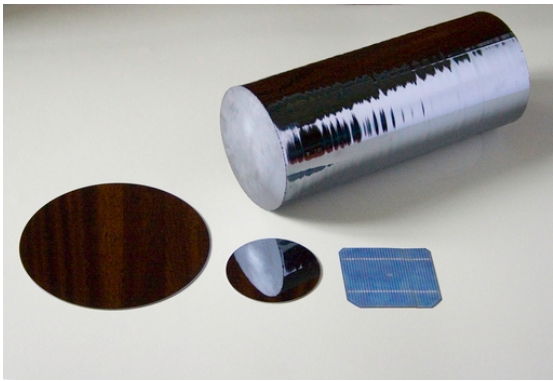


# МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

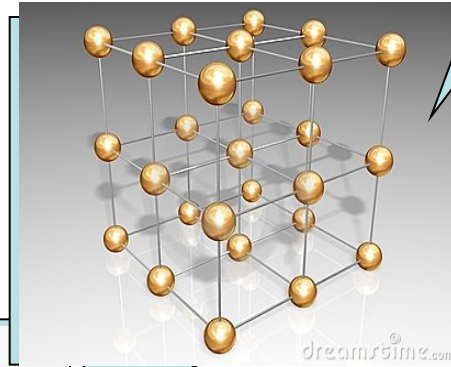
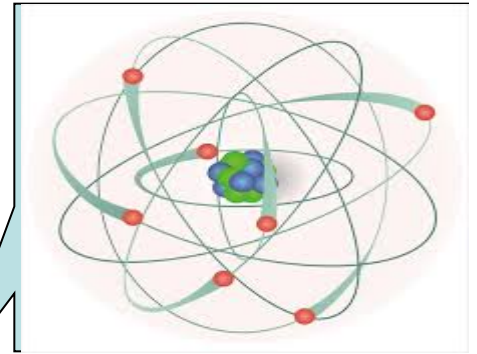
## МОДУЛЬ 1. Методы получения объемных моно- и поликристаллических материалов

### Лекция 2.

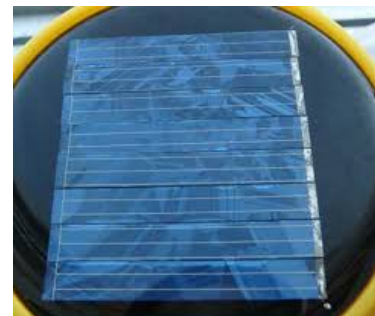
Методы выращивания кристаллов. Кристаллизация из газовой (паровой) фазы при градиенте давления. Кристаллизация из расплавов при температурном градиенте. Кристаллизация из растворов при градиенте концентрации на границе раздела кристалл-раствор.



Монокристаллический кремний



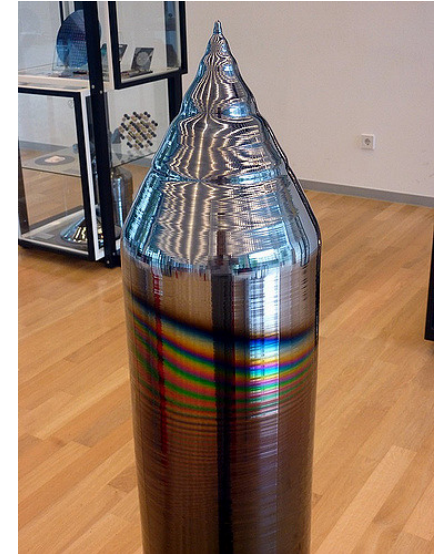
Поликристаллический кремний



# Кристаллизация

**Кристаллизация** расплавленного материала состоит из двух элементарных, одновременно протекающих процессов:

- 1) зарождения зародышей или центров кристаллизации;
- 2) роста кристаллитов из этих центров.



**Выращивание** монокристаллов возможно как с использованием монокристаллических **затравок**, так и **спонтанно**.

Рост кристаллов на затравках одноименного материала называют **гомоэпитаксиальным**.

Рост на других подходящих по кристаллографическим параметрам поверхностях – **гетероэпитаксией**.

**Движущая сила** кристаллизации любого типа — разный характер **изменения свободной энергии** металла в жидком и твердом состояниях в зависимости от температуры.

Равновесное состояние системы при постоянных температуре и объеме можно охарактеризовать минимумом **свободной энергии** Гельмгольца

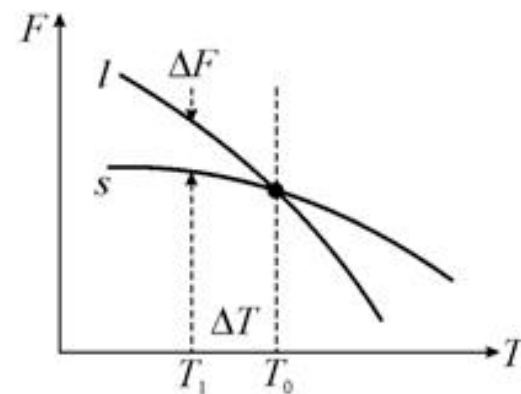
$$F = U - TS,$$

где  $U = E_{св} + \int_0^T C_p dT$  - **внутренняя энергия**, равная сумме энергии связи частиц  $E_{св}$  и тепловой энергии, определяемой **температурой**  $T$  и теплоемкостью  $C_p$ ,  $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$  - **энтропия** системы.

**Кривые** солидуса  $s$  и ликвидуса  $l$  для свободной энергии твердого тела и жидкой фазы **убывают** из-за влияния энтропийного члена.

Для жидкой фазы **скорость убывания** больше, чем для твердой, за счет того, что степень неупорядоченности жидкости больше, чем у твердого тела.

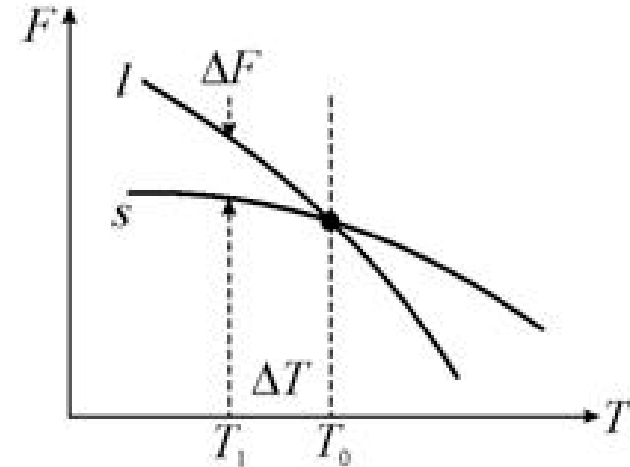
При **температуре выше** некоторой критической  $T_0 = T_{nl}$  **меньшей** свободной энергией обладает вещество в **жидком** состоянии, а при температуре **ниже**  $T_0$  энергетически более устойчиво **твердое** состояние металла



Вид зависимости свободной энергии от температуры для твердой –  $S$  и жидкой –  $l$  фаз

При **температуре**  $T_0$  в равновесии находятся **две фазы**: расплав и кристалл.

