небольшими порциями просыпаться через сетчатое дно сосуда С и падать на свечу, конец которой омывается пламенем гремучего газа. Падающий порошок расплавляется пламенем газа и на конце свечи опекается в коническую затравку. Когда затравка достигает определенной величины и формы, изменяют условия горения газа, чтобы расплавить вершину конуса затравки, и далее так регулируют температуру пламени в вершине конуса, чтобы расплавленные пылинки, попадая на затравку, могли прирастать. Эти условия обеспечивают выживание одного кристалла, ориентированного по градиенту температур. Ориентация нарастающей «бульки» будет соответствовать ориентации зерна шейки.[5]

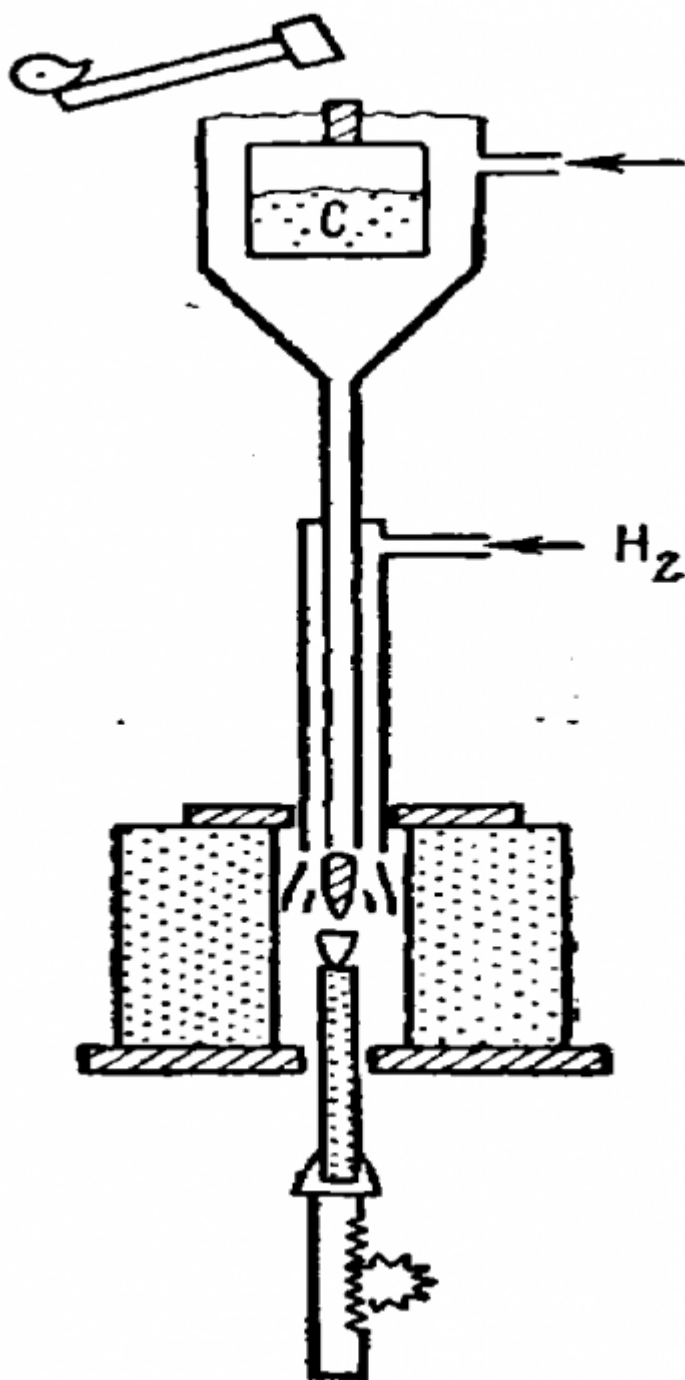


Рисунок 3 - Установка Вернейля [1]

Шихтой для выращивания бесцветного монокристалла корунда служит окись алюминия, к которой при выращивании красного рубина добавляют небольшие количества окиси хрома, а для получения сапфира — окись ванадия и т. д.

Порошок AL_2O_3 (γ - AL_2O_3 в отличие от выращиваемых кристаллов α - AL_2O_3) изготавливается обычно путем прокаливания в определенных условиях алюмоаммиачных квасцов.

Кристаллы, получаемые этим методом, имеют вид опрокинутого конуса. Громадные внутренние напряжения делают их непрочными и легко рассыпающимися на мелкие осколки. Непрочными оказываются и детали, вырезанные из кристалла корунда, уже анизотропного в отношении механических свойств. В практике применения кристаллов корунда не безразлично, как ориентирован кристалл. Предварительно установить расположение главных кристаллографических осей удается только с большим трудом. В результате распиловки и обработки деталей из кристалла корунда 75—80% его идет в отходы. [4]

Проблема получения ориентированных монокристаллов корунда была решена С. К. Поповым. В результате изменения метода монокристаллы корунда получались в виде цилиндрических стержней.

В новой конструкции аппарата разработана точно регулируемая подача шихты. Резервуар, в котором находится шихта, подвешен на тонкой мембране, благодаря чему он может продолжительное время вибрировать от слабых ударов молоточка и просыпать через сито необходимое количество шихты.

Для получения корундовых стержней вершину монокристалла необходимо держать в строго ограниченной зоне пламени, причем можно задавать диаметр стержня, регулируя подачу кислорода. Расширение кристалла производят за счет увеличения подачи кислорода. [4]

Выращиванию высококачественных кристаллов корунда способствовало успешное решение и третьей задачи: определение положения растущего кристалла в зоне пламени гремучего газа.

Автоматический суппорт позволяет просто и точно регулировать скорость опускания кристалла по мере его роста.

