

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/316113122>

Технология материалов микроэлектроники: от минерального сырья к монокристаллу

Book · April 2017

CITATIONS

0

READS

5,477

6 authors, including:



Evgenia Maraeva

Petersburg State Electrotechnical University

84 PUBLICATIONS 241 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



D. D. Avrov

Petersburg State Electrotechnical University

21 PUBLICATIONS 92 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Olga Aleksandrova

Petersburg State Electrotechnical University

54 PUBLICATIONS 131 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



A. O. Lebedev

Petersburg State Electrotechnical University

49 PUBLICATIONS 175 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



PbX (x=S, Se, Te) photostructures [View project](#)



Continuous Flow Reactor for Nanoparticle Synthesis [View project](#)

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

**ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ: ОТ МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ К МОНОКРИСТАЛЛУ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"
2017

УДК 621.3.049.76.002.3(07)

ББК 3844.1-03-06 я7

Т38

Авторы: **Д. Д. Авров, О. А. Александрова, А. О. Лебедев, Е. В. Мараева, Ю. М. Таиров, А. Ю. Фадеев.**

Т38 Технология материалов микроэлектроники: от минерального сырья к монокристаллу: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2017. 146 с.

ISBN 978-5-7629-1963-0

Рассмотрены основные процессы подготовки исходного сырья и синтеза полупроводниковых материалов. Приводятся методики расчета технологических условий получения легированных полупроводниковых монокристаллов. Представлен комплекс лабораторно-практических занятий, основанный на моделировании процессов выращивания однородно легированных кристаллов и оценке влияния режимов роста на их электрофизические свойства. Предложены задачи для самостоятельного углубленного изучения дисциплины. Приведены справочные данные, необходимые для проведения расчетов.

Предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению 11.03.04 "Электроника и наноэлектроника" и 28.04.01 "Нанотехнологии и микросистемная техника" по дисциплинам "Технология материалов и элементов электронной техники" и "Технология материалов микросистемной техники".

УДК 621.3.049.76.002.3(07)

ББК 3844.1-03-06 я7

Рецензенты: кафедра нано- и микроэлектроники Пензенского государственного университета; д-р физ.-мат. наук, проф. Н. Т. Сударь (СПбГПУ).

Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-1963-0

© СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2017

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие электроники, как и технологический прогресс человечества в целом, немыслимы без совершенствования технологии получения материалов – как традиционных, используемых в течение многих десятилетий, так и новых, перспективных, функциональность которых установлена относительно недавно. Применительно к материалам электронной техники это означает в первую очередь знание основных технологических процессов получения этих материалов – совокупности способов и процессов переработки природного сырья в проводники, полупроводники, диэлектрики и магнетики.

Задача преподавания технологических дисциплин состоит в освоении студентами комплекса теоретических и практических знаний, позволяющих свободно ориентироваться в современном производстве полупроводниковых материалов. В результате изучения дисциплины студенты должны усвоить физико-химические основы технологических процессов в производстве полупроводниковых материалов; знать основные технологические методы и приемы; уметь устанавливать взаимосвязь между параметрами технологического процесса и свойствами полупроводниковых материалов.

Для формирования таких навыков особое внимание необходимо уделить лабораторным и практическим занятиям. К сожалению, многие современные технологические методы получения полупроводниковых материалов и выращивания монокристаллов не доступны для практического освоения из-за высокой стоимости необходимого технологического и аналитического оборудования, отсутствия в условиях вуза оснащенныхенным образом лабораторных помещений, трудностей соблюдения соответствующих требований техники безопасности.

В разд. 1 дается представление об основных технологических процессах получения высокочистых полупроводниковых материалов, используемых в промышленности и лабораторной практике. Безусловно, описать все существующие на сегодня технологические схемы и приемы в рамках одного пособия невозможно, да и нецелесообразно, однако на основе сведений, представленных в данном издании, вдумчивый студент сможет понять основные закономерности процессов производства материалов электроники. В учебном пособии рассматривается ряд материалов, полученных в форме объемных монокристаллов (слитков), причем представлены как элементарные полупроводники (Si, Ge), так и полупроводниковые соединения (SiC, GaAs, InP, AlN).

Содержание издания предполагает наличие начальных знаний об основных методах разделения и очистки материалов. Для каждого полупроводника помимо технологических схем получения представлены сведения о природных ресурсах, основных физико-химических свойствах и областях его применения. Технологическая часть позволяет рассмотреть всю цепочку технологических переделов – от извлечения материала из природных источников и его первичной очистки до глубокого рафинирования и получения высокочистых полупроводников. Для полупроводниковых соединений изложение дополнено аналогичными технологиями получения высокочистых элементарных компонентов.

В разд. 2 рассмотрены теоретические основы технологии выращивания монокристаллов, знание которых необходимо для решения практических и лабораторных задач. В 2.1–2.4 описаны компьютерные лабораторные работы, в рамках которых моделируются условия выращивания полупроводниковых монокристаллов. Выбраны 2 метода промышленного получения монокристаллов: метод Чохральского и метод зонной плавки. Предлагается смоделировать условия роста монокристаллов германия и кремния, проанализировать влияние технологических условий выращивания на характер распределения примеси в монокристалле, предложить условия получения однородно легированных монокристаллов.

В 2.5 рассмотрены теоретические аспекты синтеза полупроводниковых соединений A^3B^5 .

В конце издания для удобства приведен словарь технических терминов, используемых в тексте. В приложении представлены справочные данные для проведения расчетов.

Материал предназначен для самостоятельного изучения в рамках курсов "Технология материалов и элементов электронной техники" и "Технология материалов микросистемной техники", для бакалавров, обучающихся по направлению 11.03.03 "Электроника и наноэлектроника" и 28.04.01 "Нанотехнологии и микросистемная техника".

1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1.1. Кремний

1.1.1. Источники

По распространенности в земной коре кремний занимает второе место после кислорода (27,7 %). В чистом виде кремний практически не встречается, однако соединения кремния известны человеку с незапамятных времен. Наиболее широко распространен диоксид кремния SiO_2 (песок, кварц, кварцит, кремень), содержание которого составляет до 12 % земной коры. Кроме того, кремний входит в состав многочисленных силикатов и алюмосиликатов (полевые шпаты, слюды, пироксены и т. д.).

1.1.2. Свойства

Кристаллическая решетка кремния – гранецентрированная кубическая (ГЦК) типа алмаза, с периодом идентичности $a = 0,543$ нм. Температура плавления 1410 °С, кипения 3249 °С, плотность $2,33$ г/см³. Кремний – непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $1,12$ эВ при 300 К.

При нормальных условиях малоактивен, взаимодействует только с газообразным фтором с образованием SiF_4 . При нагревании выше $400\dots500$ °С реагирует с кислородом (с образованием SiO_2), а также с галогенами – хлором Cl_2 , бромом Br_2 и йодом I_2 (с образованием легколетучих галогенидов). С водородом в прямую реакцию не вступает, хотя соединения кремния с водородом – силаны – давно известны. Для травления кремния широко используют смесь плавиковой и азотной кислот.

1.1.3. Применение

В последние несколько десятилетий кремний приобрел исключительно важное значение как основной полупроводниковый материал, используемый для изготовления интегральных микросхем, а также дискретных электронных приборов, в особенности тиристоров и диодов большой мощности. Небольшая доля чистого кремния идет на производство солнечных элементов.

Кремний широко используется в производстве зеркал для мощных лазеров, линз и оптических окон, работающих в диапазоне от 1 до 7 мкм.

1.1.4. Технология получения монокристаллического кремния

Технология получения высокочистого монокристаллического кремния схематично представлена на рис. 1.1.

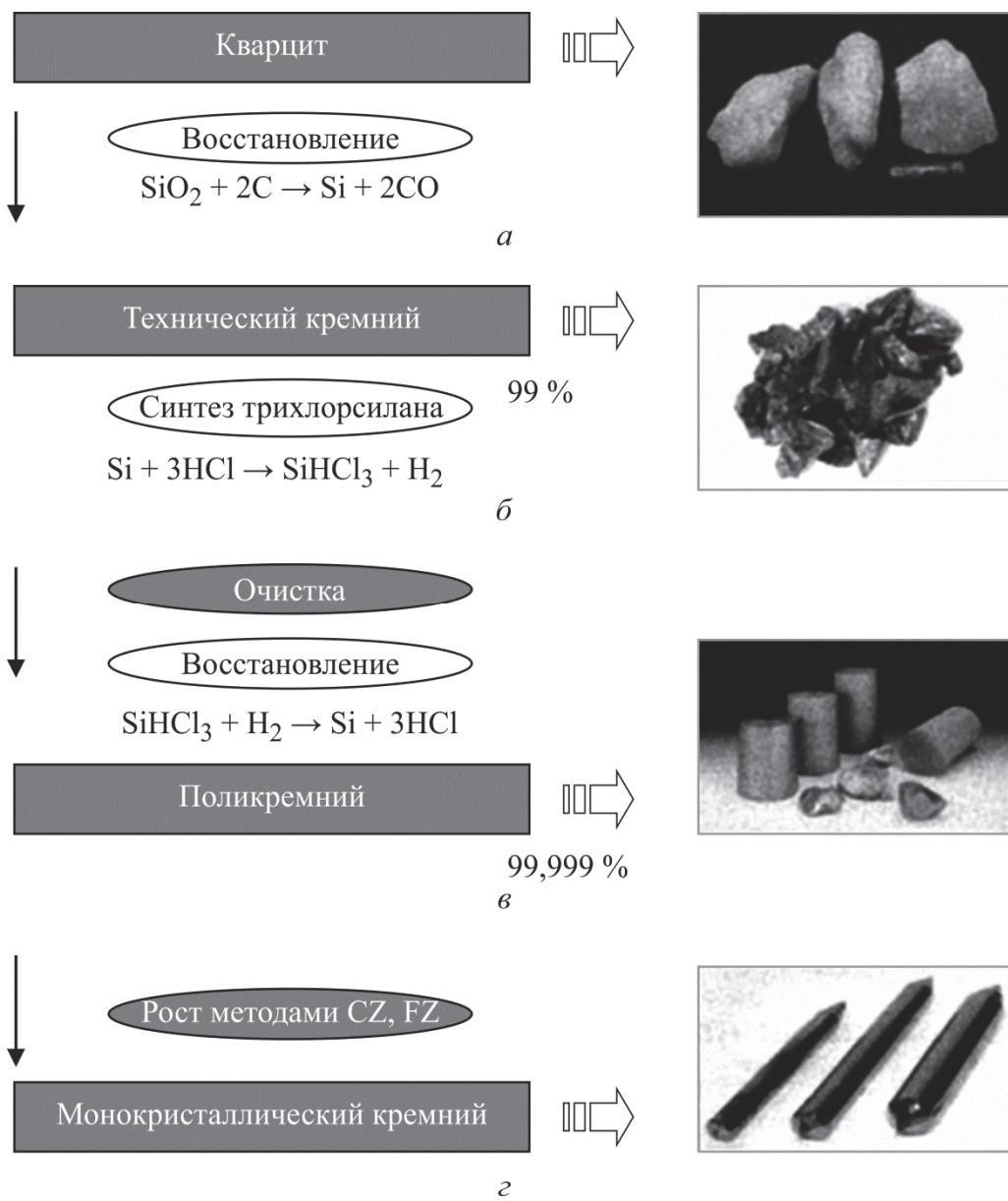


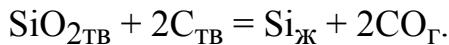
Рис. 1.1. Общая схема получения высокочистого монокристаллического кремния:
а – кремнезем SiO_2 ; б – технический кремний; в – стержни поликристаллического кремния; г – слитки монокристаллического кремния. Англоязычные аббревиатуры: CZ – Czochralski process (метод Чохральского); FZ – метод зонной плавки (float zone process)

Она включает в себя следующие этапы:

- 1) получение технического кремния из кремнезема;
- 2) получение и очистку легколетучих соединений кремния;
- 3) получение поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты;
- 4) получение нелегированных и легированных монокристаллов кремния.

Получение технического кремния

Технический кремний образуется при восстановлении диоксида кремния углеродом по суммарной реакции:



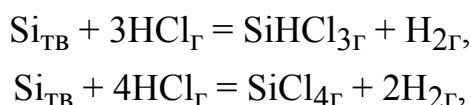
Процесс проводят в электродуговых печах с графитовыми электродами при температурах около 1750 °С. Шихта состоит из чистого кварцита (98 % SiO_2) и углеродных восстановителей (каменный или древесный уголь, нефтекокс, древесная щепа). Наиболее чистая марка получаемого таким образом технического кремния (Кр00) содержит не менее 99 % основного компонента и ряд примесей (Fe – не более 0,4 %, Al – не более 0,3 %, Ca – не более 0,3 %, а также B, P, Cr, Cu, Mg, V, Mn и др.).

Получение и очистка легколетучих соединений кремния

Наиболее простым и экономичным способом глубокой очистки технического кремния является синтез и очистка различных легколетучих соединений кремния с дальнейшим восстановлением кремния из его очищенных соединений.

В качестве легколетучих соединений кремния наиболее часто используются трихлорсилан SiHCl_3 (ТХС), моносилан SiH_4 (МС) и тетрахлорид кремния SiCl_4 . Температуры кипения указанных соединений составляют 32, –112 и 59 °С соответственно. Столь невысокие температуры кипения позволяют использовать для очистки этих соединений целый набор относительно недорогих процессов очистки, связанных с перегонкой через газовую фазу (*сублимация, дистилляция, ректификация*).

Большую часть кремния высокой чистоты (до 80 %) получают при использовании ТХС. Смесь хлорсиланов обычно синтезируют, используя реакцию взаимодействия технического кремния с хлористым водородом:



при температуре порядка 300 °С, в присутствии катализаторов (Cu, Fe, Al).

Для синтеза используют реактор "кипящего слоя", в который сверху подают порошок технического кремния, а снизу – поток хлористого водорода. В свою очередь, газообразный хлористый водород получают на предварительной стадии процесса, сжигая водород в струе хлора. Полученный таким образом HCl должен быть тщательно осушен и очищен от кислорода, так как небольшие примеси воды (до 1 %), а также кислорода практически блокируют синтез ТХС (выход < 50 %).

Образующаяся при синтезе смесь силанов содержит хлориды примесей, присутствовавших в техническом кремнии, а также сам непрореагировавший кремний, водород и хлористый водород. ТХС должен быть выделен из смеси и тщательно очищен.

Охлаждение смеси до 40 °C. На этой стадии процесса происходит очистка смеси от твердофазных частиц AlCl_3 , FeCl_3 и непрореагировавшего Si .

Конденсация смеси при –70 °C. Происходит отделение смеси от газообразных H_2 ($t_{\text{кип}} = -253$ °C) и HCl ($t_{\text{кип}} = -85$ °C).

Ректификация смеси. В результате разделения удаляют SiCl_4 , который используют для технических нужд (синтез силиконов и кварцевого стекла). Полученный в результате ректификации ТХС должен быть очищен от примесей, которые трудно удаляются кристаллизационными методами (P, B, C).

Очистка от бора. Используют ряд методов, среди которых необходимо отметить пропускание ТХС через стружку из Al ($t = 120$ °C), которая поглощает практически весь B. Побочно образующийся хлорид алюминия возгоняют при 220...250 °C ($t_{\text{субл}} = 180$ °C), а затем отделяют фракционной конденсацией. Очистку от примесей, включая бор, также осуществляют адсорбцией при протекании ТХС через емкости, заполненные адсорбентами (алюмогель, TiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и другие гели), с последующей ректификацией ТХС.

Очистка от фосфора. Для очистки от фосфора ТХС насыщают хлором, что приводит к образованию пентахлорида PCl_5 . При добавлении хлорида алюминия образуется нелетучее комплексное соединение $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$, которое легко удаляется при последующей ректификации.

Контроль чистоты. Осуществляют методами ИК-спектроскопии, хроматографии, а также по значению проводимости тестовых образцов кремния, получаемых из ТХС. Осаждением из газовой фазы получают поликристаллический образец кремния, методом бестигельной зонной плавки выращивают контрольный монокристалл, на котором проводят измерения. Для получения кристалла *n*-типа монокристалл подвергают однократному проходу расплавленной зоны в аргоне, кристалла *p*-типа – многократному проходу расплавленной зоны в вакууме.

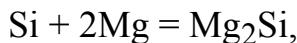
Остаточное содержание примесей в ТХС (в процентах по массе) не более: B – $3 \cdot 10^{-8}$, P – 10^{-7} , As – $5 \cdot 10^{-10}$ и т. д. Удельное сопротивление кремния *n*-типа – не менее $5 \cdot 10^3$ Ом · см (удельное сопротивление по донорам), *p*-типа – не менее $8 \cdot 10^3$ Ом · см (удельное сопротивление по бору).

Альтернативные методики очистки кремния. На сегодня технологии очистки с использованием трихлорсилана остаются доминирующими в мире. В то же время существуют другие методы, разработанные различными фирмами и лабораториями:

- с использованием МС и тетрахлорида кремния ("Union Carbide Corporation", США)



- с использованием силицида магния и МС ("Comatsu Ltd", Япония)



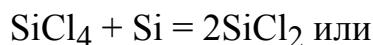
- с применением алкоголятов и МС (ГНЦ РФ "ГНИИХТЭОС")



- через фторидные соединения ("Ethyl Corporation", США)

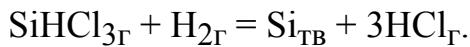


- с использованием реакций диспропорционирования (лабораторные испытания)



Получение поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты

Для восстановления кремния из ТХС используют так называемый Сименс-процесс: взаимодействие ТХС с водородом на поверхности разогретых ($t = 650\dots 1300^\circ\text{C}$) высокочистых кремниевых стержней-основ по суммарной реакции:



Стержни-основы имеют диаметр 4…30 мм и длину до 2 м. Из них изготавливают нагреватели, нагрев которых осуществляют пропусканием через них электрического тока. По мере осаждения на поверхность стержней элементарного кремния силу тока увеличивают для сохранения оптимальных температурных условий процесса, соответствующих максимальной степени превращения ТХС в кремний. Конечный диаметр стержней составляет 150…250 мм.

Для повышения чистоты синтезируемого кремния используют только высокочистый водород и реакционную арматуру из кварцевого стекла и высококачественных коррозионно-стойких сортов стали. Все образующиеся в ходе реакций газообразные продукты после очистки и разделения могут быть использованы повторно.

При использовании МС в качестве промежуточного соединения кремния поликристаллический кремний также получают на нагретых кремниевых стержнях при $t = 1000$ °C согласно реакции:



Такой кремний обладает более высокой степенью чистоты, чем кремний, получаемый восстановлением ТХС, из-за высокой химической активности хлорсодержащих соединений.

Для получения кремния высокой чистоты поликристаллические стержни подвергаются кристаллизационной очистке методом зонной плавки в вакуме. В процессе зонной плавки происходит очистка от нелетучих акцепторов (за счет коэффициента распределения, отличного от единицы) и от летучих доноров (за счет их испарения из расплава).

Получение нелегированных и легированных монокристаллов кремния

Монокристаллы кремния получают методом Чохральского (до 90 % от общей массы слитков) и методом бестигельной зонной плавки (БЗП).

Схема установки для выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского представлена на рис. 1.2. Выращивание по методу Чохральского проводят в реакторе при давлении порядка 10^4 Па в потоке высокочистого аргона. Выращивание при пониженном давлении позволяет дополнительно очистить расплав от летучих примесей за счет их испарения, а также снизить вероятность попадания в растущий кристалл включений монооксида кремния, приводящих к образованию дефектов.

Рост обычно ведут в тонкостенном тигле из кварцевого стекла (рис. 1.3). Для механической поддержки тигля, испытывающего довольно большие нагрузки, его помещают во внешний контейнер, изготовленный из высокочистого графита.

Механизм вытягивания кристалла должен обладать минимальной вибрацией и обеспечивать высокоточное воспроизведение скоростей поступательного и вращательного движения растущего слитка. Для визуального контроля процесса затравливания и последующего роста кристалла кремния служит смотровое окно.

Для получения монокристаллов *n*- и *p*-типа проводят легирование исходного поликристаллического стержня или расплава соответствующими элементами (P, B, As, Sb) или их сплавами с кремнием, которые используются для повышения точности дозы лигатуры.

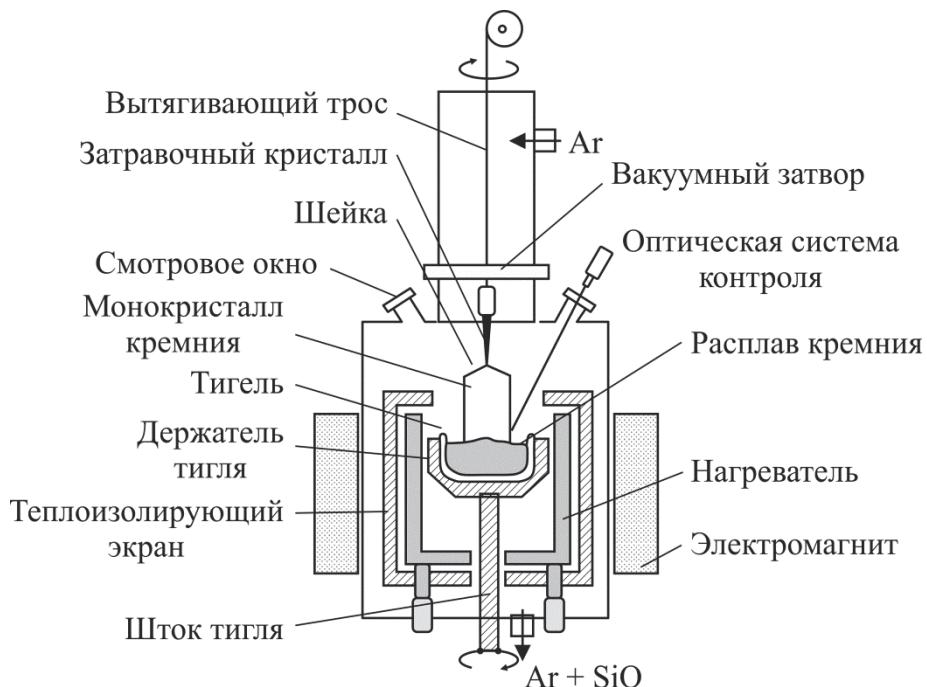


Рис. 1.2. Схема установки выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского

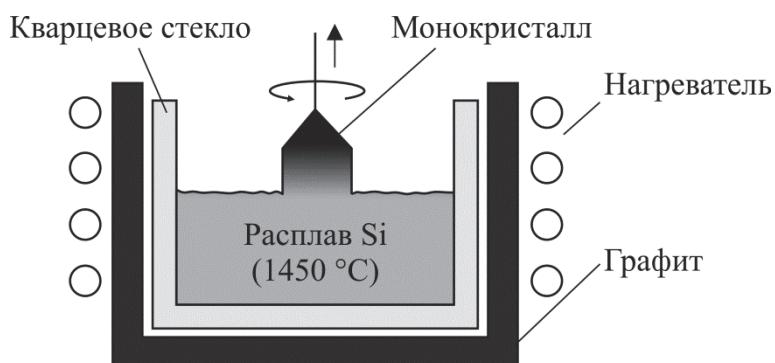


Рис. 1.3. Схема тигля для выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского

Фотографии коммерчески доступной установки для выращивания монокристаллов кремния методом Чохральского, а также слитка диаметром 400 мм представлены на рис. 1.4.

Основная часть монокристаллов кремния, выращенных по Чохральскому, используется для производства интегральных микросхем (ИМС), незначительное количество идет на изготовление солнечных элементов. Метод не позволяет достичь высоких значений удельного сопротивления из-за присутствия загрязнений, переходящих из ростового тигля.

Выращивание монокристаллов кремния методом бестигельной зонной плавки выполняют с применением индуктора, диаметр которого значительно меньше диаметров поликристаллического стержня и растущего монокристалла (рис. 1.5).

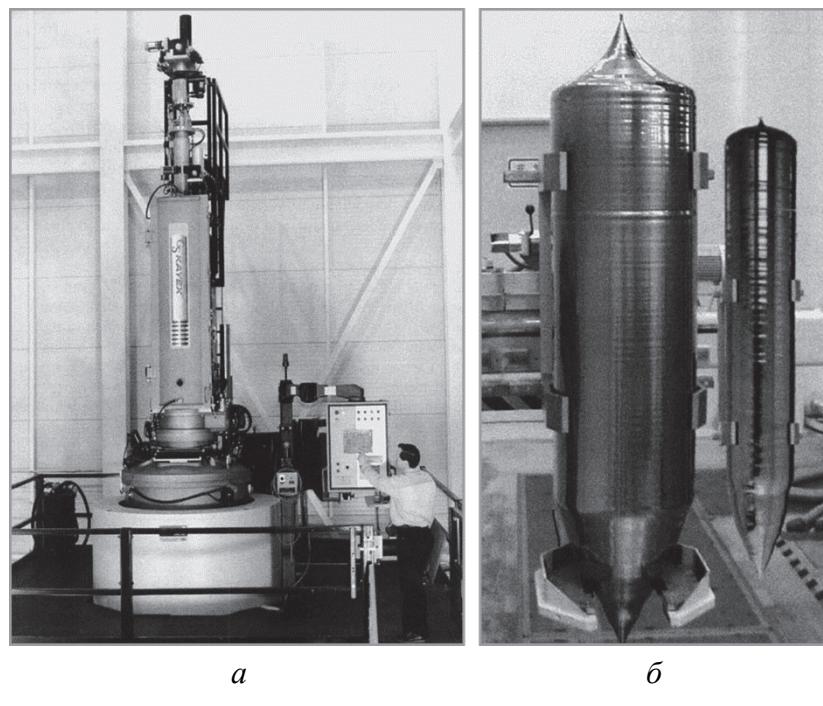


Рис. 1.4. Коммерчески доступная установка выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского Кауха (а); слиток кремния диаметром 400 мм (б)

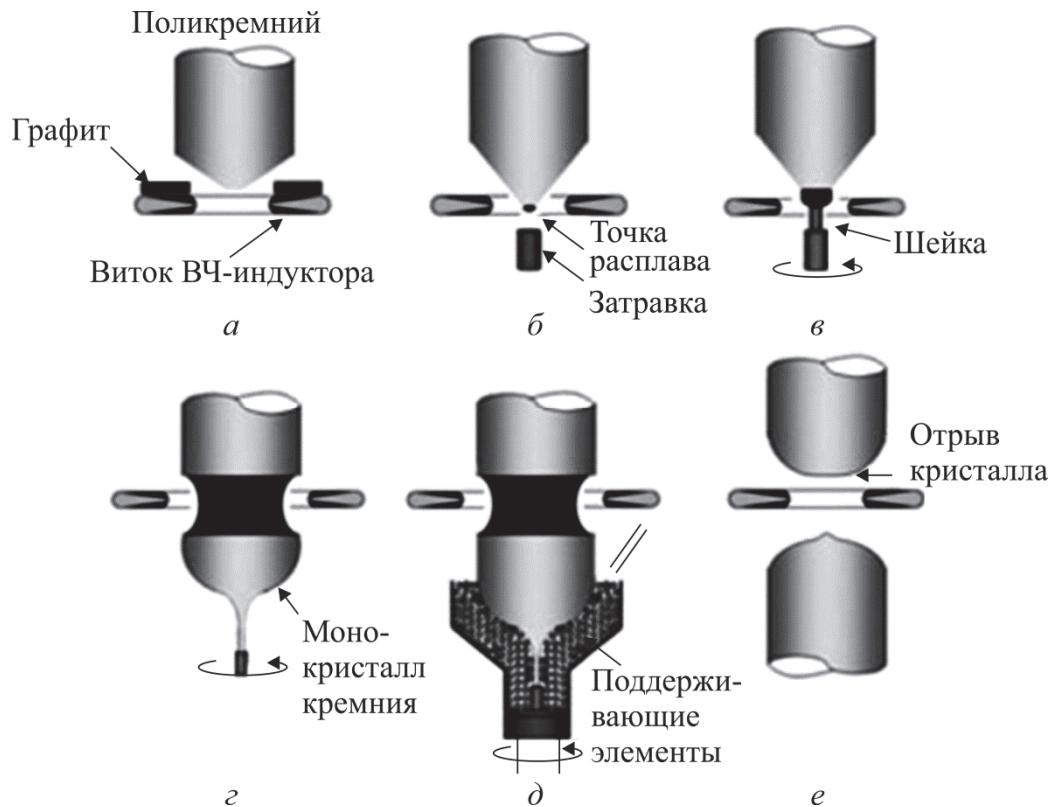


Рис. 1.5. Метод бестигельной зонной плавки: а – нагрев графитового кольца ВЧ-нагревателем; б – нагрев и оплавление острия поликристаллического кремниевого стержня; в – соприкосновение с затравочным кристаллом, формирование шейки; г – перемещение расплавленной зоны вдоль оси поликристаллического стержня; д – распределение нагрузки при поддержке массивного монокристалла кремния; е – отрыв поликристаллического стержня от сформированного монокристалла кремния

Обычно используется система со стационарным индуктором и движущимся кристаллом. Скорость роста кристаллов по методу БЗП выше, чем по методу Чохральского, вследствие более высоких градиентов температуры. Кроме того, отсутствие тигля позволяет выращивать кристаллы наиболее высокой чистоты, однако диаметр таких слитков, вследствие технических сложностей, существенно ниже.

Монокристаллы, получаемые методом БЗП, используют для изготовления дискретных приборов, в том числе тиристоров и диодов высокой мощности.

Фоновые примеси в монокристаллическом кремнии. Это – кислород, углерод и азот. Концентрация кислорода определяется растворением кварцевого тигля и загрязнением из остаточной газовой атмосферы в зоне роста. Концентрация кислорода в кристаллах, выращенных по методу Чохральского, – порядка $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, для кристаллов, созданных по методу БЗП, – существенно ниже ($10^{15} \dots 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Для снижения уровня легирования кислородом кристаллов, выращенных по Чохральскому, вместо кварцевых тиглей используют тигли из нитрида кремния Si_3N_4 .

Углерод в кремнии является одной из наиболее вредных примесей, влияющей на электрические и структурные характеристики материала. Содержание в кристаллах составляет $5 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Основные источники – элементы графитовой арматуры теплового узла, а также оксиды углерода (CO и CO_2), образующиеся в результате взаимодействия графита с монооксидом кремния.

Концентрация остаточного азота в кристаллах кремния относительно невелика – порядка 10^{12} см^{-3} . Основные источники – остаточная атмосфера в зоне роста, тигли из нитрида кремния.

1.2. Германий

1.2.1. Источники

Содержание германия в земной коре относительно невелико (порядка $10^{-4} \%$). В свободном виде он неизвестен, собственные минералы германия встречаются крайне редко (германит $\text{Cu}_3(\text{Ge},\text{Fe},\text{Ga})(\text{S},\text{As})_4$, стоттит FeGe(OH)_6 и др.). Основное количество германия рассеяно в земной коре в виде включений в различные горные породы и минералы (сульфиды, железные руды, граниты, базальты, силикаты и многие др.).

Для получения германия используют побочные продукты переработки руд цветных металлов, зольный остаток от сжигания углей на теплоэлектростанциях, продукты коксохимии.

1.2.2. Свойства

Кристаллическая решетка германия – ГЦК типа алмаза, с периодом идентичности $a = 0,533$ нм. Температура плавления 937 °С, кипения 2820 °С, плотность $5,32$ г/см 3 . Германий – непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $0,66$ эВ при 300 К. По химическим свойствам напоминает кремний. При нормальных условиях устойчив к действию воздуха и воды, разбавленным кислотам. Растворим в царской водке, при нагревании взаимодействует с кислотами.

1.2.3. Применение

До 1970-х гг. германий широко использовался в производстве транзисторов и диодов. В настоящее время германиевые диоды и транзисторы практически полностью вытеснены кремниевыми, которые имеют значительно лучшие эксплуатационные характеристики.

Высокочистый германий прозрачен для инфракрасного излучения с длиной волны в диапазоне от 2 до 16 мкм и имеет высокий коэффициент преломления, что позволяет создавать высокоэффективные элементы инфракрасной оптики (линзы, призмы, оптические окна – рис. 1.6).

