

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

Курсовая работа по дисциплине:
«Основы кристаллофизики »
на тему: «Рост кристаллов. Методы выращивания и очистки
кристаллов»

Выполнила: ст. гр. 14ПФ1

Ярославцева Е.А.

Проверил: к.ф.-м.н.

Грозная Е.В.

Принято к защите

11.12.2017 СММ

Дата, подпись преподавателя

Оценка

хорошо СММ

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

Ярославцева Елена Александровна

по дисциплине «Основы кристаллофизики»

Группа 14ПФ1

1.Тема работы: Рост кристаллов. Методы выращивания и очистки кристаллов.

2.Руководитель к.ф-м.н. Грозная Е.В.

3.Срок сдачи студентом законченной работы 11.12.2017

4.Перечень подлежащих разработке вопросов:

- Ознакомиться с основами роста и формы кристаллов.
- Рассмотреть основные методы выращивания кристаллов: из расплавов, растворов, паров.
- Изучить основные методы очистки кристаллов.

Подпись студента

Подпись преподавателя



Содержание

Введение.....	4
1 Рост кристаллов в природе.....	5
1.1 Формы роста кристаллов.....	7
2 Выращивание монокристаллов из расплавов.....	9
2.1 Метод Чохральского	13
2.2 Метод Вернейля	15
2.3 Метод Стокбаргера-Бриджмена	17
3 Выращивание монокристаллов из растворов.....	19
3.1 Кристаллизация при испарении растворителя.....	21
3.2 Гидротермальный метод.....	23
4 Выращивание кристаллов при повышенных давлениях.....	25
5 Методы и принципиальные возможности очистки кристаллизацией.....	26
6 Модификация метода очистки зонной плавкой.....	28
Заключение	31
Список использованных источников	33

Введение

В наше время кристаллы очень распространены в науке и технике, так как обладают различными полезными свойствами. Кристаллы используются в полупроводниках и сверхпроводниках, квантовой электронике и т.д.

Сейчас кристалл можно вырастить искусственно. Известно уже много способов выращивания кристаллов даже в домашних условиях (каменная соль = галит). Кристалл можно вырастить в обыкновенном стакане, для этого требуется лишь определенный раствор и аккуратность, с которой необходимо ухаживать за растущим кристаллом.

Кристаллов в природе огромное множество, так же много существует различных форм кристаллов. Все кристаллы состоят из элементарных частиц, расположенных в строгом порядке внутри кристаллического тела. Во всех без исключения кристаллических постройках из атомов можно выделить множество одинаковых атомов, расположенных в виде узлов пространственной решетки.

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.

1 Рост кристаллов в природе

Кристаллы, которые растут в природе, могут быть самого разного размера: от макроскопических до крупных, размером до нескольких метров длиной. Внешний облик кристалла зависит от того, насколько спокойно проходит их процесс роста. Кристаллы растут очень-очень медленно, некоторые тысячи, а некоторые миллион лет. Но есть и такие кристаллы, которые растут быстро, например кристаллы растворимых солей или некоторые минералы, такие как сера, гематит.

Кристаллы образуются, когда какое-либо вещество или их комплекс переходит из жидкого или газообразного состояния в твердое. Рост кристаллов начинается с образования скелетных форм. При равномерном поступлении вещества во все стороны возникают нормальные кристаллические формы, но чаще всего такого не происходит, потому что кристаллы теснятся со своими соседями. Растущие кристаллы являются препятствием друг другу и мешают правильному ограничению каждого из них. Некоторые отдельные кристаллы, растущие каждый из своего центра кристаллизации, расположенные недалеко друг от друга, срастаются в агрегат минералов. К таким агрегатам минералов относятся друзы, представляющие наибольший интерес среди коллекционеров, так как все индивиды кристаллов развиваются самостоятельно и независимо друг от друга и сохраняют форму одиночных кристаллов. Далее при дальнейшем росте друза перерастает в параллельно-шестоватый агрегат, а его поверхность, образованная головками кристаллов, называется щеткой [1].

Рост кристаллов осуществляется в результате присоединения к нему новых атомов, молекул или более сложных агрегатов. Последнее возможно, если вещество в исходной газовой или жидкой фазах склонно к полимеризации (процессу образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера, олигомера) к активным центрам в

растущей молекуле полимера). Но не всякое присоединение к кристаллу новой частицы того же вещества означает рост кристалла. Присоединение новых частиц к атомно-шероховатым поверхностям происходит с макроскопической точки зрения в любом месте, так что поверхность в процессе роста смещается по нормали к самой себе в каждой своей точке. Такой рост называется нормальным. Атомно-гладкие поверхности, напротив, растут путем последовательного отложения слоев, т.е. тангенциального перемещения ступней. Такой рост называется тангенциальным или послойным [2].

В 1948 году английский кристаллограф Франк выдвинул остроумную догадку: кристалл растет не параллельными слоями не как кирпичная кладка, а подобно винтовой лестнице или спирали. Кристалл при росте как бы накручивается сам на себя, все время продвигая вперед одну и ту же ступень. При выходе этой ступеньки на грани кристалла как бы заготовлена уютная «посадочная площадка» для каждой вновь присоединяющейся частицы. И хитрость здесь в том, что частицы, оседая, присоединяются к ступеньке, а ступенька не зарастает, только число оборотов в винтовой лестнице увеличивается, и грань, продвигаясь вперед, непрерывно растет. Именно так, по представлению Франка, в некоторых местах в кристалле нарушено правильное чередование атомных слоев: атомные слои не параллельны друг другу, а закручены в единую винтовую лестницу. Схема такой атомной винтовой лестницы называется винтовая дислокация.