Аппарат системы С. К. Попова дает возможность получать стержневые кристаллы диаметром от 2 до 3 мм со скоростью роста в 10—15 раз больше скорости роста обыкновенной бульки. Наблюдаемая средняя скорость роста кристаллов корунда при 2050°С равна 13—18 мм/час. Выращивание осуществляется на затравке с определенной ориентацией и хорошего качества. Соотношение подаваемых водорода и кислорода на заданном режиме роста равно три к одному (H_2 — 2700л/час, O_2 — 700л/час). При таком режиме размеры выращенного кристалла зависят от времени. [3]

Корундовые стержни, диаметр которых по длине не строго постоянен, обладают значительными внутренними напряжениями. После роста кристаллы отжигают в течение нескольких часов до температуры 1900°С в графитовых тиглях.

Методом Вернейля—Попова выращивают также некоторые ферриты, гранаты и сегнетоэлектрические кристаллы.

МЕТОД БРИДЖМЕНА-СТОКБАРГЕРА

Метод Бриджмена-Стокбаргера, или метод направленной кристаллизации, заключается в том, что через печь (рисунок 4), имеющую неравномерное распределение температуры по длине, протягивается ампула с материалом (возможна неподвижная ампула и движущаяся печь). Ампула имеет заостренный конец для исключения образования большого числа зародышей. Кристаллизация этим методом может осуществляться в двух режимах в контейнере: либо при перемещении контейнера с веществом через зону расплавления, либо при плавном снижении температуры в условиях постоянного градиента температурного поля. Эти режимы реализованы в двух вариантах: кристаллизации в вертикальном и горизонтальном направлениях. При вертикальном перемещении контейнера монокристаллы могут вырасти при спонтанном зарождении или на затравку. В случае спонтанного зарождения дну контейнера придают коническую форму. Тигель с расплавом перемещается в печи из высокотемпературной области в низкотемпературную. В результате этого на дне конусообразного тигля начинается кристаллизация, и благодаря геометрическому отбору вырастает один монокристалл, имеющий форму сосуда. Это не позволяет использовать метод Стокбаргера для кристаллизации веществ, расширяющихся при затвердении (Ge, Si и т.д.). Метод прост и экономичен. [2]

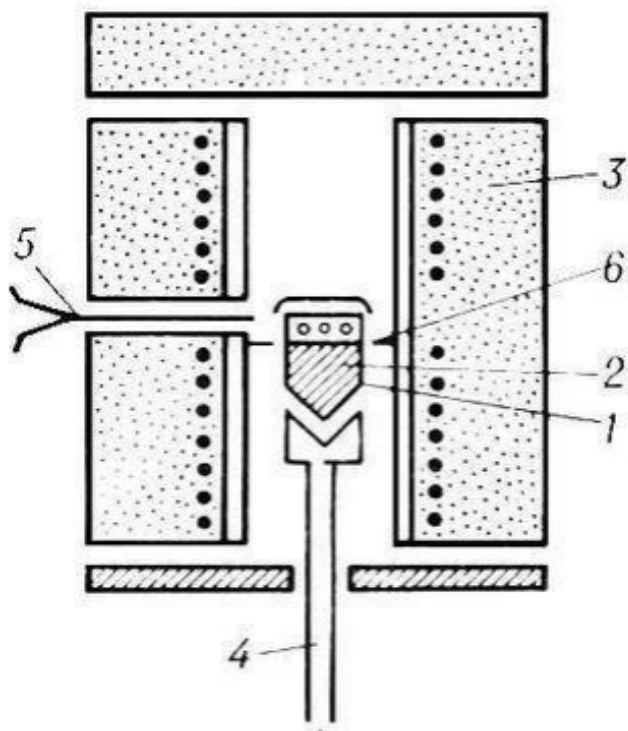


Рисунок 4 – Схема аппарата для выращивания монокристаллов по Методу Стогбаргера – Бриджмена: 1 – тигель с расплавом, 2 – кристалл, 3 – печь, 4 – холодильник, 5 – термопара, 6 – диафрагма. [4]

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Все методы выращивания монокристаллов из растворов основаны на использовании зависимости концентрации C вещества в растворе от термодинамических параметров, определяющих состояние системы

$$C = f(p, T, c'), (2)$$

где c' — концентрация вспомогательных веществ, которые в случае многокомпонентной системы могут находиться в растворе. Величиной пересыщения можно управлять, изменяя по уравнению концентрацию C . В зависимости от того, какой параметр (T , p или c') определяет изменение концентрации C , различают методы выращивания монокристаллов путем изменения температуры, удаления растворителя, изменения давления, концентрации вспомогательных веществ, или комбинированные методы, когда одновременно изменяются два или три параметра.[2]

Способы задания пересыщения (движущей силы кристаллизации) различны. Если пересыщение создается изменением температуры или испарением растворителя, то такие условия кристаллизации называют нестационарными. Кривые растворимости позволяют сделать выбор целесообразного метода выращивания монокристаллов данного вещества. Поэтому, приступая к выращиванию кристаллов какого-либо вещества, необходимо иметь кривую его растворимости и на ней основывать технические расчеты кристаллизации.

Если пересыщение создается тепловой или концентрационной конвекцией раствора, а также вынужденной конвекцией или путем химической реакции в условиях встречной диффузии вещества, то такие условия кристаллизации называются стационарными. Гидротермальный метод представляет собой пример кристаллизации в стационарных условиях.

У растворов метастабильная область значительно уже, чем у расплавов; она еще более сужается при хорошем перемешивании растворов. Вероятность возникновения зародышей возрастает, эта возможность зависит и от количества [1] пересыщенного раствора за счет спонтанного

образования флуктуациями энтропии. Поэтому большое количество раствора в метастабильном состоянии для выращивания больших монокристаллов можно сохранить при малом пересыщении, которое восполняется по мере надобности непрерывной подачей небольших количеств пересыщенного раствора (подпиткой).

Типичными дефектами для кристаллов, полученных из растворов, всегда будут включения маточной среды, но в них ниже плотность дислокаций (получены бездислокационные кристаллы кварца площадью до 300мм²), угол разориентации блоков не превышает первые единицы минут.[2]

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Пересыщенные растворы вещества можно получить путем испарения растворителя. Эти растворы можно регулировать током сухого воздуха, который проходит над поверхностью раствора, увлажняется и удаляется через отверстие в крышке кристаллизатора. При выращивании кристаллов сернокислого лития $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ испарение регулируется с помощью охлаждаемой крышки, на которой испаряющаяся вода конденсируется и тут же отводится из системы. Выращивание кристаллов $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ производится при высокой температуре порядка 95—100°C. Ввиду малой и отрицательной температурной зависимости растворимости $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ в воде, температура кристаллизации поддерживается постоянной, а пересыщение обеспечивается за счет регулируемого слива конденсата.