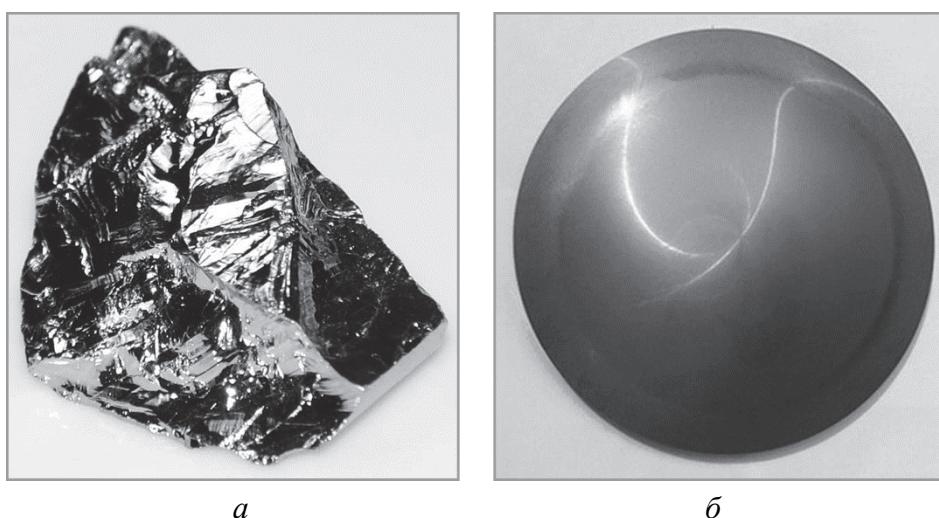


Рис. 1.6. Внешний вид поликристаллического германия (масса 12 г, 2×3 см (a); инфракрасная линза из монокристаллического германия (б)

Тепловизорные камеры на основе германия, работающие в диапазоне длин волн от 8 до 12 мкм, применяются в системах тепловидения, военных системах инфракрасного наведения, приборах ночного видения, противопожарных системах.

Пластины германия используют в качестве подложек при создании солнечных батарей на основе соединений A^3B^5 , обладающих высоким КПД и

радиационной стойкостью. Такими батареями, в частности, оснащены бортовые источники питания космических аппаратов.

Дешевые монокристаллические германиевые пластины могут быть использованы в качестве подложек при создании разнообразных электронных и оптоэлектронных приборов с эпитаксиальными слоями на основе соединений A^3B^5 , таких, как светодиоды, ВЧ-чипы для мобильной связи и т. д.

Другой важнейшей областью применения германия является создание твердых растворов замещения Si_xGe_{1-x} – перспективных и недорогих материалов для изготовления СВЧ-приборов и интегральных микросхем, позволяющих в ряде случаев создавать устройства, превосходящие по своим функциональным параметрам аналогичные на основе арсенида галлия.

Диоксид германия GeO_2 , имеющий высокий показатель преломления и низкую оптическую дисперсию, находит применение при изготовлении широкоугольных объективов камер и линз оптических микроскопов. Смесь диоксидов кремния и германия используют для создания сердцевин оптических волокон ВОЛС, обеспечивающих полное внутреннее отражение и низкие потери энергии на длинах волн 1,3 и 1,55 мкм, наиболее актуальных для оптических волокон из плавленого кварца.

Диоксид германия также широко используется в качестве компонента катализатора при синтезе полиэтилентерефталата (ПЭТ, лавсан), который, в свою очередь, является основным сырьем для создания упаковок пищевых продуктов.

Высокочистый германий с низкой концентрацией глубоких центров широко применяется в качестве материала для детекторов гамма-излучения.

1.2.4. Технология получения монокристаллического германия

Технология получения высокочистого германия включает в себя следующие этапы:

- 1) получение технического германия или его соединений;
- 2) получение и очистку легколетучего соединения германия – тетрахлорида германия;
- 3) получение поликристаллического германия полупроводниковой чистоты;
- 4) получение монокристаллов германия.

Получение технического германия или его соединений

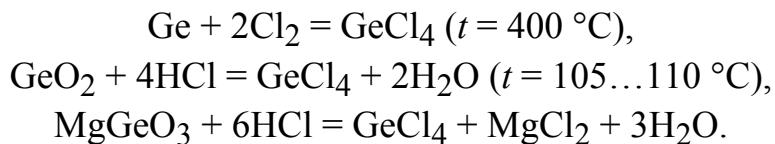
Мировое промышленное производство германия базируется на попутном извлечении германия при разработке месторождений цинковых, свинцово-цинковых или медных руд. В России со времен СССР традиционно используют

технологии получения германия из попутных продуктов коксохимического производства, а также из золы, образующейся при сжигании углей.

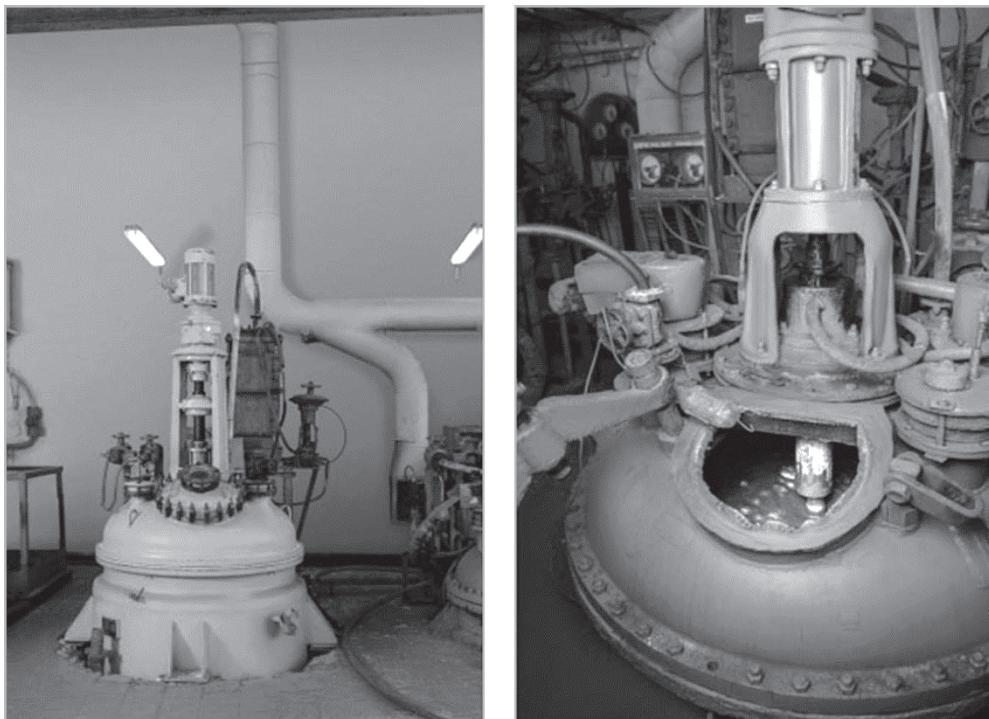
В зависимости от состава исходного сырья и применяемой технологии используют различные способы обработки для создания германиевых концентратов (*выщелачивание, возгонка, экстракция, сорбция* и т. д.). Например, при коксировании германийсодержащих углей германий накапливается в жидких продуктах коксования (так называемых надсмольных водах) и каменноугольной смоле. Из надсмольных вод германий извлекают в виде комплекса с *танином*, который затем сушат и обжигают при температуре 400...500 °C. Полученный концентрат содержит 25...40 % GeO₂.

Получение и очистка легколетучего соединения германия – тетрахлорида германия

В зависимости от химического соединения, содержащегося в германиевом концентрате, в качестве хлорирующего агента используют Cl₂ или HCl:



Общий вид действующей установки хлорирования германийсодержащего сырья в HCl представлен на рис. 1.7.



Rис. 1.7. Установка жидкофазного хлорирования в HCl германийсодержащего сырья, АО "Германий", Красноярск

Получаемый тетрахлорид германия представляет собой легколетучую жидкость (температура кипения 83 °C, кристаллизации –50 °C), для которой может быть использован целый спектр методов очистки. Полученный GeCl_4 содержит большое количество примесей, наиболее трудноудалимой из которых является мышьяк (As).

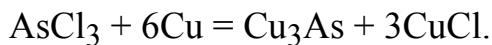
Выделение тетрахлорида германия из раствора проводят *сублимацией* при $t = 85\ldots110$ °C. Происходит очистка от примесей, хлориды которых кипят при более высоких температурах. Для дальнейшей глубокой очистки используют методы *экстракции и ректификации*.

Очистка *экстракцией* основана на распределении As и других примесей между GeCl_4 и HCl . Коэффициент распределения мышьяка в растворах с высоким его содержанием равен 1, однако при уменьшении его концентрации коэффициент резко возрастает и при содержании As 0,005 % достигает $2 \cdot 10^3$. Добавление Cl_2 , а также перекиси водорода H_2O_2 значительно улучшает очистку за счет оксидирования мышьяка. Однократная экстракция GeCl_4 концентрированной HCl позволяет снизить концентрацию As с 0,6 до $5 \cdot 10^{-4}$ %, одновременно происходит очистка от Si, Ti, Sb, Cu, B.

Ректификацию тетрахлорида германия выполняют в кварцевых или фторопластовых колоннах, заполненных кварцевыми элементами – кольцами или стержнями. На практике обычно используют сочетание ректификации с экстракцией, добавляя в приемник чистую концентрированную HCl и непрерывно экстрагируя примеси из конденсирующегося GeCl_4 .

Одновременно при ректификации происходит удаление SiCl_4 , SbCl_3 , хлоруглеводородов. Тетрахлорид германия, находящийся в кубе-испарителе, нагревают до 120…130 °C. Его пары поднимаются по колонне, попадают в холодильник, охлаждаются и конденсируются. Первые отобранные порции ректификата могут быть загрязнены легкокипящими примесями, такими, как BCl_3 ($t_{\text{кип}} = 12,5$ °C), SiCl_4 (57 °C), CCl_4 (75 °C), последние – труднокипящими, такими, как AsCl_3 (130 °C), TiCl_4 (136 °C) и др. Наиболее чистыми являются средние фракции. За счет ректификации содержание мышьяка удается снизить до 10^{-5} %.

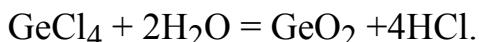
Еще более высокая степень очистки от мышьяка может быть достигнута взаимодействием полученного тетрахлорида с высокочистой медной стружкой, на которой мышьяк связывается согласно реакции



Очистка GeCl_4 затруднена его высокой реакционной способностью, особенно в присутствии Cl_2 и HCl . Такие обычные материалы, как кварц, стекло, эмаль, загрязняют его кремнием, полиэтилен и винипласт – органическими соединениями. Наиболее стоек к тетрахлориду германия фторопласт-4 (до температуры 100 °C).

Получение поликристаллического германия полупроводниковой чистоты

Очищенный GeCl_4 подвергают гидролизу:



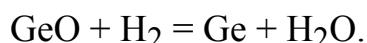
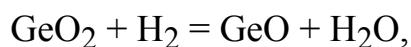
Процесс ведут в сосудах из кварца или полиэтилена с использованием деионизованной воды (рис. 1.8). Образующийся осадок отделяют от маточного раствора, фильтруют и сушат в вакууме при температуре 150...200 °C или на воздухе при 300...500 °C.



*Рис. 1.8. Емкости для гидролиза тетрахлорида германия,
АО "Германий", Красноярск*

Диоксид германия восстанавливают высокочистым водородом. Порошок GeO_2 размещают в лодочках из высокочистого графита (рис. 1.9), которые устанавливают в трубчатую печь сопротивления (рис. 1.10).

При перемещении лодочек через трубчатую печь они последовательно проходят две температурные зоны. В первой зоне температура составляет 700 °C, что достаточно для восстановления германия по реакции:



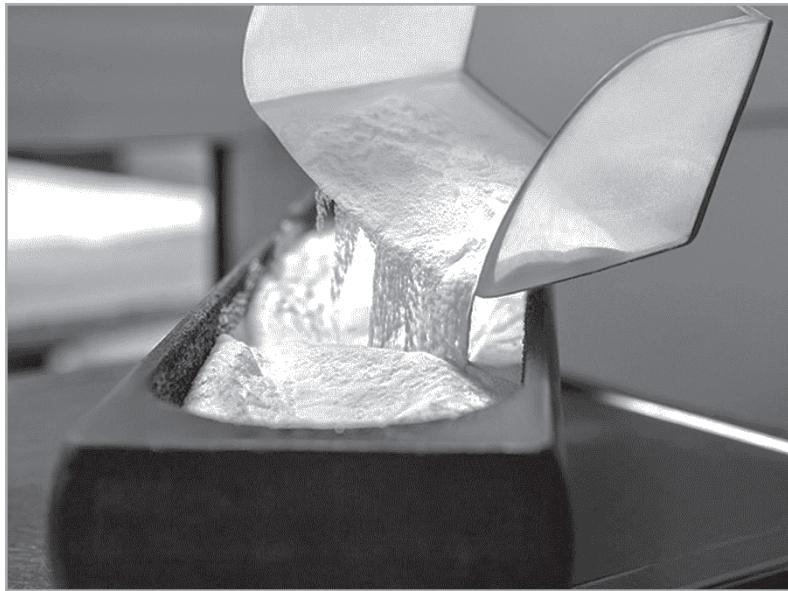


Рис. 1.9. Порошок оксида германия в лодочке из высокочистого графита. АО "Германий", Красноярск

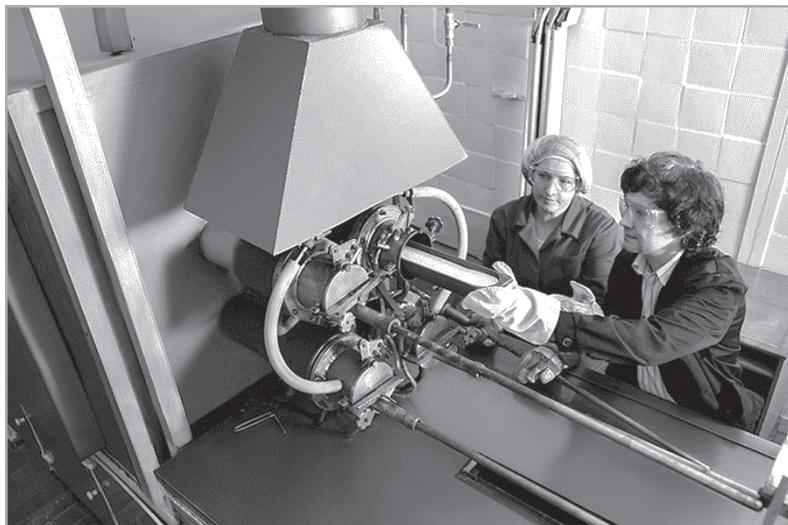


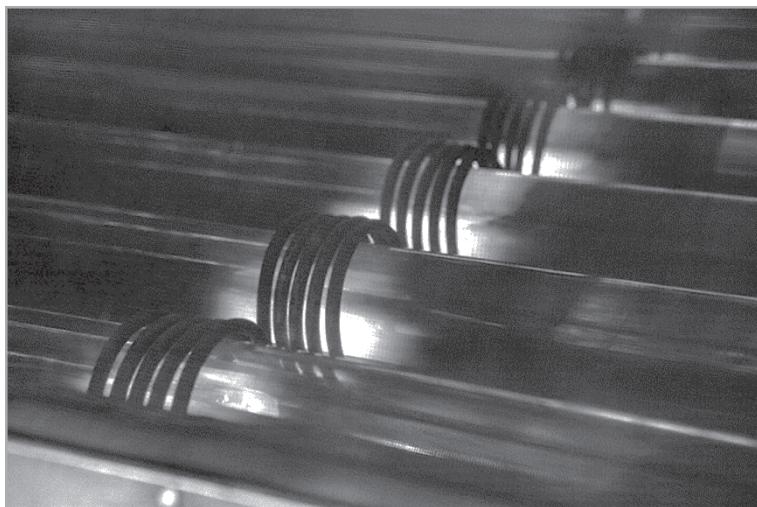
Рис. 1.10. Загрузка лодочки с оксидом германия в трубчатую печь. АО "Германий", Красноярск

При этой температуре давление паровmonoоксида германия невелико, возгонка GeO блокируется.

Во второй температурной зоне температура существенно выше ($> 1000^{\circ}\text{C}$). Здесь происходит спекание элементарного германия, которое иногда совмещают с направленной кристаллизацией. Необходимо отметить, что в германии практически все примеси, за исключением бора, имеют коэффициент распределения меньше единицы. При направленной кристаллизации примеси остаются в жидкой фазе, а закристаллизовавшаяся часть слитка обедняется ими. Полученный таким образом германий содержит примеси $10^{-6}\%$ по массе.

Заключительная очистка германия производится с использованием метода зонной плавки (рис. 1.11). Зонную плавку германия осуществляют в

графитовой лодочке, которую помещают в трубчатый реактор, изготовленный из кварцевого стекла. Процесс ведут в атмосфере высокочистого инертного газа (Ar), в водороде или в вакууме. Расплавленную зону создают обычно высокочастотным нагревом. Скорость прохода зоны через образец составляет от одного до нескольких миллиметров в минуту. Обычно используют многотрубную многоиндукторную систему с отдельной кварцевой трубой для каждого слитка германия (рис. 1.11). Метод зонной плавки весьма эффективен, при неоднократных проходах зоны через образец он позволяет снизить общее содержание примесей до $10^{-7}\%$ и даже ниже.



*Рис. 1.11. Очистка германия методом зонной плавки.
АО "Германий", Красноярск*

Контроль чистоты. Чистота германия контролируется на всех стадиях процесса. Первый контроль осуществляется на стадии GeO_2 . Оксид для синтеза слитков поликристаллического германия должен содержать: $\text{As} < 7 \cdot 10^{-6}\%$, $\text{Si} < 7 \cdot 10^{-5}\%$, влаги $< 0,8\%$, $\text{Cl} < 10^{-1}\%$. Второй контроль подразумевает измерение сопротивления тестового образца Ge, полученного методом водородного восстановления $\text{GeO}_2: > 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $T = 300 \text{ К}$. Наконец, выходной контроль заключается в измерении сопротивления и содержания примесей в образце германия, очищенном методом зонной плавки: ГПЗ – германий поликристаллический, очищенный методом зонной плавки – $\rho > 48 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 21°C , с концентрацией основных носителей $n < 1,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ при $T = 77 \text{ К}$.

Получение монокристаллов германия

Монокристаллы германия получают методами Чохральского и горизонтальной зонной плавки. Наиболее совершенные монокристаллы германия выращивают методом Чохральского. Принципиальная схема установки для вытягивания монокристаллов германия представлена на рис. 1.12. Для плавки ис-

пользуют очищенный поликристаллический германий. Рабочим объемом для осуществления процесса служит камера из нержавеющей стали, внутри которой создается вакуум или защитная газовая среда (Ar , H_2). Нагрев тигля осуществляется с помощью графитового резистивного нагревателя. Скорость вытягивания из расплава лежит в пределах $10^{-4} \dots 10^{-5}$ м/с. Таким способом получают монокристаллические слитки германия диаметром до 100 мм (рис. 1.13).

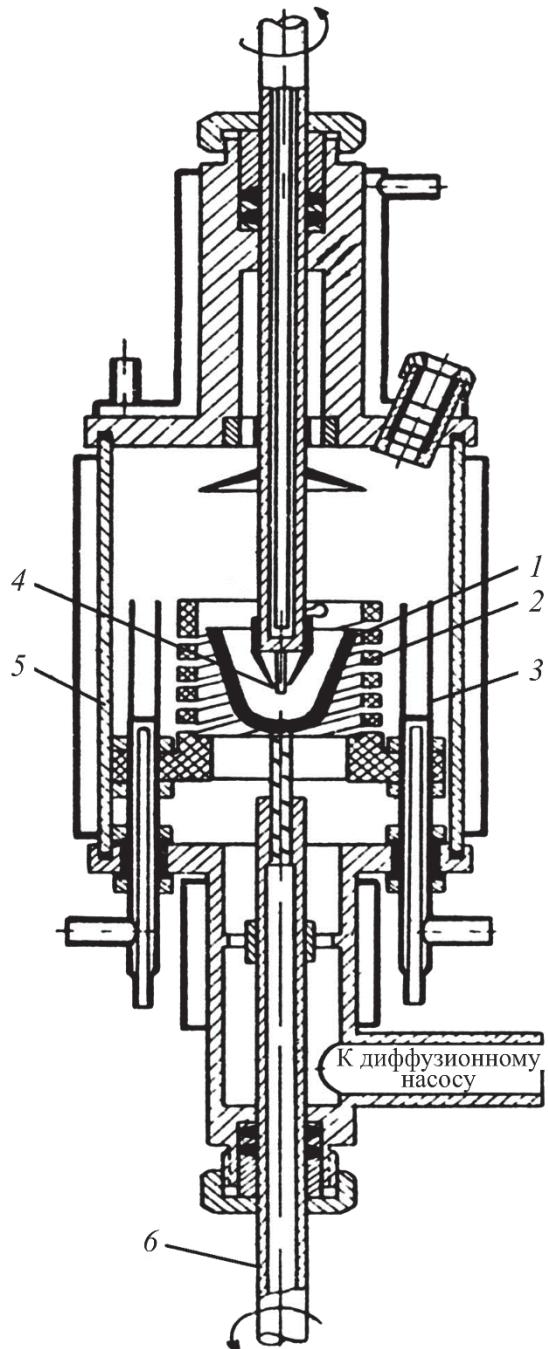


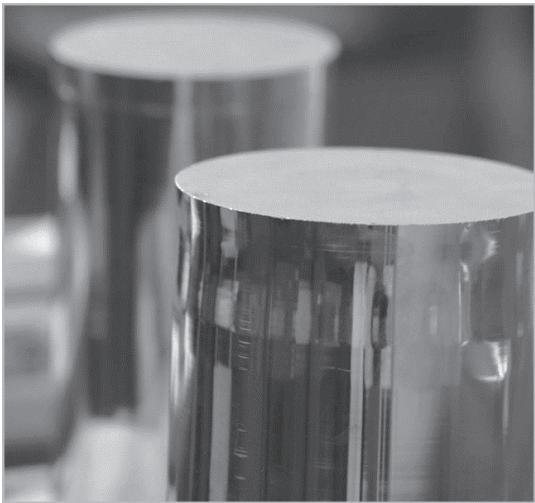
Рис. 1.12. Принципиальная схема установки для вытягивания

монокристаллов германия по методу Чохральского:

1 – графитовый тигель; 2 – резистивный нагреватель;

3 – графитовые тепловые экраны; 4 – монокристаллическая затравка;

5 – водоохлаждаемый стальной корпус; 6 – шток



*Rис. 1.13. Слитки германия диаметром 100 мм.
АО "Германий", Красноярск*

В процессе роста монокристалл легируют, вводя примеси (Ga, In, P, Sb, As и др.) в дозированных количествах непосредственно в расплав. Для получения германия *n*-типа в расплав обычно добавляют сурьму, *p*-типа – галлий. В этом случае легированные промышленные монокристаллы германия маркируются ГЭС (электронный, сурьма) и ГДГ (дырочный, галлий) соответственно. После буквенных обозначений обычно следует число, характеризующее значение удельного сопротивления в омах на сантиметр.

1.3. Карбид кремния

1.3.1. Источники

Несмотря на то, что и кремний, и углерод достаточно распространены в земной коре (27,7 и 0,48 % соответственно), карбид кремния (SiC) встречается в природе в очень небольших количествах – в метеоритах, в месторождениях корунда и кимберлитов.

Мелкие пластинки природного SiC были впервые обнаружены французским химиком Анри Муассаном в метеоритных остатках на территории США. Поэтому в минералогии используется другое название данного вещества – *муассанит*. Синтетический карбид кремния, применяемый в различных отраслях техники, имеет также наименование *карборунд*.

1.3.2. Свойства

Карбид кремния синтезируют в виде большого числа различных *политипных модификаций* (в настоящее время число достоверно описанных политипных структур для SiC превышает 250). Все политипы карбида кремния, за исключением одного – кубического 3C-SiC, относятся к гексагональной системе и отличаются друг от друга порядком укладки слоев плотнейшей упаковки в направлении оптической оси. В настоящее время промышленные предприятия мира выращивают объемные монокристаллы (слитки) карбида кремния двух политипных модификаций – 4H и 6H (в обозначениях Рамсделя). Кроме того, методами химического осаждения из газовой фазы (CVD –

chemical vapor deposition) на различных подложках могут быть получены эпитаксиальные слои кубического карбида кремния.

Все политипы карбида кремния являются непрямозонными полупроводниками. Наиболее востребованный в электронике на сегодня политип 4Н-SiC имеет ширину запрещенной зоны 3,3 эВ при 300 К (примерно в 3 раза выше, чем у Si), напряженность поля пробоя 2...3 МВ/см (в 10 раз выше, чем у Si), при достаточно высоких подвижностях носителей заряда (подвижность электронов составляет 800...900 см²/(В · с)). Карбид кремния обладает очень высокой теплопроводностью – примерно 5 Вт/(см · К) (больше, чем у меди), что, в сочетании с высокими полями пробоя, делает его перспективным для создания дискретных электронных приборов высокой мощности.

Карбид кремния обладает исключительной термостабильностью, химической и радиационной стойкостью. Он выдерживает нагрев до 1500 °С на воздухе. По теоретическим оценкам, температура плавления составляет 2830 °С, в вакууме материал начинает сублимировать при 1500 °С. Карбид кремния чрезвычайно прочен и износостоек, по твердости он уступает лишь алмазу.

1.3.3. Применение

Карбид кремния используется для создания сверхбыстрых высоковольтных диодов Шотки, высокотемпературных транзисторов и тиристоров. Допустимые рабочие температуры таких приборов составляют до 600 °С.

Электроника не является единственной сферой применения карбида кремния. Традиционно, мелкие кристаллы карбида широко используются в качестве абразива для шлифования, из карбида изготавливают нагревательные стержни (силиты), допускающие нагрев на воздухе до 1200 °С, карбид используют в точной оптике (заготовки для зеркал), ядерной энергетике (покрытия для элементов реактора, емкостей для хранения отходов), при производстве стали и чугуна (*раскислитель*) и т. д.

1.3.4. Технология получения монокристаллического карбида кремния

Получение технического карбида кремния

Технический карбид кремния в промышленности получают по методу Ачесона. В соответствии с этим методом карбид кремния синтезируют в электрической печи с нагревательным элементом в виде графитового стержня, без изоляции камеры от атмосферы (рис. 1.14).

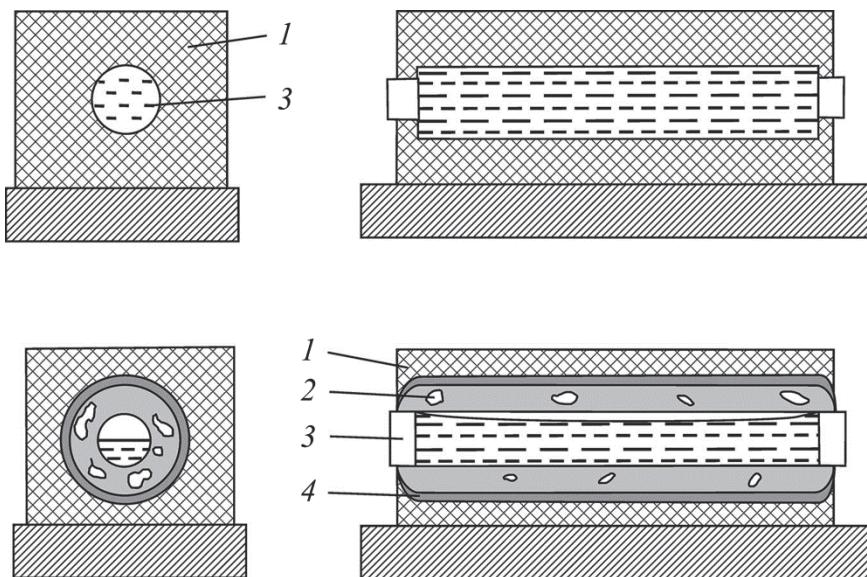


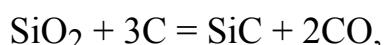
Рис. 1.14. Метод Ачесона. Сверху: установка перед началом процесса синтеза.

Снизу: установка после процесса синтеза: 1 – непрореагированная смесь;

2 – кристаллы SiC в полостях вблизи графитового стержня;

3 – графитовый стержень с электродами; 4 – аморфный SiC

Смесью углерода, кварцевого песка (SiO_2) с добавлением опилок и поваренной соли обкладывают нагревательный стержень, после чего температуру в печи поднимают примерно до $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$. После кратковременной выдержки температуру несколько снижают и при $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ выдерживают печь в течение нескольких суток. При указанной температуре в пространстве печи протекает реакция:



в более низкотемпературных зонах печи (ниже $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$) взаимодействие кварца с углеродом приводит к синтезу кремния (см. 1.1.4).

Добавление опилок увеличивает пористость реакционной смеси, предотвращая возможные взрывы, поваренная соль и образующиеся в процессе синтеза летучие хлориды приводят, кроме того, к некоторой очистке продукта.

Получающиеся спеки содержат большое количество мелких кристаллов карбида кремния, а также свободный кремний и углерод. В качестве основных примесей обычно выступают азот и алюминий, которые приводят к появлению у карбида кремния электронных и дырочных свойств соответственно. Дальнейший передел продукта включает выбраковку спеков, их размельчение и очистку при обработке порошком серной кислотой.

Получение чистого карбида кремния

Для получения чистых кристаллов карбида используются как самостоятельные методы синтеза, так и метод дополнительной очистки технического карбида кремния.

В частности, чистый SiC может быть получен методом осаждения из газовой фазы из смеси чистых кремний- и углеродсодержащих соединений, например SiCl_4 и толуола, а также термическим разложением в инертной атмосфере полиметилсиликанов – соединений, имеющих общую формулу $(\text{SiCH}_3)_n$.

Метод Лели (рис. 1.15) представляет собой процесс получения чистого карбида кремния из технического с помощью процесса возгонки и конденсации. Полый цилиндр из кусков технического карбида кремния помещается в графитовый тигель и нагревается до 2500°C . С внешней поверхности цилиндра, где температура наиболее высокая, карбид возгоняется и осаждается на внутренней поверхности, где температура ниже. Метод позволяет выращивать как очень чистые (полуизолирующие) кристаллы, так и легированные кристаллы n - и p -типа (введением лигатур в газовую атмосферу). В стандартном процессе Лели суммарное содержание примесей может быть снижено до $10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

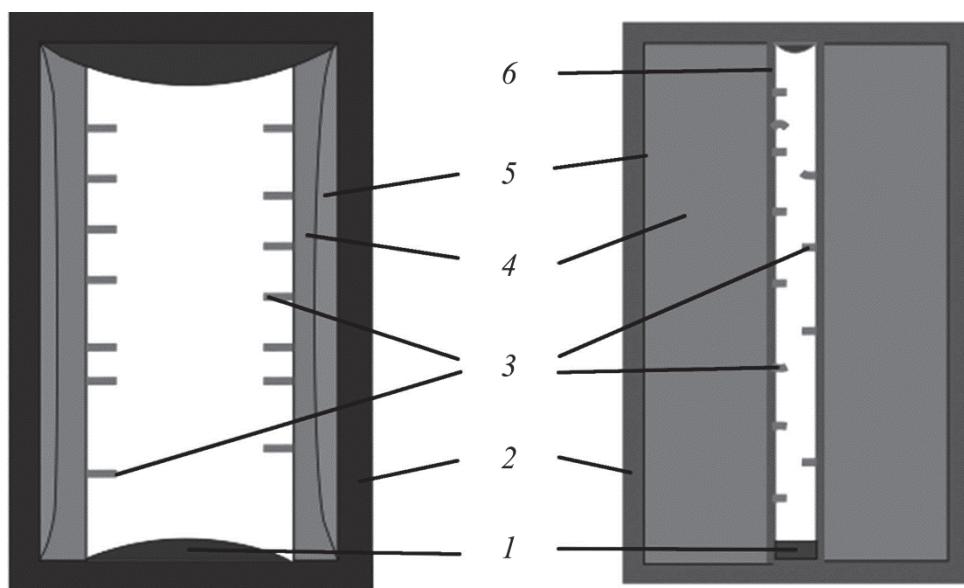
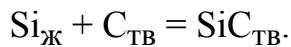


Рис. 1.15. Метод Лели. Слева – оригинальный ростовой тигель, справа – тигель с внутренним пористым графитовым цилиндром:
 1 – отложения SiC; 2 – графитовая ячейка; 3 – монокристаллы SiC;
 4 – исходный спеченный порошок SiC; 5 – углеродный остаток
 после процесса роста; 6 – высокопористый графитовый цилиндр

Наиболее простым и эффективным методом получения чистого карбида кремния является метод прямого синтеза из высокочистого кремния и углерода. В качестве источника кремния используют слиток (*скрап* или порошок) полупроводниковой чистоты, для источника углерода обычно используют природный или – чаще – искусственный графит, полученный из нефтяных фракций и синтетических смол. Для достижения необходимой степени чи-

стоты такой графит подвергают многоступенчатой очистке – посредством обработки в соляной и плавиковой кислотах, отжига в вакууме, хлорирования газообразным хлором и т. д. Для самых чистых (и самых дорогих!) марок графита суммарное содержание всех примесей по массе не превышает нескольких миллионных долей.

