

# МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

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

### Лекция 5

Легирование металлов и полупроводников. Основные способы легирования.

## Легирование металлов

**Легирование** – это введение в состава твердых тел так называемых легирующих элементов для изменения их микроструктуры, улучшения их эксплуатационных и технологических свойств.

В отличие от модифицирования при легировании приобретенные свойства сохраняются даже при последующих переплавах металлов.

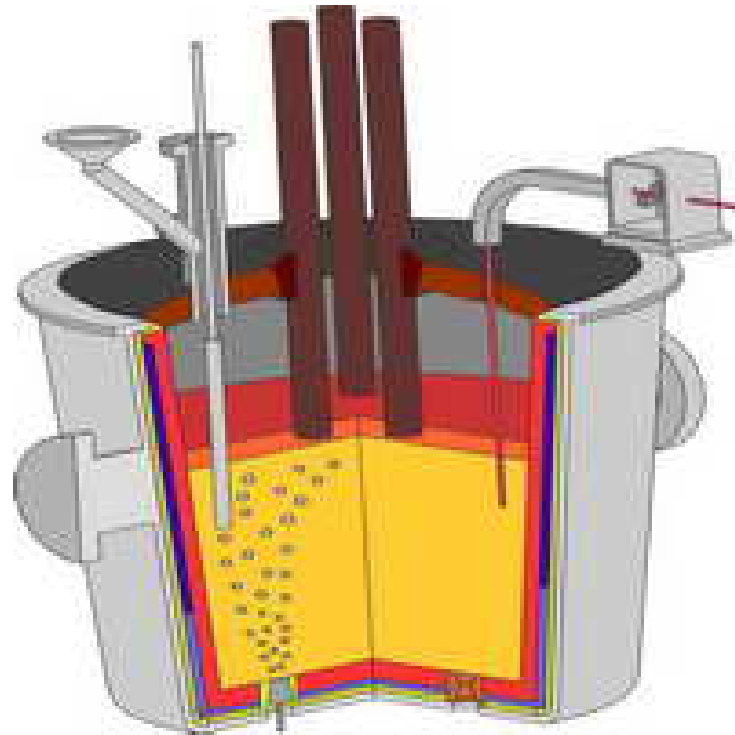
1) введение легирующих элементов в состав металлических сплавов (например, в сталь — Cr, Ni, Mo, W, V, Nb, Ti и др.) обеспечивает придание сплавам определенных физических, химических или механических свойств.

Свойства (электрические, магнитные, тепловые) легируемого вещества зависят от:

- характера взаимодействия атомов легирующих элементов и атомов основного вещества,
- от типа образованных дефектов структуры, от характера взаимодействия легирующих и фоновых примесей, легирующих примесей и дефектов структуры,
- от способности легирующей примеси образовывать соединения в матрице вещества.
- и т.д.

2) Введение примесных атомов в полупроводники используется для создания требуемой электрической проводимости.

## Легирование металлов и сталей



**Введение примесных атомов в **небольших концентрациях** применяется для повышения чистоты металлов, сталей и сплавов.**

-Введение в **цирконий** сотых долей процента **ниобия** нейтрализует действие **углерода**, а введение **олова** нейтрализует действие **азота**. В результате чистота циркония, а, следовательно, его коррозионная стойкость **увеличиваются!**

Введение в **сталь марганца, кремния, алюминия, кальция, редкоземельных элементов, а также углерода** уменьшает концентрацию **кислорода (раскисление)!**

Поскольку атмосфера большинства сталеплавильных агрегатов — окислительная, то при плавлении стали какое-то количество кислорода **всегда** переходит из газовой фазы в металл. Для устранения отрицательных последствий присутствия кислорода сталь **раскисляют**.

Раскисление заключается в связывании растворенного в металле кислорода в прочные оксиды, которые в большей части удаляются из металла.

Если металл содержит примеси, сродство которых к кислороду выше, чем у железа, то происходит окисление этих примесей и концентрация кислорода в металле уменьшается!

В случае введения в металл элементов в количествах, превышающих их расход на раскисление стали (связывание кислорода), то процесс называют **легированием** стали. Например, стали считаются легированными при содержании примесей в них, например, кремния— более 0,8% , марганца — не более 1%.

## При легировании углеродистых сталей:

V, Ti, Nb, Zr (до 0,05-0,15%) – образуют труднорастворимые карбиды, измельчают зерно, понижают порог хладноломкости, снижают хрупкость, уменьшают чувствительность к концентратам напряжений.

Mo, W – повышают прокаливаемость, измельчают зерно, повышают устойчивость перед отпуском.

Si – обеспечивает высокую вязкость, замедляет процесс отпуска мартенсита.