Кристаллы одноводного сульфата лития выращивают из слабокислых растворов (pH = 4,5—5,0).

При этом используются термостатированные стеклянные кристаллизаторы емкостью около 9 л, схематически изображенные на рисунке 5.

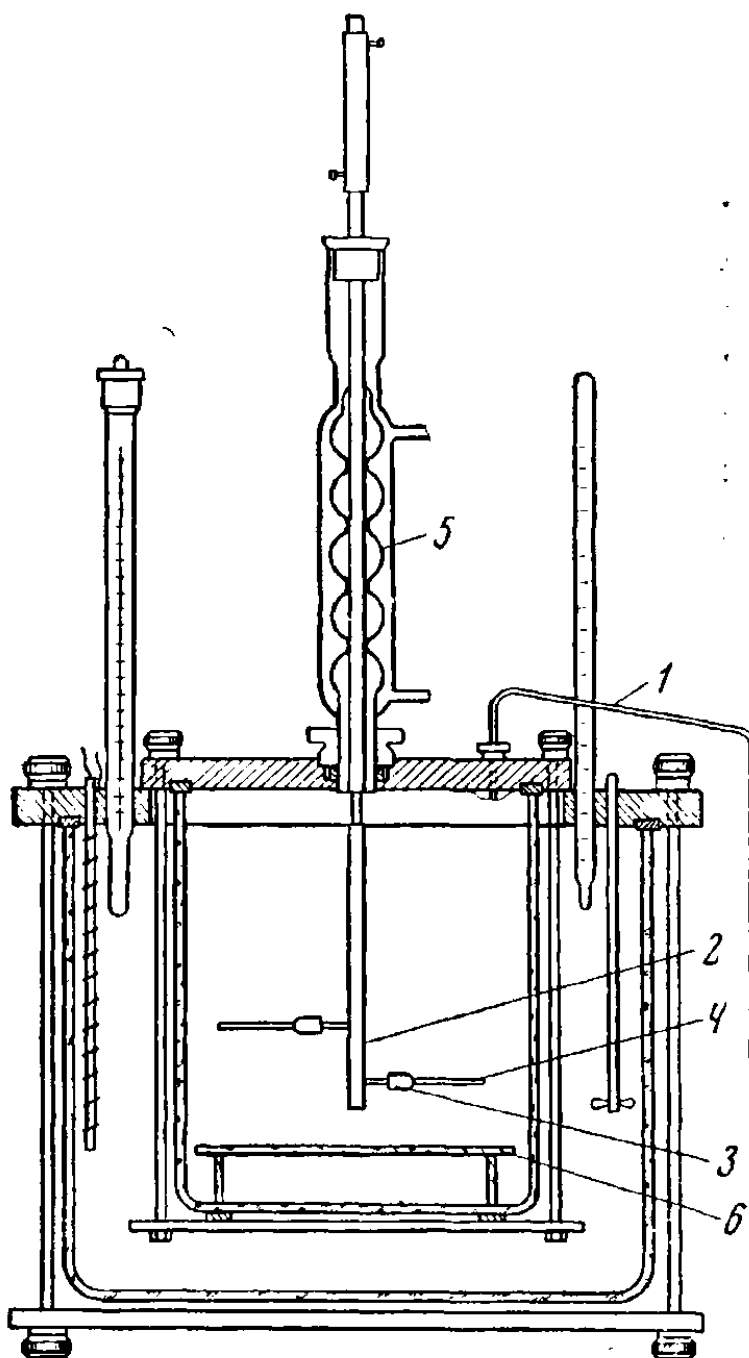


Рисунок 5 - Схема термостатированного кристаллизатора: 1 — сифон; 2 — титановая ось; 3 — цанговые зажимы; 4 — стержневые затравки; 5 — стеклянный шариковый холодильник; 6 — ложное дно [3]

Отвод конденсата осуществляется по принципу сифона. Кристаллы сульфата лития выращивают с подпиткой — по мере слива конденсата добавляется свежий раствор. Для этого кристаллизатор соединяют с сосудом, из которого по принципу сообщающихся сосудов раствор постепенно

поступает в кристаллизатор. Доставку раствора необходимо вести плавно, непрерывно и в количествах, равных количеству сливаемого конденсата. Кристаллоносителем служит вертикальная титановая ось (2) с ввинчивающимися в нее горизонтальными отростками, заканчивающимися цанговыми зажимами (3) для крепления стержневых затравок (4). Ось кристаллоносца проходит через укрепленный на крышке кристаллизатора стеклянный шариковый холодильник (5), применяемый для возврата конденсата. [2]

В кристаллизаторе на высоте 2—3 см укреплено ложное дно (6), в центре которого имеется отверстие диаметром около 5 см. Паразитические кристаллы отбрасываются движением раствора под ложное дно, где они имеют ограниченную -возможность роста и не мешают развитию основных кристаллов.

Удлинение затравки (4— 5 см) совпадает с осью кристалла (Рисунок 6). Сечение затравки для облегчения регенерации берется минимальным, обычно около 3 мм.