$T_0$  — это **теоретическая** температура кристаллизации. Затвердевание металла при этой температуре еще не происходит. Для кристаллизации необходимо образование зародышей и их рост в результате присоединения частиц контактирующей с ними жидкости. Это достигается при температуре ниже критической, т. е. при переохлаждении.



При **температуре**  $T_1 < T_0$  идет **фазовое превращение** расплава в кристалле. Температура  $T_1$ , при которой практически начинается кристаллизация, называется **фактической** температурой кристаллизации.

Разность между теоретической и фактическими температурами кристаллизации называется степенью переохлаждения.

Переохлаждение на величину (степень переохлаждения) приводит к тому, что расплав становится метастабильной по отношению к кристаллу.

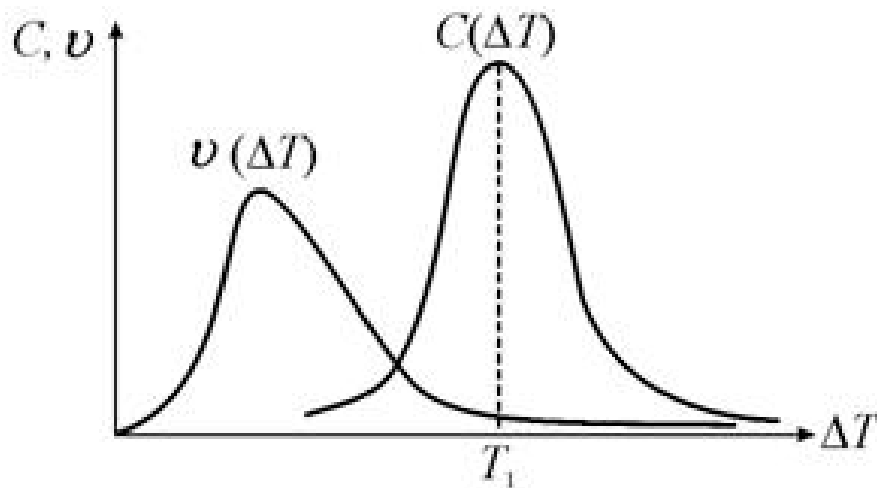
**Переохлаждение** в чистых металлах называется **термическим**, в сплавах, где температура плавления уменьшается с повышением концентрации примеси, — **концентрационным**.

## Кинетика кристаллизации

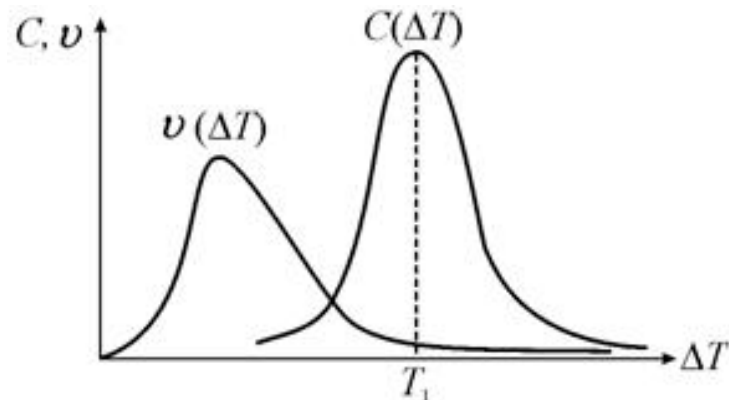
Кинетика процесса кристаллизации описывается двумя величинами:

- **скоростью образования** центров кристаллизации  $C$  в единице объема за единицу времени;
- линейной **скоростью роста**  $v$  кристалла, равной скорости перемещения растущей грани кристалла по нормали к этой грани.

Кривые  $C(\Delta T)$  и  $v(\Delta T)$  имеют максимумы, что объясняется тем, что при малых степенях переохлаждения  $\Delta T$  наблюдается возрастание скорости роста кристалла и скорости образования центров кристаллизации  $C$ , а при больших степенях переохлаждения  $\Delta T$ , в результате роста вязкости, имеет место их падение.



Кривые линейной скорости роста и скорости образования центров кристаллизации



Кривые линейной скорости роста и скорости образования центров кристаллизации

Часто максимумы  $C(\Delta T)$  и  $v(\Delta T)$  довольно сильно сдвинуты относительно друг друга по шкале температур. При этом центры кристаллизации в области максимума скорости роста еще не образуются, а в области максимума скорости образования центров кристаллизации линейная скорость роста уже мала. Это тормозит суммарную скорость кристаллизации, и полное время этого процесса растет.

**Кристаллизация идет только за счет пересечения ветвей.**

Ее можно ускорить, если, охладив расплав до температуры максимума кривой  $C(\Delta T)$ , выждать некоторое время, пока не образуются центры кристаллизации, а затем, нагрев систему, вернуть ее в область максимума скорости роста.

Рост кристаллов возможен только тогда, когда вблизи поверхности кристалла поддерживается постоянный градиент температуры, что подразумевает наличие в кристаллизационной установке нагревателя и холодильника.

Способы выращивания – это разные способы отвода теплоты кристаллизации

## Методы выращивания монокристаллов

- из расплавов (скорость выращивания 0,1-1 см/ч.)
- из растворов (скорость выращивания 0,1 - 1 мм/сут.)
- из газовой фазы (скорость выращивания 0,1-1 мкм/ч.)

**Расплав** — это жидкая фаза, состав которой **соответствует** составу кристаллизующегося нелегированного вещества или соединения.

**Раствор** — это жидкая фаза, состав которой **отличается** от состава выращиваемого нелегированного вещества или соединения.



Процесс кристаллизации из жидкой фазы состоит из следующих этапов:

- 1) подвод кристаллизующегося компонента к поверхности роста (фронту кристаллизации);
- 2) поверхностная диффузия (миграция по поверхности роста и встраивание атомов в кристалл);
- 3) диффузия в объеме кристалла (миграция в кристалле);
- 4) отвод скрытой теплоты кристаллизации от поверхности роста.