Однако, когда Франк рассказал о своей гипотезе на конференции по росту кристаллов в 1948 г., слушатели с недоверием отнеслись к его теории, ведь в таком случае на грани кристалла должен быть незарастающий выступ, меж тем известно, что грани у кристаллов гладкие. И тем не менее, Франк оказался прав: на гранях кристаллов действительно имеются спиральные выступы. Оказалось, что тремя годами ранее в 1945 г. в Москве Г. Г. Леммлейн обнаружил, что на зеркально-гладкой, ровной, плоской грани кристалла имеются спиральные ступеньки. Он обнаружил это при помощи

росы, нанесенной на грань кристалла. Росинки оседают и выделяют каждую неровность на поверхности, тогда в микроскоп ученый и разглядел эти выступы. Найденный им метод был назван «методом росы».

Сегодня уже нет сомнений в том, что именно так растут кристаллы из паров, расплавов и из слабо пересыщенных растворов: рост облегчается тем, что в кристалле есть винтовые дислокации и кристалл растет вдоль дислокации, образуя единую винтовую лестницу из атомных плоскостей [3].

1.1 Формы роста кристаллов

В природе можно встретить кристаллы самой причудливой формы. Так, при различных отклонениях от идеальных условий кристаллизации (например, в связках, загрязнённых или сильно пересыщенных среда) вырастают экзотические образования скелетные формы и дендриты (греч.дендрон-дерево), причём скелетные формы это монокристаллы, а дендриты поликристаллические агрегаты. Главная причина образования таких форм более интенсивный подток питающего вещества к выступающим частям кристалла (вершинам и рёбрам), нежели к граням, которые в результате этого отстают в росте. Кристалл, как бы стремясь навстречу питательной среде, быстро наращивает массу ценой искажения формы. Наиболее эффектным примером скелетных форм служат снежинки, каждая из которых является монокристалльным образованием и, будучи помещённой в подходящие условия, может регенерировать в полиэдрическую форму.

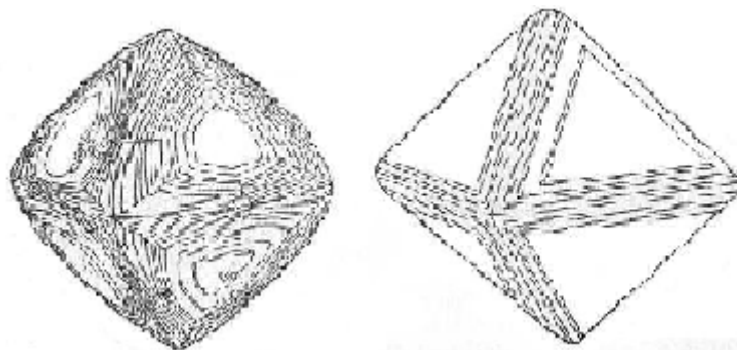


Рисунок 1-фигуры растворения на гранях алмаза

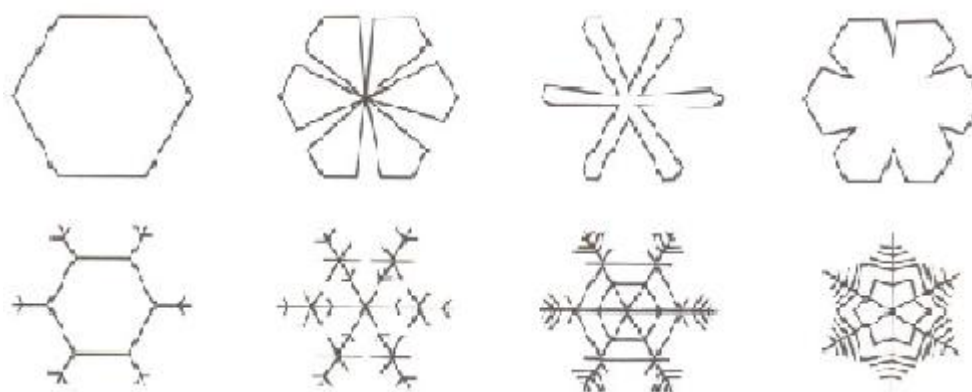


Рисунок 2- восемь основных типов снежинок (по У. Накайя)

Дендритные формы характерны для самородных металлов - золота, меди, серебра и других веществ. Это и «ледяные узоры» на окнах, и ветвистые образования на стенках трещин горных пород.

Одной из распространённых форм являются нитевидные образования («усы») - такие кристаллы, сечение которых в сотни раз меньше их длины. Форма нитевидных кристаллов определяется как их структурой, так и условиями кристаллизации, особенно тогда, когда направлению наиболее интенсивных сил связи в структуре кристалла не противоречит симметрия окружающей среды. Особенностью нитевидных кристаллов является их высокая прочность, во много раз превосходящая прочность обычных кристаллов тех же веществ, химическая стойкость. Причина этого их низкая дефектность.

В природе широко известны нитевидные кристаллы турмалина, цеолитов, рутила TiO_2 , антимонита Sb_2S_3 и др. Причём если нити перечисленных минералов как бы пронизывают другие кристаллы например кальцита CaCO_3 , кварца SiO_2 , флюорита CaF_2 , то такие образования называются волосатиками.