Mn – приводит к упрочнению наклепом.

W, Mo, Cr, V – повышают красностойкость.

B – повышает износостойкость.

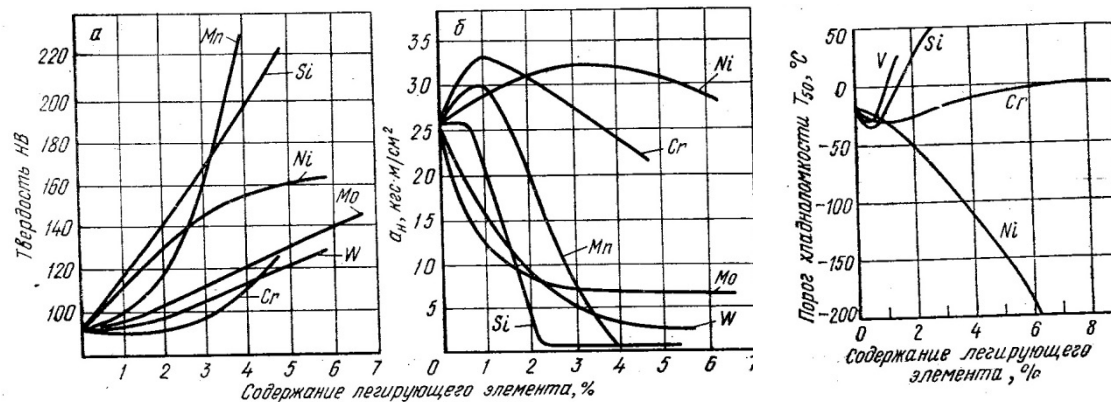
Mn, Cr, B, Ni, Mo – обеспечивают высокую прокаливаемость.

Cr, Mo, S – сильно упрочняют сталь, сохраняя высокую плотность дефектов; увеличивают дисперсность карбидных частиц.

Cu, Ni или одновременно Cu и P – повышают коррозионную стойкость.

V (0,05-0,12%) и N (0,015-0,025) – измельчают зерно.

Ni – повышает сопротивление крупному разрушению, увеличивает пластичность и вязкость, понижает температуру порога хладноломкости (1% Ni – на 60-800С).



Влияние легирующих элементов на свойства феррита:  
а – твердость, б – ударная вязкость, в- хладноломкость

Различают

- низколегированную (суммарное содержание легирующих элементов до 2,5%),
- среднелегированную (2,5-10%),
- высоколегированную (свыше 10%) сталь.

Легирующие элементы вводятся в сталь в различных количествах и в разных сочетаниях — по 2, по 3 и более элементов.

Однако высокое легирование может ухудшать обрабатываемость резанием, свариваемость, повысить порог хладноломкости.

**Разделяют**

- **объемное (металлургическое)**
- **поверхностное легирование**

Маркировка легированных сталей зависит от их назначения.

В начале марки **конструкционных** легированных сталей (гост 4543-71) ставятся цифры, обозначающие **содержание углерода в сотых долях процента**.

Далее идут большие буквы, обозначающие тот или иной легирующий элемент:

Х – хром	Б - ниобий
Н – никель	Д – медь
К – кобальт	Г – марганец
М – молибден	Р – бор
Т – титан	Ю – алюминий
В – вольфрам	Ф – ванадий
А – азот	С - кремний

После буквы может стоять цифра, которая обозначает среднее округленное до целого процентное содержание соответствующего легирующего элемента.

Если цифры нет, то содержание легирующего элемента **около 1%** (или менее).

Если буква **А** стоит в середине марки стали – она означает присутствие в стали азота как легирующего элемента.

Если буква **А** стоит в конце марки – сталь высококачественная. У особо высококачественной стали ставится буква **Ш** в конце марки.

**40ХНЗМФА** – конструкционная легированная сталь со средним содержанием углерода 0,4%, ~1% хрома, ~3% никеля, ~1% молибдена, ~1% ванадия, высококачественная.

**18ХГТ** – конструкционная легированная сталь с содержанием углерода 0,18% и по 1% (приблизительно) хрома, марганца и титана.

В начале марки **инструментальных легированных сталей (ГОСТ 5950-2000)** первая цифра – среднее содержание углерода в десятых долях процента. Если цифра не стоит, то содержание углерода в этой стали 1% и более.

Затем следуют буквы и цифры, обозначающие тоже самое, что и у конструкционных легированных сталей.

**ХВГ** – инструментальная легированная сталь, углерода более 1%, приблизительно около 1% хрома, вольфрама, марганца.

Легирующие элементы, которые вводят в инструментальные стали увеличивают теплостойкость, закаливаемость, вязкость, износостойкость.