В собранный и нагретый примерно до 70°C кристаллизатор заливают подогретый раствор сульфата лития (марки «хч» или «чда») в дистиллированной воде, подкисленной 0,5—1,5 г серной кислоты на 1 л раствора. Температура насыщения раствора (97—100°C) определяется по плотности 1,213—1,214 г/см³. Температура начала роста уточняется визуальным наблюдением за регенерацией затравок и поддерживается постоянной ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) в течение всего цикла выращивания. [3]

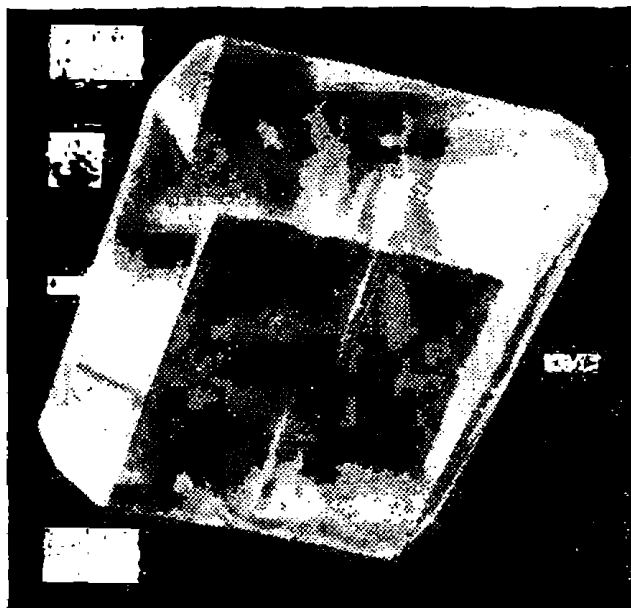


Рисунок 6 - Кристалл сульфата лития [1]

Исходя из размеров установленных затравок, габитуса кристаллов и заданной скорости их роста, рассчитывается суточный график слива конденсата на весь цикл выращивания.

Выращивание производится со скоростью мм/сут по оси y в обоих направлениях. По окончании выращивания раствор сливается и кристаллизатор медленно охлаждается до комнатной температуры, после чего снимают кристаллы. Таким образом, за 40—60 суток выращиваются кристаллы весом до 400 г.

Крупные визуально однородные кристаллы без трещин оказалось возможным выращивать в форме ориентированных блоков (Рисунок 7). Получение таких кристаллов в вынужденной форме производится в статическом режиме. В качестве затравки используется пластинка, вырезанная параллельно одной из медленно растущих граней (100) кристалла. Она укладывается строго горизонтально на дно стеклянного круглого стакана и целиком его покрывает. В неподвижном растворе конвекционные потоки устремляются вверх от любой точки горизонтальной поверхности кристалла, непрерывно перемешиваясь по ней. В случае возникновения микровозвышений рост их тормозится восходящим потоком,

который задерживается там до тех пор, пока соседние участки грани не догонят их в росте. Такой механизм роста позволяет получить визуально однородные кристаллы достаточно большого сечения и нужной формы из неперемешиваемых сильно пересыщенных растворов. [2]

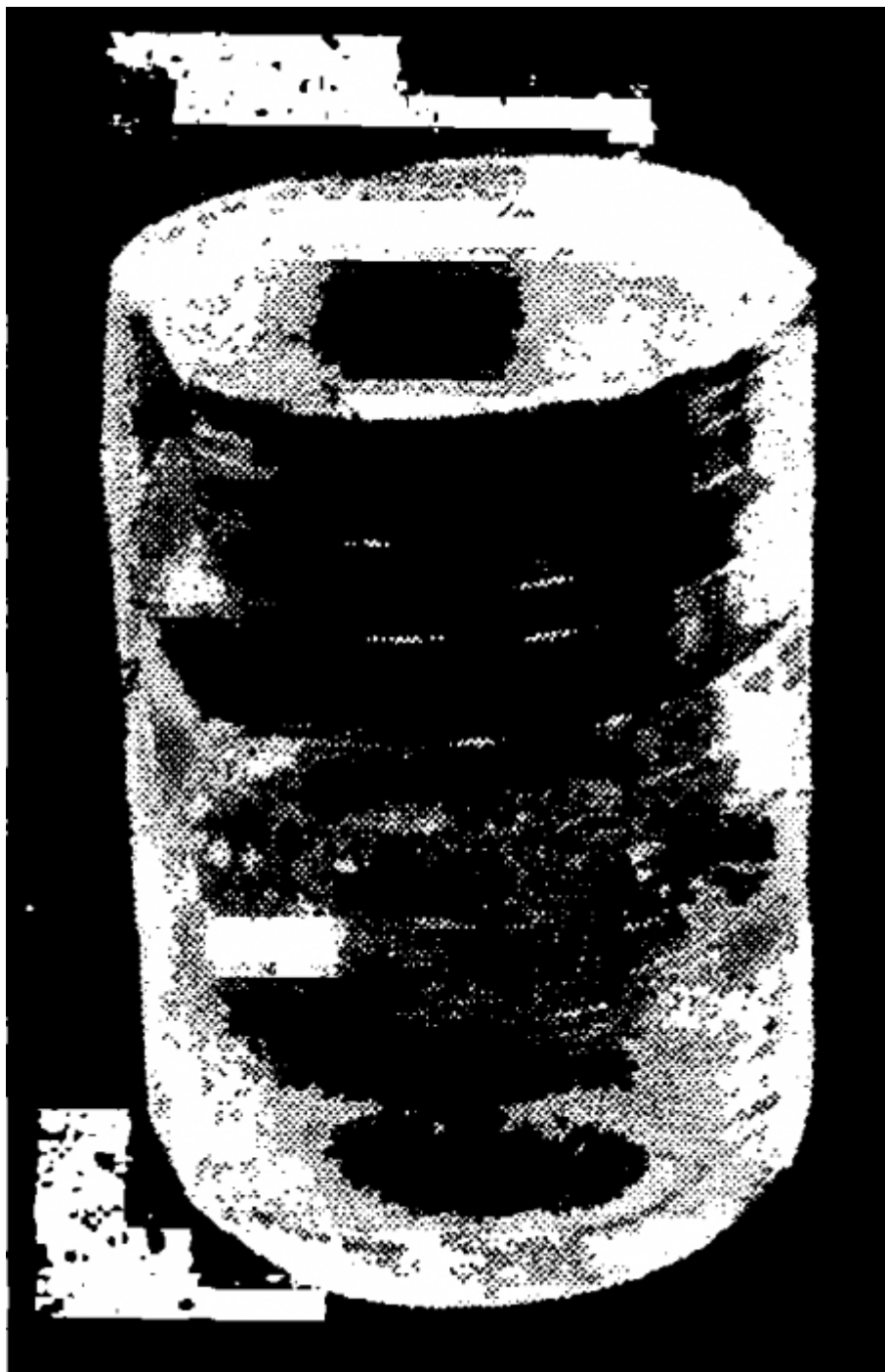


Рисунок 7 - Кристалл сульфата лития в вынужденной форме [7]