Кристаллизационное давление нитевидных кристаллов очень велико (большая длина при малом сечении). Этим во многих случаях объясняется выталкивание обломков пород при росте параллельных ледяных волокон в почве.

Своеобразными формами минеральных выделений являются сферолиты радиально лучистые агрегаты, состоящие из многочисленных волокон кристаллитов. Образование сферолитов связывают, как правило, с расщеплением монокристаллов в процессе роста (сферокристаллы), а также с ростом отдельных монокристалльных волокон, выходящих радиально из одного центра кристаллизации, каждое из которых - оградённый самостоятельно индивид (рис. 3). Морфологически такие образования трудноразличимы.

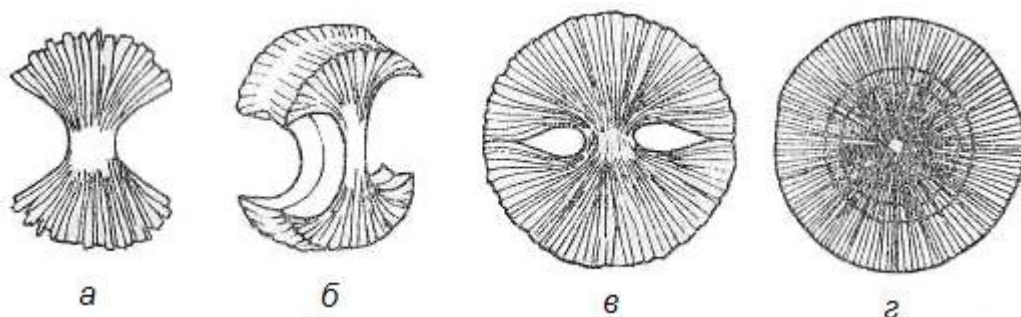


Рисунок 3-схема расщепления кристалла во время роста с образованием сферокристалла (а-в) ; сферолит (г)

Сферолиты характерны для ряда минералов, например кальцита CaCO_3 , арагонита CaCO_3 и др. Их можно увидеть при кристаллизации (затухании) стёкол или опалов SiO_2 , образующихся из коллоидно-дисперсных масс.

Итак, можно сделать вывод о том, что форма кристалла определяется, с одной стороны, его внутренним строением - кристаллической структурой, которая как бы диктует все многообразие возможных форм, а с другой - внешними условиями. И форма растущего кристалла представляет собой результат взаимодействия этих двух факторов.

2 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, $Q_{пл}$ — скрытая теплота кристаллизации.

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.

Застывание магмы – это процесс роста кристаллов из расплавов. Магма представляет собой смесь многих веществ. Выращивание кристаллов из расплавов – это наиболее распространенный способ выращивания кристаллов. Сейчас большинство кристаллов выращивают именно из расплава. Рост из чистого однокомпонентного расплава имеет много общих черт с ростом из раствора. Этим способом специально выращивают : элементарные полупроводники и металлы, оксиды, галогениды (фториды, хлориды, бромиды, иодиды), халькогениды (оксиды, сульфиды, селениды, теллуриды), вольфраматы (соли вольфрамовых кислот) , ванадаты (соли ванадиевых кислот) , ниобаты (соли ниобиевых кислот) и другие вещества. Это не значит, однако, что кристаллизация из расплава неприменима для выращивания монокристаллов более сложного состава, например вольфраматов, ванадатов, ниобатов и др. Вещества, которые плавятся без разложения, используют для выращивания чаще всего. При кристаллизации на состав расплава влияет испарение, термическая диссоциация и окружающая среда [2].

Современные методы вытягивания кристаллов из расплава берут начало от работ Наккена, Чохральского и Киропулоса (рис. 4). Суть этих методов состоит в том, что небольшую монокристаллическую затравку вводят неглубоко в расплав, а потом ее медленно вытягивают. Если температуру затравки сделать намного ниже чем у расплава, то по мере ее вытягивания расплав будет на ней застывать. Таким способом, при очень аккуратном отношении, можно вырастить большие монокристаллы. Если монокристаллической затравки нет, то можно воспользоваться затравкой, которая состоит из нескольких кристаллов. Ее сначала погружают в расплав, а затем вытягивают, при этом делают температуру расплава более высокой , благодаря чему происходит образование шейки. Размеры этой шейки

должны быть малы, чтобы диаметр затравки увеличился. Такая методика помогает получить затравку, которая будет состоять из одного кристалла [5].

Вся совокупность методов выращивания монокристаллов из расплава делится на две группы:

- 1) методы с большим объемом расплава (методы Киропулоса, Чохральского, Стокбаргера, Бриджмена);
- 2) методы с малым объемом расплава (методы Вернейля и зонной плавки).