**Стали специального назначения** маркируются несколько иначе.

В начале марки – большая буква русского алфавита, обозначающая назначение стали: После буквы ставятся цифры, обозначающие среднее, округленное до целого, **содержание ведущего легирующего элемента**.

Для электротехнических сталей - это кремний,  
для быстрорежущих (используются для изготовления режущего инструмента) – вольфрам.

**Р18** – быстрорежущая сталь, 18% вольфрама

**Р6М5К4** – быстрорежущая сталь, содержание вольфрама 6%, молибдена 5%, 4% кобальта.

А – автоматная

Э – электротехническая

Ш – шарикоподшипниковая

Р - быстрорежущая



Легирующие примеси в промышленных сталях могут преимущественно растворяться именно в основных фазах железоуглеродистых сплавов — феррите, аустените, цементите.

Если легирующие примеси в  $\gamma$ -железе находятся в свободном состоянии, то они как правило, являются примесями замещения, занимая позиции атомов железа.

Но легирующие примеси могут образовывать химические соединения с железом или между собой, а также образовывать оксиды или карбиды.

В этом случае карбидообразующие элементы (молибден, ванадий, вольфрам, титан) задерживают выделение карбидов железа при отпуске и увеличивают конструкционную прочность стали.

# Большинство легирующих элементов влияют на диаграмму состояния С – Fe

**Стабилизаторы аустенита.** Эти легирующие элементы расширяют аустенитную область на диаграмме состояния и способствуют образованию аустенита. Это – никель, кобальт, марганец, медь, углерод и азот.

**Стабилизаторы феррита.** Эти легирующие элементы сокращают аустенитную область диаграммы состояния и способствуют образованию феррита. К этим легирующим элементам относятся: кремний, хром, вольфрам, молибден, фосфор, алюминий, олово, сурьма, мышьяк, цирконий, ниобий, бор, сера и селен.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																		
	A	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII			VIII			B			
1	(H)																		
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Ar			Kr			Xe			Rn	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	Kr			Xe			Rn				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Kr			Xe			Rn		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Kr			Xe			Rn		
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Kr			Xe			Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Kr			Xe			Rn			
	R <sub>2</sub> O		RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RH <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>										

Кроме марганца, переходные элементы в группа IV-A, V-A, VI-A и VII-A, т. е. находящиеся слева от железа, являются стабилизаторам феррита. Элементы групп V-A (V, Nb, Ta) и VI-A (Cr, Mo, W) кристаллизуются в ОЦК структуру с высокими температурами плавления и значительной стабильностью., тем самым содействуя образованию феррита.

## Взаимодействие легирующих элементов с углеродом

По взаимодействию с углеродом в стали легирующие элементы делят на следующие две категории:

**Легирующие элементы, образующие карбиды:** марганец, хром, молибден, ванадий, вольфрам, ниобий, титан и цирконий. При небольших концентрациях они образуют твердый раствор в цементите, а при высоких концентрациях – образуют стабильные карбиды. В отличие от других легирующих элементов марганец только растворяется в цементите.

**Легирующие элементы, не образующие карбиды:** никель, кобальт, медь, кремний, фосфор и алюминий. Эти легирующие элементы не взаимодействуют с карбидами в стали и обычно находятся в матрице сплава – железной атомной решетке.

Выделяющиеся карбидные частицы имеют форму тонких пластинок толщиной несколько атомных слоев и длиной несколько десятков нанометров. Пластинки  $\gamma$ -карбида когерентно связаны с решеткой  $\alpha$ -раствора (рис. 127). Вследствие того, что удельные объемы карбида и  $\alpha$ -раствора различны, между ними возникают сильные микроискажения [кристаллических решеток](#) обеих фаз.