В графитовый тигель помещают порошок углерода и – сверху него – скрап кремния. Графит обычно берется в избытке по отношению к эквимолярному соотношению кремния и углерода. При повышении температуры до 1500…1700 °С кремний расплывается и в жидкому состоянии взаимодействует с порошком графита в соответствии с реакцией



Плавку обычно ведут в глубоком вакууме или в атмосфере высокочистого аргона. Основные источники примесей (в первую очередь азота) – остаточная атмосфера и графитовая арматура вакуумной камеры. Финишный продукт содержит азот в количестве $10^{16}…10^{17} \text{ см}^{-3}$, в зависимости от качества исходных веществ, а также некоторое количество углерода и следы элементарного кремния.

Получение монокристаллов карбида кремния

На сегодня общеупотребимым методом промышленного синтеза кристаллов карбида кремния является модифицированный метод Лели или метод ЛЭТИ, разработанный в стенах нашего института Ю. М. Таировым и В. Ф. Цветковым (рис. 1.16). В графитовом тигле друг против друга размещаются поликристаллический карбид кремния (источник) и монокристаллическая пластина карбида кремния (затравка). Тигель нагревается до температуры 2100…2400 °С, причем температура на затравке должна быть ниже температуры на источнике на 50…250 °С. При нагреве источник сублимирует с расположением в соответствии с двумя параллельно протекающими реакциями:



Газообразные продукты диффундируют в менее нагретую часть тигля, где конденсируются на монокристаллической затравке в соответствии с обратными реакциями, формируя монокристаллический слиток. Для уменьшения скорости роста (уменьшения коэффициента массопереноса) до значений, при которых достигается наилучшее структурное совершенство растущего кристалла, рост ведут не в вакууме, а в остаточной атмосфере аргона, при

давлении 300...3000 Па. Типовые скорости роста составляют 0,3...1,0 мм/ч. Легирование растущего слитка осуществляют из источника, когда легирующая примесь (Al, V) вводится в исходную шихту, и из газовой фазы (при добавлении контролируемого количества азота в аргон).

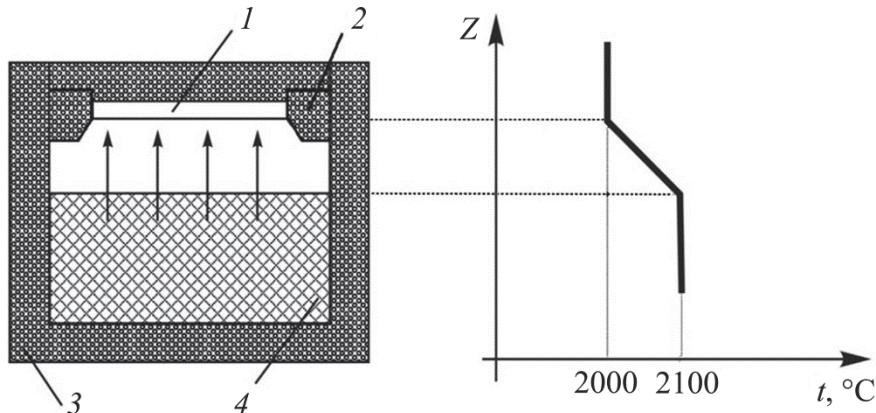


Рис. 1.16. Модифицированный метод Лели (метод ЛЭТИ).

Слева – общая схема ячейки: 1 – монокристаллическая затравка SiC; 2 – формообразователь; 3 – графитовая ячейка; 4 – порошкообразный источник SiC. Справа – распределение температуры вдоль оси ячейки

Типовой реактор для синтеза монокристаллических слитков SiC (с резистивным нагревателем) представлен на рис. 1.17. Внутри реактора, изготовленного из нержавеющей стали, кроме ростового тигля расположены теплоизолирующие экраны из графитового войлока и графитовый нагреватель, неподвижно закрепленный на водоохлаждаемых медных токовводах.

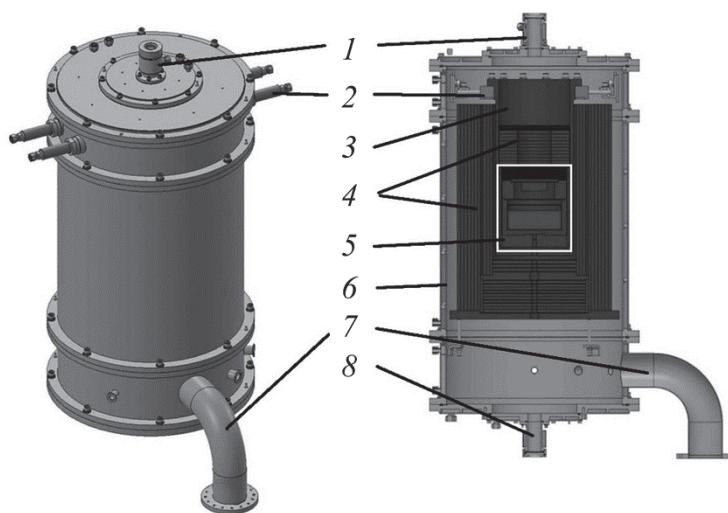


Рис. 1.17. Реактор для выращивания монокристаллов SiC.

Общий вид (слева), разрез (справа): 1 – верхнее смотровое окно; 2 – тоководы; 3 – резистивный графитовый нагреватель; 4 – теплоизолирующие экраны; 5 – ростовой тигель; 6 – водоохлаждаемый кожух реактора; 7 – патрубок вакуумной системы; 8 – нижнее смотровое окно

Установка снабжена высокоточной системой нагрева и поддержания необходимой температуры (мощности), высокоточной системой газонапуска и поддержания давления в процессе роста слитка (включающей вакуумно-откачной пост), а также системой вращения и позиционирования ростового тигля (последняя на рисунке не показана). Кожух реактора выполняется водоохлаждаемым. Температура измеряется при помощи пиromетров, устанавливаемых напротив смотровых окон.

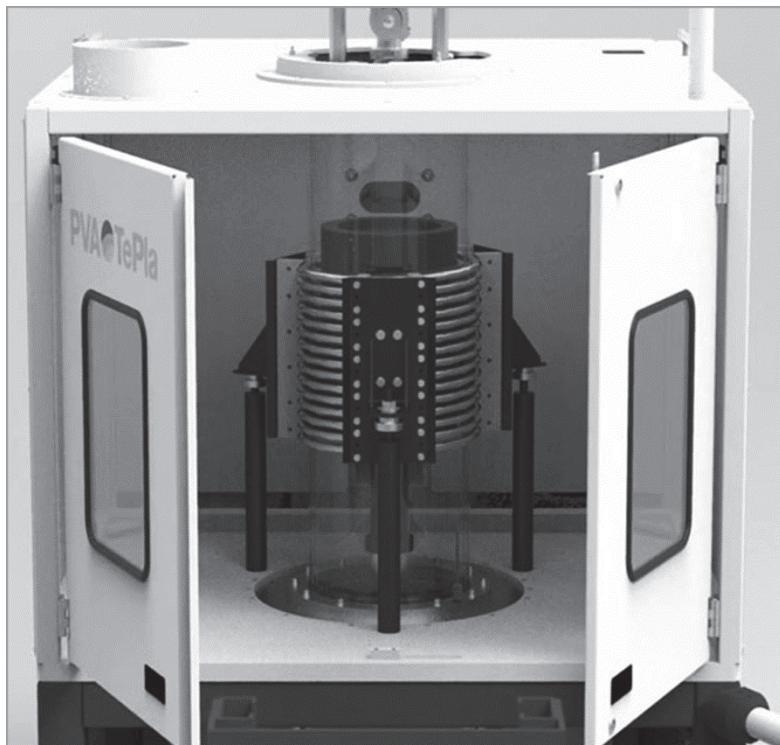


Рис. 1.18. Оснастка реактора с ВЧ-индуктором установки basic-T для выращивания монокристаллов карбида кремния модифицированным методом Лели (методом ЛЭТИ), фирма "PVA Tepla AG", Германия

Альтернативное оформление реактора для синтеза карбида кремния представлено на рис. 1.18. В реактор, изготовленный из оптического кварцевого стекла, помещен графитовый тигель с источником и затравкой. В свою очередь, сам реактор расположен внутри цилиндрического ВЧ-индуктора, осуществляющего нагрев посредством индуцируемых на поверхности графитового тигля вихревых токов. Устойчивый монокристаллический рост достигнут только для двух политипов карбида кремния – 6Н и 4Н. В настоящее время коммерчески доступны монокристаллические слитки карбида кремния двух указанных политипов большого размера (до 150 мм в диаметре). Их обычно выращивают, используя монокристаллические затравки с ориентациями $(0001)Si$ и $(000\bar{1})C$ для политипов 6Н и 4Н соответственно.

1.4. Арсенид галлия

1.4.1. Источники

Арсенид галлия (GaAs) – искусственно синтезируемое соединение галлия и мышьяка.

1.4.2. Свойства

Кристаллическая решетка арсенида галлия – кубическая типа сфалерита, с периодом идентичности $a = 0,565$ нм. Температура плавления 1238°C , кипения 2204°C , плотность в твердом состоянии $5,32 \text{ г}/\text{см}^3$. Арсенид галлия – прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $1,42 \text{ эВ}$ при 300 К . Критическая напряженность поля пробоя немного выше, чем у кремния, и составляет $0,6 \text{ МВ}/\text{см}$. Арсенид галлия обладает исключительно высокими значениями подвижностей электронов (до $8500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, почти в 6 раз выше, чем у кремния), что позволяет на его основе создавать приборы с рабочими частотами до 250 ГГц . В то же время теплопроводность арсенида галлия невелика ($0,46 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ против $1,5 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ у кремния), что в ряде случаев ограничивает применение данного материала.

При комнатной температуре GaAs не взаимодействует с водой и не окисляется кислородом воздуха при температурах ниже 300°C . В то же время уже при комнатной температуре арсенид галлия взаимодействует с кислотами с выделением токсичного газа арсина (AsH_3). Начиная с 600°C арсенид галлия разлагается с выделением галлия и мышьяка. Расплавленный арсенид галлия активен и взаимодействует со всеми конструкционными материалами, используемыми для изготовления контейнеров. Обычно для получения чистого GaAs применяют контейнеры из кварца и пиролитического нитрида бора.

1.4.3. Применение

По сравнению с кремнием арсенид галлия имеет ряд преимуществ. Приборы на основе GaAs генерируют меньше шума, чем кремниевые, на той же частоте, могут рассеивать большие мощности и обладают более высокой радиационной стойкостью. Наконец, арсенид галлия – прямозонный полупроводник, с большими перспективами для применения в оптоэлектронных приборах.

Арсенид галлия используется для создания высокочастотных и сверхвысокочастотных интегральных микросхем и дискретных электронных приборов, при этом на основе арсенида галлия изготавливают целый спектр высокочастотных электронных и оптоэлектронных устройств – туннельных диодов, диодов Ганна, транзисторов, светодиодов, лазерных диодов, фотоприемников и детекторов ядерных излучений.

Излучающие диоды инфракрасного диапазона на основе GaAs имеют большой квантовый выход, экономичны, хорошо согласуются со стандартными интегральными микросхемами. Они используются в системах записи и считывания информации, оптронах различных типов и других приборах.

Лазеры на основе GaAs применяются в волоконно-оптических системах связи, устройствах вычислительной техники, в голографии и т. д. Излучающие диоды и лазеры из GaAs характеризуются высокой эффективностью преобразования электрической энергии в электромагнитное излучение и высоким быстродействием. Их существенные преимущества: малые габариты, простота конструкции, возможность внутренней модуляции излучения посредством изменения управляющего напряжения и др.

Фотоприемники на основе арсенида галлия обеспечивают регистрацию излучения в широком спектральном диапазоне, GaAs – потенциально один из лучших фоточувствительных материалов для применения в солнечных батареях.

Токовая неустойчивость в GaAs в сильных электрических полях, обусловленная междолинными переходами электронов, используется в генераторах СВЧ-колебаний, работающих на частотах $10^9 \dots 10^{10}$ Гц. Генераторы Ганна применяются в активных элементах, работающих как в резонансно-пролетном режиме, так и в режиме ограничения накопления объемного заряда.

Туннельные диоды на основе GaAs по сравнению с германиевыми диодами характеризуются большим отношением пикового тока к току впадины и могут работать при более высокой температуре. Существуют перспективные разработки полевых транзисторов и быстродействующих интегральных микросхем на арсениде галлия.

1.4.4. Технология получения монокристаллического арсенида галлия

Технология получения кристаллов высокочистого арсенида галлия включает в себя следующие этапы:

- 1) получение высокочистого галлия;
- 2) получение высокочистого мышьяка;
- 3) синтез поликристаллического арсенида галлия;
- 4) рост монокристаллов арсенида галлия.

Получение высокочистого галлия

Источники галлия. Содержание галлия в земной коре невелико и составляет порядка $1,8 \cdot 10^{-3}$ %. Галлий – типичный рассеянный элемент. Встречается в виде редкого минерала галлита (CuGaS_2), а также в ми-

ровключениях в сфалерите (ZnS), халькопирите ($CuFeS_2$) и германите (Cu_3GeS_4). Месторождения руд галлия известны (Африка, Россия и т. д.), хотя и невелики. Основные мировые резервы галлия связывают с месторождениями бокситов, где галлий встречается в виде примеси, вследствие *изоморфизма* с основным пордообразующим элементом – алюминием.

Свойства галлия. Галлий имеет устойчивую ромбическую модификацию с параметрами $a = 0,4520$ нм, $b = 0,7660$ нм, $c = 0,4526$ нм. Плотность твердого металла $5,90$ г/см 3 (20 °C), жидкого немногим больше – $6,10$ г/см 3 (30 °C). Температура плавления галлия $29,8$ °C, кипения – 2230 °C. Отличительная особенность галлия – довольно низкая температура плавления (рис. 1.19), большой интервал жидкого состояния (2200 °C) и низкое давление пара при температурах до 1200 °C.



Рис. 1.19. Кристалл галлия плавится в руке.
Температура плавления $29,8$ °C

Выше 260 °C в сухом кислороде наблюдается медленное оксидирование поверхности расплавленного галлия. Галлий быстро растворяется в плавиковой кислоте, а также – с меньшей скоростью – в серной, соляной кислотах и в горячих растворах щелочей. Расплавленный галлий при температурах выше 300 °C взаимодействует со всеми конструкционными металлами и сплавами.

Технология получения технического галлия. Соединения галлия могут быть извлечены совместно с соединениями германия из продуктов сгорания углей или получены при производстве свинца, цинка и редкоземельных металлов. Тем не менее, основной метод получения галлия в промышленности на сегодня – извлечение его из растворов *глиноземного* производства при переработке *бокситов и нефелинов*, т. е. на заводах алюминиевого цикла попутно извлекают и галлий.

Из алюминатных растворов (т. е. растворов, образующихся при выщелачивании алюминиевых руд с образованием гидроксида алюминия, а также галлия, в качестве примеси) галлий получают двумя путями: 1) выделением галлиевого концентрата, а из него – металла; 2) электролизом растворов в ваннах с ртутным катодом, разложением *амальгамы* и выделением металлического галлия.

Разделение $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Ga}(\text{OH})_3$ основано на различной растворимости этих соединений в воде. В частности, в щелочной среде гидроксид алюминия осаждается легче, чем гидроксид галлия. Перед электролизом раствор обрабатывают известью для дополнительного удаления избыточного алюминия и кремния. Полученный на этой стадии процесса концентрат содержит 1...2 г/л гидроксида галлия и 60 г/л гидроксида алюминия. При электролизе алюминий как более электроотрицательный металл переходит в раствор, а галлий образует амальгаму на катоде.

Полученный после разложения амальгамы технический галлий содержит от 0,1 до 3 % примесей (металлы, пленки оксида на поверхности, растворенные газы и т. д.) и должен быть дополнительно очищен.

Технические марки галлия, используемые промышленностью, – Гл-0 и Гл-1, с содержанием галлия не менее 99,99 и 99,9 % соответственно. Наиболее чистый из них галлий Гл-0 содержит примеси, %, не более: $\text{Al} - 3 \cdot 10^{-4}$, $\text{Fe} - 3 \cdot 10^{-4}$, $\text{Si} - 5 \cdot 10^{-4}$, $\text{Mg} - 3 \cdot 10^{-4}$, $\text{Cu} - 2 \cdot 10^{-3}$, $\text{Ni} - 1 \cdot 10^{-4}$, $\text{Zn} - 1 \cdot 10^{-4}$, $\text{Pb} - 6 \cdot 10^{-4}$.

Технология получения высокочистого галлия. Для очистки технического галлия используются следующие методы:

1) Начальная промывка горячей водой с последующей фильтрацией через пористые материалы – для удаления следов электролита и отделения механических примесей (получают галлий до 99,9 % чистоты).

2) Кислотно-щелочная обработка: HCl – для удаления Al , Mg , Zn ; HNO_3 – удаление Fe , Cu , Ni ; NaOH – удаление Pb и Zn (на выходе галлий с содержанием до 99,99 % основного продукта).

3) Вакуумная плавка в тигле из графита в вакууме при $t = 650 \dots 800^\circ\text{C}$ – для удаления из галлия растворенных газов.

4) Электролитическое *рафинирование*, т. е. растворение анода из "грязного" галлия в щелочном электролите с последующим катодным осаждением чистого галлия: металлы с электродным потенциалом выше, чем у Ga , не окисляются и выпадают в *анодный шлам* (Cu , Pb , Hg , Sn , Tl , As). Галлий, осаждаю-

щийся на катоде, всегда содержит цинк, так как электродные потенциалы Ga и Zn в щелочном растворе близки: $-1,220$ и $-1,216$ В соответственно.

5) Для очистки галлия используют субхлоридный метод – обратимую реакцию между трихлоридом галлия (GaCl_3) и металлическим галлием с образованием субхлорида – соединения галлия пониженной валентности (GaCl):



6) На заключительном этапе используют кристаллизационные методы очистки – направленную кристаллизацию или зонную плавку – и доводят содержание основного продукта до 99,9999 %. При использовании зонной плавки следует учитывать, что жидкий галлий склонен к переохлаждению, что затрудняет процесс и снижает его производительность. Аппарат для зонной плавки галлия представлен на рис. 1.20. Галлием, который необходимо рафинировать, заполняют полиэтиленовую трубку 1, которая навивается на вращающийся барабан. Расплавленная зона создается с помощью резистивного нагревателя 2. Нижняя часть барабана для охлаждения погружена в емкость с водой 3. Скорость движения расплавленной зоны составляет 3...8 см/ч. Процесс ведут в вакууме или высокочистом аргоне.

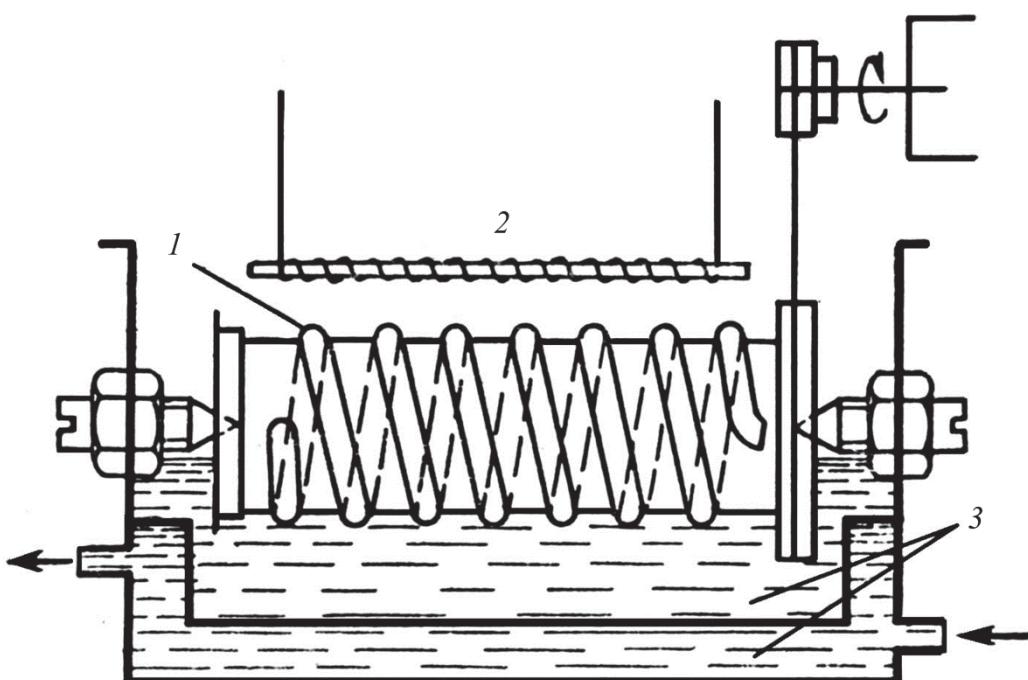


Рис. 1.20. Аппарат для зонной плавки галлия: 1 – полиэтиленовая трубка; 2 – резистивный нагреватель; 3 – емкость с охлаждающей жидкостью

Высокочистый галлий марки 6N с содержанием основного продукта не менее 99,9999 % содержит примеси, в %, не более: Ge – 10^{-4} , S – $5 \cdot 10^{-5}$, Si – $3 \cdot 10^{-5}$, Fe – $2 \cdot 10^{-5}$, Al, Se, Te, P – 10^{-5} каждый, Mg – $6 \cdot 10^{-6}$ и т. д.

Получение высокочистого мышьяка

Источники мышьяка. Содержание мышьяка в земной коре составляет $1,7 \cdot 10^{-4}\%$. Мышьяк является рассеянным элементом, он изредка встречается в природе в самородном виде. Известно большое количество мышьякосодержащих руд.



Rис. 1.21. Кристалл арсенопирита из шахты Яогансянь, пров. Хунань, КНР. Размеры: $2,7 \times 2,0 \times 1,7$ см.

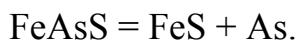
Моноклинный кристалл с достаточно хорошей спайностью по {101}-плоскостям

Минералы, имеющие промышленное значение для получения мышьяка, – арсенопирит ($\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$ – рис. 1.21) и леллингит (FeAs_2). Мышьяк добывается попутно при переработке мышьякосодержащих золотых и свинцово-цинковых руд (главным образом, сульфидов).

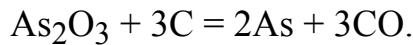
Свойства мышьяка. Мышьяк представлен несколькими аллотропными модификациями, самой устойчивой из которых является серый мышьяк, имеющий ромбоэдрическую кристаллическую решетку ($a = 0,4135$ нм, $\alpha = 54,13^\circ$). Его плотность $5,74$ г/см 3 . При атмосферном давлении возгоняется (сублимирует) при 615 °С, плавится только при высоком давлении – 817 °С при $36 \cdot 10^5$ Па.

Мышьяк химически активен. На воздухе окисляется до оксида As_2O_3 , с горением (в измельченном виде). Со щелочами мышьяк не реагирует, растворяется в воде. Разбавленная азотная кислота окисляет мышьяк до ортомышьяковистой кислоты H_3AsO_3 . При взаимодействии нагревого мышьяка с водородом образуется исключительно токсичный газ арсин AsH_3 , широко используемый в качестве исходного вещества в системах эпитаксиального синтеза полупроводниковых арсенидов. Мышьяк и все его соединения токсичны!

Технология получения технического мышьяка. Существует множество способов получения мышьяка вследствие обилия природных источников этого элемента. Например, при промышленном использовании арсенопирита мышьяк получают нагревом руды в вакууме:



По другому способу проводят окислительный обжиг мышьяксодержащих руд с образованием оксида As_2O_3 . Сырой As_2O_3 очищают возгонкой при $t = 600^\circ\text{C}$, далее восстанавливают мышьяк углеродом:

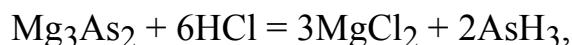


Технология получения высокочистого мышьяка. Мышьяк, используемый для синтеза полупроводников A^3B^5 (GaAs , InAs), подвергается дополнительной очистке. Общее содержание примесей в нем не должно превышать $10^{-5}\%$, а для серы, селена и теллура, являющихся донорами в A^3B^5 , содержание должно быть на уровне $10^{-6}\%$. Преобладающей примесью в мышьяке является сера, поэтому основное внимание во всех методах очистки уделяется удалению серы. Отметим, что коэффициенты распределения S , Se и Te в арсениде галлия весьма близки к единице, и поэтому очистка GaAs от этих примесей методом зонной плавки затруднена.

Очистка мышьяка очень трудоемка. Кристаллический мышьяк обладает высокой упругостью пара: $\sim 35 \cdot 10^5$ Па при 814°C , что весьма затрудняет очистку мышьяка зонной плавкой. Так как соединения мышьяка AsH_3 , AsCl_3 характеризуются высокой токсичностью, это ограничивает применение химических методов очистки, связанных с выделением указанных соединений.

Для очистки мышьяка в промышленности и лабораторной практике используются различные методы, среди которых выделяют химико-металлургические, электролитические, кристаллизационные и дистилляционные. Рассмотрим некоторые из них.

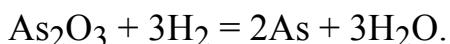
Термическое разложение арсина (AsH_3). Действием на арсениды металлов разбавленных кислот получают арсин:



бесцветный сильно токсичный газ с температурой кипения -62°C . Попутно при получении арсина возможно образование примесей газообразных гидридов: H_2S , H_2Se , H_2Te , SiH_4 , HCl , HBr , которые легко удаляются при выщелачивании *каустической содой*. Заключительная стадия очистки арсина перед термическим разложением заключается в сжижении и последующей фракционной дистилляции жидкого арсина, позволяющей удалить SbH_3 (температура кипения -17°C) и GeH_4 (-90°C).

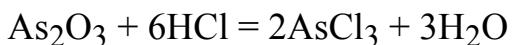
Восстановление As_2O_3 . На начальной стадии очистки технический As_2O_3 подвергают перекристаллизации в водном растворе аммиака, что позволяет

снизить содержание серы, селена и германия на несколько порядков. Для удаления остальных примесей далее осуществляют экстракцию As_2O_3 толуолом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), промывку в деионизованной воде и HCl и финишную *реэкстракцию* в спиртовом растворе. При однократной экстракции содержание основных примесей (кроме Ge и Se) падает на 3 порядка. После фильтрации и сушки (80°C) чистый As_2O_3 восстанавливают высокочистым водородом:

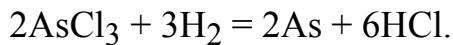


Процесс ведут в многозонном кварцевом реакторе, максимальный выход реакции достигается при 900°C . Для лучшей очистки от оксида мышьяк конденсируют при температуре выше 315°C (температура конденсации оксида), а непрореагировавший As_2O_3 собирают в холодном конце трубы при $t < 300^\circ\text{C}$.

Восстановление AsCl_3 водородом. AsCl_3 легко образуется при комнатной температуре:



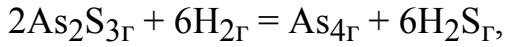
и почти не содержит примесей. Дополнительная очистка AsCl_3 осуществляется ректификацией. Получение мышьяка полупроводниковой степени чистоты происходит при восстановлении AsCl_3 при 1100°C по реакции



Водород, используемый для восстановления высокочистого мышьяка, предварительно подвергают доочистке для удаления остаточных SO_2 , H_2S , SO_3 и O_2 .

Вакуумная сублимация. Вакуумную сублимацию применяют главным образом для удаления серы. При низкой концентрации серы в мышьяке последняя присутствует в нем в виде As_2S_3 . Разность давлений паров сульфида мышьяка и мышьяка очень мала (10^5 и $0,4 \cdot 10^5$ Па соответственно при 565°C), поэтому простая сублимация не позволяет достичь требуемой степени очистки. Однако при сублимации в потоке водорода очистка от серы происходит полнее, так как водород восстанавливает сульфиды при температурах выше 500°C до $\text{H}_2\text{S}_\Gamma$ и $\text{As}_4\Gamma$.

Мышьяк конденсируется в холодном конце реактора в уходящем потоке водорода:



а H_2S удаляется вместе с водородом.

Чистый мышьяк, используемый для синтеза полупроводникового арсенида галлия, содержит не менее 99,9999 % основного вещества (6N) или даже 99,99999 % (7N).

Синтез поликристаллического арсенида галлия

Так как арсенид галлия разлагается при температуре выше 600 °C с испарением легколетучего компонента – мышьяка, для его синтеза необходимо использовать специальные ростовые камеры высокого давления (автоклавы).

Синтез может быть осуществлен двумя основными методами.

1. Метод прямого синтеза, основанный на взаимодействии компонентов соединения при их сплавлении в установке высокого давления. При сплавлении мышьяка и галлия необходимо предотвратить интенсивное испарение легколетучего компонента, которым является мышьяк. Для этого плавку компонентов ведут в камере высокого давления под слоем флюса (*герметизирующей жидкости*), в качестве которого применяют борный ангидрид B_2O_3 .

В тигель из кварцевого стекла или пиролитического нитрида бора помещают последовательно измельченный мышьяк, галлий и борный ангидрид. Для компенсации потерь мышьяка при его испарении мышьяк берут в небольшом избытке по сравнению со стехиометрическим составом, стеклообразный борный ангидрид – в количестве, необходимом для создания на поверхности расплава слоя толщиной 20...40 мм. Тигель размещается в камере высокого давления, которая заполняется высокочистым инертным газом (Ar, N_2) под давлением $60 \cdot 10^5$ Па. Нагрев осуществляют при помощи индуктора, который обеспечивает начальный прогрев до температуры примерно 850 °C. Вначале плавится галлий, затем – при температуре порядка 480 °C – борный ангидрид, который имеет низкую плотность и создает пленку на поверхности реагентов. Наконец, при температуре 817 °C плавится мышьяк, и начинается реакция синтеза арсенида галлия. В результате протекания экзотермической реакции прямого синтеза GaAs температура в тигле увеличивается и уже превышает точку плавления арсенида галлия (1238 °C). После полного протекания реакции и гомогенизации расплава процесс завершают, снижая температуру тигля, с образованием поликристаллического слитка.

Пары мышьяка слабо растворимы в пленке борного ангидрида, поэтому потери мышьяка в процессе сплавления невелики. Кроме того, повышенное

давление инертного газа также препятствует испарению мышьяка из расплава в процессе плавки.

Полученный поликристаллический слиток крайне неоднороден, обладает смешанной проводимостью и должен быть подвергнут перекристаллизации. Стадия перекристаллизации может быть осуществлена методом Чохральского в той же установке в ходе проведения совмещенного процесса (синтез + вытягивание из расплава). При отсутствии технической возможности провести совмешенный процесс поликристаллический слиток перегружают в другой реактор.

2. Метод, основанный на взаимодействии паров летучего соединения с расплавом нелетучего. Альтернативный вариант синтеза основан на взаимодействии расплава галлия сарами мышьяка, т. е. расплава нелетучего компонента с паром летучего.

Квазигерметичный вариант этого способа осуществляется в реакторе для синтеза полупроводниковых соединений, помещаемых в тепловой узел установки высокого давления. Такой синтез может быть совмещен с процессом выращивания монокристалла арсенида галлия методом Чохральского.

Герметичный метод реализуют в запаянных кварцевых ампулах и, как правило, совмещают с процессом выращивания монокристалла методом горизонтальной направленной кристаллизации. Процесс проводят в кварцевой ампуле, в одном конце которой располагают кварцевую лодочку с галлием, в другом – с твердым мышьяком.