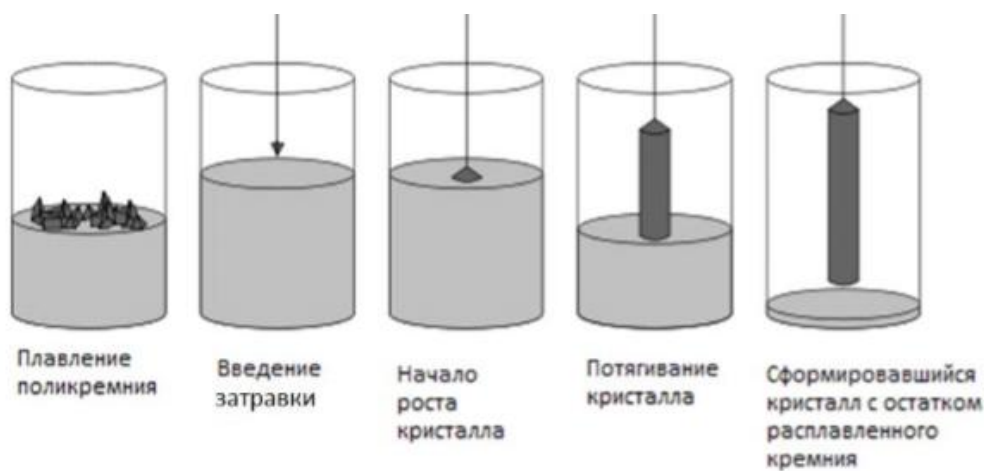


Рисунок 4-выращивание кристаллов вытягиванием из расплава.

Величина объема расплава влияет на характер и интенсивность ряда физико - химических процессов, происходящих в расплаве. Расплавленное вещество может подвергаться термической диссоциации, а продукты диссоциации испаряться в атмосферу. Для подобных веществ, следует ограничить время пребывания в расплавленном состоянии, а точнее их следует выращивать методами с малым объемом расплава. То же условие должно выполняться для веществ, расплавы которых активно взаимодействуют с материалом контейнера и с кристаллизационной атмосферой; чем меньше объем их расплава, тем меньше будет загрязнение кристалла продуктами взаимодействия расплава с окружающей средой.

Основное достоинство кристаллизации из расплава – возможность получения больших скоростей роста по сравнению с кристаллизацией из раствора и отчасти из пара.

Типичные дефекты в кристаллах, выращенные из расплава, являются включения, неоднородное распределение примесей, дислокации и дефекты упаковки, дефекты внедрения и замещения. Возникновение этих дефектов связано со структурой и формой фазовой границы и процессами тепло- и массопереноса [2].

2.1 Метод Чохральского

Чохральский предложил другой способ выращивания кристалла из расплава (рис. 5). Расплав должен втягиваться в капиллярную трубку, где и кристаллизуется в виде монокристалла. А он дальше становится затравкой для последующего вытягивания. Способ Чохральского подходит для выращивания металлических монокристаллов [6].

В методе Чохральского температура расплава поддерживается постоянно, а кристалл по мере его роста медленно вытягивается из расплава. Это позволяет поддерживать практически постоянной скорость кристаллизации. Скорость вытягивания зависит от физико-химических характеристик кристаллизуемого вещества и от диаметра кристалла, так же она 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. Температуру расплава и скорость кристаллизации, определяемую скоростью теплоотвода, можно менять независимо.

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 $\pm 0,5^\circ$.

Расплавление вещества происходит в металлическом тигле обычно с помощью высокочастотного или омического нагрева.

Преимущества метода Чохральского:

- отсутствие прямого контакта между стенками тигля и кристаллом, что способствует получению ненапряженных монокристаллов;
- возможность извлечения кристалла из расплава на любом этапе выращивания, что важно в связи с исследованием условий выращивания;
- возможность изменения геометрической формы кристалла при варьировании температуры расплава и скорости выращивания.

Существенный недостаток метода состоит в наличии разогреваемого контейнера, который может явиться источником загрязнения расплава. Попытки избавления от контейнера, выполненного из инородного материала, привели к созданию способа «холодного тигля», или способ гарнисажа.

Метод Чохральского оказался одним из первых методов, на основе которого сделана система полной автоматизации процесса выращивания монокристаллов с управлением от электронно-вычислительной машины. Основным элементом этих систем является датчик регулирования, который должен обладать высокой чувствительностью и точностью, а также высокой надежностью при длительной его эксплуатации [2].

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 [7].

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

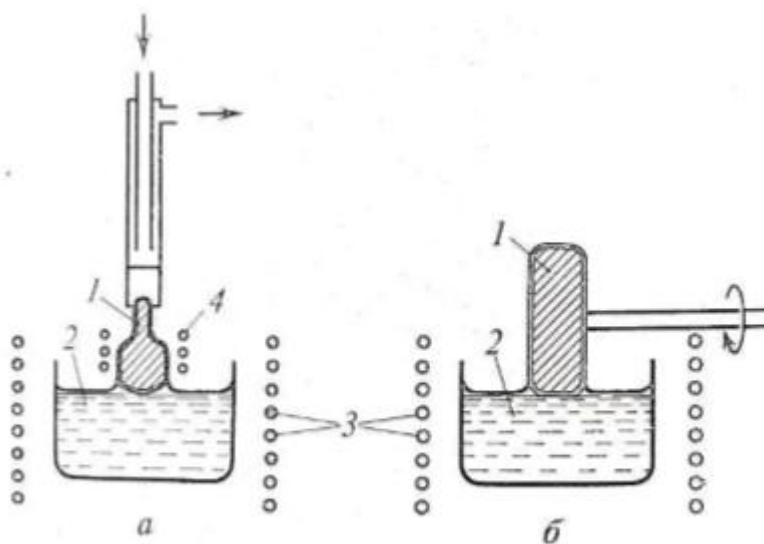


Рисунок 5-схемы аппаратов для выращивания монокристаллов в форме стержней (а) и дисков (б) методом Чохральского. [2]

1 - растущий кристалл, 2 - расплав, 3 - нагреватель, 4 - дополнительный нагреватель. Стрелками показан поток воды или холодного газа и вращение кристалла

2.2 Метод Вернейля

Кроме зонной плавки, единственным способом, при котором не используются тигли, является метод Вернейля, называемый иначе методом плавления в пламени. Методом Вернейля можно выращивать монокристаллы всех соединений, которые до 2800 градусов плавятся конгруэнтно и во время охлаждения не претерпевают слишком больших структурных изменений.