Все технологические методы выращивания монокристаллов из расплавов можно разделить на две группы:

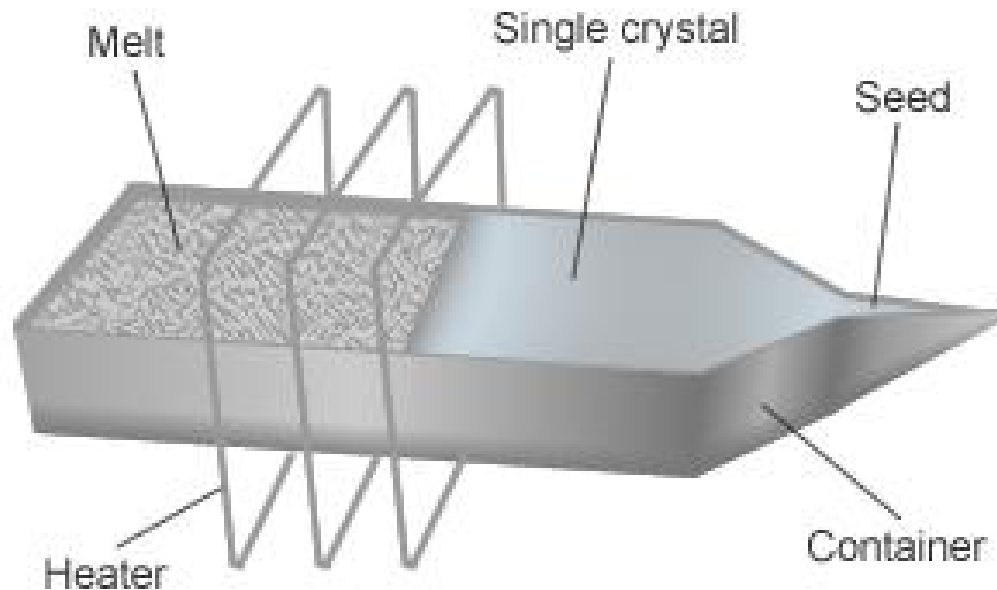
- а) тигельные методы;
- б) бестигельные методы.

## Методы нормальной направленной кристаллизации

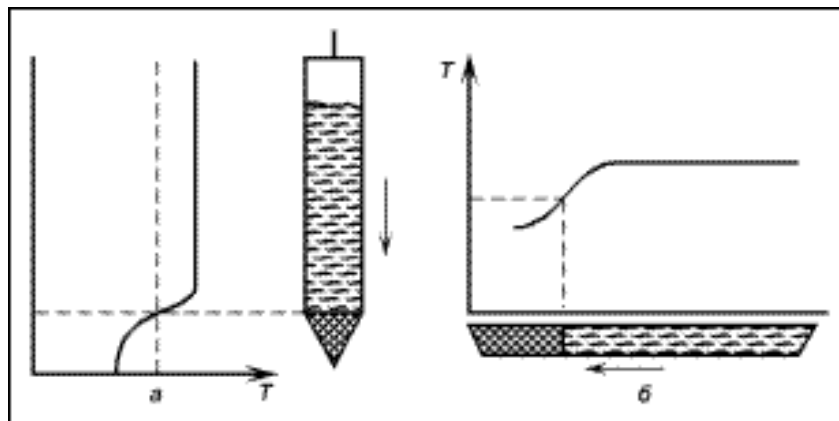
В методах нормальной направленной кристаллизации заготовка расплавляется целиком, а затем расплав кристаллизуется с одного конца.

Рост кристалла, таким образом, происходит в контакте со стенками тигля, содержащего расплав.

Переохлаждение на фронте кристаллизации осуществляют путем перемещения тигля с расплавом относительно нагревателя, или нагревателя относительно тигля.



В зависимости от расположения тигля с материалом различают вертикальный (метода Бриджмена) (а) и горизонтальный (б) методы нормальной направленной кристаллизации.



Предварительно тщательно очищенный исходный материал загружают в тигель и расплавляют; процесс проводят в вакууме или в нейтральной атмосфере в герметичной камере.

Затем начинается охлаждение расплава, причем наиболее интенсивному охлаждению подвергается оттянутый заостренный участок тигля: здесь зарождаются центры кристаллизации.

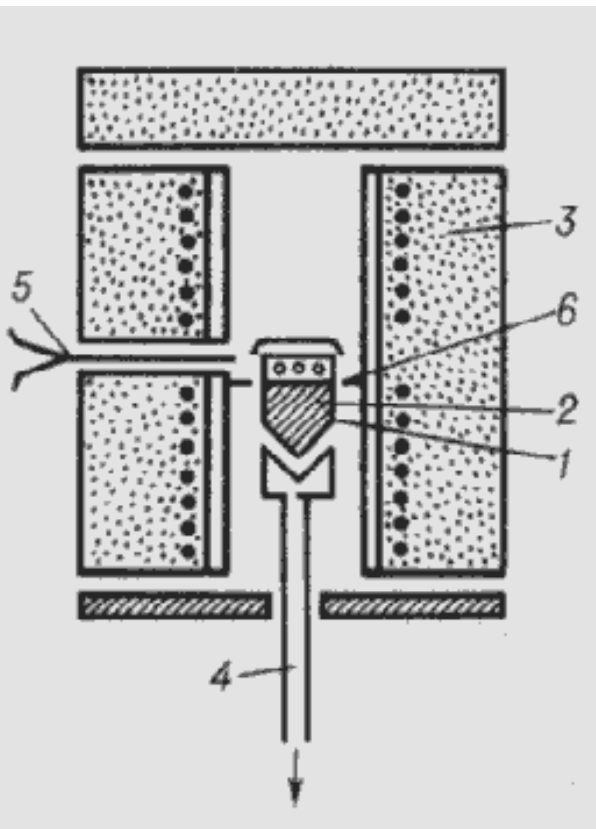
Заостренный конец используется с целью увеличения вероятности образования только одного центра кристаллизации, поскольку объем расплава, находящегося в заостренной части тигля, невелик.

С течением времени по мере перемещения тигля с расплавом относительно нагревателя фронт кристаллизации перемещается в сторону расплава и постепенно весь расплав в тигле закристаллизовывается.

## Метод Стокаберга-Бриджмена

Расплав в тигле с коническим дном опускается в холодную область печи.

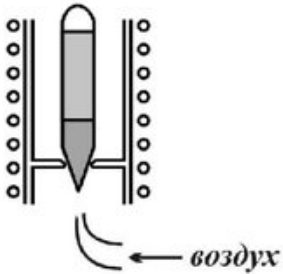
В методе **Стокаберга-Бриджмена** спиралеобразный нагреватель разделен на две отдельные секции, позволяющие обеспечивать заданный температурный профиль в печи. Между этими секциями помещается специальная кольцеобразная диафрагма, предназначенная для обеспечения резкого перепада температур в зоне кристаллизации.