Для очистки поверхности компонентов от оксидов ампулу подсоединяют к вакуумному насосному блоку, помещают в печь и откачивают до остаточного давления не хуже 10^{-4} Па, прогревая галлий до 650°C , а мышьяк до 300°C . Очистку ампулы ведут в течение нескольких часов при непрерывной откачке, после чего ампулу запаивают и помещают в многозонную печь. Зона, в которой расположен галлий, прогревается до температуры 1240°C , т. е. выше температуры плавления GaAs. Мышьяк доводят до температуры $610\ldots620^{\circ}\text{C}$. При такой температуре давление собственных паров As составляет 10^5 Па, происходит интенсивная сублимация мышьяка. Пары мышьяка диффундируют в другой конец ампулы, где в результате гетерогенной реакции с расплавом галлия образуется GaAs.

Лимитирующей стадией процесса является диффузия атомов мышьяка в расплаве галлия или диффузия молекул арсенида галлия в глубину расплава.

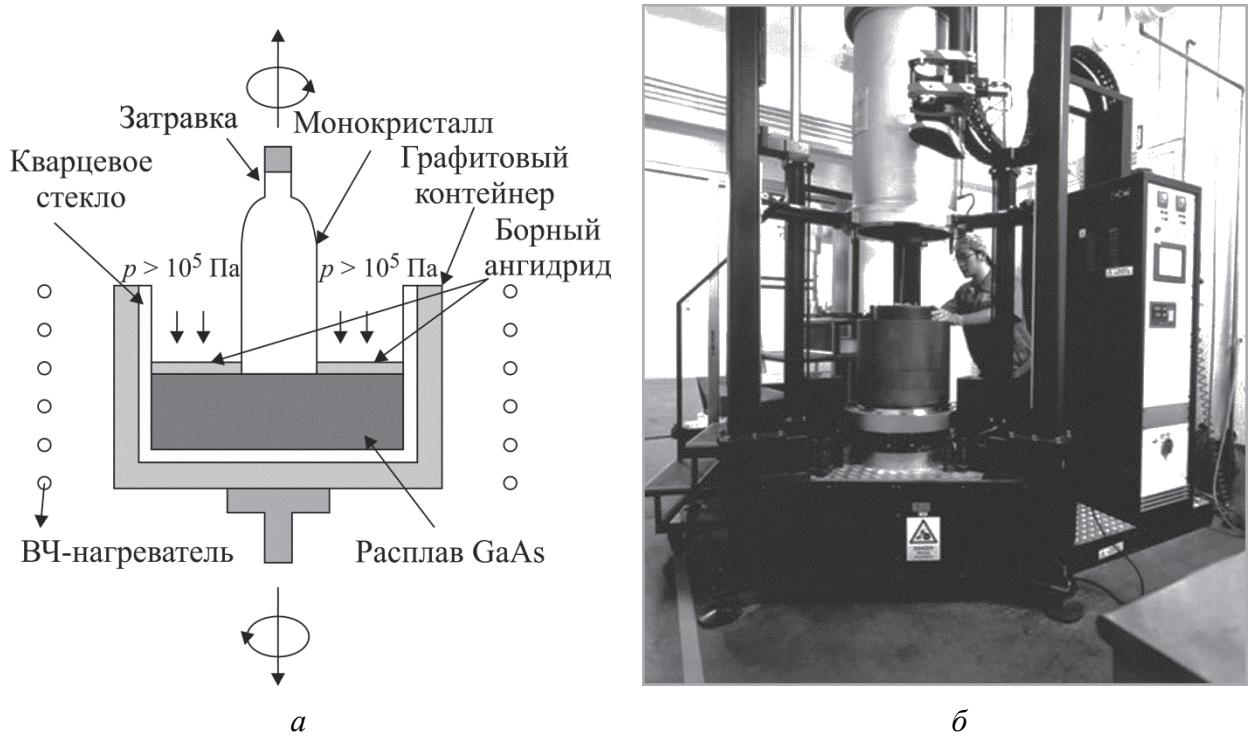
После завершения процесса синтеза расплав охлаждают и получают поликристаллический слиток. Если проводится синтез, совмещенный с методом направленной кристаллизации, то в затравочный канал ампулы с галлием помещают монокристаллическую затравку, а в саму лодочку с галлием добавляют некоторое количество легирующей примеси. В этом случае после завершения процесса синтеза печной блок сдвигают относительно распределения температур, осуществляя горизонтальную направленную кристаллизацию жидкого арсенида галлия с получением поликристаллического слитка.

Синтезированный таким образом слиток имеет марку АГН-1 (арсенид галлия, полученный горизонтальной направленной кристаллизацией) с концентрацией электронов не более $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижностью – не менее $4200 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Подробно методика расчета параметров синтеза полупроводниковых соединений A^3B^5 описана в 2.6.

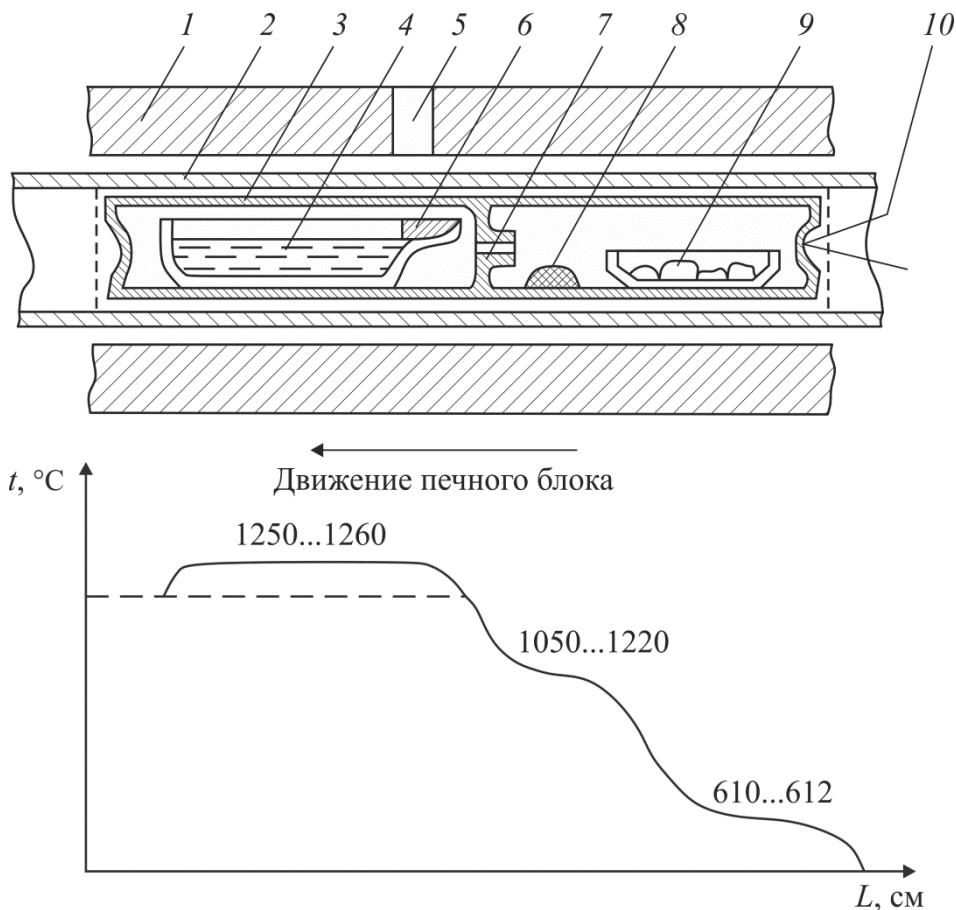
Рост монокристаллов арсенида галлия

Основные методы выращивания монокристаллов арсенида галлия – метод Чохральского (рис. 1.22, *a*, *b*) и метод горизонтальной направленной кристаллизации (рис. 1.23–1.25).



*Рис. 1.22. Схема выращивания кристаллов GaAs методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (LEC) (*a*); установка для выращивания кристаллов GaAs по методу Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (LEC) диаметром 101,6...152,4 мм, фирма "Compound Crystal Technology Co.", КНР(б)*

Методом Чохральского получают бездислокационные кристаллы круглого сечения диаметром до 75 мм с ориентацией [100]. Вытягивание производят из-под слоя флюса, источник расплава – поликристаллический GaAs. Процесс проводят в атмосфере инертного газа при давлении 2...6 МПа. Для достижения однородности состава выращиваемых кристаллов на расплав накладывают вертикальное магнитное поле. Типичные условия получения кристаллов: скорость выращивания 3...9 мм/ч; скорость вращения кристалла 6 об/мин (0,6 рад/с), тигля 15...30 об/мин (1,5...3 рад/с), температурный градиент в слое B_2O_3 100...150 °/см.



Rис. 1.23. Реактор для синтеза и выращивания монокристаллов GaAs горизонтальным методом в запаянной ампуле и распределение температуры по длине печного блока: 1 – многосекционный печной блок; 2, 3, 4, 9 – кварцевые трубы, ампула и лодочки с расплавом Ga и с As соответственно; 5 – смотровое окно; 6 – монокристаллическая затравка; 7 – капиллярная труба (диффузионный затвор); 8 – источник летучего Ga_2O (смесь Ga + Ga_2O_3); 10 – термопара

В методе горизонтальной направленной кристаллизации монокристаллы выращиваются в направлении <111> и имеют только D-образную форму с поперечным размером 20...80 мм.

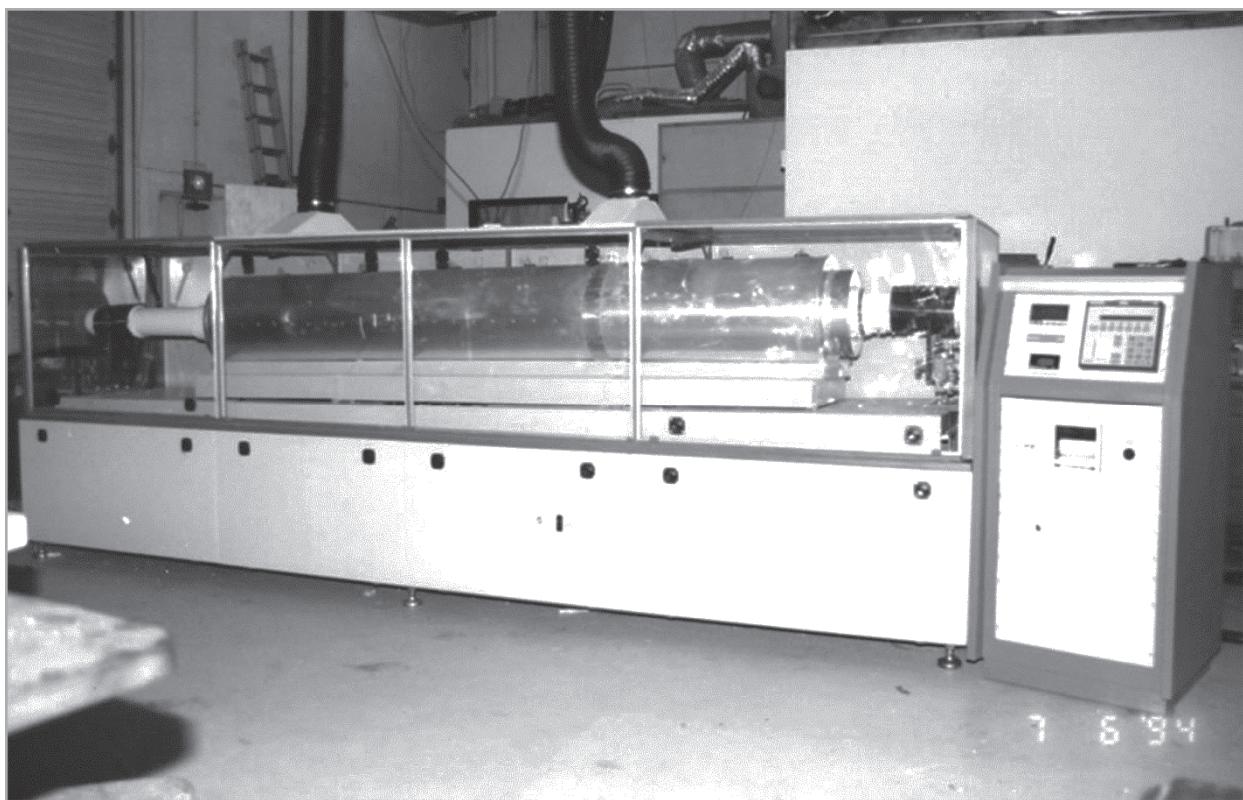


Рис. 1.24. Установка для выращивания кристаллов GaAs методом горизонтальной направленной кристаллизации, компания "Giga Industries", США

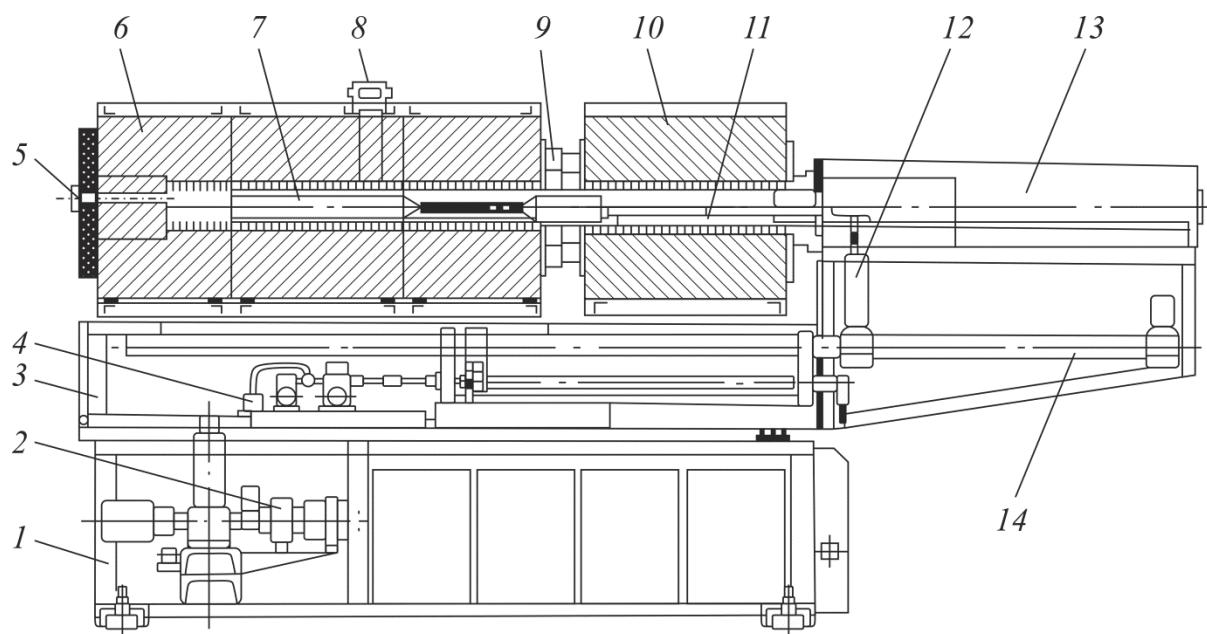


Рис. 1.25. Печной агрегат (продольный разрез) установки для выращивания монокристаллов GaAs методом горизонтальной направленной кристаллизации:
 1 – рама; 2 – привод подъема платформы 3; 4 – привод перемещения лотка с ампулой 7;
 5, 8 – торцевое и боковое смотровые окна соответственно; 6 – высокотемпературная печь сопротивления; 9 – телескопическая вставка-экран; 10 – низкотемпературная печь сопротивления; 11 – тяга с термопарами; 12 – толкател; 13 – камера загрузки-выгрузки ампулы; 14 – ходовой винт

Метод горизонтальной направленной кристаллизации обеспечивает небольшие осевые градиенты температуры (< 10 К/см), но получению бездислокационных монокристаллов препятствуют механические напряжения, возникающие из-за расширения монокристалла, сдерживаемого стенками кварцевой лодочки; поэтому плотность дислокаций $\sim 5 \cdot 10^3$ см $^{-2}$. Структурное совершенство монокристаллов, выращенных данным методом, определяется качеством монокристаллической затравки и оптимальным соотношением между скоростью кристаллизации и градиентом температуры на фронте кристаллизации. Скорость кристаллизации не должна превышать 0,25 мм/мин, градиент 8...10 К/см. В таких условиях фронт кристаллизации близок к плоскому, что исключает образование малоугловых границ. При использовании установок для синтеза, совмещенного с выращиванием монокристалла, этот метод позволяет получать высокочистый материал и существенно удешевить его, так как не требует сложной дорогостоящей аппаратуры.

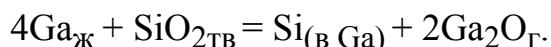
Установки, используемые для выращивания монокристаллов GaAs этим методом, просты по своей конструкции, компактны и характеризуются высоким уровнем автоматизации (рис. 1.25).

Печной блок установки состоит из многозонной печи сопротивления, создающей заданное распределение температуры (см. рис. 1.23). В каждую из зон введены сбоку две термопары – регулирующая и контрольная. В зоне печи, где расположена лодочка с галлием, имеется смотровое окно для наблюдения за процессом затравливания, а также смотровое окно, расположенное в торцевой крышке этой печи, для наблюдения за состоянием ампулы в ходе процесса. К низкотемпературной зоне печи примыкает камера загрузки-выгрузки, предназначенная для автоматической подачи ампулы в рабочее пространство печи перед началом процесса и ее извлечения по окончании. Ампулу укладывают на лоток, который соединен с механизмом перемещения. Внутри тяги помещены две термопары для контроля и поддержания заданной температуры участка ампулы, содержащего мышьяк, – так называемого холодного конца.

В ходе процесса при некачественной запайке ампулы, возникновении напряжения на ее стенках, наличии скрытых дефектов в кварцевом стекле и т. д. возможно разрушение ампулы или ее разгерметизация. В этом случае пары мышьяка, реагируя с кислородом воздуха, образуют сильно токсичные оксиды As_2O_3 и As_2O_5 . Поэтому установки для получения GaAs обычно монтируют в изолированных боксах, снабженных мощной приточно-вытяжной вентиляцией.

Загрязнения в слитках арсенида галлия. В качестве неконтролируемых примесей конечный продукт содержит, главным образом, углерод и кремний. Источником загрязнения кремнием является кварцевая лодочка, углеродом – органические соединения и технологическая оснастка, используемые в процессе синтеза. Применение тигля из нитрида бора (BN) позволяет исключить примесь кремния, но приводит к загрязнению кристаллов бором. В то же время, бор является изоэлектронной примесью, замещающей галлий, и не влияет существенно на электрофизические свойства арсенида галлия.

При реализации метода горизонтальной направленной кристаллизации концентрация углерода и кремния в слитке может быть снижена за счет использования специальных технологических приемов. Известно, что взаимодействие расплавленного галлия с кварцевой лодочкой приводит к синтезу газообразного субоксида галлия и появлению кремния в расплаве:



Одновременно с кремнием в расплав из растворяющегося синтетического кварца поступают содержащиеся в нем примеси ($\text{Na} - 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\text{Cu} - 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, Sb до $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и т. д.). Уход из зоны реакции летучего оксида галлия Ga_2O сдвигает ее вправо (по правилу Ле Шателье), в результате чего расплав обогащается кремнием.

Одновременно с этой реакцией в зоне контакта галлиевого расплава с кварцем протекает другая реакция:



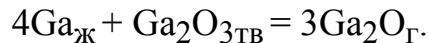
также приводящая к разрушению кварцевой лодочки. Уход газообразногоmonoоксида кремния из зоны реакции сдвигает реакцию вправо, обедняя расплав элементарным кремнием.

Таким образом, конечная концентрация кремния в галлиевом расплаве будет зависеть от значений парциальных давлений оксидов Ga и Si. Чем они выше, тем меньше сдвинуты обе реакции вправо, т. е. тем меньше загрязнение галлиевого расплава кремнием.

Кроме того: чем больше объем контейнера, в который помещена кварцевая лодочка с галлием, тем меньшее парциальное давление пара оксидов создается и, соответственно, тем больше расплав галлия загрязняется кремнием.

Снизить содержание кремния в расплаве можно повысив давление Ga_2O в окружающей расплав атмосфере. Для этого в среднюю часть реактора, наход-

дящуюся при $t = 1050$ °C, помещают смесь Ga + Ga₂O₃, которая при указанной температуре взаимодействует, образуя летучий оксид галлия Ga₂O:



Для предотвращения переноса оксида галлия в холодную зону реактора, контролирующую давление паров мышьяка, высокотемпературную зону отделяют от низкотемпературной перегородкой, снабженной диффузионным затвором. В результате применения реакторов малого объема, повышения температуры их стенок до значений, превышающих 1000 °C, при использовании капиллярных затворов, предотвращающих перенос Ga₂O из зоны в зону, удается снизить содержание примеси кремния в арсениде галлия более чем на порядок.

Кислород, введенный в форме оксида Ga₂O₃ в ампулу в процессе выращивания монокристалла GaAs, не только подавляет реакцию взаимодействия галлия с кварцем и, следовательно, уменьшает загрязнение материала примесью кремния, но и уменьшает содержание в материале некоторых примесей (например, углерод, железо, хром, медь).

Избыточное содержание кислорода в расплаве приводит к получению высокоомных кристаллов и влияет на характер кристаллизационного процесса. Рост резко замедляется из-за скопления на фронте кристаллизации неметаллических оксидных включений. Кислород резко понижает пластические свойства галлиевых соединений в области высоких температур, поэтому кристаллы легко растрескиваются. Кроме того, кислород приводит к увеличению смачиваемости расплавом материала контейнера: кристалл прилипает к стенкам контейнера, что приводит к нарушению монокристаллического роста и инжекции дефектов в растущий кристалл.

Стехиометрия продукта. Отклонение от стехиометрии арсенида галлия – дополнительный, чрезвычайно важный фактор, определяющий свойства конечного продукта, такие, как концентрации различных групп дефектов, значение и тип электропроводности. Точный контроль стехиометрии означает повышенные требования к технологическим устройствам высокоточного поддержания и изменения технологических параметров (в первую очередь, температуры и давления). Так, увеличение концентрации мышьяка в арсениде галлия приводит к появлению междуузельных атомов мышьяка и к переходу к электронному типу электропроводности.

Легирование арсенида галлия. Электрофизические свойства нелегированного арсенида галлия зависят от состава и концентрации собственных точечных дефектов, которые в свою очередь определяются стехиометрией, набором и концентрациями остаточных примесей. Основные легирующие примеси для получения монокристаллов *n*-типа электропроводности – Si, Se, Te, *p*-типа – Cr, Zn.

Легирование хромом в процессе роста ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) используют для получения полуизолирующих кристаллов арсенида галлия (с удельным сопротивлением до $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), востребованных при создании интегральных микросхем.

Индий является изоэлектронной примесью, замещающей Ga в решетке арсенида галлия (концентрации до 10^{21} см^{-3}). Легирование индием приводит к уменьшению плотности дислокаций, в оптоэлектронных приборах – к увеличению и стабилизации интенсивности краевого рекомбинационного излучения.

1.5. Фосфид индия

1.5.1. Источники

Фосфид индия (InP) – искусственно синтезируемое соединение индия и фосфора.

1.5.2. Свойства

Кристаллизуется в кубической решетке типа сфалерита, с постоянной решетки $a = 0,5869 \text{ нм}$ при 300 К. Температура плавления составляет 1060 °C (при равновесном давлении паров фосфора в точке плавления $28 \cdot 10^5 \text{ Па}$), плотность в твердом состоянии $4,81 \text{ г/см}^3$. Фосфид индия – важный прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,34 эВ при 300 К.

Критическая напряженность поля пробоя сопоставима с таковой для арсенида галлия (0,5 МВ/см). Материал обладает высокими значениями подвижностей электронов (до $5400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), в несколько раз превосходя аналогичный показатель для кремния. Теплопроводность фосфида индия в полтора раза выше, чем у арсенида галлия.

Фосфид индия не растворяется в воде, наиболее простым и доступным растворителем является соляная кислота. Растворим в царской водке, других смесях кислот. При нагреве до 300 °C фосфид индия не окисляется, при более высоких температурах разлагается с выделением фосфора. Высокие давления паров фосфора над расплавом (см. выше) крайне усложняют технологическую оснастку, применяемую для синтеза фосфида индия.

1.5.3. Применение

Фосфид индия используется для создания высокочастотных транзисторов, диодов Ганна, других СВЧ-приборов. По высокочастотным свойствам он превосходит арсенид галлия.

При производстве интегральных микросхем применяют полуизолирующий фосфид индия, легированный железом. Фосфид индия перспективен для разработки сверхбыстрых интегральных схем (СБИС) со скоростью обработки данных 40 Гбит/с, а также для создания монолитно интегрированных оптоэлектронных интегральных схем.

Монокристаллические пластины InP используются в качестве подложек при выращивании гетероструктур на основе четверных твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, для создания эффективных источников излучения (инжекционные лазеры, светодиоды), а также быстродействующих фотоприемников для систем волоконно-оптических линий связи на длины волн 1,3 и 1,55 мкм (спектральный диапазон высокой прозрачности стекловолокна на основе кварцевого стекла).

1.5.4. Технология получения монокристаллического фосфида индия

Технология получения кристаллов высокочистого фосфида индия включает в себя следующие этапы:

- 1) получение высокочистого индия;
- 2) получение высокочистого фосфора;
- 3) синтез поликристаллического фосфида индия;
- 4) рост монокристаллов фосфида индия.

Получение высокочистого индия

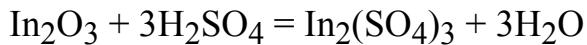
Источники индия. Индий относится к типичным рассеянным элементам, содержание в земной коре $10^{-5} \%$. Известно несколько минералов индия (например, джалиндит – гидроксид индия), все они крайне редкие и не образуют самостоятельных месторождений. Индий входит в состав руд других металлов, причем его содержание в пределах $0,1\dots 1 \%$ уже имеет важное практическое значение. Индий получают преимущественно при переработке руд свинца, цинка, олова и меди (как побочный продукт). Количество индия в этом сырье составляет десятые доли процента.

Свойства индия. Индий имеет тетрагональную гранецентрированную решетку с параметрами $a = 0,4583$ нм, $c = 0,4936$ нм. Плотность в твердом состоянии $7,31$ г/см 3 . Температура плавления 157 °С, кипения 2024 °С. Индий

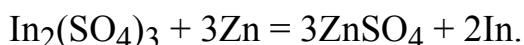
устойчив на воздухе до 800 °С, при большей температуре сгорает с образованием слабоосновного оксида In_2O_3 . В воде в присутствии воздуха индий медленно *корродирует*. Индий при комнатной температуре устойчив к действию растворов щелочей, медленно реагирует с кислотами. При взаимодействии с галогенами образует легколетучие тригалогениды (InF_3 , $InCl_3$ и т. д.)

Технология получения технического индия. Основным источником получения индия является минерал сфалерит (ZnS), в котором содержание индия колеблется от 0,001 до 1 %. В процессе производства металлического цинка индий концентрируется в промежуточных продуктах, из которых извлекается в виде индиевых концентратов. Технология извлечения индия сложна и многостадийна, поскольку отсутствуют химические процессы и переделы, обладающие достаточной селективностью.

Например, при извлечении цинка из сульфидных руд *пирометаллургическим* способом в качестве побочного продукта выделяется свинец, обогащенный индием (0,6...1,2 %), цинком (1,2...8 %) и рядом других примесей (Sb, Bi, Cu, Fe, As, Sn, Cd и др.). Черновой индий извлекают из свинца в несколько стадий. Во-первых, свинец плавят ($t = 700...800$ °С) и через жидкий металл пропускают воздух. На поверхности ванны расплавленного свинца образуется порошкообразная смесь оксидов металлов, содержание индия в которой составляет до 7 %. Эту смесь (так называемая изгарины) удаляют с поверхности расплава, просеивают для удаления застывших крупных капель свинца, измельчают в шаровой мельнице до размера частиц 0,5 мм и подвергают выщелачиванию в растворе серной кислоты (10...20 % H_2SO_4 при 90 °С). При выщелачивании в первую очередь в раствор переходит цинк как более активный металл (с образованием $ZnSO_4$). В дальнейшем, неоднократно сливая раствор, проводят повторные циклы выщелачивания и в результате реакции



получают порции раствора, уже обогащенные индием. Из раствора, содержащего сернокислый индий, металлический индий выделяется *цементацией* на цинковых пластинах, т. е. вытеснением индия из раствора металлическим цинком при прохождении реакции



Металлический индий легко удаляется с поверхности цинковых листов, промывается водой и переплавляется в слитки чернового индия. Полученный продукт содержит не менее 90 % индия, а также Pb (< 2 %), Zn (< 1,5 %), Tl (< 1 %), Sn (< 1,5 %), Sb, Bi, As, Cu и др.

Технология получения высокочистого индия. Для повышения чистоты полученного индия его подвергают рафинированию. Вначале индий растворяют в горячей (80°C) серной кислоте. В нерастворившемся осадке остаются Ag, Cu и Pb. Затем удаляют примеси Tl и Cd – цементацией этих примесей на цинковых пластинах. Наконец, металлический индий *цементируют* на пластинах из алюминия высокой чистоты. Полученный после промывки и переплавки индий содержит не менее 99,99 % основного продукта, небольшие количества Fe, Zn, Cu, Sn, Pb, Ga и Cd. Содержание Pb и Sn (наиболее трудноудаляемые примеси в индии) может быть снижено до $10^{-4}\%$ для каждого.

Для синтеза полупроводникового InP необходим высокочистый индий с содержанием основного продукта не хуже 99,9999 %. Для глубокой очистки индия используют ряд способов, в частности, электролитическое рафинирование индия из щелочных водных электролитов, вакуумную обработку (плавка под слоем щелочи для удаления цинка и алюминия), зонную плавку (с многократным проходом расплавленной зоны) или вытягивание из расплава. Возможно использование хлорида индия ($t_{\text{плав}} = 225^{\circ}\text{C}$) в качестве промежуточного соединения и его очистка ректификацией. Как правило, глубокое рафинирование индия достигается применением нескольких методов в комплексе, на заключительной стадии обычно используются кристаллизационные методы.

В частности, индий, выпускаемый цинковыми заводами, содержит обычно $10^{-3}\%$ меди, а по техническим условиям содержание меди в индии марки Ин00 (99,999 % основного вещества) не должно превышать $10^{-5}\%$. Анализ диаграммы состояния системы In–Cu позволяет утверждать, что коэффициент распределения меди в индии существенно меньше единицы и кристаллизационная очистка методом зонной плавки будет эффективной. После 20 проходов расплавленной зоны (скорость движения зоны 2,7 см/ч) в первой части слитка содержание меди снижается до $10^{-5}\%$ (вместо исходного $4 \cdot 10^{-4}\%$), выход годного продукта составляет примерно 50 % от длины слитка.

В настоящее время коммерчески доступен высокочистый индий марок 6N (In0000) и даже 6N5 в слитках, фольге, порошке и проволоке. Индий марки 6N содержит примеси, в %, не более: Tl – $8 \cdot 10^{-5}$, Ga, S, Se, As – $5 \cdot 10^{-5}$ для каждого, Mg, Sn – $3 \cdot 10^{-5}$ для каждого, Fe, Pb, Zn – $2 \cdot 10^{-5}$ для каждого.

Получение высокочистого фосфора

Источники фосфора. Содержание фосфора в земной коре составляет примерно $8 \cdot 10^{-2}\%$. В свободном состоянии не встречается из-за высокой химической активности. Исходным сырьем для получения фосфора служит

фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, который выделяют из распространенных минералов (апатиты, фосфориты). Промышленные залежи апатитов довольно редки, крупнейшее в мире месторождение расположено в Хибинах, на Кольском полуострове России.

Свойства фосфора. Элементарный фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций, главные из которых – белая, красная и черная. Все физические характеристики фосфора зависят от аллотропной модификации, наиболее термодинамически устойчивыми являются красный и черный фосфор.

Белый фосфор (желтый, обыкновенный) – бесцветное прозрачное вещество. При длительном облучении переходит в красный фосфор. При $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме возгоняется без изменения аллотропной модификации. Плотность $1,84\ldots1,88\text{ g/cm}^3$. Строение молекулы – P_4 . Температура плавления составляет $44,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, кипения – $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Способен поглощать водород, реагирует с фотоном без воспламенения, образуя PF_3 или PF_5 (при избытке фтора). Энергично взаимодействует с кислородом, образуя P_2O_5 , воспламеняется на воздухе при $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Белый фосфор сильно ядовит!