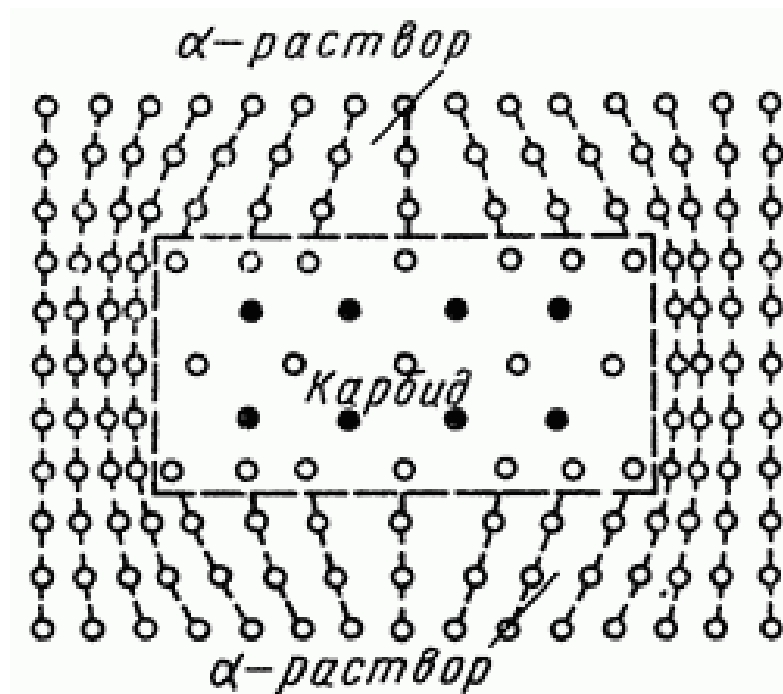


Схема возникновения искажений решетки при образовании зародыша карбида внутри кристаллика  $\alpha$ -твердого раствора. Решетки карбида и  $\alpha$ -фазы связаны между собой (когерентны). Белые кружки — атомы железа, черные — атомы углерода

## Методы легирования

### - Объемное (металлургическое) легирование

Основной способ объемного легирования - сплавление основного элемента с легирующими в печах (конвертеры, дуговые, индукционные, тигельные, отражательные, пламенные, плазменные, электроннолучевые, вакуумно-дуговые и др.).

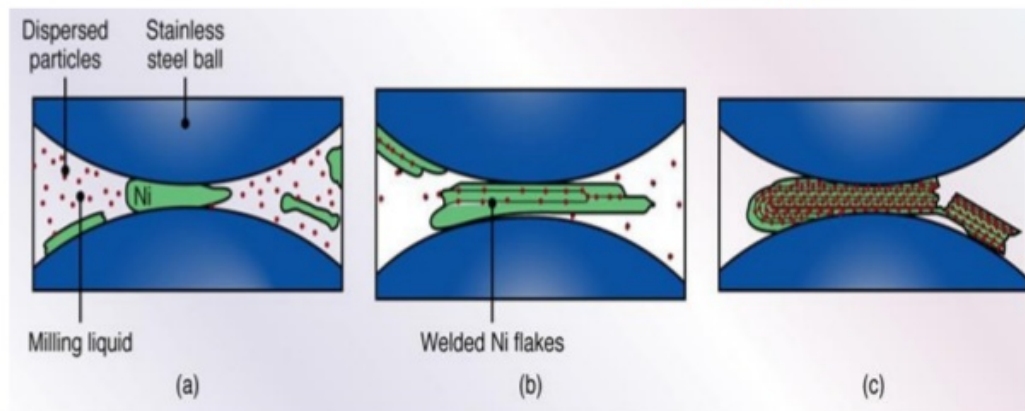


**Недостаток:** возможны большие потери особенно активных элементов (Mg, Cr, Mo, Ti и др.), взаимодействующих с  $O_2$  или  $N_2$

Другие способы **объемного** легирования - механическое легирование, совместное восстановление, электролиз, плазмохимической реакции.

- Механическое легирование осуществляют в установках - атриторах, представляющих собой барабан, в центре которого имеется вал с насаженными на него кулачками. В барабан засыпают порошки компонентов будущего сплава. При вращении и ударе кулачков по механической смеси происходит постепенное "вбивание" легирующих элементов в основу. При многочасовой обработке удается получать равномерное распределение элементов в сплаве.

## *Mechanical Alloying*



*Figure Mechanical alloying of nickel particles with dispersed smaller particles. As nickel particles are flattened between the two balls, the second smaller phase impresses into the nickel surface and eventually is dispersed throughout the particle due to successive flattening, fracture, and welding events.*

Другие способы **объемного** легирования - механическое легирование, совместное восстановление, электролиз, плазмохимической реакции.

- При совместном восстановлении смешивают порошки оксидов компонентов сплава с восстановителем, например с  $\text{CaH}_2$ , и нагревают. При этом  $\text{CaH}_2$  восстанавливает оксиды до металлов, одновременно протекает диффузия компонентов, приводящая к выравниванию состава сплава. Образовавшийся  $\text{CaO}$  отмывают водой, а сплав в виде порошка идет на дальнейшую переработку.

Поверхностное легирование осуществляют в слое до 1-2 мм.

Поэтому оно используется для создания особых свойств на поверхности изделия.

В основе большинства процессов (в сочетании с термической обработкой) лежит диффузионное насыщение из газовой или жидкой фазы, химическое осаждение из газовой фазы.

К таким процессам относят

- алитирование (насыщающий элемент Al),
- науглероживание (C),
- планирование (CN),
- азотирование (N),
- борирование (B) и т.д.