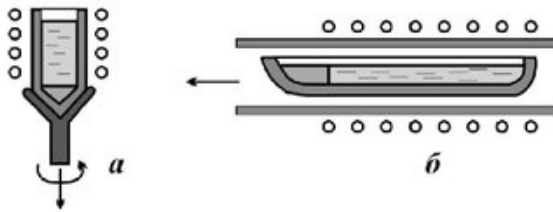
В начальный период процесса контейнер располагается в верхней (горячей) камере и после расплавления шихты он постепенно опускается с заданной скоростью через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру.

- 1 - тигель с расплавом,
- 2 - кристалл,
- 3 - печь,
- 4 - холодильник,
- 5 - термопара,
- 6 - тепловой экран.

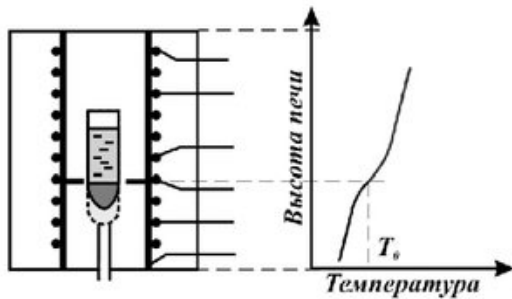
# Метод направленной кристаллизации



**Обреимова –Шубникова.**  
Охлаждение кристалла естественным способом (воздухом) в процессе его извлечения за пределы камеры



**Метод Бриджмана**



**Метод Стокбаргера**

# Выращивание кристалла на затравку по методу Чохральского

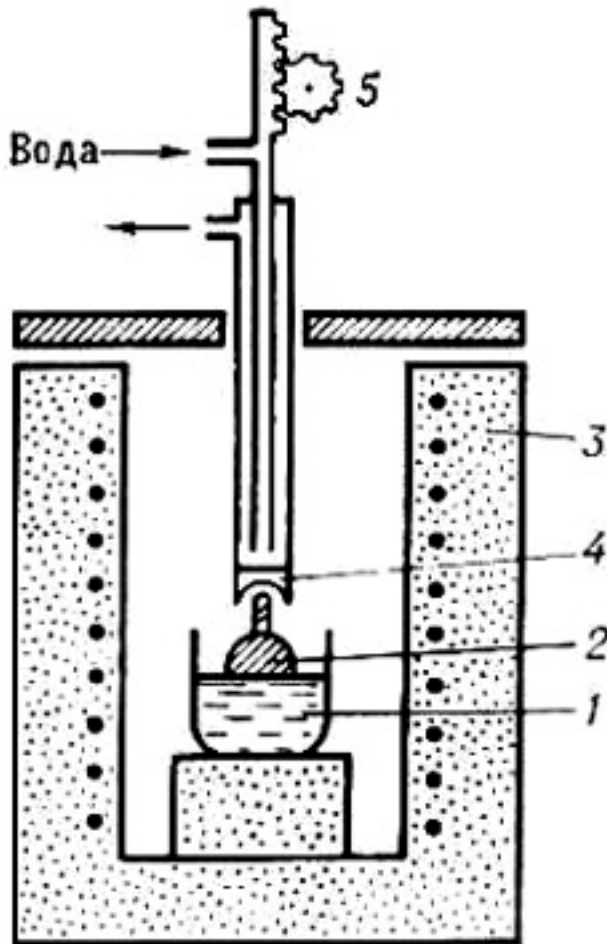
В один прекрасный день польский химик Ян Чохральский уронил ручку в тигель с расплавленным оловом и, недолго думая, полез за ней в контейнер.

Вытаскивая её из расплава, Ян увидел, что вслед за ручкой тянется нить застывшего металла.

Немного фантазии, и вот, появился метод получения цельных монокристаллов: на поверхность расплава опускается кристалл-затравка, вокруг которого начинается процесс роста.



# Выращивание кристалла на затравку по методу Чохральского



В слегка перегретый расплав (1) опускают предварительно прогретую монокристаллическую затравку (2), имеющую заданную кристаллографическую ориентацию.

Намного оплавливают затравку для удаления дефектов, которые могли возникнуть в ее поверхностных слоях в результате механической обработки.

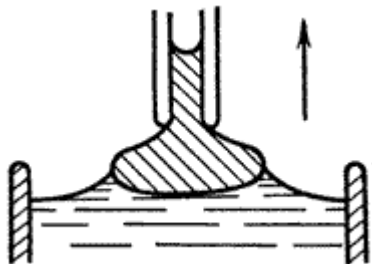
Для создания более симметричного теплового поля и перемешивания расплава затравка вращается со скоростью  $\sim 60$  об/мин.

После этого несколько снижают мощность нагрева (3), если это необходимо, и включают подъемный механизм (5).

Схема аппарата для выращивания монокристаллов по методу Чохральского:

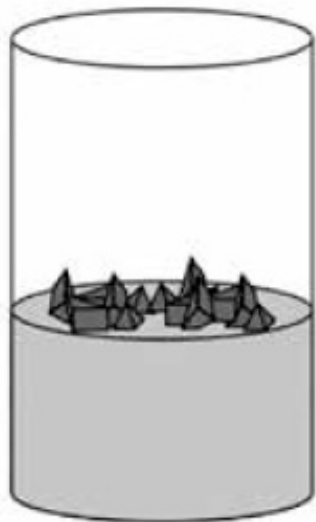
1 — тигель с расплавом; 2 — кристалл; 3 — печь; 4 — холодильник;

5 — механизм вытягивания

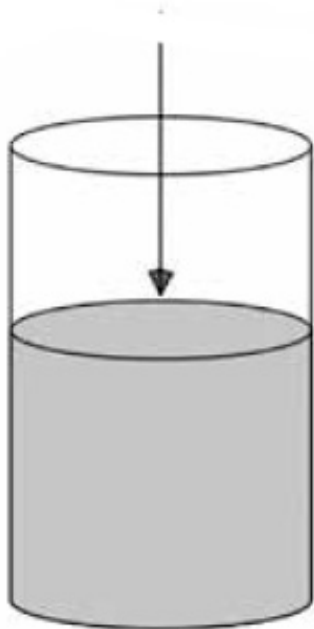


Продолжая вращаться, затравка начинает медленно подниматься вверх, увлекая за собой столбик расплава (удерживаемый силами поверхностного натяжения).

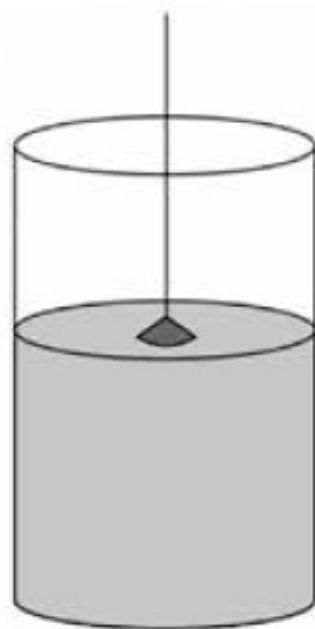
Этот столбик жидкости, поднявшийся над зеркалом расплава, попадает в область пониженных температур; в этих условиях, благодаря отводу тепла через затравку происходит кристаллизация.