Метод Вернейля был придуман для выращивания искусственных рубинов. В настоящее время этим методом изготавливают заменители драгоценных камней, которые используются в часовых механизмах и точных

приборов. Этот метод годится также для выращивания кристаллов некоторых полупроводниковых окислов [6].

Этот метод заключается в том (рис. 6), что вещество в виде порошка сыплется из бункера через газовую горелку и попадает на верхний оплавленный торец монокристаллической затравки, медленно опускающейся с помощью специального механизма. Пролетая через кислородно-водородное пламя, частицы шихты оплавляются и попадают в тонкую пленку расплава. Так как затравка медленно опускается, то пленка расплава кристаллизуется с нужной скоростью, постоянно пополняясь сверху. При согласованном расходе шихты, водорода и кислорода и скорости опускания затравки толщина пленки поддерживается практически постоянной [2].

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 удастся только с большим трудом. В результате распиловки и обработки деталей из кристалла корунда 75—80% его идет в отходы.

Преимущества метода Вернейля:

- не требуется тигельного материала, поэтому кристаллы не могут быть загрязнены соприкосновением со стенками;
- температура определяется только степенью нагрева, а не устойчивостью тигельного материала;
- конструкция горелки позволяет изменять термические условия и одновременно влиять на размеры кристаллов, в других случаях для этого необходимы печи сложной конструкции;
- нет необходимости в затравочных кристаллах, хотя они часто применяются для экономии времени и материала;

- благодаря постоянному прямому наблюдению можно управлять процессом роста, который протекает с высокой скоростью.

Существенный недостаток этого метода, при низких температурах пламя часто горит беспокойно и им трудно управлять, так как наибольшие изменения состава газа обуславливают сильные изменения температуры [8].

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

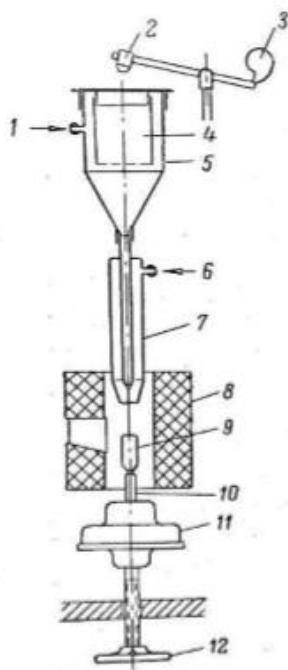


Рисунок 6- разрез современного аппарата Вернейля. [2]

1 - впуск кислорода; 2 - молоток; 3 - кулачковый вал; 4 - сосуд для материала с ситовидным дном; 5 - бункер; 6 впуск водорода; 7 - двухсопловая горелка; 8 - камера горения из огнеупорных камней; 9 - растущий кристалл; 10 - огнеупорный штифт; 11 - перпендикулярно устанавливаемый стол с огнеупорным покрытием; 12 - маховик для установки растущего кристалла по высоте.

2.3 Метод Стокбаргера-Бриджмена

Метод Стокбаргера-Бриджмена, или метод направленной кристаллизации, отличается от метода Чохральского тем, что

закристаллизовывается весь объем расплава, помещаемого обычно в цилиндрический контейнер. Этот метод прост и позволяет выращивать кристалл необходимого диаметра подбором соответствующего контейнера. Расплав помещают в тигель, который опускают через холодную диафрагму [2].

Тигель устроен так, что кристаллизация начинается в суженной его части, благодаря чему образуются затравочные кристаллы, а в итоге – один монокристалл (рис. 7). Для того чтобы выращивался только один кристалл, на дне делают еще одно сужение. В данной установке температура верхней печи составляет 50-80 градусов выше точки плавления, а нижней - 50-80 градусов ниже температуры плавления соответствующего вещества. Перегородка между двумя печами препятствовала распространению теплового излучения. В данном аппарате, конструкция позволяет вести выращивание и в вакууме и в атмосфере инертного газа (азот или аргон). К сожалению этот метод не приемлемый для выращивания кристаллов таких веществ, которые расширяются при затвердевании (германий, кремний и др.). Условия роста такие же как и при вытягивании из расплава. Кристалл будет качественнее при меньшей скорости роста. Обычная скорость установки от 10 до 1 мм\час [8].

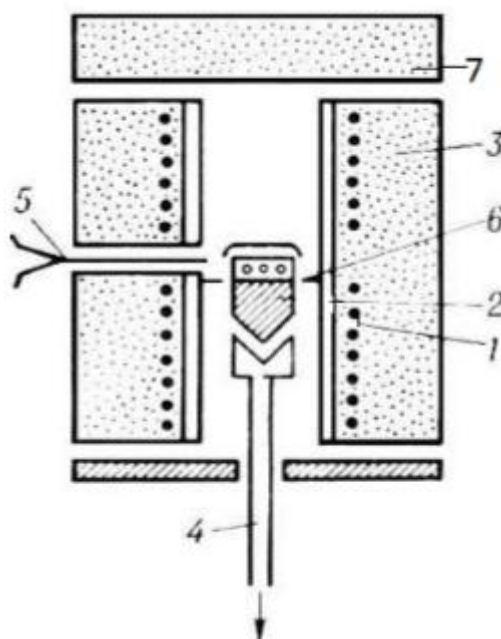


Рисунок 7- схема аппарата для выращивания монокристалла по методу Стокбаргера-Бриджмена [9].