По твердофазному методу на поверхность металла наносят легирующий элемент или сплав в виде слоя нужной толщины, далее каким-либо источником энергии (лазерное облучение, плазменная горелка, ТВЧ и др.) поверхность оплавляется и на ней образуется новый сплав.



## Электроискровое легирование

Если к электродам, один из которых легируемая деталь (катод), а другой - легирующий металл (анод), приложить импульсное напряжение и свести электроды до появления искрового разряда, то между анодом и катодом потечет импульсный ток большой плотности.

Вследствие этого в точке искрового разряда на поверхности электродов (преимущественно на аноде) металл разогревается и частично испаряется. Капли расплавленного металла с анода устремляются к поверхности катода под действием электромагнитного поля.

После окончания действия импульса тока движение не прекращается и капли металла достигают поверхности катода. Достигнув поверхности катода, расплавленные частицы анода внедряются в расплавленную лунку на поверхности катода и смешиваются с металлом катода, а частично осаждаются на кромке лунки и привариваются к ней. Если перемещать анод по какой-то линии, то получим ряд лунок с измененным составом металла, т. е. с новыми сплавом и структурой.

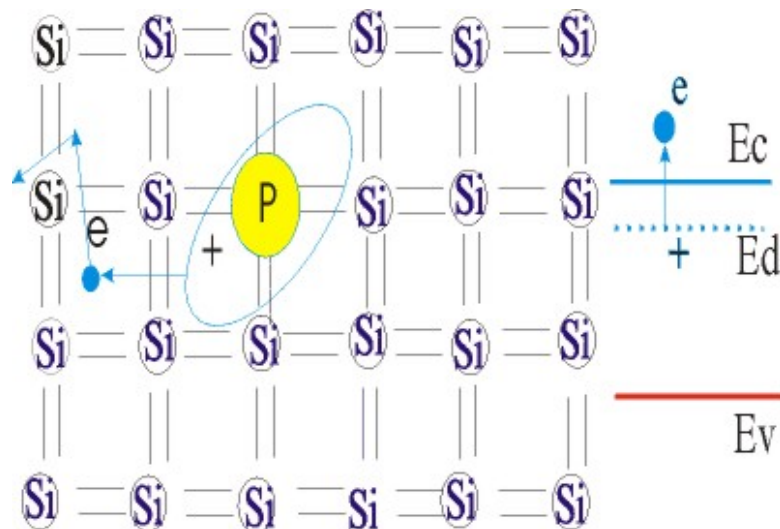
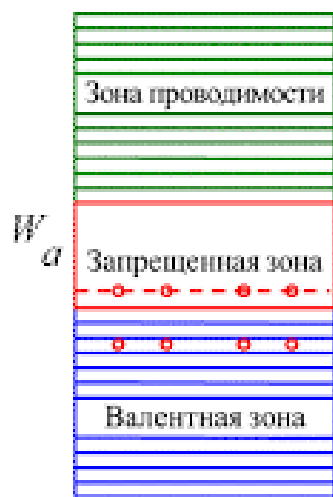
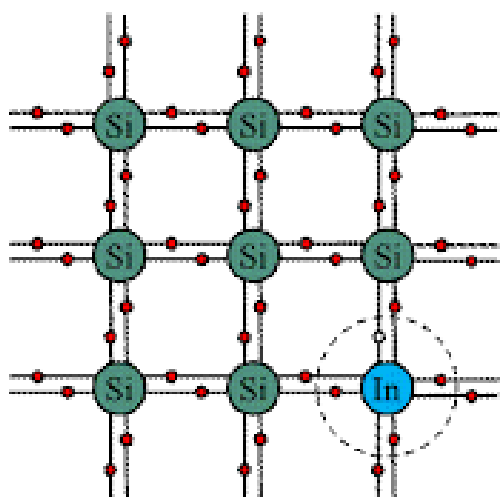


# **Легирование полупроводников**

Под **легированием** полупроводников подразумевается не только дозированное введение в полупроводники **примесей**, но и структурных **дефектов** с целью изменения их свойств, главным образом **электрофизических**.