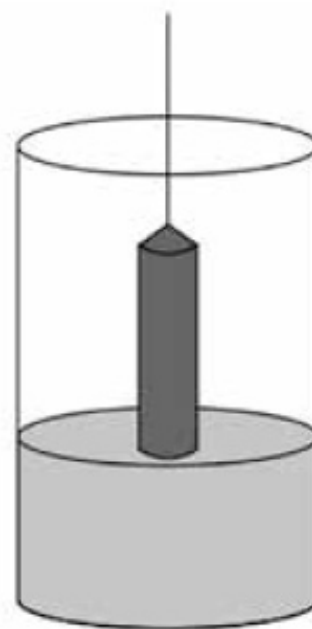
**Плавление кремния**



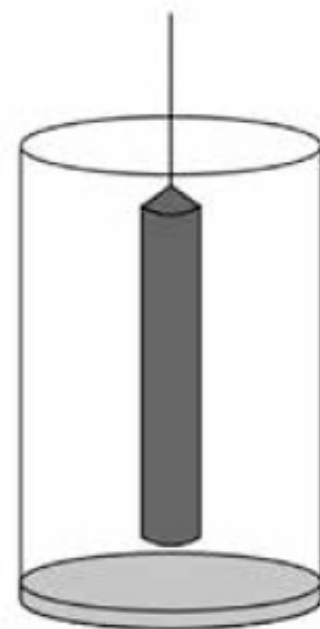
**Внесение затравочного кристалла**



**Начало роста монокристалла**



**Вытягивание кристалла**



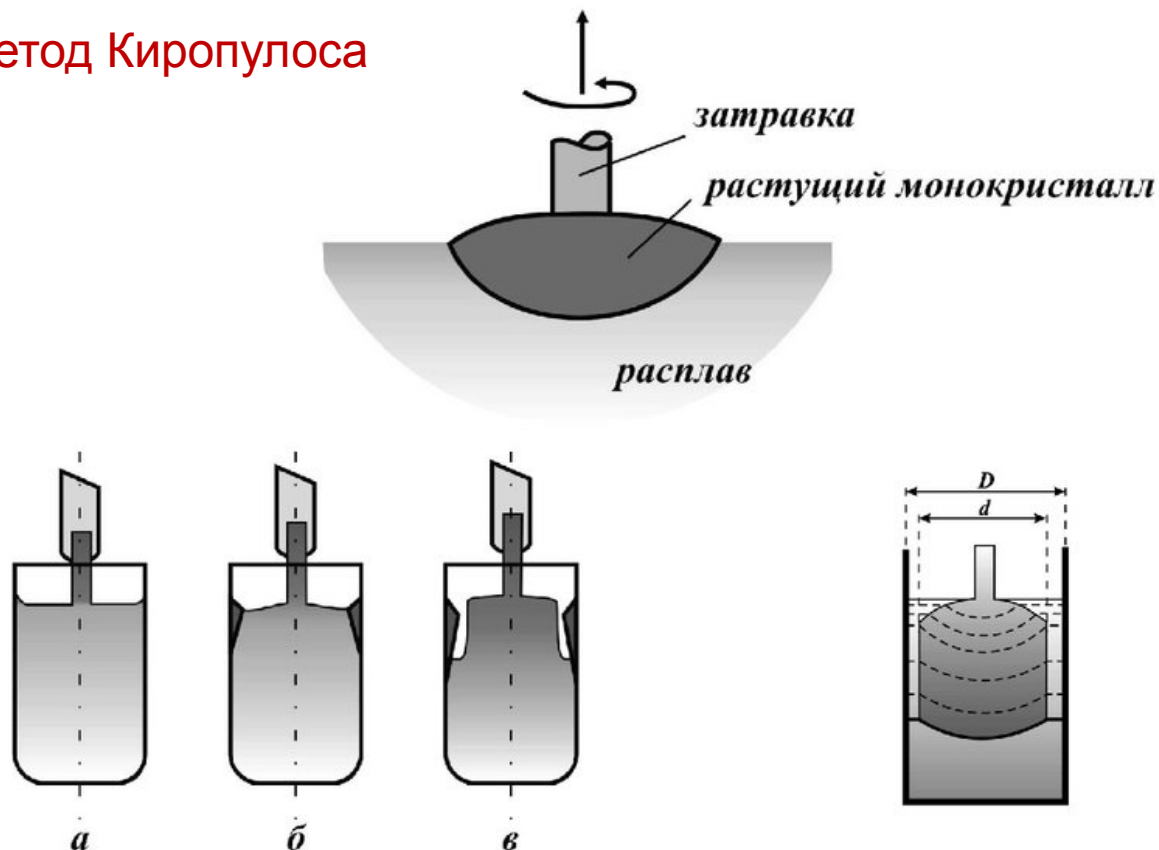
**Сформированный монокристалл**



## Достоинства метода Чохральского

1. Возможность наблюдать за растущим кристаллом и поверхностью расплава, позволяющая в любой момент прекратить выращивание кристалла или повторить вытягивание снова, если началась побочная кристаллизация. Процесс хорошо поддается регулировке: изменяя скорость вытягивания, можно непосредственно управлять линейной скоростью роста кристалла.
2. Доступность поверхности расплава, позволяющая в нужный момент вводить легирующие добавки и размешивать их в расплаве во время выращивания.
3. Отсутствие контакта кристалла и фронта кристаллизации с контейнером резко уменьшает возможность загрязнения растущего кристалла и его механическую деформацию, возникающую при охлаждении в тигле.
4. Фронт кристаллизации не соприкасается со стенкой; это позволяет избежать образования побочных зародышей, которые могут возникнуть у стенок тигля.