Красный фосфор получают нагревом до $t = 250\ldots300\text{ }^{\circ}\text{C}$ белого фосфора без доступа воздуха, переход активируется УФ-облучением. Обычный товарный красный фосфор аморфен, при нагреве переходит в одну из кристаллических форм. Плотность красного фосфора $2,0\ldots2,4\text{ g/cm}^3$. Температура плавления $595\ldots610\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при избыточном давлении), температура возгонки – примерно $420\text{ }^{\circ}\text{C}$. После возгонки и конденсации переходит в белый фосфор. В покое на воздухе не воспламеняется до $t = 240\ldots250\text{ }^{\circ}\text{C}$, но воспламеняется при ударе. При хранении в присутствии влаги окисляется до оксида с дальнейшим образованием метафосфорной кислоты HPO_3 . При промывке и про-каливании восстанавливает свои свойства.

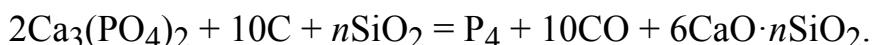
При нагреве белого фосфора до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ под избыточным давлением (до $90 \cdot 10^5\text{ Pa}$) получают черный фосфор. Черный фосфор образует кристаллы ромбической сингонии ($a = 0,331\text{ nm}$, $b = 0,438\text{ nm}$, $c = 1,050\text{ nm}$). Его плотность $2,69\text{ g/cm}^3$. Температура плавления порядка $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ при избыточном давлении. При нагревании до $560\ldots580\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении собственных паров превращается в красный фосфор. Черный фосфор – наиболее термодинамически устойчивая конфигурация фосфора и наименее химически активная его форма. Воспламеняется с трудом, может быть подвергнут механической обработке на воздухе.

Техническое значение в промышленности имеют две модификации фосфора – белый фосфор и красный фосфор.

Технология получения технического фосфора. Фосфор в промышленности получают из фосфатов кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ортофосфат) и CaPO_3 (метафосфат), которые в свою очередь извлекают из фосфоритов и апатитов. В случае метафосфата используется реакция прокаливания с коксом:



для ортофосфата – электротермическое восстановление фосфора из природных фосфатов (апатитов или фосфоритов) при $1400\ldots1600$ °С коксом в присутствии кремнезема (кварцевого песка):



Синтез фосфора по второй реакции используется сегодня в промышленности наиболее часто. В этом случае обогащенная фосфорсодержащая руда смешивается с кремнеземом и коксом и загружается в так называемую печь с погружной дугой – дуговую электропечь прямого нагрева (рис. 1.26, 1.27). Кремнезем необходим для связывания выделяющегося в результате взаимодействия ортофосфата с коксом оксида кальция в силикат кальция, который непрерывно удаляется в виде расплавленного шлака. В шлак переходят также силикаты или оксиды ряда металлов (Al, Mg, Mn и др.), а также феррофосфоры

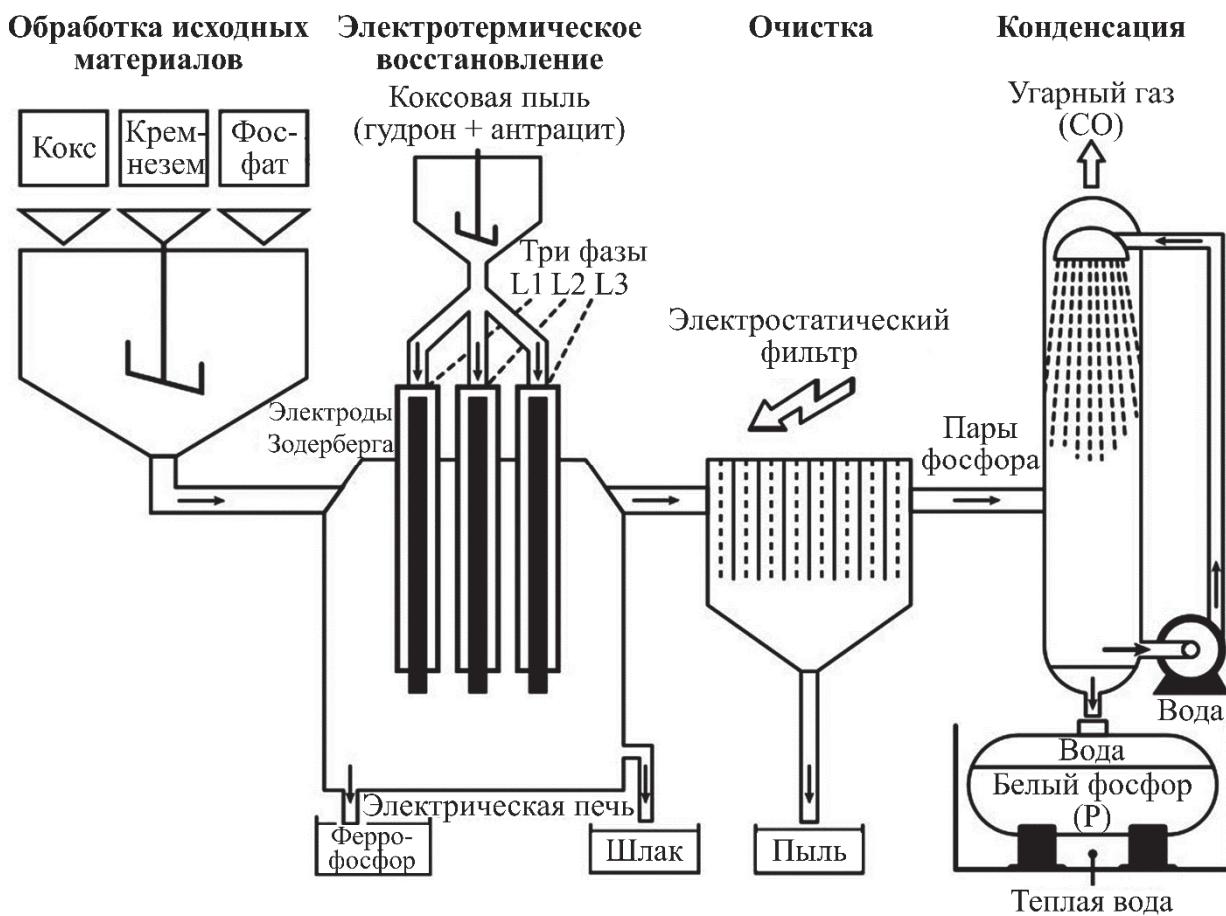


Рис. 1.26. Схема получения технического фосфора

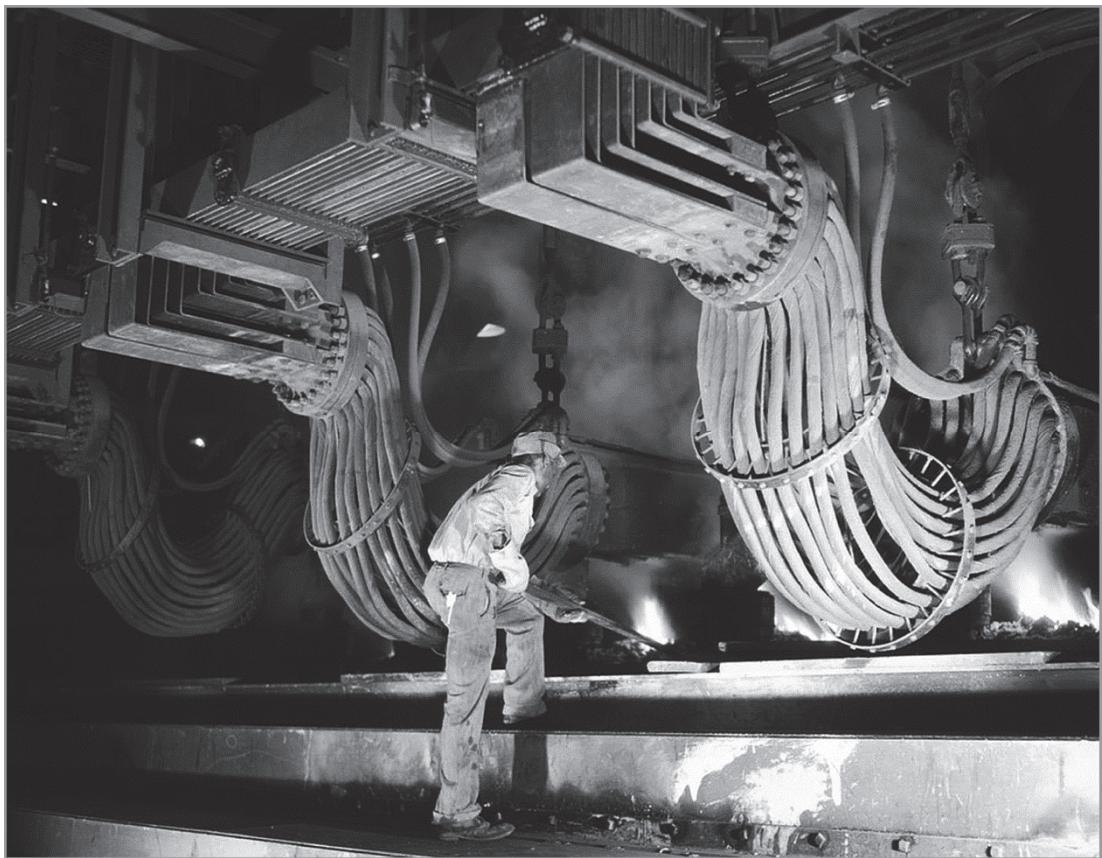


Рис. 1.27. Печь с погружной дугой для электротермического восстановления фосфора. Химический завод TVA, Маскл Шолс, Алабама, США.

Три связки кабелей обеспечивают трехфазное питание печи

(Fe_2P , FeP , Fe_3P), которые могут быть утилизированы и использованы в дальнейшем для производства специальных сталей.

Пары фосфора выводятся из электропечи вместе с летучими примесями (CO , SiF_4 , PH_3 , водяной пар и др.) при температуре 250...350 °C. После очистки от пыли печной газ направляют в конденсационные установки ("конденсаторы фосфора"), в которых при температуре не ниже 50 °C под слоем воды, блокирующим взаимодействие с кислородом, собирают жидкий технический белый фосфор. Суммарная степень извлечения фосфора достигает 99,95 %. Погружными насосами жидкий фосфор перекачивают на склад для хранения.

Существующий ГОСТ 8986–82 регламентирует содержание основного продукта в марках технического фосфора: А – 99,9 %, В – 99,5 %, С – 94,5 %. Потребителям как правило предоставляется красная модификация фосфора, с соблюдением необходимых мер безопасности при транспортировке и хранении.

Технология получения высокочистого фосфора. Основная технологическая трудность дальнейшей очистки фосфора заключается в том, что все технологические операции необходимо проводить в защитной атмосфере инертного или неактивного газа, обычно аргона или азота, в аппаратуре из

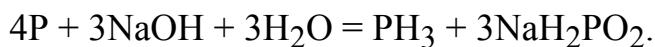
высокочистого кварцевого стекла. Методы глубокой очистки фосфора также зависят от его аллотропной модификации.

Наиболее легкоплавкий белый фосфор дополнительно очищают с использованием таких методов, как переплавка под слоем флюса, выщелачивание (КОН, 100 °С), сублимация, перегонка в вакууме, зонная плавка. Перегонку белого фосфора осуществляют в вакууме для предотвращения перехода белого фосфора в красный, который наиболее активно протекает при повышенных температурах и атмосферном давлении. Многократная перегонка позволяет понизить суммарное содержание примесей до $10^{-4}\%$ и даже ниже, в зависимости от числа перегонок. Процесс завершают переводом белого фосфора в красную модификацию.

Для красного фосфора наиболее часто используют метод очистки экстракцией в разбавленных (3...5 %) кислотах (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) при $t = 70$ °С. Кислоты отечественного производства марки класса "химически чистый" (ХЧ) содержат $10^{-3}...10^{-4}\%$ примесей (Fe, Al, Pb и др.). При разбавлении деионизованной водой содержание примесей в растворе уменьшается еще на один – полтора порядка. Содержание примесей в отмытом и осущенном фосфоре после двукратной экстракции составляет в среднем: Fe – 13...16 ppm, Al – 1...3 ppm, Pb – 1...17 ppm, Cu – 1 ppm. Многократная экстракция позволяет понизить суммарное содержание примесей до $10^{-3}\%$.

Красный фосфор, предназначенный для синтеза InP, часто подвергают очистке в присутствии металлического индия. В результате перегонки фосфора в ампулу, содержащую металлический индий, и последующей выдержки в вакууме в контакте с индием фосфор дополнительно очищается от K, Na, Fe, Cu. Суммарное остаточное содержание примесей после такой процедуры составляет $(1...2)10^{-4}\%$ (Si, Mn).

Наиболее глубокую очистку фосфора выполняют с использованием промежуточного соединения – легколетучего газа фосфина PH_3 ($t_{\text{кип}} = -88$ °С, сильно ядовитый газ!), который может быть получен при взаимодействии фосфора с разбавленной горячей щелочью:



Очистка фосфина осуществляется методами низкотемпературной ректификации и дистилляции, а также *мембранным разделением* газов. После очистки фосфин подвергается термическому разложению на элементарные составляющие при $t = 250...300$ °С в отсутствие кислорода. В настоящее время коммерчески доступен красный фосфор чистотой 7N.

Синтез поликристаллического фосфида индия

Синтез фосфида индия осуществляют сплавлением исходных компонентов или взаимодействием расплава индия с парами фосфора. Обычно синтез проводят отдельно от выращивания монокристаллов InP.

Метод горизонтальной зонной плавки или направленной кристаллизации. Проводится в запаянном вакуумированном реакторе из кварцевого стекла, где располагают графитовый контейнер с индием и источник красного фосфора (рис. 1.28). Печные блоки, внутрь которых установлен реагент, нагревают фосфор до температуры, при которой в реакторе создается требуемое давление фосфора (порядка $30 \cdot 10^5$ Па), и индий до температуры выше точки плавления. Между печными блоками может быть установлен высокотемпературный индуктор для создания в расплаве индия зоны с температурой $t > 1060$ °C, т. е. выше точки плавления фосфида индия. Стенки реактора нагреты до температуры, превышающей температуру источника фосфора, для того чтобы избежать конденсации фосфора на стенках, а весь реактор вместе с печными блоками и индуктором размещены внутри *автоклава*, в котором создается внешнее давление $30 \cdot 10^5$ Па, для разгрузки стенок реактора.

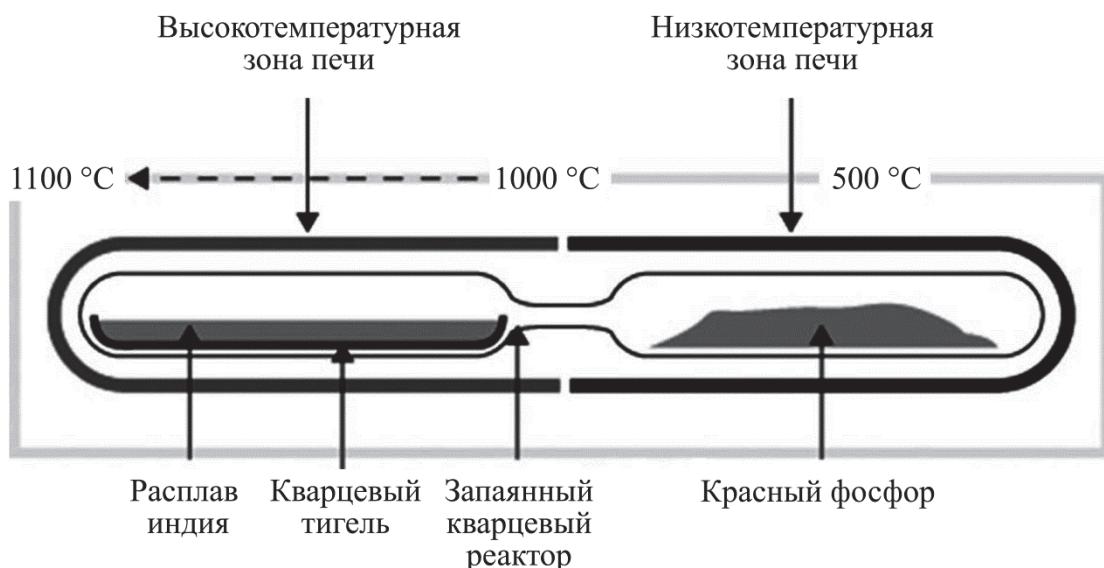


Рис. 1.28. Синтез поликристаллического фосфида индия методом горизонтальной направленной кристаллизации

В процессе синтеза пары фосфора диффундируют к расплавленному индиию и вступают в реакцию с металлом с образованием твердого InP. При методе, использующем направленную кристаллизацию, графитовый контейнер с синтезированным фосфидом индия вначале разогревается до температуры выше точки плавления InP (до 1100 °C), а затем выдвигается из печного блока.

При использовании зонной плавки весь фосфид индия не расплавляется, с помощью индуктора создается узкая расплавленная зона. Гомогенизация продукта достигается при прохождении расплавленной зоны через всю длину контейнера.

Поскольку процесс ведется в запаянной ампуле, в которой перед началом процесса достигался высокий вакуум, достоинством метода является низкое содержание кислорода ($< 5 \cdot 10^{-4} \%$).

Синтез прямым сплавлением компонентов в автоклавной установке. В кварцевый тигель помещают куски индия, над ним устанавливают навеску фосфора, обеспечивающую стехиометрическое соотношение реагентов плюс избыток фосфора, учитывающий неизбежные потери фосфора в процессе синтеза. Камеру вакуумируют, а затем заполняют инертным газом с таким расчетом, чтобы после нагрева давление в ней составило $70 \cdot 10^5$ Па. Содержащую красный фосфор часть реактора нагревают до температур, при которых давление паров фосфора превышает равновесное давление фосфора над расплавом фосфида индия. После этого тигель с индием нагревают до температуры, превышающей точку плавления InP (> 1060 °C). После выдержки, необходимой для полного протекания процесса синтеза, температуру расплава в тигле плавно снижают, до затвердевания. Полученный таким образом InP имеет *n*-тип электропроводности с концентрацией носителей $(1\dots2)10^{16}$ см⁻³ и подвижность до 4500 см²/(В · с) при 300 К.

Рост монокристаллов фосфида индия

Для выращивания монокристаллов фосфида индия используют те же методы, что и для арсенида галлия. Это – метод вытягивания из расплава по Чохральскому с использованием герметизирующей жидкости и метод вертикальной направленной кристаллизации.

Необходимо отметить, что совмещение процесса синтеза фосфида индия с процессом роста монокристалла требует проведения всех технологических операций под давлением $60 \cdot 10^5\dots80 \cdot 10^5$ Па (!). Именно поэтомусовмешанный процесс не получил широкого распространения для фосфида индия.

Для получения монокристаллов с заданными электрофизическими свойствами используют легирующие добавки. Основные лигатуры для получения *n*-типа – S, Se, Te, Si, Ge, Sn, для получения *p*-типа – Zn и Cd.

1.6. Нитрид алюминия

1.6.1. Источники

Нитрид алюминия (AlN) – искусственно синтезируемое неорганическое соединение алюминия с азотом.

1.6.2. Свойства

Кристаллизуется в гексагональной решетке типа вюрцита, с периодами идентичности $a = 0,3111$ нм и $c = 0,4978$ нм при 300 К. Нитрид алюминия – прямозонный широкозонный полупроводник (диэлектрик) с шириной запрещенной зоны 6,2 эВ при 300 К.

Плотность нитрида алюминия составляет $3,26 \text{ г}/\text{см}^3$. Материал стоек к высоким температурам в инертных средах, на воздухе поверхностное окисление начинается при температуре порядка 700°C . Плавление нитрида алюминия затруднено тем, что при $t = 2200\ldots2400^\circ\text{C}$ наблюдается интенсивное разложение соединения на элементарные составляющие – алюминий и азот. Оценки для температуры плавления AlN дают значение порядка 3000 К (при давлении азота значительно выше атмосферного). Нитрид алюминия обладает высокой теплопроводностью – до $2,8 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{K})$ (в монокристаллическом виде). Напряженность поля пробоя составляет примерно 8 МВ/см. Тангенс угла диэлектрических потерь порядка $5 \cdot 10^{-4}$ (на частоте 1 МГц).

Нитрид алюминия не растворяется в холодных минеральных кислотах и их смесях (HF , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , царская водка), медленно растворяется в горячей смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 ($250\ldots300^\circ\text{C}$). Уже при комнатной температуре на поверхности AlN образуется слой оксида, который препятствует дальнейшему окислению материала и защищает его до $1200\ldots1400^\circ\text{C}$. Нитрид алюминия устойчив в восстановительной атмосфере (H_2) до 1000°C . Материал взаимодействует с растворами щелочей при нагреве с образованием NH_3 (аммиака).

Нитрид алюминия изоморfen нитриду галлия, образуя с ним непрерывный ряд твердых растворов.

1.6.3. Применение

Нитрид алюминия представляет интерес благодаря сочетанию превосходной теплопроводности, электрического сопротивления, высокой твердости, химической и радиационной стойкости.

Нитрид алюминия используется для создания неоксидной керамики, так как обладает очень редким сочетанием крайне высокой теплопроводности и

отличных изоляционных свойств. Он используется при изготовлении керамических печатных плат или в качестве теплопоглотителей в устройствах с большим тепловыделением (держатели кристаллов мощных полупроводниковых приборов, подложки для лазерных диодов и т. д.). В СВЧ-диапазоне (до 40 ГГц) по функциональным характеристикам керамика из AlN превосходит все виды корундовой керамики (на основе корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и не уступает керамике на основе BeO (последняя токсична, в отличие от AlN!).

Твердые растворы AlN – GaN наряду с GaN являются на сегодня наиболее перспективными и востребованными материалами для создания высокоэффективных полупроводниковых источников излучения (светодиодов, лазеров) в голубой и УФ-областях спектра (ширина запрещенной зоны GaN 3,4 эВ, и это также прямозонный полупроводник).

Нитрид алюминия является хорошим пьезоэлектриком (коэффициент электромеханической связи до 1 %, скорость распространения поверхностных акустических волн 5,9 км/с), что позволяет создавать на основе эпитаксиальных структур с участием AlN фильтры и линии задержки СВЧ-диапазона.

Монокристаллические пластины нитрида алюминия используются, наряду с корундом, в качестве изолирующих подложек для эпитаксиального роста нитрида галлия и твердых растворов AlN – GaN.

1.6.4. Технология получения монокристаллического нитрида алюминия

Технология получения кристаллов высокочистого нитрида алюминия включает в себя следующие этапы:

- 1) получение высокочистого алюминия;
- 2) получение высокочистого азота или его производных;
- 3) синтез поликристаллического нитрида алюминия;
- 4) рост монокристаллов нитрида алюминия.

Получение высокочистого алюминия

Источники алюминия. Алюминий – самый распространенный элемент среди металлов, его содержание в земной коре составляет около 8 %. В свободном виде встречается крайне редко вследствие высокой химической активности. Известно несколько сотен минералов, содержащих алюминий, наибольшее значение для промышленности имеют бокситы, алюниты и нефелины. Бокситы в промышленности используются наиболее часто (при мерно 95 % алюминия получают из бокситов), они состоят из гидроксида

алюминия, оксидов железа и кремния, содержание глинозема в них составляет 40...60 %. Нефелиновые руды ($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$) значительно беднее, однако могут быть переработаны на 100 %, более того, при переработке нефелинов, кроме алюминия, получают соду NaHCO_3 , поташ K_2CO_3 , сырье для производства цемента. Россия импортирует бокситы из Гвинеи и Бразилии, так как запасы этих руд в России невелики (Северный Урал, Коми, Бокситогорск). В то же время крупнейшие в мире месторождения нефелиновых руд находятся в Мурманской области.

Свойства алюминия. Алюминий кристаллизуется в ГЦК-решетке с периодом идентичности $a = 0,4041$ нм. Плотность алюминия составляет $2,7 \text{ г/см}^3$. Температура плавления 660°C , кипения – около 2500°C (теоретические оценки).

Алюминий сочетает малую плотность (он легок!), высокую теплопроводность и электрическую проводимость, хорошую пластичность и коррозионную стойкость. На воздухе этот металл покрывается тонкой, но весьма прочной пленкой Al_2O_3 , предотвращающей его дальнейшее оксидирование. Алюминий – важнейший конструкционный материал, он может быть подвергнут *ковке, прокатке, волочению, штамповке, сварке*, он *полируется, анодируется* и т. д. Механическая прочность алюминия относительно невелика, однако она может быть увеличена при механической или термообработке, а также при использовании сплавов на основе алюминия, важнейшие из которых – это сплавы в системах $\text{Al}-\text{Mg}$, $\text{Al}-\text{Mn}$, $\text{Al}-\text{Si}$ (силимины), $\text{Al}-\text{Cu}$, $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mg}-\text{Mn}$ (дюралюмины) и др.

Вследствие наличия оксидной пленки на поверхности алюминий стоек к действию атмосферы, морской воды, не взаимодействует с азотной кислотой. При разрушении оксидной пленки выступает в качестве восстановителя (взаимодействует с солями аммония, горячими щелочами).

Алюминий проявляет валентность 3, а также 1, образуя так называемые *субсоединения*. Алюминий реагирует с хлором и бромом при комнатной температуре, образуя трихлорид и трибромид соответственно. При высоких температурах возможно образованиеmonoхлорида AlCl , который является устойчивым только в газообразном состоянии, распадаясь при понижении температуры:

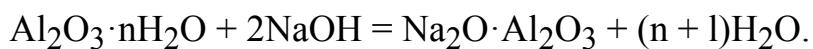


Приведенная реакция – реакция диспропорционирования – может быть использована для дополнительной очистки алюминия.

При высокой температуре алюминий соединяется с азотом, углеродом и серой, образуя соответственно нитрид AlN, карбид Al₄C₃ и сульфид Al₂S₃. Сульфид и карбид на воздухе гидролизуются с образованием гидроксида алюминия. Большинство солей алюминия хорошо растворимы в воде и показывают кислую реакцию.

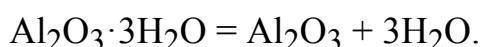
Технология получения технического алюминия. Технологический процесс получения алюминия состоит из двух последовательных процессов – производства глинозема (Al₂O₃) из бокситов и получение алюминия из глинозема.

Производство глинозема из бокситов по способу Байера. В основе способа лежит обратимая химическая реакция



Цель способа – растворить содержащийся в бокситах оксид алюминия без растворения оксидов железа и кремния, также содержащихся в бокситах. Основные операции следующие (рис. 1.29):

- 1) Подготовка – руду дробят и размалывают до фракций примерно 0,1 мм, добавляют щелочь NaOH и известь в качестве активатора процесса.
- 2) Выщелачивание – для смещения равновесия вправо процесс проводят в автоклавах при высоком давлении (примерно $30 \cdot 10^5$ Па) и температуре 100...250 °С. Пульпу обычно пропускают через батарею из нескольких последовательно расположенных автоклавов.
- 3) Разделение раствора – алюминатный раствор отделяется от так называемого красного шлама, содержащего частицы Fe₂O₃.
- 4) Разложение алюминатного раствора – приведенную ранее реакцию смещают влево для образования Al₂O₃·3H₂O. Для этого понижают давление, охлаждают раствор и вводят в него затравки – мелкие кристаллиты гидроксида алюминия. Пульпу тщательно перемешивают, проводя процесс в течение 50...100 ч.
- 5) Кальцинация, или обезвоживание, гидроксида алюминия, которую проводят в трубчатых вращающихся печах, отапливаемых природным газом. В процессе движения гидроксида Al(OH)₃ навстречу потоку горячих газов его температура повышается от 200 до 1200 °С. Продуктом реакции является глинозем – прочное химическое соединение с температурой плавления 2050 °С:



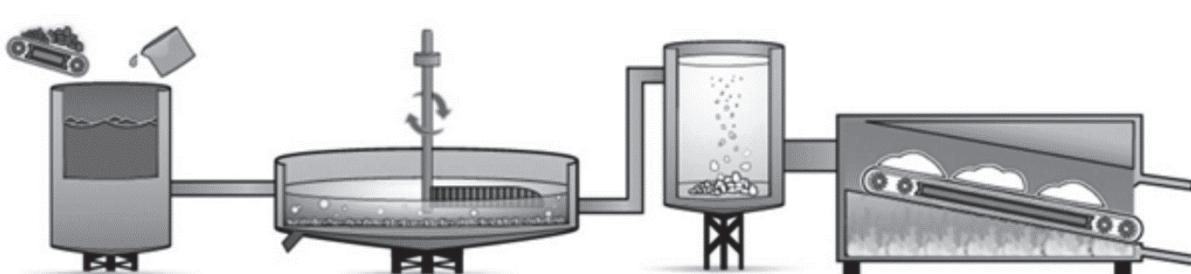
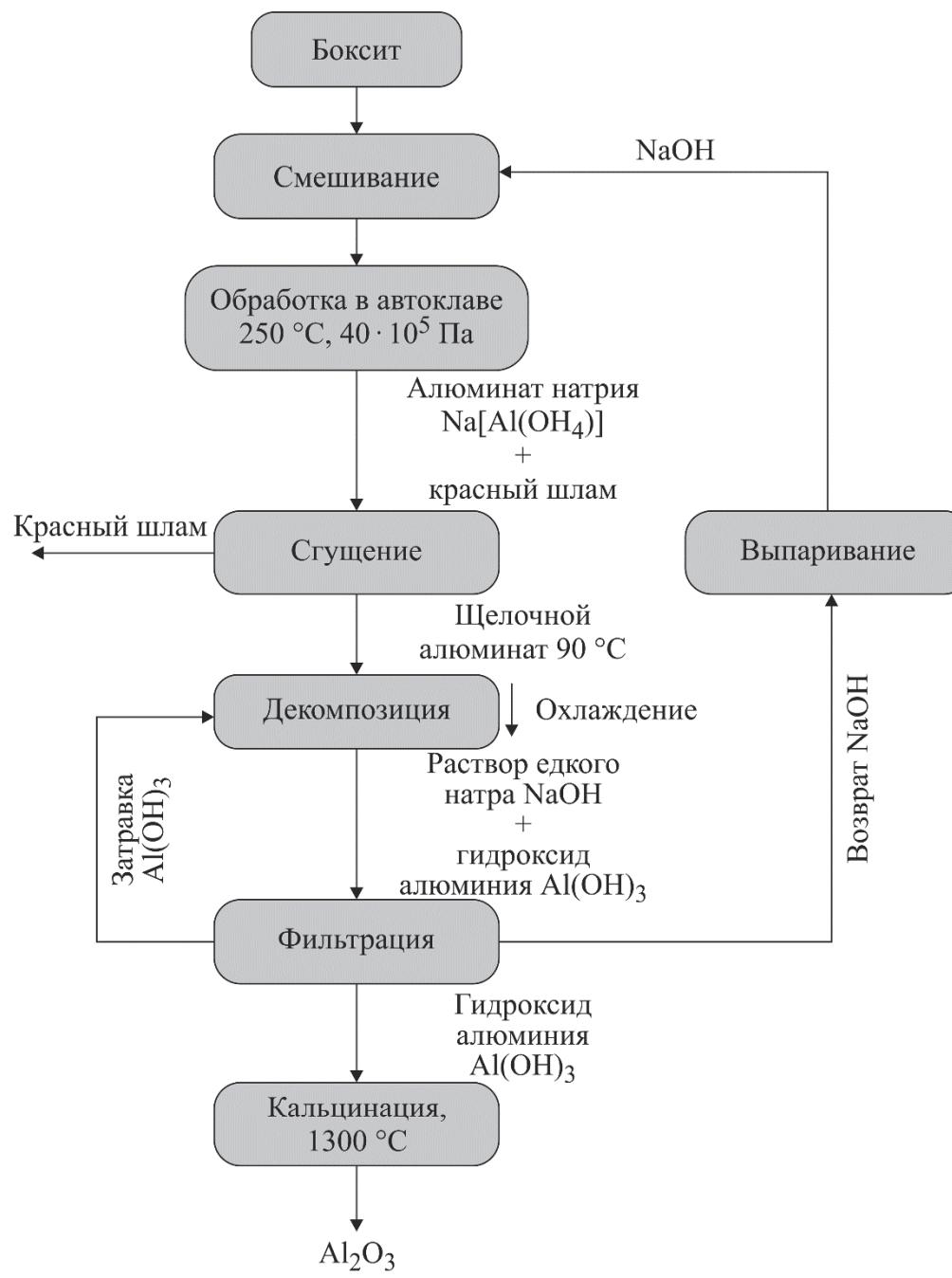
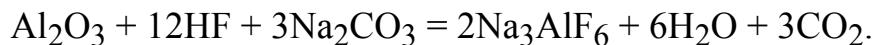


Рис. 1.29. Схема получения глинозема из бокситов по способу Байера (щелочной метод)

Степень извлечения глинозема в процессе Байера составляет $\sim 87\%$.