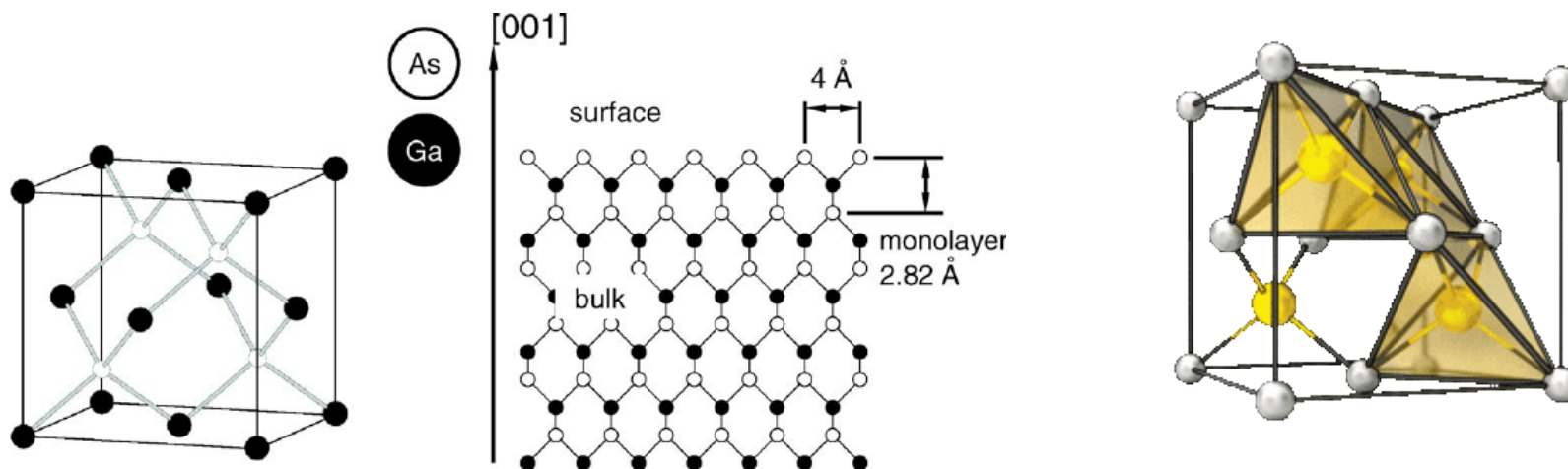
Для получения кристаллов n- и p- типа проводимости кристаллы легируют электрически активными примесями (чаще всего – водородоподобными, валентность которых отличается от валентности основных замещаемых атомов на единицу).

Электрически активные водородоподобные примеси являются примесями **замещения**.



У полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  элементы V группы замещаются примесями VI группы (S, Se, Te), которые являются донорами,

а элементы II группы (Zn, Cd), замещают, соответственно, атомы III группы в соединении и являются акцепторами.

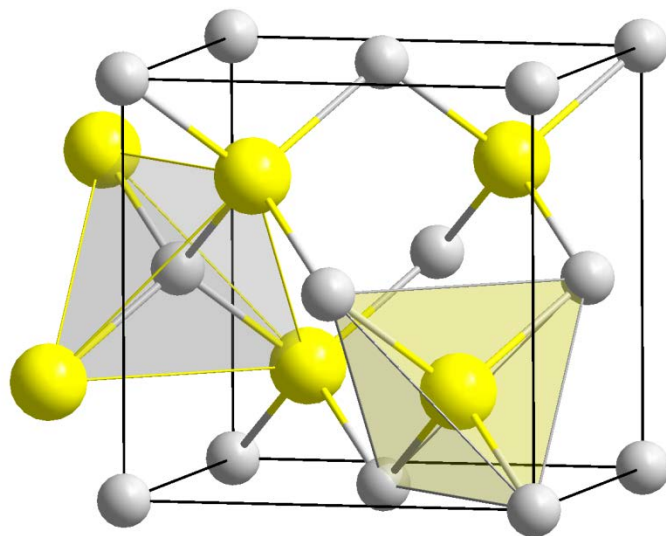


А в случае легирования соединений  $A^{III}B^V$  кремнием и другими примесями IV группы, проявление донорных или акцепторных свойств будет зависеть от того, в узлах какой подрешетки расположен атом примеси.

При замещении таким атомом III-валентного Ga он будет проявлять донорные свойства, а при замещении V-валентного As — акцепторные.

В некоторых случаях используют легирование изовалентными примесями, т.е. примесями, принадлежащими той же группе Периодической системы, что и замещаемые им атомы.

Такое легирование используется для формирования свойств косвенным путем. Например, легирование кристаллов GaAs изовалентной примесью In способствует проявлению эффекта примесного упрочнения (снижения плотности дислокаций) и формированию в кристалле полуизолирующих свойств.



● - Ga или In

● - As

В отличие от элементов III и V группы примеси тяжёлых и благородных металлов (Fe, Ni, Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au и др.)

- образуют "глубокие" уровни в запрещённой зоне,
- имеют большие сечения захвата носителей
- соответственно являются эффективными центрами рекомбинации, что приводит к значит. снижению времени жизни носителей.