## Метод Киропулоса

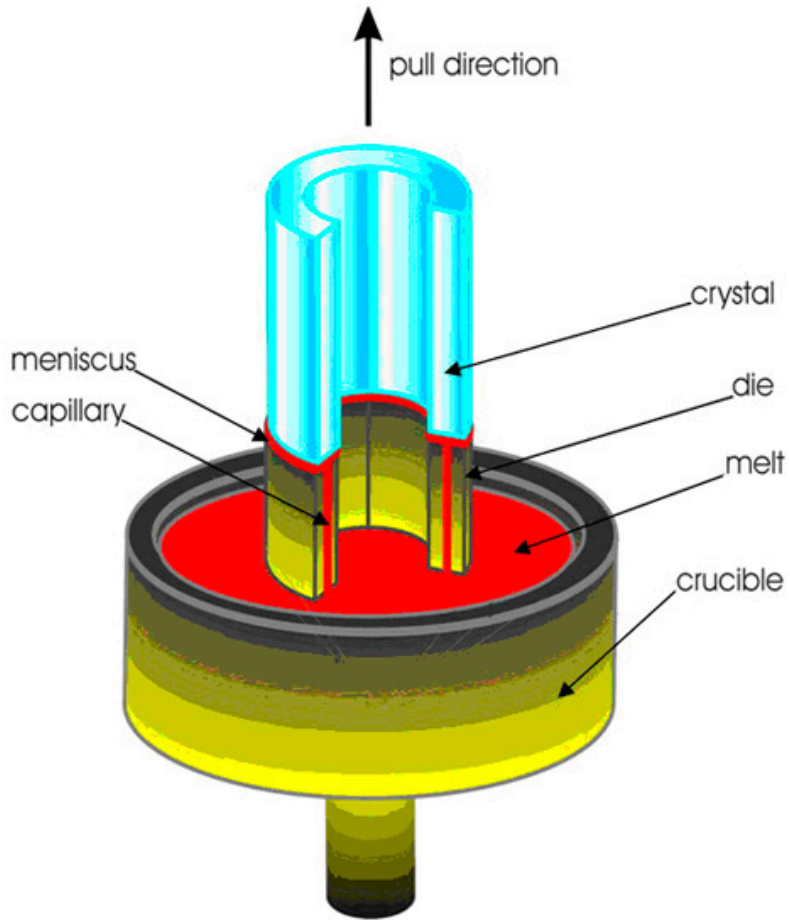


Монокристаллическая затравка, закрепленная в водоохлаждаемом кристаллодержателе, приводится в контакт с расплавом, находящимся в тигле. При этом кристалл как бы вырастает в расплав. Когда разрастающийся кристалл приближается к стенке тигля, кристаллодержатель с кристаллом поднимается на несколько миллиметров и затем продолжается дальнейший рост до очередного расрастания до стенок тигля, следующего подъема и т.п. После каждого такого подъема на боковой поверхности кристалла остаются кольцеобразные метки.

При выращивании методом Киропулоса диаметр выращенного кристалла ограничивается лишь размерами тигля и может достигать 300 см и более.

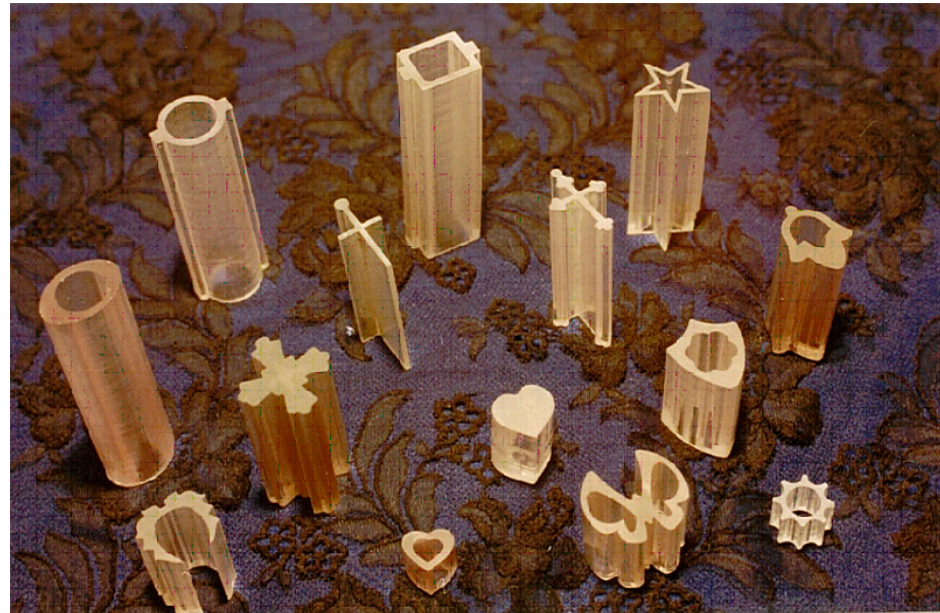
## Метод Степанова

Способ основан на идее капиллярного формообразования.



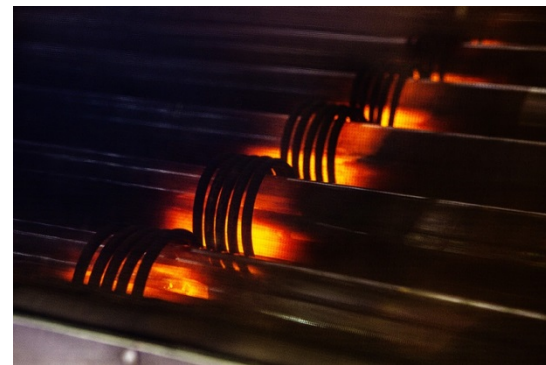
При росте кристалла расплав поступает из тигля по капиллярным каналам специальной фильеры (формообразователя) к ее рабочей поверхности, кромки которой задают контур тонкого слоя расплава (мениска), заключенного между формообразователем и межфазной границей.

Поперечное сечение вытягиваемого кристалла определяется геометрией кромок формообразователя.



## Зонная плавка

**Зонная плавка** — метод очистки твёрдых веществ, основанный на различной растворимости примесей в твёрдой и жидкой фазах. Метод является разновидностью направленной кристаллизации, от которой отличается тем, что в каждый момент времени расплавленной является некоторая небольшая часть образца. Такая расплавленная зона передвигается по образцу, что приводит к перераспределению примесей. Если примесь лучше растворяется в жидкой фазе, то она постепенно накапливается в расплавленной зоне, двигаясь вместе с ней. В результате примесь скапливается в одной части исходного образца.



1 - примеси; 2 - графитовая лодочка; 3 - индукционные нагреватели;  
4 - чистый германий; 5 - расплавленная зона.