В большом 10-литровом стеклянном цилиндрическом кристаллизаторе может одновременно выращиваться до 10 кристаллов в химических стаканах емкостью 150 см, устанавливаемых на решетчатой подставке из стеклянных трубок. Заполненный кристаллизатор покрывают стеклянным диском и герметизируют клеем БФ-4. В диске имеются отверстия для контактного и контрольного термометра, трубки для слива конденсата и трубки, служащие для уравнивания давления внутри и вне кристаллизатора. [1]

Обогрев осуществляется обмоткой из нихрома, прилегающей непосредственно к боковой поверхности кристаллизатора.

Скорость выращивания кристаллов регулируется количеством сливаемого конденсата. После завершения периода регенерации затравок слив конденсата остается постоянным, так как площадь растущих поверхностей не меняется в продолжение всего цикла выращивания. Скорость выращивания, равная 1,5—2 мм/сут, рассчитывается по формуле

$$Q = \frac{SXd \cdot 1000}{c}, (3)$$

где Q — количество конденсата, сливаемого за сутки (в см)/ S — суммарная площадь форм (в см)/ X — скорость роста кристаллов по нормали к растущей грани (в см); d — удельный вес кристалла; C — растворимость сульфата лития (в г/л) при температуре выращивания. По окончании процесса выращивания раствор не сливают, а отключают обогрев кристаллизатора. В результате медленного охлаждения раствора и кристаллов последние не растворяются, а только слегка подтравливаются. [2]

В практике выращивания совершенных монокристаллов следует придавать особо важное значение качеству затравочных кристаллов. Для получения совершенных монокристаллов необходимы совершенные затравки. Это положение распространяется на все случаи выращивания кристаллов на затравках из любого агрегатного состояния. Растущий на затравке монокристалл, как правило, наследует дефекты затравки. Наиболее устойчивой «наследственностью» обладают дислокации. [6]

С уменьшением размера затравки уменьшается ее влияние на качество выращиваемого кристалла. Влияние это осуществляется, прежде всего через слой, приходящийся на регенерацию поверхности затравки. Для обеспечения равномерной однородной регенерации необходимо поверхность затравки подвергнуть соответствующей предварительной обработке (например, травлению). Плохая регенерация является одной из причин растрескивания кристаллов при их обработке. Вокруг затравок малого размера легче обеспечить постоянные условия регенерации ее поверхности: постоянную концентрацию основного и примесного вещества, постоянные пересыщение и температуру. [1]

Считается целесообразным использование затравки, выросшей в тех же условиях, в которых на ее поверхности будет расти кристалл.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Электрофизические свойства кристаллов определяются содержащимися в них структурными дефектами и примесями. Для увеличения продолжительности и повышения стабильности работы необходимо получать совершенные монокристаллы с заданным значением параметров.

В основе всех способов очистки полупроводниковых материалов лежит различие в химических и физических свойствах разделяемых веществ. Чем существеннее это различие, тем легче материалы разделить. Как правило, для получения чистых веществ применяют многоступенчатые технологические схемы, включающие различные химические и металлургические методы очистки. [2]

Итак, получение чистых полупроводниковых материалов производится химическими и металлургическими методами. Химическая очистка, например, германия и кремния заключается в получении их летучих соединений (как правило, галогенидов), которые легко отделяются от примесей и их соединений, а затем в восстановлении предварительно очищенных летучих соединений до элементарных Ge и Si. Металлургические методы заключаются в многократной перекристаллизации слитка основного вещества путем последовательного расплавления его участков. Эти методы основаны на различии содержания примесей в жидкой и твердой фазах, находящихся в равновесии при определенной температуре (рисунок 8).

Для оценки эффективности очистки веществ от примесей при кристаллизации из расплава служит коэффициент разделения примесей K , представляющий собой отношение концентрации растворенного вещества в твердой фазе к его концентрации в жидкой фазе:

$$K = C_s / C_L \quad (4)$$

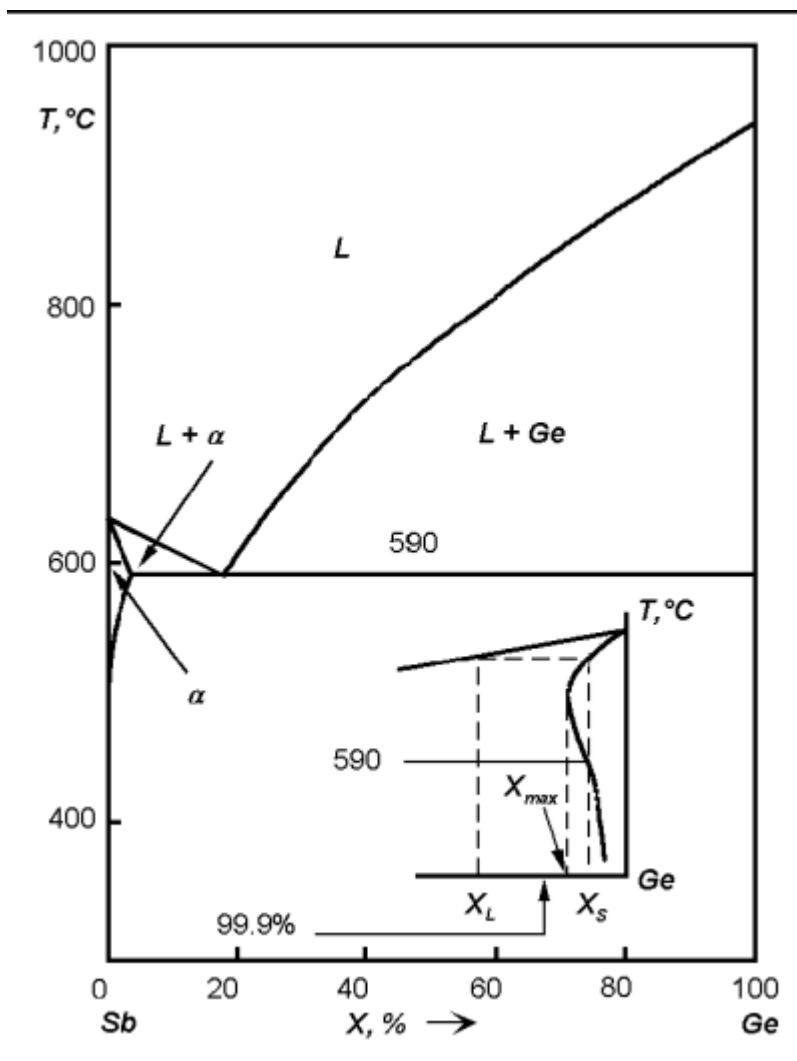


Рисунок 8 - Диаграмма состояния системы Ge–Sb. [7]

Если примесь понижает температуру плавления вещества, то $K < 1$, что часто встречается на практике. Значение K может изменяться в широких пределах от величины менее 10^{-6} до величины более 10.

Различают равновесный и эффективный коэффициенты разделения.

С помощью равновесного коэффициента разделения K_0 характеризуют эффект разделения компонентов смеси в каждый момент равновесия между кристаллом и расплавом. [5]

При малом содержании примеси K_0 не зависит от концентрации и температуры, то есть является постоянной величиной для данной пары веществ. Примерно оценить K_0 ($K_0 > 1$ или $K_0 < 1$) можно по фазовым диаграммам. Тогда становится ясно, как поведет себя примесь в условиях

очистки вещества кристаллизационными методами. Наиболее распространенный метод определения коэффициента разделения основан на измерении концентрации свободных носителей заряда в чистом и легированном полупроводнике (предполагается, что примеси электрически активны).

На рис. 9 значения K_0 для различных примесей в Ge и Si сопоставлены с ковалентными радиусами примесных атомов. Видно, что в Ge лишь две примеси — Si и B — имеют $K_0 > 1$. В Si $K_0 \approx 1$ у примеси бора, что имеет далеко идущие последствия в технологии очистки Si.

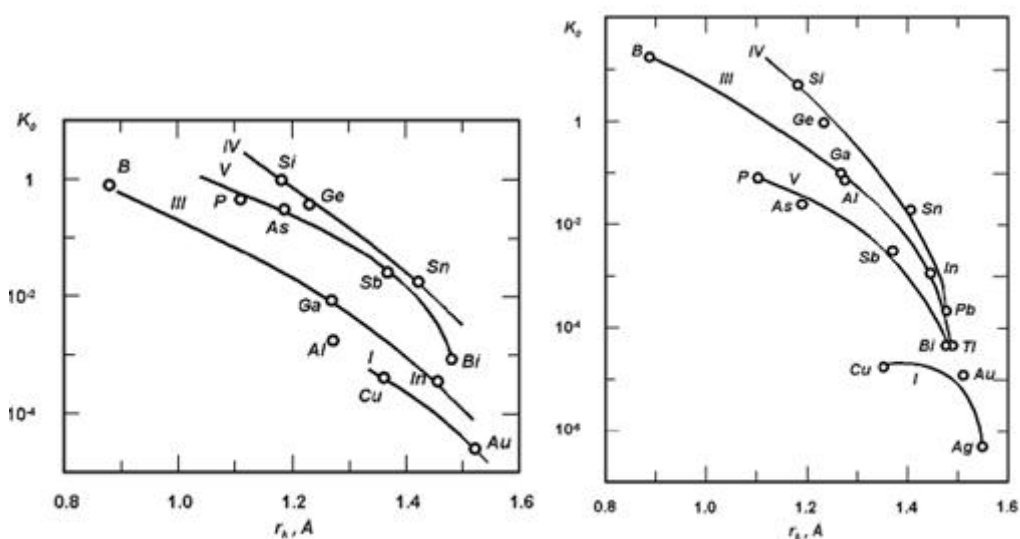


Рисунок 9 - Зависимости коэффициентов разделения примесей в точке плавления Si и Ge от тетраэдрических радиусов примесных атомов. [3]

Отметим, что для всех переходных металлов (Fe, Co, Mn, Ni) в Ge и Si характерны очень малые $K_0 \approx 10^{-5} - 10^{-6}$. Все эти примеси, включая Au и Ag, относятся к разряду «глубоких» и даже в малых концентрациях оказывают сильное влияние на времена жизни неравновесных носителей заряда.

В реальных условиях фронт кристаллизации движется со скоростью большей, чем скорость диффузии примесей в расплаве. Если $K_0 < 1$, тогда по мере роста кристалла за счет того, что твердая фаза содержит меньше примеси, чем исходный расплав, концентрация примеси в расплаве у границы раздела возрастает, что приводит к образованию диффузионного слоя δ , из которого примесь путем диффузии переходит в объем расплава.