Эти примеси обладают малой и ярко выраженной ретроградной растворимостью. Их используют для получения полупроводников с малым временем жизни носителей или с высоким удельным сопротивлением, достигаемым за счёт компенсации мелких энергетических уровней противоположной природы.

В частности, для получения полуизолирующих кристаллов широкозонных соединений  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaP, InP) часто используют примеси Fe, Ni, Cr).

## Методы легирования

Легирование полупроводников. обычно осуществляют непосредственно в процессах выращивания монокристаллов и эпитаксиальных структур.

Примесь вводится в расплав, раствор или газовую фазу.

Расчёт необходимого содержания примеси **требует** знания количественной связи между её концентрацией и свойствами полупроводника и свойств примеси: коэффициента распределения между фазами, упругости паров и скорости испарения в широком интервале температур, растворимости в твёрдой фазе и т. д.

## Радиационное легирование

При облучении кристаллов полупроводников и диэлектриков ядерными частицами (нейтронами, протонами,  $\gamma$ -квантами и др.) в результате протекания ядерных реакций может происходить превращение части атомов основного вещества в атомы других химических элементов. Например, при облучении Si медленными нейтронами образуется нестабильный изотоп  $^{31}\text{Si}$ , который, распадаясь с периодом полураспада 2.6 часа, превращается в стабильный изотоп  $^{31}\text{P}$ . Неоднородность удельного сопротивления при радиационном легировании не превышает 1% на глубине 50 мм. Это значительно превосходит степень однородности легирования кристаллов другими *методами*.

Наиболее часто используются тепловые нейтроны, которые обладают большой проникающей способностью. Это обеспечивает однородность распределения примеси.

Концентрация примесей, образующихся в результате нейтронного облучения, определяется соотношением

$$N_{\text{пр}} = N_0 \sigma C \varphi t,$$

где  $N_0$  - кол-во атомов в единице объёма полупроводника,

$\sigma$  - сечение поглощения тепловых нейтронов

$C$  - содержание нуклида в естественной смеси (в %),

$\varphi$  - плотность потока нейтронов,



## Диффузионный метод

При создании структур с *p-n*-переходами используется диффузионное введение примеси.

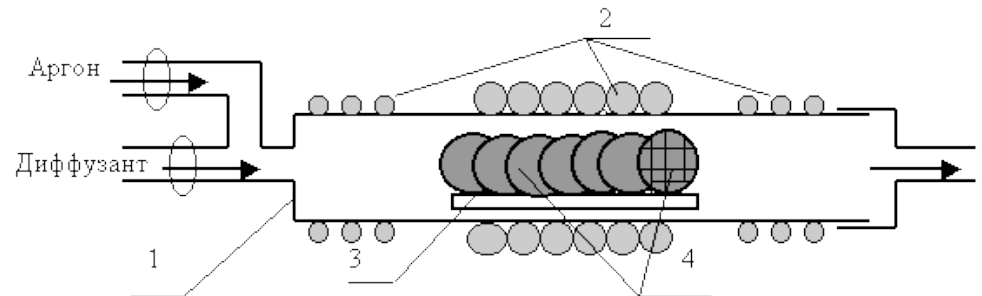
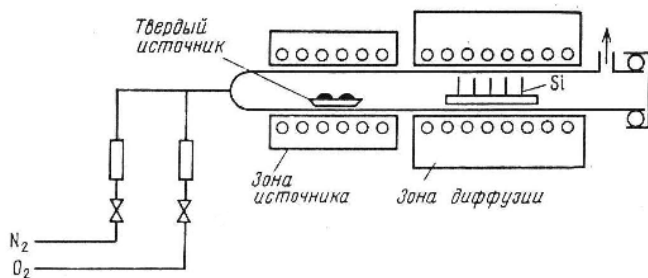
Профиль распределения концентрации примеси при диффузии имеет вид плавной кривой, характер которой определяется:

- температурой и временем проведения процесса,
- толщиной слоя, из которого осуществляется диффузия,
- концентрацией и формой нахождения примеси в источнике,
- электрическим зарядом примеси и возможностью взаимодействия с сопутствующими примесями и дефектами.

Из-за малых коэффициентов диффузии диффузионное легирование обычно проводят при высоких температурах (для Si при 1100-1350 °C) и в течение длительного времени.