Получение алюминия из глинозема (процесс Холла–Эру). Технический алюминий в промышленности получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита (ячейка Холла–Эру – рис. 1.30). Криолит Na_3AlF_6 – вспомогательное вещество, позволяющее снизить температуру плавления электролита и таким образом уменьшить используемые температуры для проведения электролиза от $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ до менее чем $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Криолит получают предварительно, на тех же производственных мощностях, например с использованием плавиковой кислоты и *кальцинированной соды*:



Электролитическое восстановление глинозема осуществляют при $t = 950\ldots970\text{ }^{\circ}\text{C}$ в электролитических ваннах (электролизерах). Схема действия электролизера представлена на рис. 1.30, общий вид электролитической ванны показан на рис. 1.31. Ванна *отфутерована* углеродными блоками, *подина* ванны служит катодом. Сверху в расплав погружены угольные стержни, которые являются анодами. В процессе электролиза на подине собирается жидкий алюминий, который тяжелее расплава электролита. На анодах выделяется кислород, аноды постепенно сгорают, выделяя угарный газ (CO) и углекислый газ (CO_2). В процессе электролиза жидкий алюминий постоянно откачивают вакуумным ковшом, а также производят периодическую замену

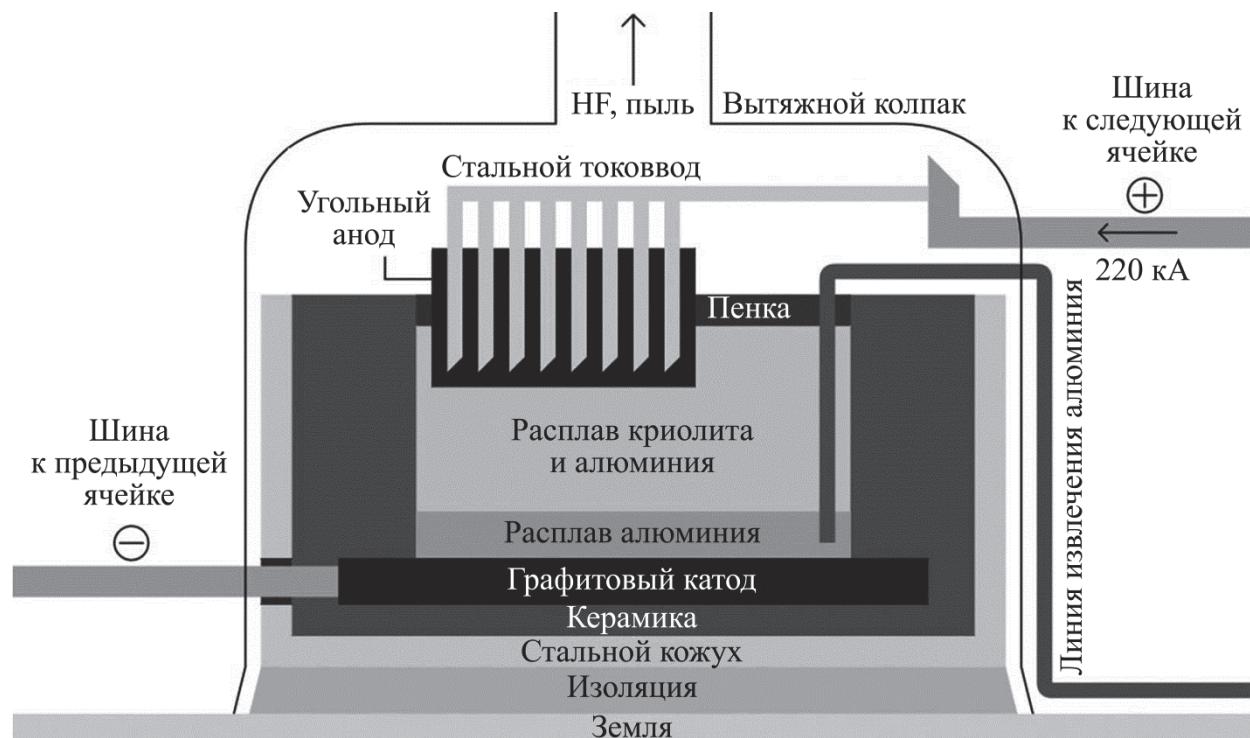


Рис. 1.30. Схема ячейки Холла–Эру

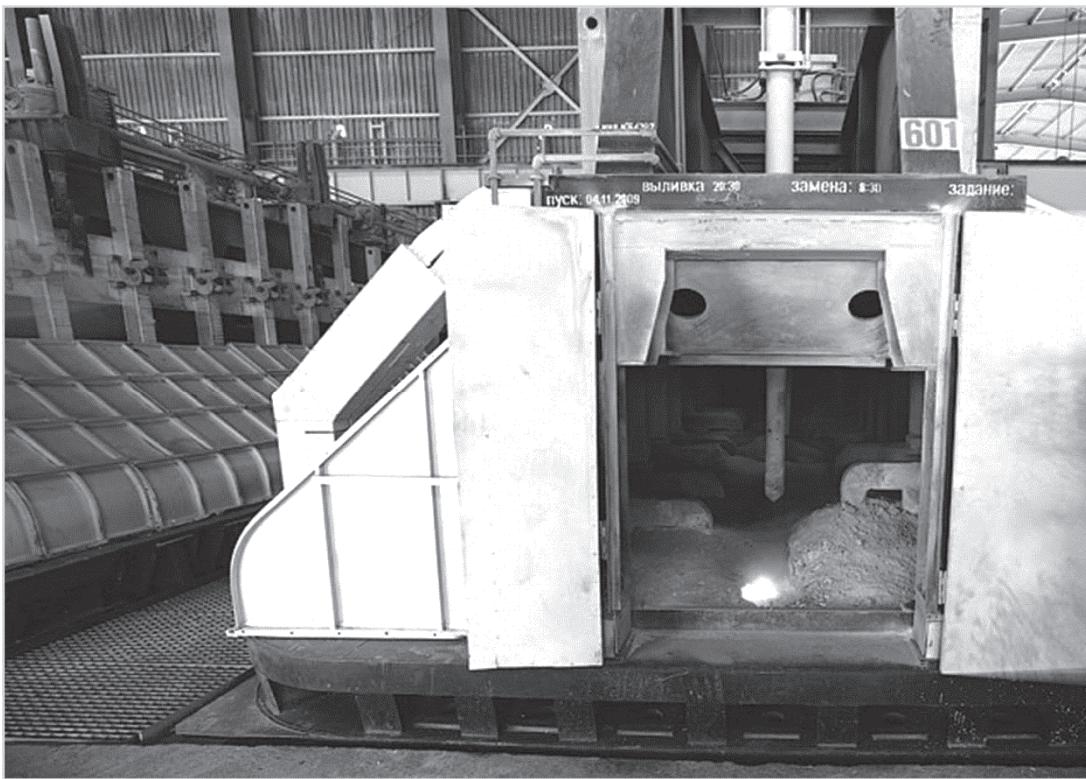


Рис. 1.31. Электролитическая ванна (ячейка Холла–Эру).
АО "Казахстанский электролизный завод", Павлодар, Казахстан

угольных анодов. Получение алюминия – чрезвычайно энергоемкое производство. Типовая сила тока на электролизере – 150 кА при напряжении 5 В постоянного тока. Электролизеры обычно включаются в цепь последовательно.

Степень очистки промышленного алюминия (так называемый алюминий-сырец) после извлечения вакуумным ковшом и кристаллизации составляет до 99,5 % основного вещества. Такой алюминий – первичный алюминий технической чистоты марки А5. Он содержит указанное выше количество основного материала и примеси, не более: Si – 0,3 %, Fe – 0,3 %, всего – 0,5 %.

Технология получения высокочистого алюминия. Для получения высокочистого алюминия используют дополнительные методы очистки.

Хлорирование расплавленного алюминия. Для очистки от механически захваченных примесей и ряда металлов алюминий подвергают хлорированию. В ковш с расплавленным алюминием вводят трубку, через которую по-дают газообразный хлор. Хлор взаимодействует с алюминием с образованием газообразного AlCl_3 , который, поднимаясь вверх через слой металла, увлекает за собой взвешенные примеси, а также образующиеся твердые хлориды натрия, кальция и магния. После очистки и отстаивания алюминий разливают по формам. Алюминий, полученный таким образом, имеет чистоту не менее 99,8 % (марка А8, Fe – 0,12 %, Si – 0,10 %).

Трехслойное электролитическое рафинирование алюминия. Чистый алюминий получают из технического в электролизере, внешне похожем на электролизер для выплавки технического алюминия, но с обратным подключением тока (рис. 1.32).

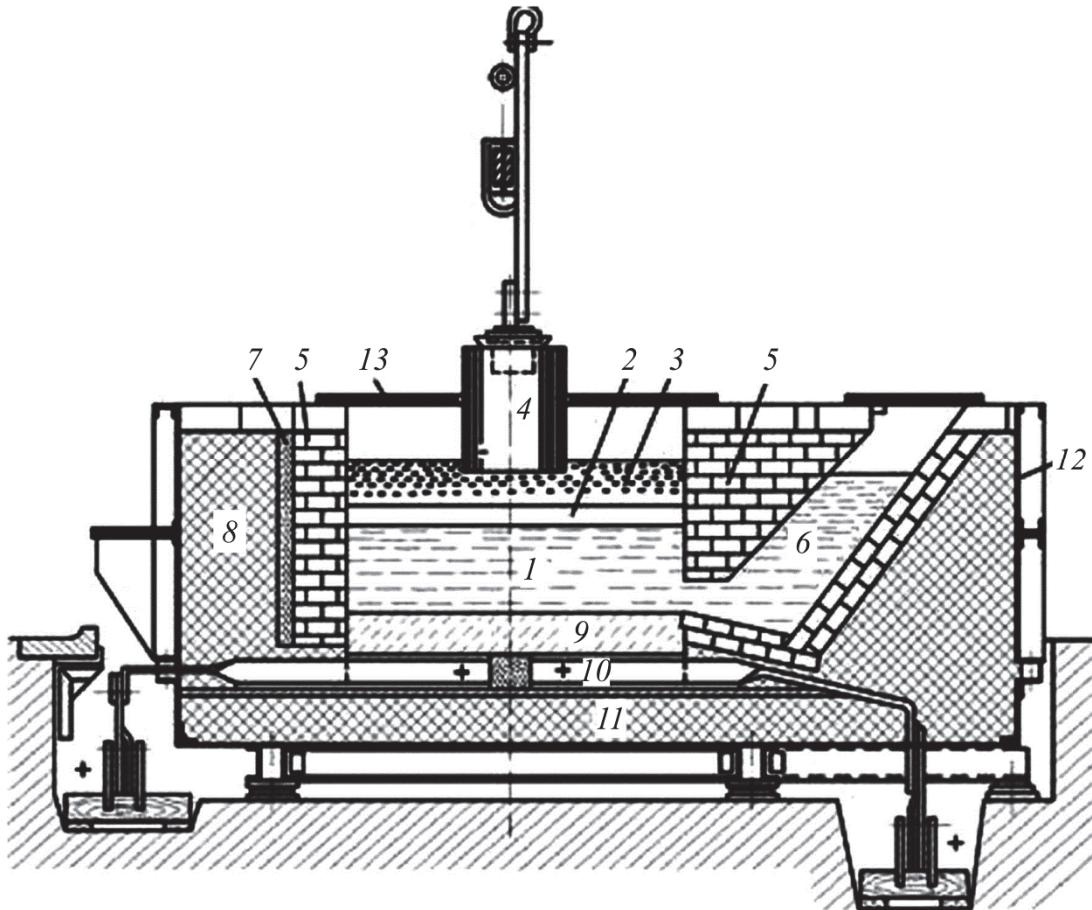


Рис. 1.32. Схема электролизера с передним горном для трехслойного рафинирования алюминия: 1 – алюминиевый расплав; 2 – электролит; 3 – рафинированный алюминий высокой чистоты; 4 – катод из графита; 5 – магнезитовая стена; 6 – передний горн; 7 – изолирующий слой; 8 – боковая изоляция; 9 – угольная подина; 10 – анодный токоподвод; 11 – изоляция подины; 12 – железный короб; 13 – крышка

Ванна для рафинирования алюминия состоит из угольной подины с токоподводом и изолирующей магнезитовой футеровки стенок (магнезит – карбонат магния $MgCO_3$). Анодом здесь служит рафинируемый (т. е. очищаемый) металл, который располагается на дне (нижний анодный слой). В качестве электролита здесь используют смесь BaF_2 , AlF_3 и NaF (средний слой). Алюминий из нижнего анодного слоя растворяется в электролите и выделяется в чистом виде над электролитом (верхний анодный слой). Этот чистый металл и служит катодом, токоподвод к нему осуществляется с помощью графитового электрода. Электролиз ведут при температуре 750...800 °C.

Для того чтобы рафинируемый алюминий был тяжелее и находился внизу, его утяжеляют, формируя сплав алюминия с медью. Металл нижнего анодного слоя может содержать до 35 % меди, а также до 12 % цинка, до 9 % кремния и железа, Mn, Ni, Pb и Sn. Тяжелые металлы и кремний в процессе рафинирования остаются в анодном слое. Рафинированный алюминий обычно содержит до 99,99 % основного продукта (алюминий высокой чистоты A99) и примеси: Fe – до 0,003 %, Si – до 0,003 %, Cu – до 0,002 %, Zn – до 0,002 %.

Зонная плавка алюминия. Температура плавления алюминия относительно невелика, поэтому зонная плавка может быть эффективным методом финишной очистки алюминия высокой чистоты.

Подготовка обычно начинается с травления металла (царская водка, 3...4 ч). Затем алюминий помещают в предварительно подготовленный контейнер из особо чистого графита, который располагают в реакторе из чистого кварцевого стекла. Зонную плавку обычно проводят в вакууме или в атмосфере чистого инертного газа. Расплавленную зону создают резистивным печным блоком или – чаще – индуктором. Число проходов расплавленной зоны – до 20, температура зоны 750 °С. Длина чистой средней части слитка составляет не менее 60 % от общей длины. Некоторую сложность представляет удаление примесей, коэффициент распределения которых относительно близок к единице (Mn – 0,7...0,93, Mg – 0,6, Zn – 0,4, а также Sc и Ag). Для снижения их концентрации и увеличивают число проходов. При проведении процесса в вакууме примеси, имеющие высокие равновесные давления паров при рабочих температурах, будут удаляться из расплава в газовую фазу (Mg, Ca, Cd, Zn, Sb, As и т. д.). Средняя часть слитка имеет чистоту до 99,9999 % (алюминий особой чистоты A9999). Основные остаточные примеси: S – 1,5 ppm, Sc – 0,5 ppm, Mn, Fe, Na – 0,2 ppm.

Дистилляция перегонкой через субгалогениды. Процесс основан на взаимодействии металлического алюминия с его же галогенидами (AlCl_3 , AlF_3) с образованием летучих субгалогенидов (AlCl , AlF) и с последующим их распадом на чистый алюминий и тригалогенид:



Для рафинирования алюминия через субфторид применяются вакуумные аппараты в виде тарельчатых колонн, снабженных в нижней части испарителями для AlF_3 . Пары трифторида реагируют с расплавленным алюминием, с образованием AlF . Конденсация чистого алюминия и трифторида про-

исходит на верхних тарелках или в специальном конденсаторе, совместно. Температура в зоне реактора 1000 °C, в зоне распада AlF – порядка 700 °C.

Важно, что при использовании данного метода кремний и железо могут находиться в исходном металле в больших количествах, в рафинированный металл они не попадут. Сложнее удалить примеси Mg, Zn и Cd вследствие высокого равновесного давления их паров при температурах процесса, поэтому их количество в исходном алюминии должно быть минимизировано. При дистилляции алюминия из низкосортного первичного алюминия (до 2 % Fe) получают рафинированный алюминий марки A999, из силумина (до 12 % Si) – алюминий высокой чистоты A99, из дюралюмина – алюминий технической чистоты A8 (99,8 % основного вещества).

Получение высокочистого азота и его производных

Источники азота. Содержание азота в земной коре составляет примерно 10⁻² %. Большая часть азота находится в свободном состоянии в атмосфере Земли, являясь основной составляющей атмосферного воздуха (порядка 78 %). Азот образует ряд минералов (с ионами CN⁻, NO₃⁻, NH₄⁺), среди которых промышленное значение имеют натриевая (NaNO₃) и калиевая (KNO₃) селитры. Азот входит в состав всех живых организмов, содержится в угле и нефти, участвует в круговороте веществ в природе, поступая в почву из атмосферы за счет жизнедеятельности азотфикссирующих бактерий.

Свойства азота. Азот – бесцветный газ без запаха, с температурой кипения $t = -196$ °C, плавления $t = -210$ °C. Мало растворим в воде и этаноле. С большинством простых веществ не реагирует или реагирует при высоких температурах или в присутствии катализаторов. Молекулярный азот состоит из двухатомных молекул, причем исключительно большая энергия диссоциации его молекул – главная причина малой реакционной способности азота. Азот пожаро- и взрывобезопасен, препятствует оксидированию и гниению.

При комнатной температуре азот реагирует только с литием и цезием, образуя нитриды. В соединениях проявляет степень окисления от -3 до +5. Наиболее важные в промышленном отношении соединения азота: аммиак (NH₃) и соли аммония (NH₄⁺R), гидразин (N₂H₄), азотная кислота (HNO₃) и ее соли – нитраты.

Технология получения азота. Высокое содержание азота в атмосфере делает технологии получения азота из атмосферного воздуха наиболее удоб-

ными и экономически оправданными. Для производства азота используют специальные станции, работающие на принципе криогенного, адсорбционного или мембранных разделения воздушной смеси.

Криогенное разделение. Метод низкотемпературной ректификации воздушной смеси базируется на разности температур кипения основных компонентов воздуха ($t_{\text{кип}} = -196^{\circ}\text{C}$ (N_2), -183°C (O_2), -186°C (Ar)). Схема криогенного разделения показана на рис. 1.33, внешний вид ректификационной колонны – на рис. 1.34.

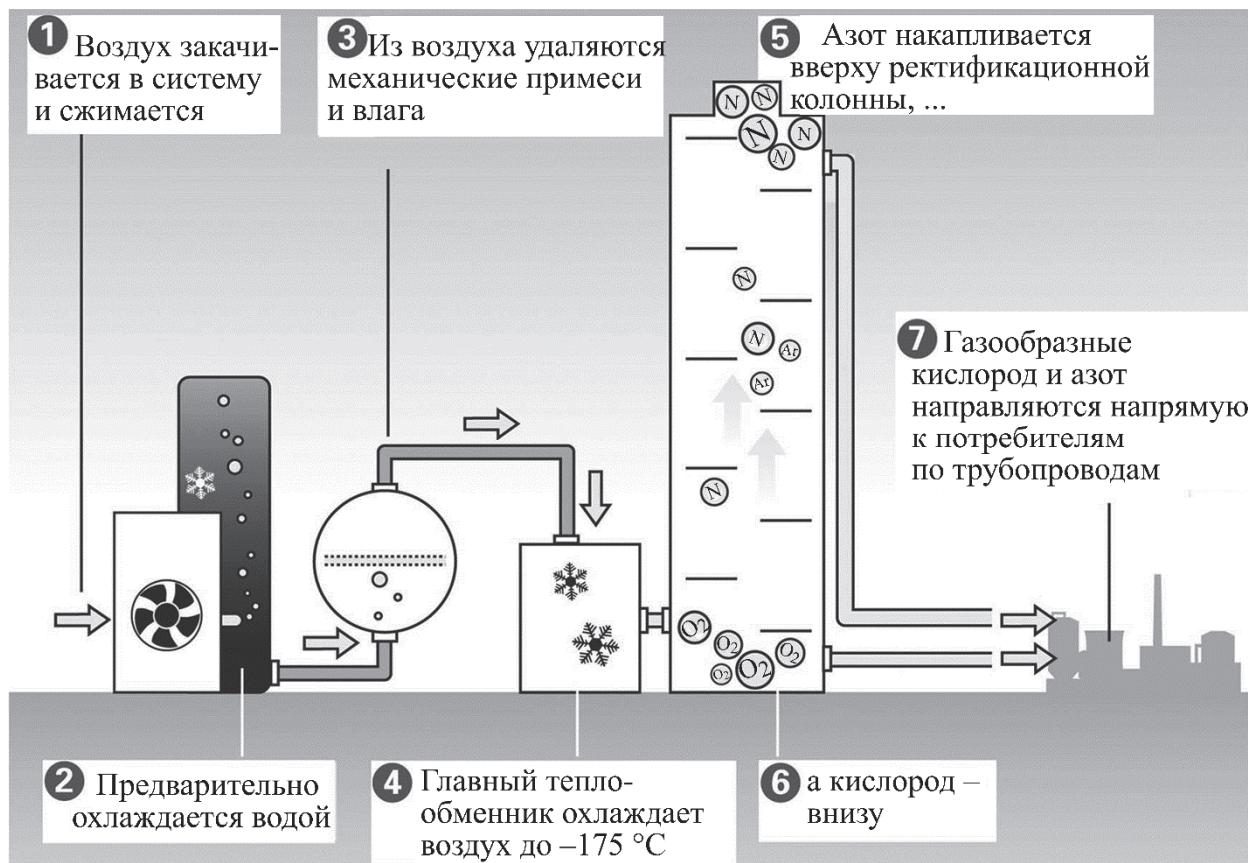


Рис. 1.33. Получение азота методом криогенного разделения

Воздух предварительно очищается от пыли и механических примесей фильтрами, установленными на всасывающих трубопроводах компрессоров. Удаление влаги происходит в процессе сжатия воздуха, более глубокое осушение получают при использовании адсорбентов, в качестве которых выступают алюмогель, силикагель или цеолиты. Предварительная очистка воздуха от углекислого газа также осуществляется с помощью адсорбентов (силикагель) при $T = 143 \dots 148$ К. Для снижения взрывоопасности процесса воздух должен быть тщательно очищен от следов ацетилена.



Рис. 1.34. Ректификационная колонна на заводе Linde Gas

Сам процесс криогенной ректификации принципиально не отличается от ректификации жидкых смесей, причем из основных составляющих воздуха азот является наиболее легкокипящей жидкостью. В зависимости от конфигурации криогенные воздухоразделительные установки условно делятся на кислородные и азотные, причем последние предназначены для получения азота наиболее высокой чистоты, а также технического кислорода и – возможно – концентратов инертных газов в качестве побочных продуктов. Современные криогенные установки позволяют получать чистый азот с концентрацией основного продукта 99,5...99,999 % и имеют производительность по азоту 5000...15 000 м³/ч.

Преимуществом такого способа разделения является возможность получения азота в жидком состоянии для использования в качестве хладагента в промышленности, причем в больших количествах. Недостаток криогенного способа – его сложность и дороговизна.

Адсорбционное разделение основано на различии в коэффициентах адсорбции азота и кислорода на CMS-адсорбентах (Carbon Molecular Sieves). Большая часть молекул азота беспрепятственно проходит через слой адсорбента, тогда как молекулы кислорода (имеющие меньший размер) проникают в поры и адсорбируются в них (рис. 1.35). Азотные адсорбционные генераторы (рис. 1.36) – это агрегаты периодического действия, поскольку емкость

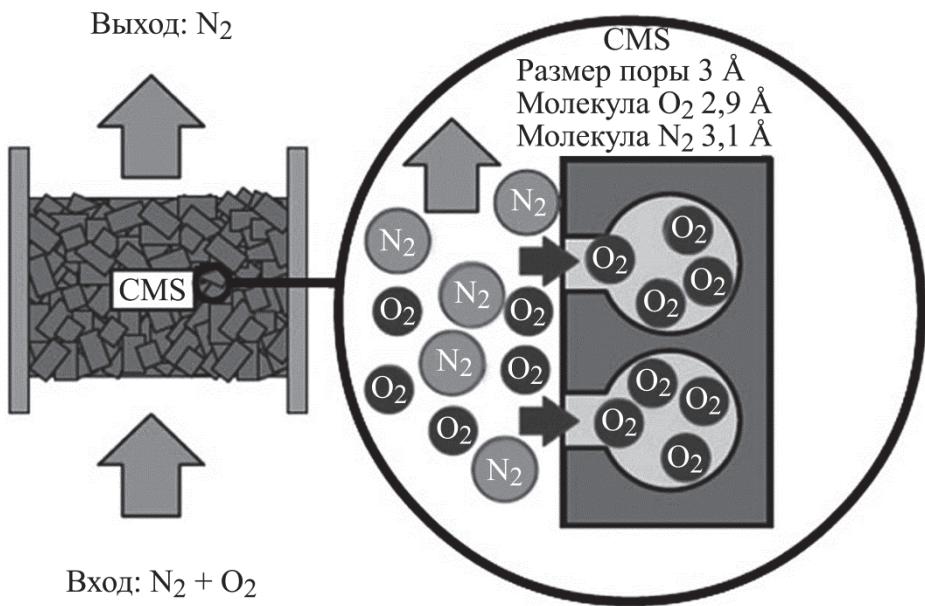


Рис. 1.35. Принцип работы углеродного молекулярного сита

пор ограничена, и для восстановления работоспособности аппарата требуется его периодическая регенерация (как правило, один раз в несколько минут). С целью регенерации избыточное давление внутри генератора сбрасывается в атмосферу, после чего в него подается некоторое количество азота, выработанного в соседнем генераторе.

Адсорбционный метод позволяет получать относительно небольшие количества газообразного азота, который может быть и техническим (95 %), и очень чистым (до 99,99 % основного вещества). Его преимущества – относительная простота оборудования, широкий диапазон производительности и чистоты при сохранении рентабельности.

Мембранные разделение воздуха основано на принципе избирательной проницаемости мембран для молекул различных газов (рис. 1.37). Мембранный модуль воздухоразделения представляет собой емкость цилиндрической формы, на стенках которой размещены полимерные волоконные материалы (полиимид, полисульфон и т. д.) – элементарные мембранные с микропорами. На



Рис. 1.36. Генератор азота CanGas, принцип работы которого основан на адсорбционном разделении воздуха

вход мембранным модулем подается сжатый воздух. Молекулы газов диффундируют на внешнюю сторону волокон с разной скоростью, зависящей от размеров пор и величины молекул в составе воздуха. Быстрее всего диффундируют молекулы воды, водорода и гелия, со средней скоростью – молекулы кислорода, с низкой – молекулы азота и аргона. Таким образом, газ на выходе из мембраны обогащается легкопроникающим компонентом (пермеатом). Преимуществом данного способа является простота и мобильность установок, недостатком – низкая чистота продукта (не более 99,9 %).

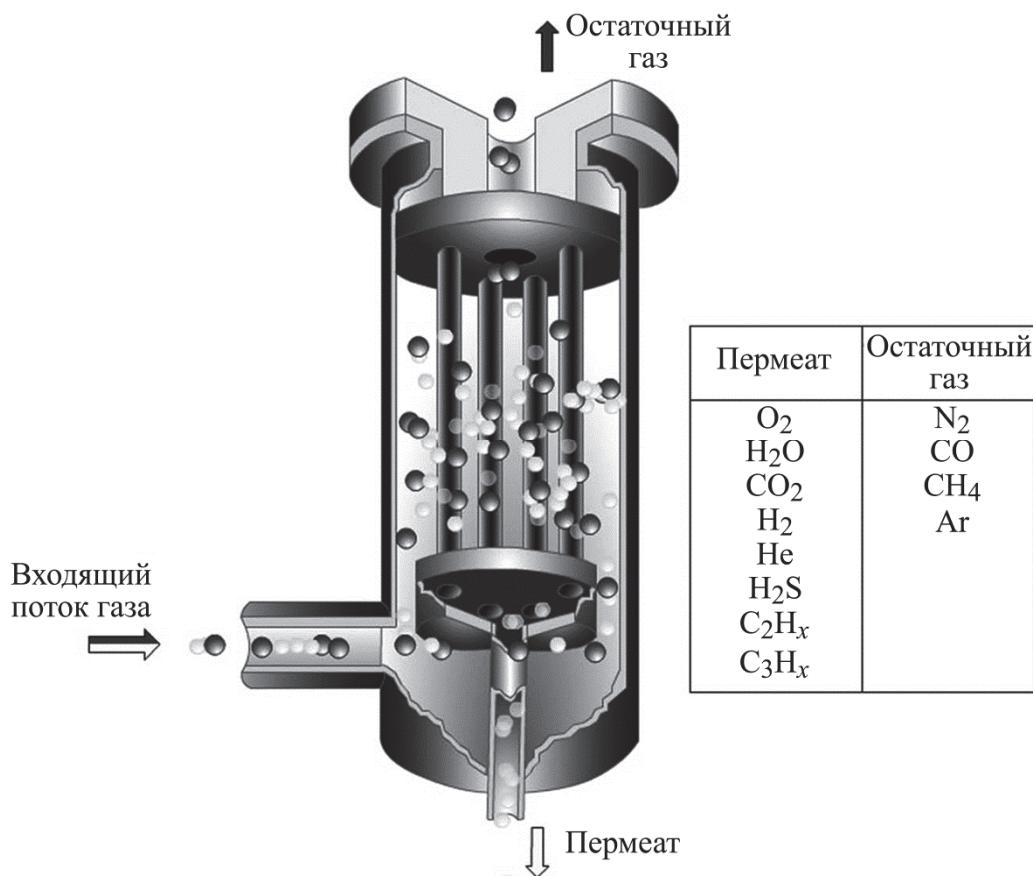
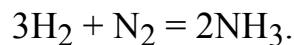


Рис. 1.37. Схема работы мембранного картриджа

Технология получения и очистки аммиака. Особый интерес для промышленности и лабораторной практики представляет аммиак NH₃ – бесцветный газ с резким неприятным запахом, который используется при производстве удобрений, в качестве хладагента и нитрирующего агента.

В промышленности аммиак получают в соответствии с классическим процессом Габера (рис. 1.38, 1.39) – прямым процессом синтеза из азота и водорода в стальных колоннах, заполненных катализатором – пористым железом, при $t = 420\ldots500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $3 \cdot 10^7\text{ Па}$ избыточного давления:



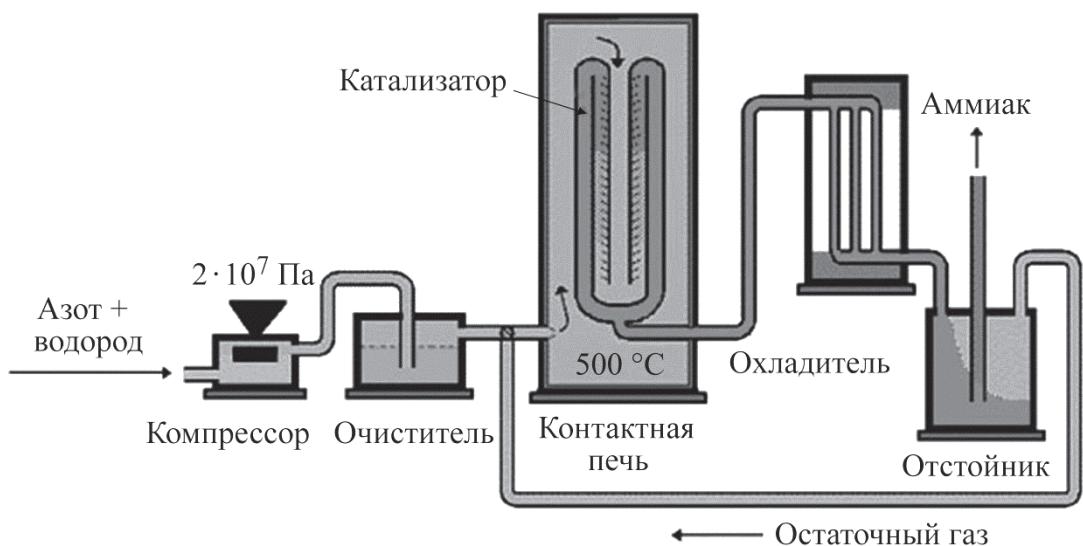


Рис. 1.38. Схема получения аммиака (процесс Габера)



Рис. 1.39. Исторический реактор высокого давления для производства аммиака. Построен в 1921 г. для компании "Badischen Anilin- und Sodaefabrik AG (BASF)", Людвигсхафен-на-Рейне, Германия. Экспонируется в Техническом университете Карлсруэ

В качестве нитрирующего агента аммиак намного эффективнее азота и вступает в реакцию с алюминием при значительно более низких температурах. Кроме того, температура кипения аммиака составляет -33°C , и он легко может быть подвергнут дополнительной очистке от наиболее трудноудаляемых примесей (масло, вода, углекислый газ CO_2 , метан CH_4 , этан C_2H_6 , бензол C_6H_6 и др.) методами низкотемпературной ректификации, фракционной кристаллизации, фильтрации и вакуумной дистилляции. В настоящее время в России коммерчески доступен аммиак 6N с концентрацией примесей, ppm, не более: $\text{N}_2 - 1$, $\text{O}_2 - 1$, $\text{H}_2 - 1$, $\text{CH}_4 - 0,5$, $\text{CO}_2 - 1$, $\text{CO} - 1$, $\text{H}_2\text{O} - 1$, минеральные масла – 0,16, $\text{Cl}_2 - 0,16$, металлы – 1 ppb, разработана лабораторная технология получения высокочистого аммиака марки с содержанием основного продукта 99,99996 %.