1 - нагревательная обмотка; 2 - огнеупорная труба; 3 - шамотный кирпич; 4 - керамическая или металлическая подставка; 5 - термопара; 6 - тепловой экран; 7 - шамотный кирпич.

3 Выращивание монокристаллов из растворов

Под кристаллизацией из растворов подразумевается рост кристалла, химический состав которого заметно отличается от химического состава исходной жидкой фазы. Растворителями могут быть вода, многокомпонентные водные и неводные растворы, расплавы каких-либо химических соединений [6].

Рост кристаллов из растворов всегда протекает в условиях взаимодействия растворителя с кристаллизующим веществом [2].

При росте кристаллов из растворов из-за присутствия растворителя теоретические прогнозы усложняются. Так как теперь на силы связи решетки идет воздействие от растворителя.

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

, (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 [10].

Для выращивания больших монокристаллов нужно большое количество питательной фазы, которую следует добавлять непрерывно небольшим количеством пересыщенного раствора по мере надобности. Способы задания пересыщения, которые являются движущей силой кристаллизации, очень различны [8].

Выделяют два условия: стационарные и нестационарные. Нестационарными называют условия кристаллизации, когда пересыщение создается изменением температуры или же испарением растворителя. Для того, чтобы вырастить кристалл какого-либо вещества нужно иметь кривую растворимости, которая помогает сделать правильный выбор метода выращивания монокристалла. Если же пересыщение достигается тепловой или концентрационной конвекцией раствора, то такие условия кристаллизации называются стационарными. Примером стационарных условий является гидротермальный метод [5].

Типичные дефекты в кристаллах, выращенных из растворов, являются включения матовой среды (замутненные места). Они возникают из-за слишком высокой скорости роста или из-за расслоения раствора. Еще одним

дефектом могут быть трещины. Они происходят при плохих трещиноватых затравках. Но еще одной причиной трещин может быть то, что используются затравки, полученные в условиях, не соответствующих условиям роста, то есть изменение температуры и pH [8].

3.1 Кристаллизация при испарении растворителя

Пересыщение в этом методе создается за счет увеличения концентрации растворенного вещества при испарении растворителя до значений, повышающих равновесие. Процесс осуществляется при постоянной температуре в строго изотермических условиях. Преимущественное испарение растворителя происходит «самопроизвольно», если обеспечивается контакт раствора с атмосферой. Скорость испарения легко регулируется температурой раствора [2].

Простейшая установка, в которой пересыщение достигается испарением растворителя, была предложена Джонсеном (рис.8). Затравочный кристалл закрепляется в стеклянной пластине, которая укрепляется на мешалке. Скорость испарения регулируется температурой термостата и струей воздуха, который продувается через поверхность раствора, увлажняется и удаляется через отверстие в крышке кристаллизатора [8].

При выращивании кристаллов методом испарения растворителя исключаются все неблагоприятные факторы, обусловленные изменением температуры. С другой стороны, испарение растворителя сопровождается обогащением раствора примесями. Вторым отрицательным моментом метода связан с изменением пересыщения в процессе опыта. Последнее зависит от скорости испарения. В отсутствие затравки, скорость изменения пересыщения пропорциональна отношению площади испаряющей поверхности к объему раствора. В присутствии затравочных кристаллов процесс выращивания пересыщения регулируется растущим кристаллом,

причем чем больше поверхность кристалла, тем интенсивнее она «выбирает» избыток вещества [2].

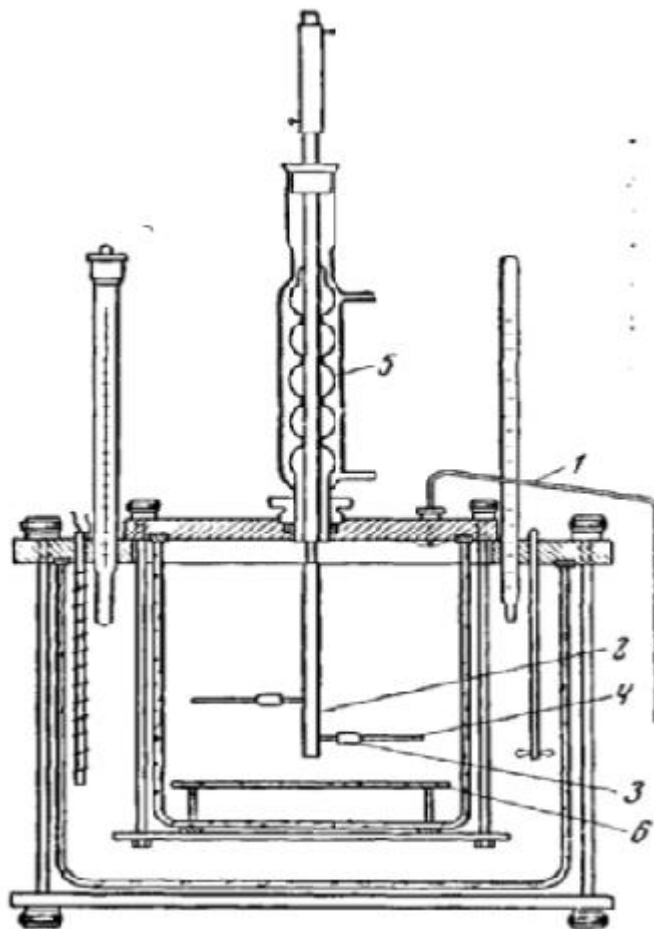


Рисунок 8- схема термостатированного кристаллизатора.