Если же равновесный коэффициент разделения примеси $K_0 > 1$, то вблизи поверхности роста ощущается недостаток примеси. В стационарном режиме роста кристалла должен существовать поток примесного компонента от границы роста в глубь расплава, если $K_0 < 1$, или к ней, если $K_0 > 1$. Тогда можно ввести эффективный коэффициент разделения K :

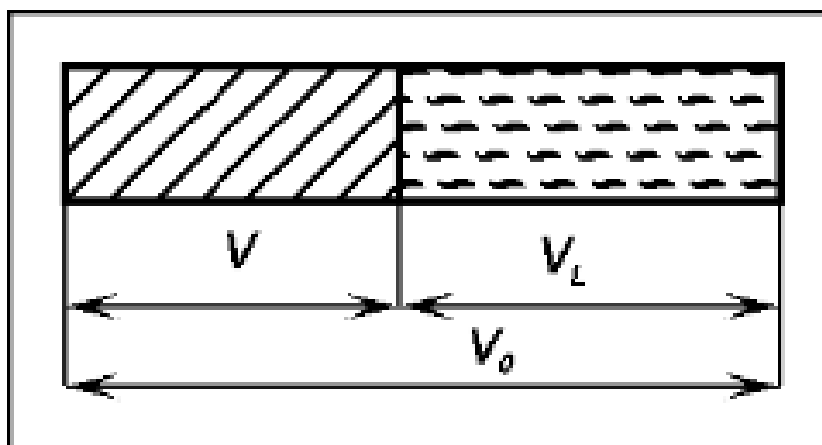
$$K = C_S/C_L, (5)$$

где C_L — средняя концентрация примеси в расплаве. [4]

Для повышения эффективности процесса очистки необходимо предельно приблизить значение K к K_0 . Этого можно достигнуть уменьшением скорости кристаллизации или же интенсивным перемешиванием жидкой фазы.

МЕТОДЫ И ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Рассмотрим сущность основных методов очистки кристаллизацией. Необходимо создать четкую границу между твердой и жидкой фазами и обеспечить ее медленное и равномерное движение вдоль очищаемого слитка. Для этого задают градиент температуры, который обеспечивает направленный отвод тепла и направленное продвижение фронта кристаллизации. Соответственно, примесь будет или «захватываться» твердой фазой (при $K > 1$), освобождая от нее расплав, или оттесняться от границы раздела в расплав (при $K < 1$). При рассмотрении процессов очистки кристаллов, выращиваемых из расплава, все многообразие методов выращивания кристаллов направленной кристаллизацией можно свести к двум идеализированным схемам: нормальной направленной кристаллизации и зонной плавке. В частности, первой схемой описывается процесс очистки кристаллов, выращиваемых широко используемым в промышленной практике методом вытягивания кристаллов из расплава.



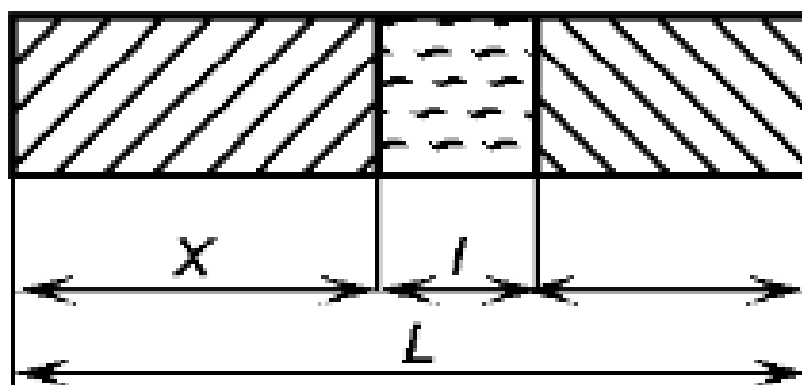
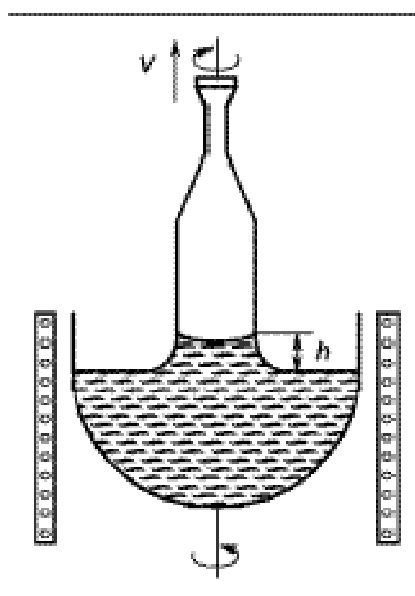


Рисунок 10 - Схема выращивания кристалла методами а) нормальной направленной кристаллизации; б) вытягивания из расплава; в) методом зонной плавки. [3]

В методе нормальной направленной кристаллизации вещество расплавляют в тигле заданной формы, который затем медленно охлаждают с одного конца, осуществляя отсюда направленную кристаллизацию (рисунок 10 а).

В методе вытягивания кристаллов из расплава в расплав опускают затравку в виде небольшого монокристалла, которую затем непрерывно перемещают вверх. Затравка увлекает за собой жидкий столбик, который,

попадая в зону более низкой температуры, непрерывно кристаллизуется. Схема этого метода показана на рисунке 10 б. При зонной плавке в слитке вещества расплавляют только небольшую зону, которую перемещают вдоль образца. По мере ее направленного продвижения впереди зоны происходит плавление вещества, а позади — его кристаллизация (рисунок 10 в). Степень чистоты вещества и распределение примеси вдоль кристалла в каждой из идеализированных схем различаются и являются характеристиками схемы. В настоящее время зонная плавка стала одним из наиболее распространенных кристаллизационных методов, применяемых для глубокой очистки многих материалов. [2]

Отметим, что принципиальное отличие зонной плавки от нормальной направленной кристаллизации заключается в возможности ее многократного повторения, что позволяет повысить степень очистки материала.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ОЧИСТКИ ЗОННОЙ ПЛАВКОЙ

На степень очистки материала методом зонной плавки влияют такие параметры, как ее скорость, чистота контейнера, в котором она производится, и температура плавления очищаемого материала. Как правило, для того чтобы в зоне действительно успевало установиться равновесное распределение оттесненной примеси, берут скорость движения зоны, равную 1–3 мм/ч. [1]

Если учитывать, что для получения предельной очистки необходимо ≈ 10 проходов зоны, то результирующее время очистки оказывается довольно большим. В процессе всего этого времени расплав контактирует с горячим контейнером и окружающими элементами разогретой установки. Если контейнер недостаточно чист, то он сам служит непрерывным источником примесей, и, таким образом, именно эти примеси, а не примеси в исходном материале, лимитируют степень очистки. В промышленных условиях, где длина очищаемых слитков может превышать 0.5 м, для сокращения времени очистки зонную плавку проводят в многосекционном виде, то есть по длине слитка располагают несколько расплавленных зон одновременно. Однако и в этом случае время контакта очищаемого материала со стенками контейнера достаточно большое. Поэтому проблема контейнера ставит в некоторых случаях непреодолимые трудности перед «глубокой» очисткой материала. [4]

Характерным примером может служить кремний, который в расплавленном состоянии активно реагирует с графитом и кварцем, широко используемыми в качестве материалов для контейнеров. Графит хорошо смачивается расплавленным кремнием, поэтому отделить после плавки материал от контейнера оказывается невозможно. Взаимодействие расплавленного кремния с кварцем приводит к загрязнению расплава примесями, имеющимися в кварце, в первую очередь кислородом, а также к растрескиванию слитка и кварцевой лодочки при остывании их после прохода зоны.