Синтез поликристаллического нитрида алюминия

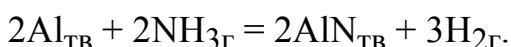
В промышленности используется наиболее простой способ получения нитрида алюминия – восстановлением глинозема углем в присутствии азота ($t = 1600\dots1800^{\circ}\text{C}$):



Наиболее чистый нитрид алюминия можно получить азотированием высокочистого алюминия – азотом ($t = 800\dots1200^{\circ}\text{C}$):



или аммиаком ($t = 600^{\circ}\text{C}$):



Чистота получаемого продукта обусловлена его функциональным назначением и определяется характеристиками чистоты участников реакции. Так, например, стандартный порошок AlN, используемый для спекания и создания термопаст, довольно плохо очищен и содержит, %, не более: O – 1, Fe – 0,002, Si – 0,005. Очевидно, что даже столь высокое содержание примесей не оказывается на его теплопроводности. Наиболее чистый доступный на рынке продукт, AlN (с содержанием основного продукта не менее 99,999 %), может быть получен при азотировании алюминиевой пудры (в твердом состоянии!) высокочистым аммиаком. При расплавлении алюминия поверхность реакции резко уменьшается, кроме того, расплав алюминия может вступать во взаимодействие с кварцевой арматурой.

Для получения нитрида алюминия может быть использован газофазный синтез – реакция взаимодействия нитрирующего агента (NH_3 , N_2) с газообразными галогенидами и субгалогенидами алюминия (AlF_3 , AlF , AlCl_3), однако в процессе синтеза высокочистого нитрида алюминия дело осложняется исключительно высокой химической активностью субгалогенидов и склонностью галогенидов к гидролизу.

Рост монокристаллов нитрида алюминия

Так как температура плавления нитрида алюминия по теоретическим оценкам крайне велика – порядка $2750\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении азота около 10^7 Pa , практически бесперспективно пытаться вырастить AlN из расплава. Наиболее успешный процесс получения монокристаллов нитрида алюминия достаточно больших размеров на сегодня – метод сублимации–конденсации (в целом аналогичный такому же методу, используемому для синтеза карбида кремния, представленному в 1.3.4). В этом способе для синтеза монокристалла нитрида используется реакция



которая смешена в прямом направлении при сублимации источника и в обратном – при конденсации паров в зоне роста монокристалла.

В высокотемпературной печи размещается тигель, в котором друг против друга расположены спеченный порошок чистого нитрида алюминия (источник) и пластина монокристаллического нитрида алюминия (затравка). Тигель нагревается до температуры $2000\dots2250\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем температура затравки несколько ниже температуры источника. Столь высокие температуры процесса необходимы для увеличения парциального давления алюминия в газовой фазе и достижения коммерчески приемлемых скоростей кристаллического роста (до $100\text{ }\mu\text{m}/\text{ч}$). Давление азота в камере роста составляет порядка $5,3 \cdot 10^4\text{ Pa}$. При высоких температурах азот, в обычных условиях достаточно химически инертный, начинает активно взаимодействовать с алюминием в газовой фазе с образованием AlN на монокристаллической затравке (рис. 1.40).

Технология монокристаллического роста AlN развивается сравнительно недавно, на сегодня коммерчески доступны (в США и Германии) пластины нитрида алюминия диаметром 50 мм. Тем не менее, многие проблемы технологии этого материала еще не преодолены окончательно.



Рис. 1.40. Кристалл AlN диаметром 50 мм, выращенный методом сублимации–конденсации. "Hexatec Inc.", Моррисвилль, Северная Каролина, США. Затравка расположена снизу, кристалл ограничился в процессе роста призматическими и пирамиальными гранями

Материал тигля. Материал, из которого изготавливается тигель, должен быть термически стабилен и химически инертен при температурах выше 2000 °C в газовой среде, содержащей пары алюминия и азот. В противном случае элементы из тигля, испаряясь и проникая в кристаллическую структуру AlN, могут приводить к увеличению плотности дефектов, изменять габитус растущего кристалла или даже приводить к появлению поглощения в видимой области спектра. Немногие материалы отвечают требованиям, сформулированным выше.

В технологии чистых полупроводниковых материалов (Si, Ge) для изго-

тования резистивных нагревателей и тиглей широко используются изделия из высокочистого графита. Так как нитрид алюминия в контакте с углеродом химически нестабилен и диссоциирует уже при температурах порядка 1000 °C, для выращивания AlN используют тигли из tantalа или ниобия и нагревательные элементы из вольфрама, стабильные до 2500 °C в вакууме и инертной газовой среде. Для стабильной работы внутренних поверхностей тигля, работающих в контакте с алюминием, их предварительно карбидизируют (т. е. создают защитное покрытие из карбида tantalа TaC).

Затравки большого диаметра. Для получения затравок большого диаметра в сублимационных процессах обычно постепенно увеличивают диаметр синтезируемых кристаллов от процесса к процессу. На переход от затравок диаметром 50 мм до 75-миллиметровых пластин могут уйти годы. В то же время представленные на сегодняшний день на рынке подложки из нитрида алюминия дороги и содержат большое количество дефектов. В качестве выхода для инициирования монокристаллического роста AlN на большой площади предложено использовать доступные высококачественные пластины карбида кремния большой площади. Пластина из карбида кремния может быть установлена непосредственно вместо затравки из нитрида алюминия, так как она термически стабильна и позволяет осуществить эпитакси-

альное наращивание нитрида алюминия на начальных стадиях процесса роста слитка. Необходимо отметить, что использование затравок из карбида кремния также ведет к ряду проблем, таких, как различие в температурных коэффициентах расширения (наличие напряжений в композитном материале, трещины), разложение карбида кремния при высоких температурах (дыры в композите, увеличение плотности дефектов). Кроме того, разложение карбида кремния, находящегося в контакте с нитридом алюминия, приводит к загрязнению растущего нитрида кремнием и углеродом.

Примесный состав слитков. Слитки AlN в качестве основных примесей содержат O, W, Mo, Ta и различные редкоземельные металлы (РЗМ). Кислород содержится в остаточной атмосфере, в источнике AlN и на поверхности металлической арматуры вакуумной камеры. Углерод также содержиться в источнике – порошке AlN, кроме того, захватывается с поверхности графитовой арматуры, если таковая имеется. РЗМ-примеси переходят в слиток нитрида алюминия из танталового тигля. Типовые массовые доли кислорода и углерода в слитках, полученных в системе, свободной от углеродной арматуры, $- 3 \cdot 10^4$ и $6 \cdot 10^5$ соответственно.

В случае использования затравки из карбида кремния в слитке AlN появляется также кремний. Для наиболее чистых пластин нитрида алюминия значение удельного сопротивления примерно 10^{11} Ом · см.

2. РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ РОСТА, ЛЕГИРОВАНИЯ И СИНТЕЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Легирование кристаллов при выращивании методом Чохральского

Цель работы – проанализировать характер распределения примеси вдоль слитка в методе Чохральского при изменении технологических условий выращивания; исследовать зависимость эффективного коэффициента распределения от параметров технологического процесса.

2.1.1. Метод Чохральского

Методы вытягивания кристаллов из расплава являются наиболее распространенными в промышленном производстве крупных монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов. Принцип вытягивания кристаллов из расплава впервые был предложен немецким ученым Дж. Чо-

хральским в 1916 г. В настоящее время существует значительное количество модификаций этого метода, которые объединяются под общим названием *метод Чохральского*.

Схема выращивания кристалла методом вытягивания из расплава приведена на рис. 2.1. Суть метода состоит в следующем. Исходный поликристаллический материал загружают в тигель, затем расплавляют в герметичной камере в вакууме или инертной атмосфере. Непосредственно перед началом выращивания кристалла расплав выдерживают при температуре несколько выше температуры плавления для очистки от летучих примесей, которые, испаряясь из расплава, осаждаются на холодных частях камеры. Далее затравку прогревают, выдерживая ее над расплавом для предотвращения термоудара в момент контакта холодной затравки с поверхностью расплава.

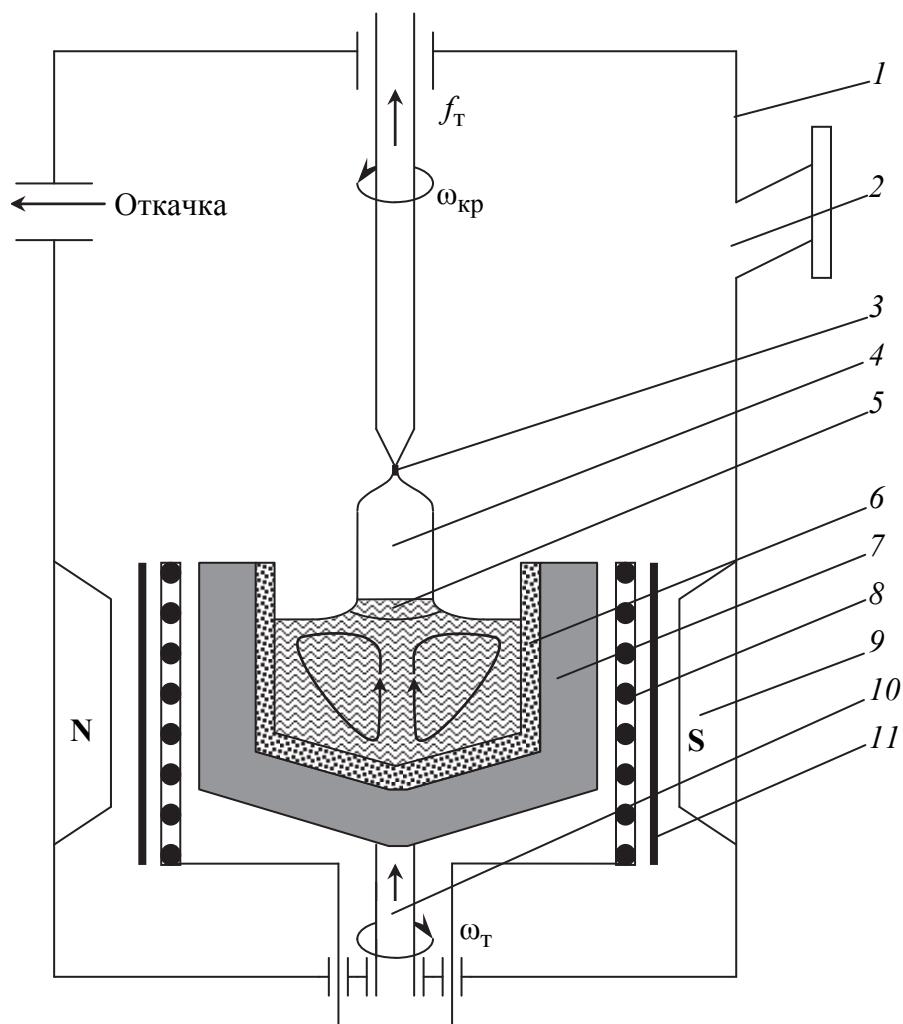


Рис. 2.1. Схема установки для выращивания кристаллов методом Чохральского:

- 1 – камера роста;
- 2 – смотровое окно;
- 3 – затравка;
- 4 – монокристалл;
- 5 – переохлажденный столбик расплава;
- 6 – тигель из кварцевого стекла;
- 7 – графитовый стакан;
- 8 – резистивный нагреватель;
- 9 – источник магнитного поля;
- 10 – устройство подъема и вращения тигля;
- 11 – тепловые экраны

Затравка представляет собой монокристалл высокого структурного совершенства с минимальной плотностью дислокаций, который вырезается в строго определенном кристаллографическом направлении. Термоудар затравки может привести к увеличению в ней плотности дислокаций, которые прорастают в выращиваемый кристалл, ухудшая его структурное совершенство. Поверхностные нарушения, возникающие при вырезании затравки, удаляют химическим травлением.

После прогрева затравку погружают в расплав и оплавляют для удаления поверхностных загрязнений. Процесс вытягивания кристалла начинают с формирования *шейки монокристалла*, представляющей собой тонкий монокристалл. Диаметр шейки не должен превышать линейного размера поперечного сечения затравки, длина должна составлять несколько ее диаметров.

Шейку формируют с одновременным понижением температуры расплава с большой линейной скоростью и при больших осевых градиентах температуры. Это приводит к пересыщению вакансиями области монокристалла вблизи фронта кристаллизации, что при соответствующей кристаллографической ориентации затравки облегчает движение и выход на поверхность кристалла дислокаций, проросших из затравки. Для этого затравка должна быть ориентирована так, чтобы плоскости скольжения дислокаций располагались под как можно большими углами к направлению роста кристалла. Такими плоскостями в решете алмаза являются плоскости {111}.

Следующей после формирования шейки операцией является разрашивание монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка, т. е. выход на диаметр. Для предотвращения увеличения плотности дислокаций угол разрашивания делают довольно малым. После выхода на диаметр условия выращивания кристалла стабилизируют с целью получения слитка постоянного диаметра и высокого структурного совершенства. На данном этапе тепловые условия процесса определяют градиенты температуры в кристалле и расплаве, от которых, в свою очередь, зависят форма фронта кристаллизации, размеры переохлажденной области, диаметр и скорость вытягивания кристалла (f_t на рис. 2.1).

После выращивания кристалла заданных диаметра и длины формируют обратный конус, плавно уменьшая диаметр кристалла, для того чтобы при отрыве кристалла от расплава предотвратить тепловой удар, приводящий к размножению дислокаций в его конечной части. Далее кристалл медленно

охлаждают, для чего его поднимают на небольшое расстояние над расплавом и медленно снижают температуру нагревателя. Для обеспечения осевой симметрии теплового поля в расплаве в течение всего процесса выращивания тигль и кристалл одновременно вращают в противоположных направлениях*.

Чтобы подавить движение потоков жидкости в электропроводящем расплаве и предотвратить неоднородное распределение примеси в растущем кристалле, тигель с расплавом помещают в магнитное поле, которое тормозит движение проводящего расплава. Вводится понятие критерия Хартмана M :

$$M^2 = \frac{\sigma}{vd} (H\mu l)^2,$$

где σ , v , d – электропроводность, кинематическая вязкость и плотность расплава соответственно; H – напряженность приложенного магнитного поля; μ – магнитная проницаемость; l – геометрический размер.

При $M >> 1$ наблюдается эффект магнитной вязкости, т. е. увеличение в магнитном поле вязкости расплава до значения, превосходящего его собственную кинематическую вязкость.

2.1.2. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения примеси

Коэффициентом распределения называется отношение концентрации примеси в твердой фазе к ее концентрации в фазе жидкой. Это важный параметр металлургического процесса, который определяет характер распределения примеси вдоль выращиваемого кристалла. Различают равновесный k_0 и эффективный k коэффициенты распределения. Равновесный коэффициент распределения примеси k_0 характеризует отношение концентраций примеси в твердой и жидкой фазах в условиях термодинамического равновесия:

$$k_0 = \frac{C_{i\Gamma}}{C_{i\text{ж}}} \quad (2.1)$$

и тесно связан с бинарной диаграммой состояния "полупроводник – примесь". При малом содержании примеси и температурах, близких к температуре плавления основного компонента, все многообразие фазовых диаграмм можно представить в виде двух отрезков прямых, касательных к линиям ликвидуса L и солидуса S при $T_{\text{плA}}$ (рис. 2.2).

* На рис. 2.1 показаны скорости вращения кристалла ($\omega_{\text{кр}}$) и тигля (ω_{T}).

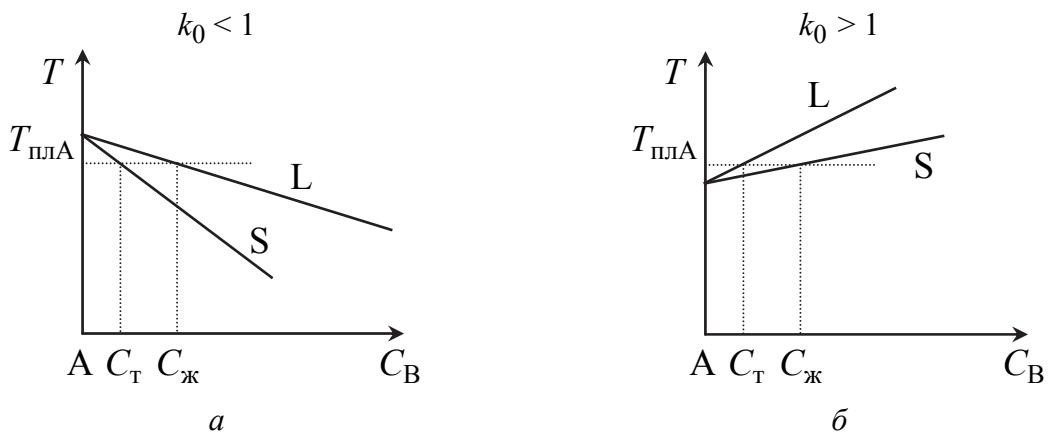


Рис. 2.2. Фазовые диаграммы вблизи точки плавления основного компонента А:
а – примесь, понижающая температуру плавления;
б – примесь, повышающая температуру плавления

Примеси, у которых значение коэффициента распределения меньше единицы, понижают температуру кристаллизации основного вещества. Если коэффициент распределения больше единицы, то введение примеси увеличивает температуру кристаллизации.

В реальности термодинамически равновесные условия не могут быть реализованы. Это связано в первую очередь с тем, что процесс кристаллизации имеет конечную скорость, коэффициенты диффузии примесей в твердой фазе довольно малы и диффузионные процессы в твердой фазе замедлены, вследствие чего состояние термодинамического равновесия на границе "твердое – жидкость" не успевает устанавливаться. При малых скоростях направленной кристаллизации равновесный коэффициент распределения может описывать условия равновесия на границе раздела жидкой и твердой фаз (рис. 2.3, а, в). В этом случае концентрация примеси во всем объеме расплава будет одинакова и в закристаллизовавшейся части $C_T = k_0 C_{\text{ж}}$.

Если скорость кристаллизации имеет конечное значение, то перед фронтом кристаллизации по мере роста кристалла образуется слой расплава с эффективной толщиной δ , обогащенный примесью, если $k_0 < 1$, и обедненный примесью, если $k_0 > 1$ (рис. 2.3, б, г).

В этих условиях содержание примеси в закристаллизовавшейся части слитка C_T будет определяться концентрацией примеси в расплаве у фронта кристаллизации $C_T = k_0 C_{\text{ж}0}$. Значение $C_{\text{ж}0}$, как правило, неизвестно, поэтому в неравновесных условиях связь между концентрациями примеси в твердой C_T и жидкой $C_{\text{ж}}$ фазах осуществляют с помощью эффективного коэффициента распределения k . Под $C_{\text{ж}}$ здесь следует понимать концентрацию примеси в объеме расплава.

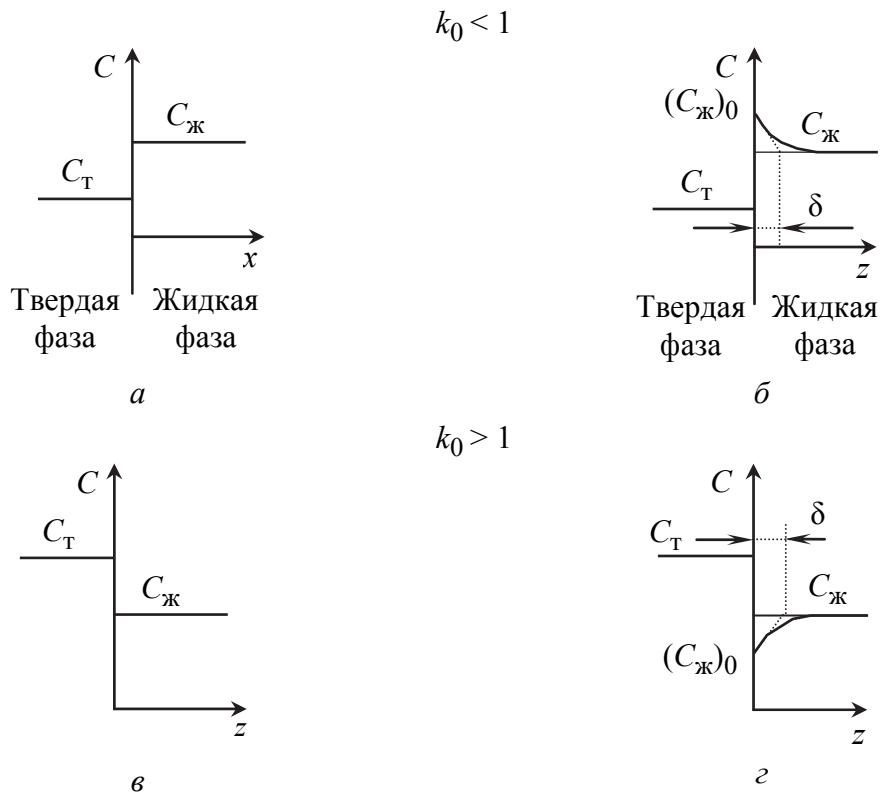


Рис. 2.3. Распределение примесей на границе раздела твердой и жидкой фаз:

а, в – в равновесных условиях (скорость кристаллизации бесконечно мала);
б, г – в неравновесных условиях (скорость кристаллизации имеет конечное значение)

Связь между равновесным k_0 и эффективным k коэффициентами распределения определяется по уравнению Бартона–Прима–Слихтера

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)}, \quad (2.2)$$

где f – скорость кристаллизации; δ – толщина диффузионного слоя; D – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе.

Толщина диффузионного слоя δ рассчитывается по формуле Слихтера:

$$\delta = A D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (2.3)$$

где D – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе, $\text{см}^2/\text{с}$; v – кинематическая вязкость расплава, $\text{см}^2/\text{с}$; $\omega = \omega_{\text{кр}} + \omega_{\text{т}}$ – скорость вращения кристалла относительно тигля, $\text{рад}/\text{с}$; A – численный коэффициент, принимающий значение 1...2. В дальнейших расчетах будем принимать $A = 1,6$. Значение δ может меняться от 0,1 до 10^{-3} см.

Равновесный коэффициент распределения может быть рассчитан из условия равенства химического потенциала компонента В в равновесных твердой и жидкой фазах. Это выражение может быть записано в виде

$$\ln k_{0B} = \frac{\Delta H_{плB}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{плB}} \right) + \ln \frac{\gamma_{жB}}{\gamma_{тB}}, \quad (2.4)$$

где $\Delta H_{плB}$ – энタルпия плавления чистого компонента B; T – температура ликвидус твердого раствора "полупроводник – примесь", К; $T_{плB}$ – температура плавления чистого компонента B, К; $\gamma_{тB}$ и $\gamma_{жB}$ – коэффициенты активности компонента B в равновесных твердой и жидкой фазах; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль · К).

Поскольку работа производится в области малых концентраций примеси в твердой фазе ($T \approx T_A$), то уравнение (2.4) принимает следующий вид:

$$\ln k_{0B} = \frac{\Delta H_{плB}}{R} \left(\frac{1}{T_{плA}} - \frac{1}{T_{плB}} \right) + \ln \frac{\gamma_{жB}}{\gamma_{тB}}. \quad (2.5)$$

Расчетные значения коэффициентов активности зависят от выбранной модели раствора. Если жидкий и твердый растворы идеальны и $\gamma_{iB} = 1$, то уравнение (2.5) для расчета равновесного коэффициента можно записать как

$$\ln k_{0B} = \frac{\Delta H_{плB}}{R} \left(\frac{1}{T_{плA}} - \frac{1}{T_{плB}} \right). \quad (2.6)$$

Однако приближение (2.6) в большинстве случаев не является достаточно корректным. Существенно большую точность удается получить при использовании приближения регулярного раствора, которое учитывает межатомное взаимодействие в смеси компонентов. Коэффициент активности γ_B компонента B в бинарной системе A–B определяется с помощью выражения

$$RT \ln \gamma_B = W_{AB} (1 - x_B)^2, \quad (2.7)$$

где W_{AB} – параметр межатомного взаимодействия в соответствующей жидкой или твердой фазе; x_B – концентрация компонента B (в атомных (молярных)^{*} долях) в соответствующей фазе. В модели регулярных растворов параметр взаимодействия W_{AB} принимают независимым от температуры и концентрации компонентов. В приближении квазирегулярного раствора параметр взаимодействия обычно рассматривают как линейную функцию температуры:

$$W_{AB} = a - bT. \quad (2.8)$$

^{*} Молярные доли используются в том случае, когда компонентами системы являются химические соединения или другие многокомпонентные фазы. Для систем "полупроводник–примесь" в технической литературе принято использовать атомные доли (или %).

Изучение поведения примесей в кремнии и германии показало, что к твердой фазе применимо приближение регулярных растворов, а к жидкой – в основном квазирегулярных. Учитывая (2.7) и (2.8), в области бесконечно малых концентраций компонента В равновесный коэффициент распределения k_{0B} может быть определен с помощью следующего выражения:

$$\begin{aligned}\ln k_{0B} &= \frac{\Delta H_{\text{плB}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{плA}}} - \frac{1}{T_{\text{плB}}} \right) + \frac{W_{\text{жAB}}}{RT_{\text{плA}}} - \frac{W_{\text{TAB}}}{RT_{\text{плA}}} = \\ &= \frac{\Delta H_{\text{плB}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{плA}}} - \frac{1}{T_{\text{плB}}} \right) + \frac{a_{\text{ж}} - b_{\text{ж}} T_{\text{плA}} - W_{\text{TAB}}}{RT_{\text{плA}}}.\end{aligned}\quad (2.9)$$

Такие одноэлементные полупроводники, как кремний и германий, а также алмазоподобные соединения типа A^2B^6 , A^3B^5 образуют с большинством химических элементов диаграммы состояния эвтектического типа. Состав, соответствующий точке эвтектики, либо существенно сдвинут к примесному элементу, либо наблюдается так называемая вырожденная эвтектика. Германий и кремний, а также алмазоподобные соединения имеют достаточно сильные ковалентные, направленные и насыщенные связи, поэтому растворимость в них химических элементов с другим характером связи по механизму замещения очень ограничена. Атомная (молярная) доля многих примесей (x_B) в твердых растворах с германием и кремнием не превышает $10^{-1} \dots 10^{-3}$.

Для большинства бинарных систем "полупроводник–примесь" параметр взаимодействия компонентов в твердом растворе W_T является положительным по знаку и большим по абсолютному значению. В этом причина очень низкой растворимости примесей в полупроводниках. По сравнению с твердыми растворами на основе металлических компонентов параметр W_T в полупроводниковых растворах на порядок больше. Такая разница в значениях параметра W_T для полупроводниковых и металлических систем приводит к значительному различию характера растворимости в зависимости от температуры.

В металлических системах максимальная растворимость компонентов в твердых растворах наблюдается при температурах, близких к температуре эвтектики. В системах "полупроводник–примесь" максимальная растворимость примесей наблюдается при значительно более высоких температурах. Такой характер растворимости, когда содержание примеси в твердом растворе с понижением температуры вначале возрастает, а потом уменьшается, называется ретроградным. При этом тенденция к ретроградной растворимости возрастает с увеличением W_T .

Вследствие низкой растворимости примеси в полупроводниках (Si, Ge, A^3B^5 , A^2B^6 и др.) равновесный коэффициент распределения примеси k_{0B} в них всегда меньше единицы и имеет достаточно низкие значения ($10^{-2} \dots 10^{-5}$).

В табл. П.1 и П.2 представлены некоторые термодинамические характеристики полупроводников и легирующих элементов, параметры межатомного взаимодействия в жидкой и твердой фазах для бинарных систем на основе германия и кремния.

2.1.3. Распределение примеси вдоль слитка при вытягивании кристаллов из расплава

Математическое описание распределения концентрации примеси в растворящем кристалле выводится при распространенных в полупроводниковой металлургии допущениях, впервые четко сформулированных Пфанном. Они состоят в следующем:

1. Процессами диффузионного перераспределения компонентов в твердой фазе можно пренебречь, т. е. предполагается, что коэффициент диффузии компонентов в твердой фазе $D_T = 0$.

2. Перераспределение компонентов и, соответственно, выравнивание состава в жидкой фазе происходит мгновенно, т. е. эффективный коэффициент диффузии в жидкой фазе $D_{ж} = \infty$. Это условие обычно называют условием полного перемешивания жидкой фазы.

3. Эффективный коэффициент распределения k есть величина постоянная. Это допущение справедливо в области малых концентраций примеси, когда значение эффективного коэффициента распределения не зависит от концентрации примеси. Однако эффективный коэффициент распределения зависит от условий проведения процесса (скорости роста кристалла и условий перемешивания расплава), поэтому подразумевается их постоянство в течение процесса выращивания.

4. Объем кристаллизующегося материала не изменяется при плавлении и затвердевании, плотности жидкой и твердой фаз равны, т. е. $d_T = d_{ж}$.

5. Отсутствует обмен материалом между конденсированными (жидкой или твердой) и газовой фазами; в системе нет диссоциирующих и летучих компонентов.

Для вывода уравнения расчета распределения примеси вдоль слитка предполагаем, что за время dt объем закристаллизовавшейся твердой фазы составит dV_T . Запишем уравнение материального баланса следующим образом:

$$dQ_T + dQ = 0, \quad (2.10)$$

где dQ_T , dQ – изменение количества атомов легирующей примеси в твердой и жидкой фазах в процессе кристаллизации соответственно ($Q_i = C_i V_i$; C_i – концентрация примеси, а V_i – объем соответствующей фазы).

Уравнение баланса объемов можно представить в виде

$$dV_T + dV = 0, \quad (2.11)$$

где dV_T , dV – изменение объемов твердой и жидкой фаз при кристаллизации.

Учитывая, что $Q_i = C_i V_i$, а также (2.1) и (2.11), перепишем уравнение (2.10) в следующем виде:

$$-kCdV + CdV + VdC = 0. \quad (2.12)$$

Введем величину $g = 1 - (V/V_0)$, обозначающую долю закристаллизованного расплава, где V – текущий, а V_0 – начальный объем жидкой фазы. При отсутствии подпитки $g = V_T/V_0$, где V_T – объем закристаллизованной фазы. Тогда $1 - g = V/V_0$; $dg = -dV/V_0$. Подставим эти выражения в (2.12) и, разделяя переменные, получим уравнение материального баланса в следующем виде:

$$\frac{dC}{C} = -\frac{(k-1)}{1-g} dg. \quad (2.13)$$

Учитывая, что при $g = 0$ концентрация примеси в расплаве C равна ее начальному значению C_0 , в результате интегрирования (2.13) получим следующий закон распределения примеси вдоль слитка:

$$C_T = kC_0(1-g)^k - 1. \quad (2.14)$$

Выражение (2.14) называют уравнением Галливера. Кривые, иллюстрирующие эти зависимости при различных значениях коэффициента распределения, приведены на рис. 2.4.