1-сифон, 2-титановая ось, 3-цанговые зажимы, 4-стержневые затравки, 5-стеклянный шариковый холодильник, 6-ложное дно [5].

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 [10].

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.

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

3.2 Гидротермальный метод

Разнообразные способы кристаллизации веществ из высокотемпературных водных растворов при высоких давлениях пара раствора объединяют общим термином «гидротермальный способ» выращивания кристаллов.

Термин «гидротермальный» геологического происхождения. Первые попытки искусственного получения кристаллов в гидротермальных условиях были предприняты минералогами с целью изучения условий природного минералообразования. Первые разработки гидротермального метода выращивания монокристаллов были сделаны Сенармоном и Специя [2].

Наиболее распространенной является модификация гидротермального метода, называемая методом перекристаллизации в условиях положительного температурного градиента (рис.9). На дне автоклава, нагреваемого снизу и охлаждаемого сверху, размещается растворяемое вещество – шихта. Над ней расположены затравки (пластины, выпиленные по определенному направлению из кристалла выращиваемого вещества). В автоклаве создается разность температур (нижняя зона более горячая), чему способствует диафрагма – перегородка с отверстиями, разделяющая верхнюю и нижнюю зоны. Раствор циркулирует между гранулами шихты, насыщаясь веществом выращиваемого кристалла. Одновременно происходит

нагревание гидротермального раствора. Горячий (и потому – более легкий) раствор поступает в верхнюю часть автоклава, где остывает [11].

Гидротермальный метод выращивания кристаллов используется для выращивания кристаллов, которые трудно или невозможно вырастить другими методами, так как наиболее близко имитирует процессы образования минералов в природе [11].

Его отличают: наличие водной среды, температуры выше 100°C и давления выше атмосферного. При гидротермальном методе за счет высоких температур, давлений, введения минерализатора (хорошо растворимое соединение) достигаются условия, позволяющие перевести в растворимое состояние кристаллизуемое вещество и обеспечить необходимо пересыщение раствора и кристаллизацию соединения. Гидротермальный метод позволяет выращивать кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления при температурах более низких [4].

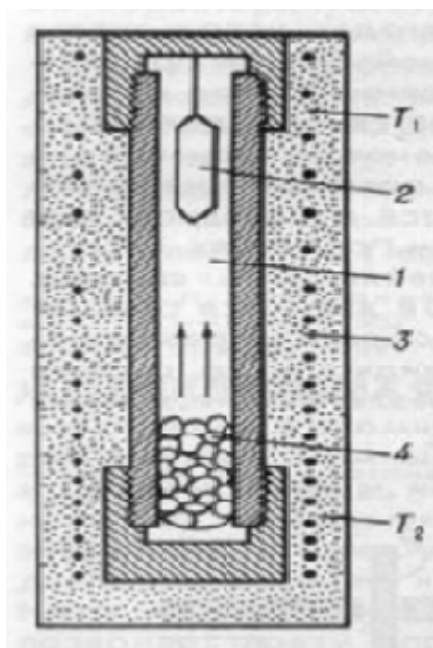


Рисунок 9- схема автоклава для гидротермального синтеза:

1 - раствор 2 – кристалл 3 - печь 4 - вещество для кристаллизации ($T_1 < T_2$).
[11]

Гидротермальный метод оказался чрезвычайно перспективным как при поиске соединений с определенными физическими свойствами, так и при решении другой задачи, а именно, при систематическом физико-химическом исследовании сложных многокомпонентных систем в условиях повышенных температур и давлений [2].

Поскольку гидротермальная кристаллизация осуществляется при относительно низких температурах, значительно ниже температуры плавления, в выращенных кристаллах отсутствуют сильные термические напряжения и неравномерное распределение примесей. Дефекты кристаллов связаны с качеством затравки и условиями роста кристалла [2].

4 Выращивание кристаллов при повышенных давлениях

Под действием высокотемпературных паров образуются хорошо ограненные кристаллы (известковый шпат, кварц, полевошпат, цеолит и др. силикаты). Механизм простых гидротермальных реакций похож с механизмом перекристаллизации. Он состоит из трех ступеней:

- 1) растворение исходных веществ (разложение веществ);
- 2) образование зародышей новых фаз;
- 3) рост новых фаз.

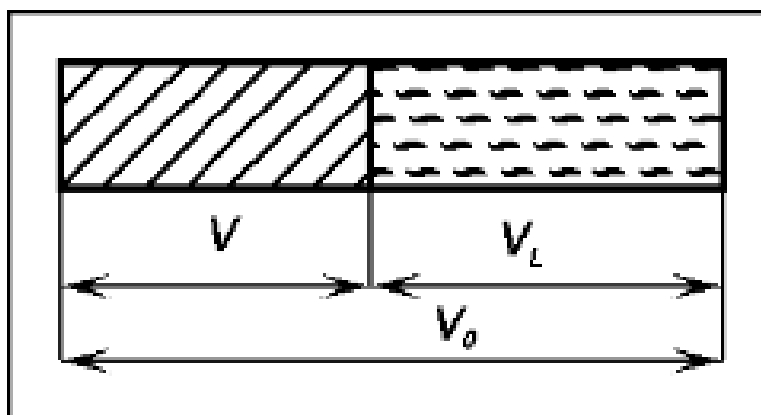
Этот ход реакции можно заметить в любом гидротермальном методе. В таком методе выращивания кристаллов есть свои недостатки, например, изменение концентрации растворов и рост кристаллов нельзя измерить напрямую и наблюдать.