Для устранения этих явлений был разработан специальный вид зонной плавки — вертикальная бестигельная зонная плавка, — при которой расплавленная зона контактирует только с газовой фазой.

Важнейшим отличительным признаком монокристаллов кремния, полученных бестигельной зонной плавкой в вакууме, является малое содержание в них кислорода ($\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Это связано с тем, что кислород быстро испаряется из расплавленного Si, поэтому для получения кристаллов с малым содержанием кислорода обычно достаточно одного прохода зоны в вакууме независимо от его содержания в исходном Si. При плавке в газовой атмосфере, меняя состав газовой фазы, можно получить Si с заданным содержанием кислорода. [2]

Анализ содержания остаточных примесей в предельно очищенном Si показывает, что основной акцепторной примесью является бор, а неосновной (донорной) — фосфор. При этом в процессе очистки N_a практически не зависит от числа проходов (так как $K_B \approx 1$), а N_d уменьшается с каждым проходом. Наиболее чистым по суммарной концентрации примесей ($N_d + N_a$) является материал p -типа после 7 проходов, хотя $|N_d - N_a|$ в нем на порядок выше, чем в том же материале после 4–5 проходов. [1]

После 7–10 проходов зоны Si очищается от всех примесей кроме бора, который определяет величину конечного сопротивления Si при полной очистке или степень компенсации при легировании примесями n -типа. Для увеличения чистоты Si по бору или получения некомпенсированного Si дырочного типа с высоким сопротивлением применяется специальный метод зонной плавки: так называемая плавка в атмосфере влажного водорода. В основу этого метода положено удаление бора из расплава за счет реакции с газовой фазой. Используются обычные установки зонной плавки, но в них над расплавом пропускается водород, насыщенный парами воды. Степень очистки растет с уменьшением скорости перемещения зоны и с увеличением числа проходов зоны. Наряду с летучими соединениями бора происходит

улетучивание и части кремния, который осаждается в виде окислов вместе с окислами бора на стенках установки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая рассмотрение методов выращивания и очистки кристаллов отметим следующее.

Методы выращивания кристаллов - технологическая реализация процесса кристаллизации с целью получения монокристаллов и пленок различных веществ. В промышленности и исследовательских лабораториях кристаллы выращивают из паров, растворов, расплавов, из твердой фазы и другими способами, например, синтезируют путем химических реакций, при высоких давлениях, осуществляют электролитическую кристаллизацию, кристаллизацию из гелей и др.

У каждого из методов выращивания и методов очистки кристаллов бывают свои преимущества и недостатки. Например, в методе Вернейля преимуществами являются: отсутствие флюсов и дорогостоящих материалов тиглей, отсутствие необходимости точного контроля температуры и возможность контроля за ростом монокристалла. А недостатками является то, что из-за высокой температуры роста кристаллы имеют внутренние напряжения. Также стехиометрия состава может нарушаться вследствие восстановления компонентов водородом и испарения летучих веществ.

Трудностью метода Стокбаргера – Бриджмена является обеспечение сравнительно небольшого температурного градиента во избежание концентрационного переохлаждения в расплаве. Это может привести к неконтролируемому зарождению и быстрому росту - и как следствие, получаются монокристаллы плохого качества.

Метод Чохральского имеет преимущества по сравнению с аналогичными методами роста монокристаллов - постоянство скорости роста. Это способствует получению бездислокационных монокристаллов с правильной ориентацией, упорядоченной кристаллической структурой, определенными оптическими и электрическими параметрами, высокой чистотой монокристалла и другими свойствами.

Кристаллы некоторых материалов, производимых с помощью метода Чохральского, не могут быть получены методом бестигельной зонной плавки, и наоборот. Некоторые материалы могут быть получены обоими способами.

В случае кремния, слиток, полученный методом зонной плавки, по чистоте обычно существенно превосходит аналогичный, полученный методом Чохральского, но кристаллы, получаемые зонной плавкой, имеют меньшие диаметры, более высокую себестоимость в изготовлении, другое распределение и содержание легирующих и иных примесей, существенных для последующих технологических циклов.

Метод зонной плавки так же обладает рядом недостатков. Основной недостаток — невозможность масштабирования, так как скорость процесса определяется скоростью диффузии примеси. Поэтому метод применяется для конечной стадии очистки при получении особо чистых веществ. Максимальные габариты тигеля — длина 50 см, толщина — 2–3 см, длина расплавленной зоны — 5 см.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Пер. с англ.- Мир, 1988. - 608 с.
2. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин // Т.2 / Пер. с англ.; Под ред. М. И. Каганова – изд. « Мир» Москва, 1979. - 422 с
3. Шишкин Г.Г. Приборы квантовой электроники.: Учеб. пос. для вузов. – М.: Сайнс-Пресс, 2004 г. – 80 с.
4. Шалимова К.В. Физика полупроводников: Учебник для вузов. – 4-е изд., стер. – С.-П.: Лань, 2009. – 400 с.
5. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: «Высш. школа», 1977. – 288 с.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела./ Пер. с англ.; Под ред. А. А. Гусева. – М.: Наука, 1978.
7. Маделунг О. Физика твердого тела: локализация состояния. – М.: Наука, 1985. – 184 с.