## Метод Вернейля (бестигельный метод)

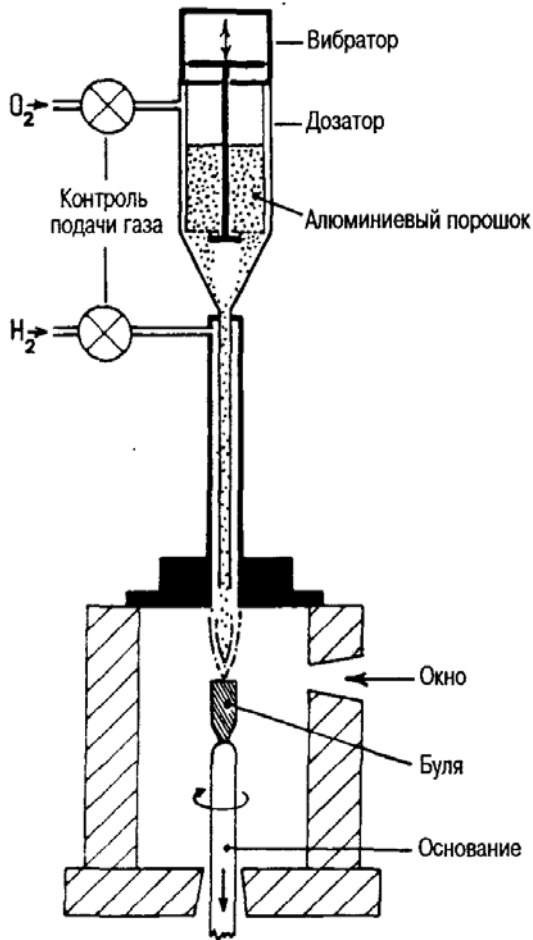
**Метод Вернейля** применяется для выращивания монокристаллов с температурой плавления в пределах 1173-2773 К, использующийся для создания искусственных драгоценных камней, преимущественно синтетических [рубинов](#) и [сапфиров](#).



Изначально корунд бесцветный, для его окрашивания в различные оттенки добавляются определенные вещества. Для получения искусственного красного рубина добавляют  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при изготовлении искусственного синего сапфира -  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}$ , желтого сапфира -  $\text{NiO}$ , зеленого -  $\text{CoO} + \text{V}$ , александритовая окраска у корунда получается при добавлении  $\text{V}$ .



## Метод Вернейля



Материал шихты (порошок  $Al_2O_3$ ) измельчается до частиц размером 1-20 мкм и засыпается в бункер с отверстиями на дне, через которые тот может проходить при вибрации бункера.

При вибрациях бункера от механизма встряхивания порошок просыпается к печи через отверстия, вместе с ним к печи поступает кислород.

Порция порошка и кислород идут по внутренней трубке, находящейся внутри другой трубки, по которой к печи идёт водород. Соединяясь в печи водород сгорает, расплавляя мелкий порошок исходного материала. Мелкие капли расплавленного вещества попадают на затравку и застывают.

По мере роста кристалла он опускается вниз таким образом, чтоб верхняя грань кристалла всегда оставалась на одном уровне, при этом сам кристалл вращают для равномерного роста и прогрева.

# Преимущества и недостатки метода выращивания из расплавов

## Достоинство метода.

Данный метод обладают наивысшей производительностью (т.к. диффузия к фронту кристаллизации компонентов кристаллизующейся фазы не являются лимитирующей стадией процесса).

С помощью этих методов можно получать достаточно чистые кристаллы Ge и Si с высокими скоростями роста (до 10 мм/ч). Выращивание кристаллов из расплава в настоящее время является наиболее распространенным промышленным процессом.

**Недостатки методов.** Выращивание кристаллов из расплавов требует использования высоких температур роста, что в ряде случаев может создавать проблемы при контроле температурных градиентов, необходимых для выращивания кристаллов высокого структурного совершенства.

Высокие температуры требуют также более высоких энергетических затрат при росте и способствуют загрязнению расплава, если он находится в тигле.

## 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

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

где **p** – давление, **T** - температура, **c'** - концентрации вспомогательных веществ, которые в случае многокомпонентной системы могут находиться в растворе.

Величиной пересыщения можно управлять, изменяя давление, температуру, концентрацию вспомогательных веществ или испаряя растворитель.

В зависимости от того, какой параметр (T, p или c') главным образом определяет изменение концентрации C, при выращивании монокристаллов изменяют каждый из трех параметров по отдельности, либо одновременно.

.

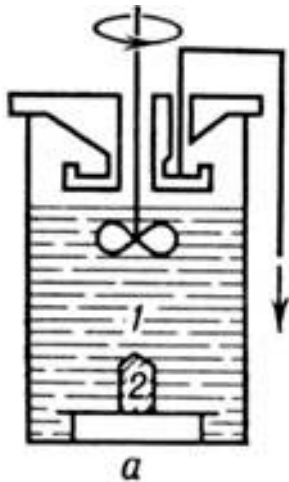


# Основные методы выращивания монокристалла из раствора:

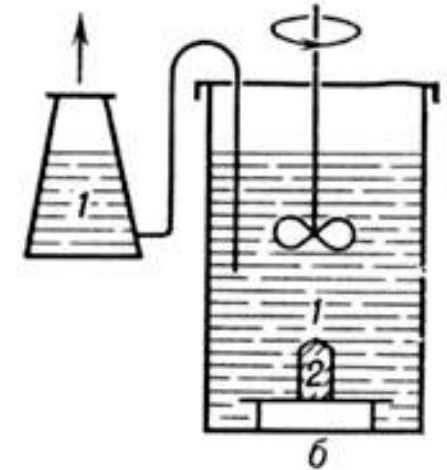
**а** - метод испарения растворителя;

**б** - метод "подпитки";

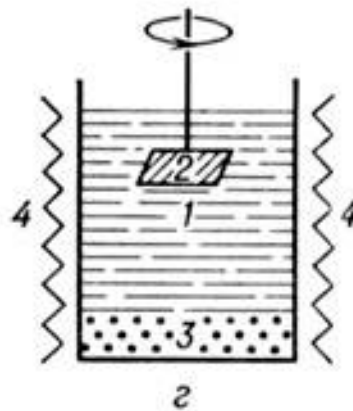
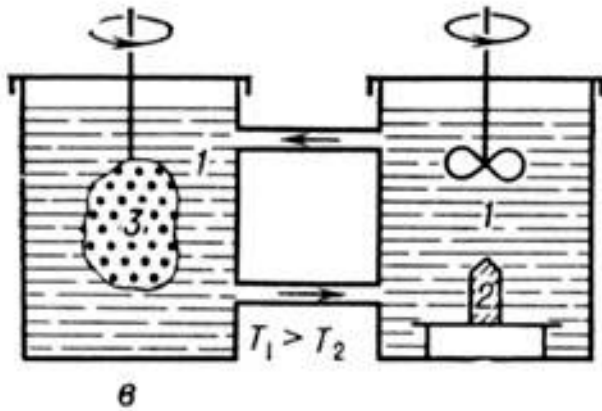
**в, г** - метод температурного градиента.



**Переохлаждение** создаётся снижением  $T$ , испарением растворителя (рис. а) или "подпиткой" более концентрированным раствором (рис. б).