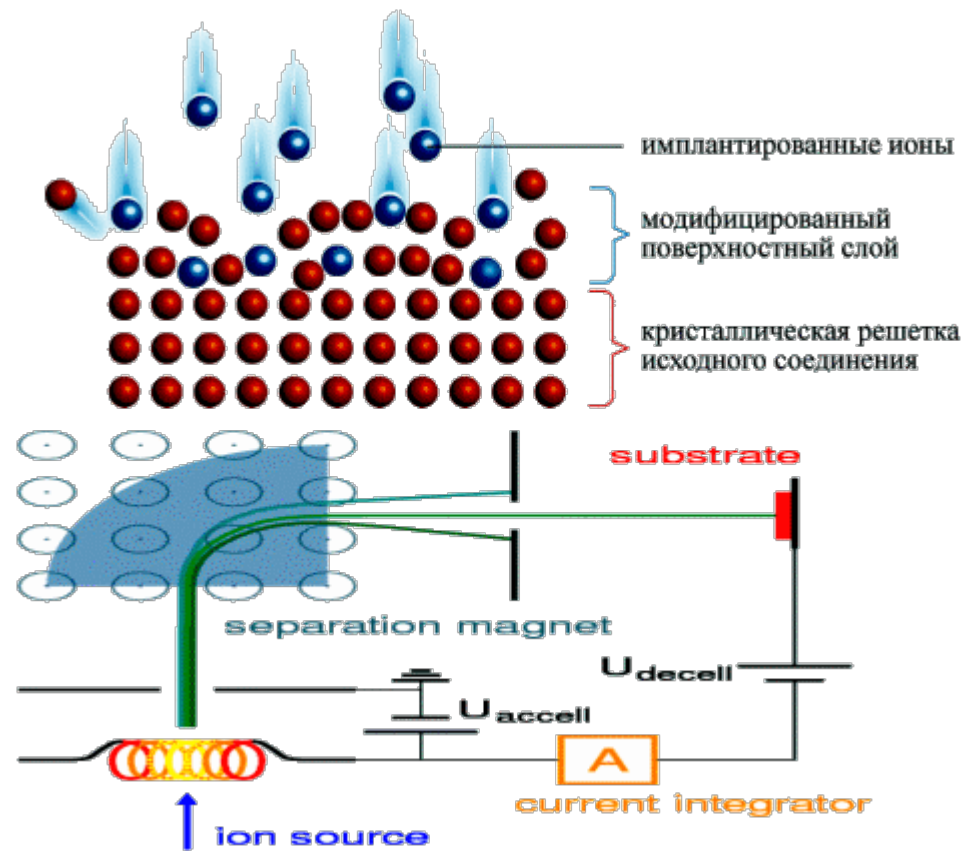
Оно, как правило, сопровождается генерацией значит. количества дефектов, в частности дислокаций.

Методом диффузии трудно получить тонкие легированные слои и резкие *p-n*-переходы.



Для получения тонких легированных слоев используется **ионная имплантация** (введение примесных атомов в твёрдое тело бомбардировкой его поверхности ускоренными ионами), позволяющая вводить практически любую примесь и управлять её концентрацией и профилем распределения.

Однако в процессе ионного легирования полупроводников возникают точечные дефекты структуры, области разупорядочения решётки, а при больших дозах - аморфизованные слои.



## Формирование локальной области с дырочной проводимостью в кремниевой пластине путем диффузионного легирования



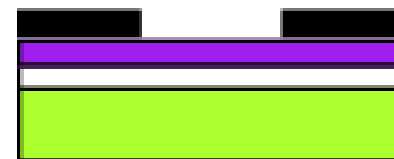
(a) N-type wafer



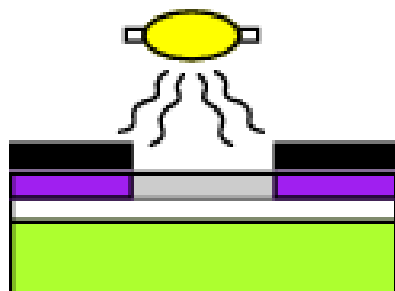
(b) grow  $\text{SiO}_2$



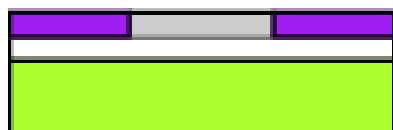
(c) apply photoresist



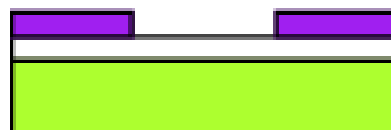
(d) place mask



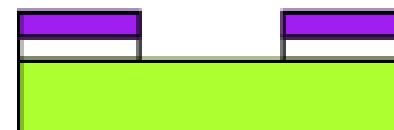
(e) expose



(f) remove mask



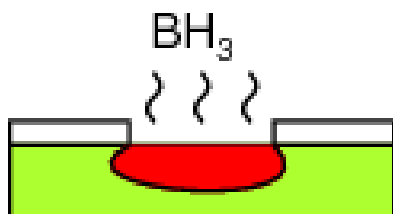
(g) develop resist



(h) HF etch



(i) strip resist



(j) P-type diffusion