В настоящее время гидротермальные процессы широко используются в промышленности, так как они ускоряют ход реакции. Область давления и температуры ограничена снизу давлением $p=1$ атм. и $T=100$ градусов, а сверху давление и температура не ограничены.

К сожалению, растворимость при высоких температурах и давлениях можно исследовать с гораздо меньшей точностью, чем при нормальных условиях [8].

5 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.



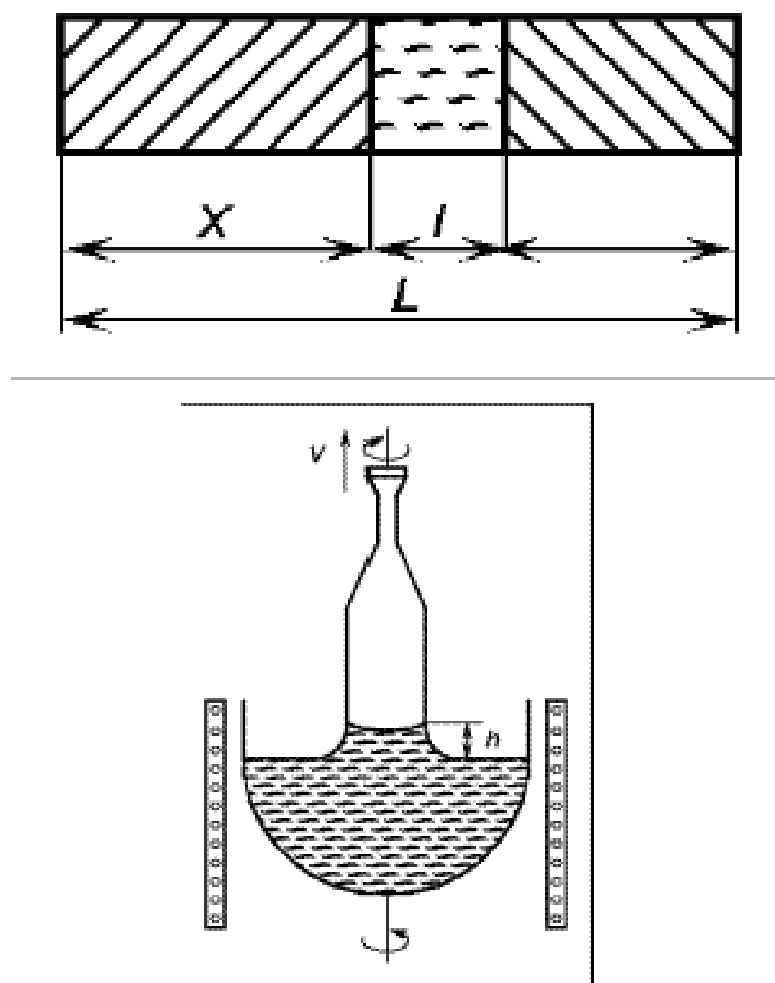


Рисунок 10 - Схема выращивания кристалла методами а) нормальной направленной кристаллизации; б) вытягивания из расплава; в) методом зонной плавки [3].

В методе нормальной направленной кристаллизации вещество расплавляют в тигле заданной формы, который затем медленно охлаждают с одного конца, осуществляя отсюда направленную кристаллизацию (рис.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 (рис.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 (рис.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 [8].

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

6 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 отесненной примеси, берут скорость движения зоны, равную 1–3 мм/ч [8].

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 [10].

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 [8].

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 [8].

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.

Список использованных источников

1. Лодиз Р. А., Паркер Р. Л., Рост монокристаллов, перевод с английского языка под ред. А. А. Чернова и А. Н. Лобачева, издательство «Мир», Москва, 1974, с.- 540.
2. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н, Современная кристаллография (том III). Образование кристаллов, издательство «Наука», Москва, 1980 год, с.-407
3. Кантор Б.З, Минерал рассказывает о себе, издательство «Недра», Москва, 1985 год, с.- 165.
4. <http://dic.academic.ru/dic.nsf/es/82502/МЕТОДЫ>
- 5.Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П., Выращивание кристаллов из растворов, издательство «Недра», Ленинград, 1983 год, с.-200
6. Процессы роста и выращивания монокристаллов, Перевод с английского, под редакцией Шефтеля, издательство Иностранной Литературы, Москва, 1963 год, с-530
7. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: «Высш. школа», 1977. – 288 с
8. Вильке К.-Т., Методы выращивания кристаллов, перевод с немецкого Л.А.Рейхерта, издательство «Недра», Ленинградское отделение, 1968 год, с.-423
9. <http://slovari.yandex.ru/~книги/БСЭ/Монокристалл/>
10. 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
11. http://museion.ru/material/data1/2.1/vyrashivanie_gidroterm.html

12. <http://mindraw.web.ru/cristall8.1.htm>

13. Елифанов Г. И. Физика твердого тела. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: «Высш. школа», 1977. – 288 с