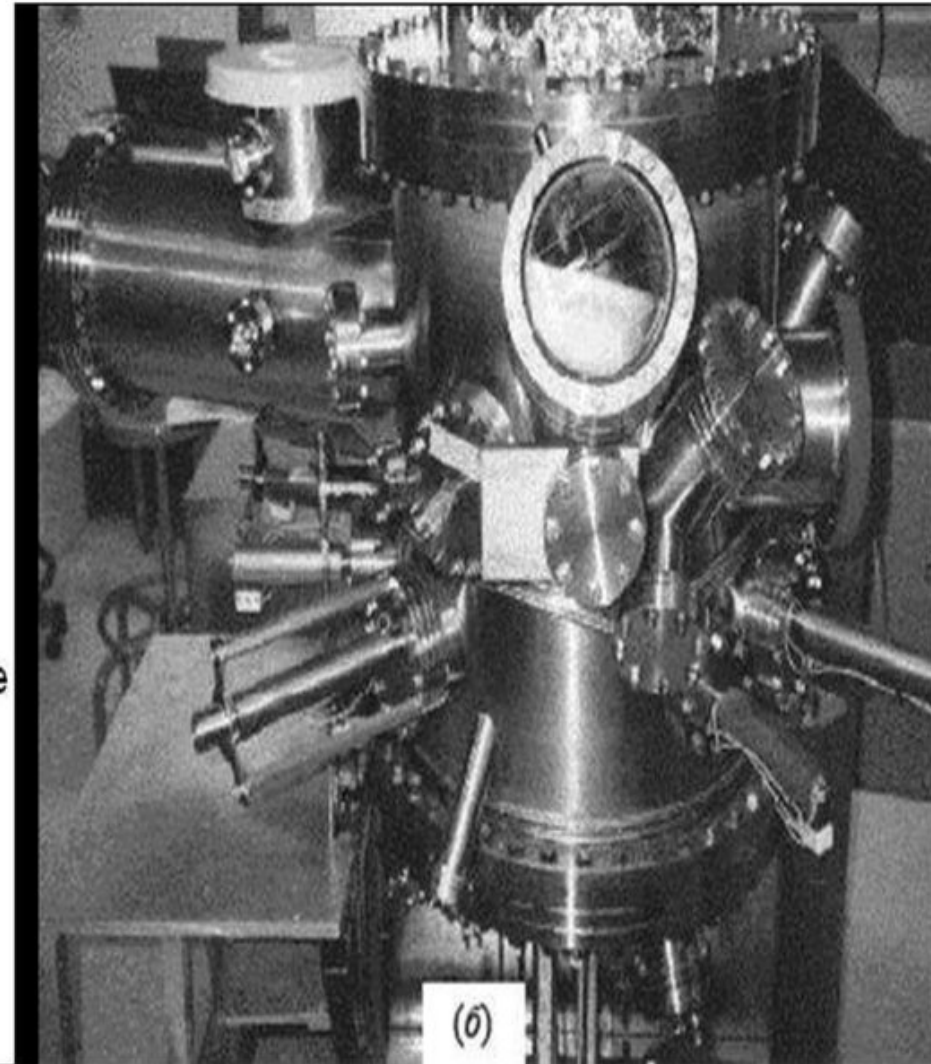
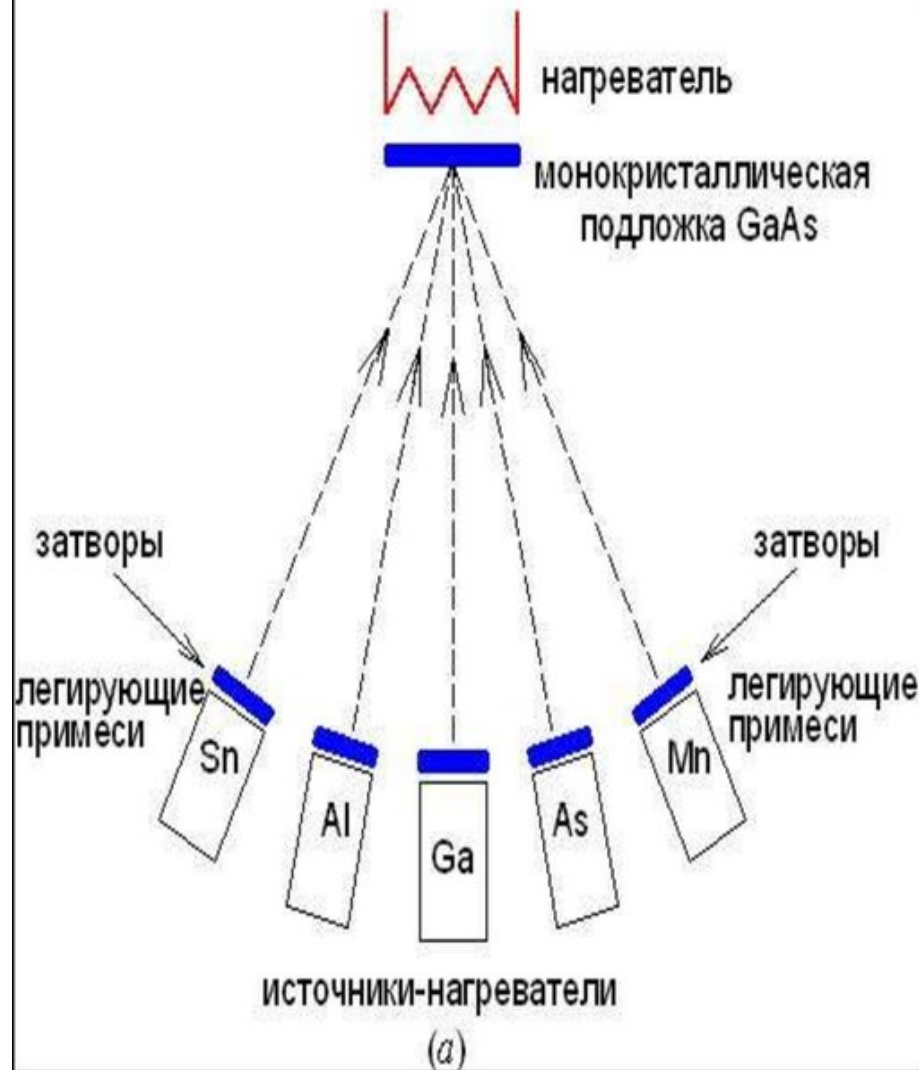
1 - раствор; 2 - монокристалл; 3 - порошок; 4 - нагреватель.



В методе температурного градиента в аппаратуре создаётся более горячая зона, где вещество растворяется и диффузией или конвекцией переносится к растущему кристаллу (рис. в, г).

Для получения совершенных кристаллов необходимо, чтобы подвод вещества к растущей поверхности не лимитировал скорости роста. Это достигается перемешиванием раствора.

# Выращивание из газовой фазы.



# Принципиальная схема реактора для химического осаждения тонких пленок