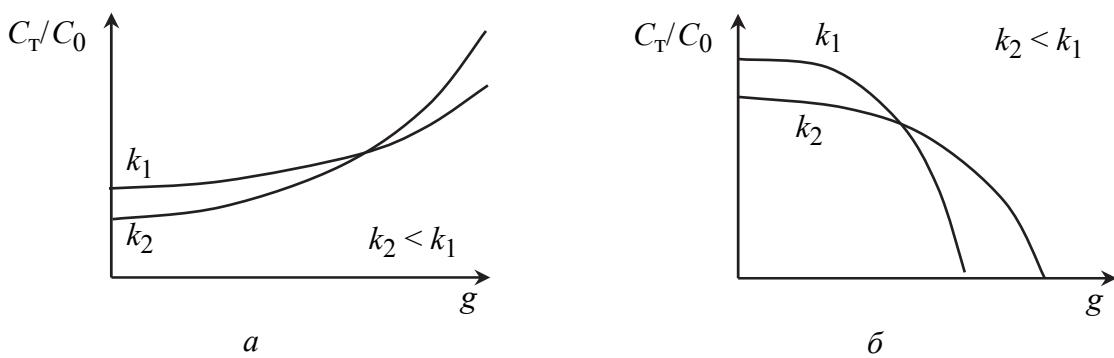


Рис. 2.4. Распределение примесей с различными коэффициентами распределения по длине кристаллов, выращенных нормальной направленной кристаллизацией:

$$a - k_0 < 1; b - k_0 > 1$$

Если выращивание кристалла происходит из расплава с одинаковым содержанием примеси и меняются только условия выращивания, приводящие к изменению коэффициента распределения k (например, скорость кристаллизации f или скорость вращения кристалла относительно тигля ω), то площади под кривыми, соответствующими коэффициентам распределения k_1 и k_2 , должны быть равны. Это связано с тем, что площадь под кривой определяет суммарное количество примеси в расплаве.

Уравнение Галливера справедливо также для описания процессов легирования кристаллов при выращивании другими методами направленной кристаллизации, например методами Бриджмена и Киропулоса.

Следует отметить, что, в отличие от горизонтальной направленной кристаллизации, в методе Чохральского скорость кристаллизации f не тождественна скорости перемещения кристалла в поле температурного градиента. Реальная скорость кристаллизации f отличается от скорости вытягивания кристалла f_T на скорость опускания расплава в тигле v : $f = f_T + v$.

Из уравнения баланса объемов твердой и жидкой фаз (2.11) следует, что $S_{ж}vdt = Sfdt = S(f_T + v)dt$, где $S_{ж}$ – поперечное сечение тигля; S – поперечное сечение кристалла. Отсюда следует, что $f_T = f(1 - (S/S_{ж}))$. Поскольку в методе Чохральского диаметр тигля $D_T = (2...3)D_{кр}$, то различие скорости кристаллизации и скорости вытягивания кристалла составляет от 10 до 25 %.

2.1.4. Порядок выполнения работы

- Для указанного в задании полупроводникового монокристалла и легирующей примеси рассчитать и построить зависимость $C_T = f(g)$ по уравнению (2.14) при различных скоростях кристаллизации (f_1-f_3) и заданной скорости вращения кристалла относительно тигля ($\omega = \omega_{кр} + \omega_T$), задавая начальную концентрацию примеси в расплаве $C_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Равновесный коэффициент распределения k_0 и коэффициент диффузии примеси D в жидкой фазе, а также остальные параметры, необходимые для расчетов, представлены в приложении. Рассчитанные в соответствии с (2.2) значения k для различных значений скорости кристаллизации занести в табл. 2.1.

Построить график зависимости k как функции скорости кристаллизации при заданной скорости вращения кристалла относительно тигля.

Таблица 2.1

Эффективный коэффициент распределения k	Скорость кристаллизации f , мм/мин*		
	f_1	f_2	f_3

2. Построить зависимость $C_T = f(g)$ при различных скоростях вращения кристалла относительно тигля ($\omega_1-\omega_3$) при постоянной скорости выращивания кристалла f , задавая $C_0 = 10^{15}$ см⁻³. Рассчитанные по выражениям (2.2) и (2.3) значения k и δ для различных значений скорости вращения кристалла относительно тигля занести в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Параметр	Скорость вращения кристалла относительно тигля ω , об/мин**		
	ω_1	ω_2	ω_3
Эффективный коэффициент распределения k			
Толщина диффузионного слоя δ , см			

Построить графики зависимостей толщины диффузионного слоя δ и k от скорости вращения кристалла относительно тигля.

3. Рассчитать значения равновесного коэффициента распределения указанной в задании примеси в рамках модели регулярных растворов, используя для расчетов уравнение (2.9).

Значения термодинамических величин и параметров взаимодействия компонентов в твердой и жидкой фазах приведены в табл. П.1 и П.2. Полученные значения коэффициента распределения сравнить с данными табл. П.3.

2.1.5. Контрольные вопросы и задания

1. Как выращивают кристаллы по методу Чохральского?
2. Какие технологические приемы применяют для уменьшения плотности дислокаций, которые образуются на начальных этапах получения кристаллов методом вытягивания из расплава?

* В технологических операциях по росту кристаллов для скорости кристаллизации f принято использовать внесистемную единицу измерения [мм/мин]. Для перевода значения скорости кристаллизации f в единицу СИ [см/с] необходимо использовать множитель 0,1/60.

** Скорость вращения кристалла относительно тигля $\omega = \omega_{kp} + \omega_t$ также принято указывать во внесистемных единицах [об/мин]. Для перевода скорости вращения в единицу измерения СИ необходимо угловую скорость вращения ω умножить на множитель $2\pi/60$.

3. Диаметр шейки монокристалла кремния равен 3 мм. Образование шейки способствует выращиванию бездислокационных кристаллов. Рассчитайте максимальную длину слитка кремния, которую может выдержать такая шейка, если критическое напряжение образования дислокаций $\sigma_{\text{кр}} = G/30$, модуль сдвига $G = 4,05 \cdot 10^{10}$ Па, диаметр кристалла 100 мм.

4. Почему вводят понятие эффективного коэффициента распределения при выращивании кристаллов из расплава?

5. Поясните распределение примеси в твердой и жидкой фазах у фронта кристаллизации для $k_0 > 1$ и $k_0 < 1$. Чему равен k при $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow \infty$?

6. Объясните понятие «толщина диффузионного слоя». От каких параметров технологического процесса она зависит?

7. Рассчитайте толщину диффузионного слоя при легировании германия примесью галлия в следующих случаях: а) скорость вращения кристалла составляет 80 об/мин, скорость вращения тигля 10 об/мин; б) $\omega_{\text{кр}} = 5$ об/мин, $\omega_T = 0$.

8. Как изменится распределение примеси в твердой и жидкой фазах у фронта кристаллизации, если увеличить скорость вращения кристалла относительно тигля? Нарисуйте эти зависимости для случаев $k_0 > 1$ и $k_0 < 1$.

9. Назовите основные допущения, используемые при выводе распределения примеси по длине кристалла при направленной кристаллизации.

10. Постройте распределение примеси вдоль слитка для метода Чохральского при $k_0 > 1$ и $k_0 < 1$. Как изменится это распределение, если увеличить: а) скорость кристаллизации; б) скорость вращения кристалла относительно тигля?

11. Во сколько раз изменится концентрация примеси в начальной части кристалла германия, легированного галлием, если скорость кристаллизации увеличить с 0,5 до 2,5 мм/мин?

12. Рассчитайте концентрацию индия в расплаве кремния при выращивании монокристалла методом Чохральского со скоростью кристаллизации $f = 1$ мм/мин, если концентрация индия C_T в слитке при $g = 0,2$ составляет $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, скорость вращения кристалла относительно тигля равна 60 об/мин.

13. Определите тип электропроводности и постройте зависимость удельного сопротивления по длине слитка кремния, выращенного методом Чохральского, если в исходном расплаве содержались примеси бора $C_{0B} = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и мышьяка $C_{0As} = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, скорость кристаллизации равна 0,5 мм/мин, а скорость вращения кристалла относительно тигля 100 об/мин.

14. Рассчитайте, как изменится концентрация олова в кристалле кремния при $g = 0,5$ от начала слитка при выращивании методом Чохральского, если скорость кристаллизации увеличится от 0,5 до 5 мм/мин. Начальная концентрация примеси олова в расплаве составляет 10^{-6} доли по массе. Скорость вращения кристалла 60 мм/мин, скорость вращения тигля 10 об/мин.

15. Рассчитайте исходную концентрацию примеси галлия в расплаве кремния при выращивании монокристалла кремния методом Чохральского со скоростью кристаллизации 1,5 мм/мин, если известно, что при $g = 0,2$ концентрация галлия в кристалле $C_{\text{TB}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, толщина диффузионного слоя $\delta = 0,01 \text{ см}$, коэффициент диффузии галлия в расплаве кремния $D = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, равновесный коэффициент распределения галлия в кремнии $k_0 = 8 \cdot 10^{-3}$, плотность жидкого кремния $2,53 \text{ г}/\text{см}^3$.

16. Рассчитайте значение равновесного коэффициента распределения индия и галлия в германии при использовании модели регулярных растворов для твердой фазы и квазирегулярных – для жидкой фазы.

17. Определите степень компенсации и тип электропроводности кристалла кремния, легированного бором и сурьмой, после кристаллизации методом Чохральского для $g = 0,5$, если скорость кристаллизации $f = 2 \text{ мм}/\text{мин}$, толщина диффузионного слоя 0,01 см для обеих примесей, равновесные коэффициенты распределения $k_{0B} = 0,8$, $k_{0Sb} = 0,023$. Коэффициенты диффузии примеси в жидкой фазе $D_B = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{Sb} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, начальные концентрации примесей в расплаве $C_{0B} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $C_{0Sb} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

2.2. Легирование кристаллов при выращивании методом Чохральского в случае летучей примеси

Цель работы – исследовать влияние процесса испарения примеси на ее распределение вдоль слитка при выращивании кристаллов методом Чохральского; выявить условия получения кристаллов, однородно легированных летучими примесями.

2.2.1. Распределение примеси вдоль слитка с учетом ее испарения из расплава

На практике в целом ряде случаев необходимо легировать кристаллы летучими примесями. Для элементов IV группы – германия и кремния – летучими примесями являются элементы V группы – фосфор, сурьма и мышьяк.

В таких случаях при анализе распределения примесей в процессе выращивания кристалла необходимо учесть процесс перераспределения летучего компонента между расплавом и газовой фазой. Такой учет был сделан в приближениях Бoomгардта. В них сохраняются все допущения пфанновского приближения, кроме последнего допущения о нелетучести примеси.

Летучесть примеси учитывается следующим образом:

1. Обмен примесью между кристаллом и газовой фазой отсутствует.
2. Процесс обмена примесью происходит между расплавом и газовой фазой. Газовая фаза является однородной, т. е. коэффициент диффузии летучей примеси в газовой фазе $D_{\text{газ}} = \infty$.
3. Скорость обмена примесью между расплавом и газовой фазой ограничивается скоростью поверхностного взаимодействия, т. е. кинетикой присоединения или отсоединения частиц, и пропорциональна разности между текущей C и равновесной C_p концентрациями летучей примеси в расплаве.

Таким образом, если примесь летучая, то процесс кристаллизации расплава будет сопровождаться не только перераспределением примеси между жидкой и твердой фазами, но одновременно и ее испарением из расплава. С учетом приближений Бoomгардта уравнение материального баланса может быть записано следующим образом:

$$dQ_T + dQ + dQ_{\text{газ}} = 0, \quad (2.15)$$

где dQ_i – изменение количества атомов легирующей примеси в процессе кристаллизации в твердой, жидкой и газовой фазах соответственно.

Полагая, что за время dt объем закристаллизовавшейся твердой фазы составит dV_T , запишем уравнение материального баланса в следующем виде:

$$C_T dV_T + CdV + VdC + \alpha F(C - C_p)dt = 0, \quad (2.16)$$

где α – линейный коэффициент испарения (коэффициент межфазного взаимодействия); F – площадь поверхности испарения.

Уравнение баланса объемов можно представить в виде (2.11), так как процесс испарения примеси из расплава существенно не повлияет на изменение объема расплава.

Учитывая, что $dV_T = fSdt$, где f – скорость кристаллизации, S – площадь поперечного сечения кристалла, а также вводя долю закристаллизованного расплава $g = 1 - (V/V_0)$, определим величину dg :

$$dg = -\frac{dV}{V_0} = \frac{dV_T}{V_0} = \frac{f S dt}{V_0}. \quad (2.17)$$

Из (2.17) выражим величины $dV = -V_0dg$; $dV_T = V_0dg$; $dg = (V_0/fS)dt$, а также учтем, что $C_T = kC$. Тогда уравнение материального баланса (2.16) примет следующий вид:

$$kCV_0dg - CV_0dg + (1-g)dC + \frac{\alpha F}{fS}V_0(C - C_p)dg = 0. \quad (2.18)$$

Введем понятие приведенного коэффициента испарения

$$k_{ii} = \frac{\alpha F}{fS} \quad (2.19)$$

и обобщенного коэффициента распределения k_{ob} , который в случае выращивания кристаллов в вакууме определяется как

$$k_{ob} = k + k_{ii}, \quad (2.20)$$

где k – эффективный коэффициент распределения.

С учетом (2.19) и (2.20) перепишем уравнение (2.18):

$$[kC - C + k_{ii}(C - C_p)]dg = -(1-g)dC. \quad (2.21)$$

При $g = 0$ концентрация $C = C_0$, после разделения переменных в (2.21) и интегрирования получим следующее выражение для распределения примеси по длине кристалла, легированного летучей примесью:

$$C_T = \frac{kk_{ii}}{k_{ob}-1}C_p + \frac{k}{k_{ob}-1}[(k_{ob}-1)C_0 - k_{ii}C_p](1-g)^{k_{ob}-1}. \quad (2.22)$$

Практический интерес представляет выращивание кристалла в вакууме, т. е. случай, когда $C_p = 0$. Для этого варианта легирования уравнение (2.22) принимает следующий вид:

$$C_T = kC_0(1-g)^{k_{ob}-1}. \quad (2.23)$$

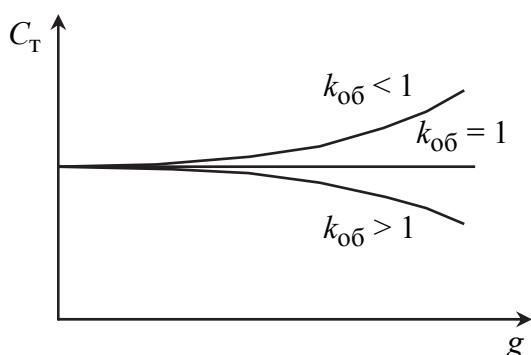


Рис. 2.5. Распределение летучей примеси вдоль слитка при различных значениях обобщенного коэффициента распределения

Если примесь является нелетучей, то выражение (2.23) преобразуется в уравнение Галливера (2.14). Графически распределение летучей примеси вдоль слитка представлено на рис. 2.5 для различных значений обобщенного коэффициента распределения. В случае $k_{ob} < 1$ примесь обычно накапливается в расплаве по мере роста кристалла. Испарение летучего компонента приводит к уменьшению его концентрации

в жидкой фазе, в результате чего распределение примеси вдоль слитка становится более однородным.

При $k_{\text{об}} > 1$ процесс испарения примеси из расплава становится преобладающим, и концентрация примеси в кристалле начинает убывать по мере его роста.

Наиболее интересный случай с точки зрения получения однородно легированных кристаллов представляет метод компенсационного испарения. Он может быть реализован, если процесс накопления летучей примеси в расплаве компенсируется ее испарением из жидкой фазы.

Математически это условие записывается как $k_{\text{об}} = 1$. В этом случае $C_t = kC_0$, где C_0 – концентрация примеси в расплаве к моменту начала роста кристалла.

2.2.2. Марки полупроводниковых материалов

В соответствии с установленными нормами марки полупроводникового кремния включают в себя обозначения материала-основы (например, К – кремний); типа электропроводности (Э – электронный, Д – дырочный); легирующей примеси (Ф – фосфор, Б – бор, М – мышьяк, С – сурьма и т. д.); метод получения; значение удельного сопротивления ρ [Ом·см]; иногда геометрические размеры и другие параметры. Например, марка ЭКДБ-1,0 указывает, что это кремний дырочного типа электропроводности, легированный бором, с удельным сопротивлением 1,0 Ом·см. Если перед условным обозначением материала-основы буквенный индекс отсутствует, это указывает на то, что данный кристалл получен методом Чохральского. Если в качестве буквенного индекса стоит Э, это означает, что кристалл получен методом Чохральского и будет использован в качестве подложек для эпитаксиального наращивания при производстве элементов электронной техники.

Буква Б перед условным обозначением марки говорит о том, что монокристаллы кремния получены методом бестигельной зонной плавки. Маркировка таких кристаллов имеет вид БКДБ-40-80, это означает, что монокристалл кремния выращен методом бестигельной зонной плавки, имеет удельное сопротивление $\rho = 40$ Ом·см и диаметр 80 мм.

Если перед условным обозначением марки стоит буква Г, это указывает на то, что монокристаллы кремния получены методом гарнисажной плавки. Остальные обозначения для этой марки кристаллов аналогичны методу бестигельной зонной плавки, например ГКЭФ-10-30 или ГКДБ-1,0-40.

Для кремния пересчет удельного сопротивления в расчетное значение концентрации легирующей примеси в кристалле производится с помощью специальных таблиц (табл. П.5).

Германий, предназначенный для изготовления полупроводниковых приборов и эпитаксиальных структур, легируют сурьмой, фосфором, мышьяком с целью получения кристаллов *n*-типа электропроводности, галлием или индием с целью получения материала дырочного типа.

Условные обозначения марок германиевых кристаллов таковы: ГЭС (Г – германий, Э – электронный, С – сурьма) или ГДГ (Г – германий, Д – дырочный, Г – галлий). Далее проставляется номинал удельного сопротивления (от $5 \cdot 10^{-4}$ до 45 Ом·см). Например, маркировка ГЭС-5,6 означает: германий электронный, легирован сурьмой, удельное сопротивление 5,6 Ом·см. Монокристаллы германия получают только методом Чохральского.

Для германия электронного и дырочного типов электропроводности в диапазоне номиналов ρ задается значение подвижности носителей μ_p и μ_n (табл. П.6). Концентрация носителей заряда, а следовательно, и концентрация примеси в твердой фазе (принимается однократная ионизация атомов легирующей примеси, предполагается, что другие примеси в кристалле отсутствуют) рассчитываются по формулам:

$$n = \frac{1}{e\mu_n}; \quad p = \frac{1}{e\mu_p}. \quad (2.24)$$

В этом случае $C_t = n$ для материала с электронной проводимостью и $C_t = p$ для материала с дырочной проводимостью.

В обозначении марки монокристаллов арсенида галлия указывают: название соединения (АГ – арсенид галлия); метод его получения (Н – направленная кристаллизация и Ч – выращивание по методу Чохральского из-под слоя флюса); легирующую примесь (Т – теллур, О – олово, Ц – цинк). После буквенных индексов через тире ставится номер марки и затем через тире цифры, указывающие концентрацию основных носителей заряда. Например, марка АГЧТ-1-5-17 означает, что это монокристалл арсенида галлия, выращенный по методу Чохральского, легированный теллуром, первой марки, имеющий номинал концентрации основных носителей заряда $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

2.2.3. Порядок выполнения работы

1. Расшифровать марку материала, определив материал кристалла, легирующую примесь, удельное сопротивление ρ и геометрические параметры, если они приводятся в марке. По значению удельного сопротивления ρ по выражению (2.24) определить концентрацию легирующей примеси в кристалле C_T .

Для определения значения C_T использовать табл. П.5 или П.6. Равновесный коэффициент распределения k_0 , коэффициент диффузии примеси D в жидкой фазе и коэффициент испарения примеси α выбрать из табл. П.3, П.4 и П.7.

Построить зависимости $C_T = f(g)$ в случае летучей примеси при различных значениях площади поверхности испарения F , используя выражение (2.23).

Площадь поверхности испарения F рассчитать по формуле

$$F = \frac{\pi}{4} (D_{\text{тиг}}^2 - D_{\text{кр}}^2). \quad (2.25)$$

Начальную концентрацию примеси в расплаве C_0 определить из соотношения $C_T = kC_0$. Значение эффективного коэффициента распределения рассчитать по (2.2) для скорости кристаллизации f и скорости вращения кристалла относительно тигля ω , указанных в п. 1 задания.

Исходные и расчетные данные для легирующей примеси, указанной в задании, представить в виде табл. 2.4 и 2.5. Построить графические зависимости $C_T = f(g)$ при различных F и зависимость $k_i = f(F)$.

Таблица 2.4

k_0	$\alpha, \text{ см}/\text{с}$	$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_{\text{кр}}, \text{ мм}$	$f, \text{ мм}/\text{мин}$	$\omega, \text{ об}/\text{мин}$

Таблица 2.5

$D_T, \text{ см}$	$F, \text{ см}^2$	k	k_i	$k_{\text{об}}$
D_{T1}				
D_{T2}				
D_{T3}				

2. Рассчитать и построить зависимости $C_T = f(g)$ в случае летучей примеси при различных значениях скорости кристаллизации f , используя значения C_T и C_0 из п.1 задания.

Рассчитать и построить зависимости эффективного и обобщенного коэффициентов распределения и приведенного коэффициента испарения при различных значениях f . Расчетные значения представить в виде табл. 2.6.

Таблица 2.6

f , мм/мин	k	k_i	k_{ob}
f_1			
f_2			
f_3			

3. Рассчитать технологический режим выращивания кристалла, в котором реализуются условия компенсационного испарения:

$$k_{ob} = k + k_i = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)} + \frac{\alpha F}{fS} = 1.$$

Расчет проводится выбором следующих параметров процесса: площади поверхности испарения F , которую можно изменять, выбирая диаметр рабочего тигля: $D_T = (2\dots 3) D_{kp}$; скорости кристаллизации f , выбирая значение из допустимого диапазона 0,3…2,5 мм/мин; скорости вращения кристалла относительно тигля ($\omega = 10\dots 100$ об/мин).

2.2.4. Контрольные вопросы и задания

- Сформулируйте допущения Бoomгардта, введенные для получения выражения распределения летучей примеси вдоль слитка.
- Объясните, что такое линейный коэффициент испарения, приведенный коэффициент испарения, обобщенный коэффициент распределения.
- Как влияет изменение площади поверхности испарения на распределение летучей примеси вдоль слитка?
- В чем проявляется влияние скорости кристаллизации на распределение летучей примеси вдоль слитка?
- Как определить концентрацию носителей заряда в кристаллах кремния, зная его марку?
- Расшифруйте марки материалов ГДГ-0,05; БКЭФ-20-100; АГНО-2-5-17.
- Постройте распределение фосфора вдоль слитка кремния, полученного методом Чохральского в вакууме, при учете и без учета испарения примеси из расплава, если $D_{kp} = 100$ мм, скорость кристаллизации 1 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля 80 об/мин. Диаметр тигля $D_T = 200$ и 250 мм.
- Кристалл кремния, выращиваемый по методу Чохральского, легирован бором и на 20 % компенсирован фосфором. Предложите условия выращивания монокристалла с постоянным удельным сопротивлением по длине слитка.

9. Рассчитайте, как изменится концентрация сурьмы в слитке германия при выращивании методом Чохральского при $g = 0$ и при $g = 0,5$ от начала слитка, если скорость кристаллизации увеличить от 0,5 до 5 мм/мин, начальное содержание сурьмы в расплаве германия составляет $3 \cdot 10^{-6}$ доли по массе. Скорость вращения кристалла 40 мм/мин, скорость вращения тигля 5 об/мин.

10. Что такое режим компенсационного испарения? Объясните физическую сущность процесса, приведите его математическое обоснование.

11. Рассчитайте, как изменится концентрация фосфора в слитке кремния при $g = 0,5$ и $g = 0,9$, если выращивание провести из тиглей диаметром 200 и 250 мм. Скорость кристаллизации равна 1 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля 40 об/мин, диаметр кристалла 125 мм. Начальное содержание фосфора в расплаве составляет $1 \cdot 10^{-6}$ доли по массе.

12. Рассчитайте диаметр тигля, который необходимо использовать для выращивания монокристалла кремния, однородно легированного сурьмой, если скорость кристаллизации составляет 0,2 мм/мин, а диаметр кристалла 100 мм.

13. Рассчитайте скорость кристаллизации, которую следует выбрать для выращивания монокристалла кремния, однородно легированного фосфором, если диаметр кристалла 90 мм, диаметр тигля 200 мм, скорость вращения кристалла 80 об/мин, скорость вращения тигля 5 об/мин.

14. Предложите условия выращивания монокристалла германия, однородно легированного фосфором. Диаметр монокристалла 80 мм.

2.3. Определение концентрации легирующих и остаточных примесей и расчет их распределения по длине кристалла

Цель работы – расчет концентрации легирующей примеси, соответствующей заданному в марке материала значению удельного сопротивления при наличии в исходном поликристаллическом материале остаточных примесей; оценка выхода материала с заданным значением удельного сопротивления.

2.3.1. Расчет концентрации легирующей примеси

Содержание примесей в материале характеризуют либо числом атомов в единице объема C_i , либо волях или процентах по массе y_i . Первый способ выражения примесного состава используют при анализе электрофизических свойств, второй – при определении массы легирующих добавок и для характеристики химической чистоты исходных веществ и реагентов. При малом содержании примесей, когда можно пренебречь изменением плотности основного вещества d , справедливо следующее соотношение:

$$C_i = \frac{y_i N_A d}{M_i}, \quad (2.26)$$

где N_A – постоянная Авогадро; M_i – молярная масса примесного компонента.

При выращивании монокристаллов легирующую примесь вводят в расплав в виде твердофазной навески. В отдельных случаях, например в методе бестигельной зонной плавки, примесь может вводиться в кристалл из газовой фазы. Для расчета массы легирующей примеси, вводимой в расплав полупроводника, необходимо знать условия выращивания монокристалла, массу расплава, содержание фоновых (остаточных) примесей, условия взаимодействия расплава с атмосферой и тиглем.

В сложных полупроводниках, например в соединениях A^3B^5 , концентрация носителей заряда задается в марке в качестве исходного параметра. В марке кристалла германия или кремния указывается, как правило, значение удельного сопротивления кристалла (см. 2.2). Для германия перевод удельного сопротивления в концентрацию носителей заряда производится аналитически (см. (2.24) и табл. П.6), для кремния используются специальные таблицы (см. табл. П.5).

Если каждый атом легирующей примеси дает один носитель заряда в соответствующую зону и все примесные атомы полностью ионизированы, то концентрация легирующей примеси будет определять концентрацию носителей заряда, а следовательно, и удельное сопротивление полупроводника. При введении в расплав двух однотипных полностью ионизированных примесей удельное сопротивление полупроводника будет определяться их суммарным содержанием:

$$\rho_n = \frac{1}{e\mu_n (C_{tD_1} + C_{tD_2})}; \quad \rho_p = \frac{1}{e\mu_p (C_{tA_1} + C_{tA_2})}, \quad (2.27)$$

где C_{tA_i} и C_{tD_i} – концентрации акцепторных и донорных примесей в кристалле соответственно.

Если кристалл легируется одновременно донорными и акцепторными примесями, то концентрация носителей заряда, определяющая удельное сопротивление, будет носить разностный характер: для полупроводника n -типа $n = C_{tD} - C_{tA}$; для полупроводника p -типа $p = C_{tA} - C_{tD}$. В этом случае задается степень компенсации $\epsilon_n = C_{tA}/C_{tD}$ для полупроводника n -типа электропроводности и $\epsilon_p = C_{tD}/C_{tA}$ для p -типа. Концентрацию доноров или акцепторов можно рассчитать с помощью уравнений:

$$C_{\text{TD}} = \frac{1}{e\mu_n\rho(1-\varepsilon_n)}; \quad C_{\text{TA}} = \frac{1}{e\mu_p\rho(1-\varepsilon_p)}. \quad (2.28)$$

В общем случае необходимо учитывать наличие в исходном поликристаллическом материале фоновых или остаточных примесей. Их содержание задается, как правило, с помощью доли или процента по массе y_i . По значению y_i в соответствии с (2.26) можно определить концентрацию остаточных примесей C_i в расплаве. Для расчета концентрации легирующей примеси необходимо составить уравнение электронейтральности, которое может быть записано для полупроводника n - и p -типа соответственно:

$$\begin{aligned} n + C_{\text{TA}} + \sum k_{A_{\text{фон}}} C_{A_{\text{фон}}} &= C_{\text{TD}} + \sum k_{D_{\text{фон}}} C_{D_{\text{фон}}}, \\ C_{\text{TA}} + \sum k_{A_{\text{фон}}} C_{A_{\text{фон}}} &= p + C_{\text{TD}} + \sum k_{D_{\text{фон}}} C_{D_{\text{фон}}}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

где $k_{i_{\text{фон}}}$ – эффективный коэффициент распределения i -й фоновой примеси; $C_{\text{TA(D)}}$ – концентрации легирующих акцепторных и донорных примесей в кристалле соответственно; $C_{A(D)\text{фон}}$ – концентрации фоновых акцепторных и донорных примесей в расплаве к началу роста кристалла соответственно.

Выражения (2.29) необходимо пояснить: поскольку в исходном поликристаллическом материале содержатся фоновые примеси, при его плавлении они попадают в жидкую фазу (расплав), поэтому в твердой фазе (растущем монокристалле) их концентрацию следует учитывать с использованием эффективного коэффициента распределения.

В ходе легирования монокристаллов летучими примесями их концентрация уменьшается вследствие испарения. Рассчитаем потери летучей примеси на этапах, предшествующих выращиванию монокристалла (расплавление исходной загрузки, прогрев и оплавление затравки, выращивание шейки и т. д.). Уравнение материального баланса для взаимодействия жидкой и газовой фаз при отсутствии роста монокристалла записываем следующим образом:

$$dQ + dQ_{\text{газ}} = 0, \quad (2.30)$$

где dQ , $dQ_{\text{газ}}$ – изменение количества легирующей примеси в жидкой и газовой фазах соответственно. Полагая, что за время dt изменение концентрации примеси в жидкой фазе составит dC , а начальный объем расплава V_0 не изменится, запишем уравнение материального баланса (2.30) в следующем виде:

$$V_0 dC + \alpha F(C - C_p) dt = 0, \quad (2.31)$$

где α – линейный коэффициент испарения (коэффициент межфазного взаимодействия); F – площадь поверхности испарения; C и C_p – значения текущей (т. е. в момент времени t) и равновесной концентраций примеси в расплаве соответственно. Учитывая, что при $t = 0$ $C = C_0$, после разделения в уравнении (2.31) переменных и интегрирования получим его решение в виде

$$\frac{C - C_p}{C_0 - C_p} = \exp\left(-\frac{\alpha F}{V_0} t\right). \quad (2.32)$$

Следует также пояснить смысл величины C_p . Равновесная концентрация C_p устанавливается в расплаве в условиях термодинамического равновесия с давлением пара этой летучей примеси над расплавом.

В связи с этим, если текущая концентрация примеси в расплаве C меньше равновесной ($C < C_p$), то для установления равновесия в системе примесь поглощается расплавом. В противном случае ($C > C_p$) при стремлении системы к равновесию наблюдается процесс испарения примеси из расплава.

Равновесная атомная доля примеси $x_{p,jk}$ в расплаве связана с парциальным давлением примеси над расплавом p следующим соотношением:

$$p^{1/n} = x_{p,jk} \gamma_{jk} p_0^{1/n},$$

где γ_{jk} – коэффициент активности данной примеси в расплаве; p_0 – равновесное давление пара летучей примеси над чистым веществом; n – атомность пара примеси (например, $n = 2$ для двухатомных молекул фосфора P_2 в газовой фазе, $n = 4$ для четырехатомных молекул P_4).

Если процесс выращивания происходит в вакууме или в атмосфере инертного газа, то $C_p = 0$ и выражение (2.32) приводится к виду

$$C(t) = C_0 \exp\left(-\frac{\alpha F}{V_0} t\right). \quad (2.33)$$

Выражение (2.33) показывает изменение концентрации примеси C_0 в исходной загрузке за время выдержки t расплава до начала кристаллизации, т. е. кристалл начинает расти из расплава, концентрация летучей примеси в котором в $\exp\left(\frac{\alpha F}{V_0} t\right)$ раз меньше, чем начальная концентрация C_0 .

Таким образом, если легирующая или остаточная примесь является летучей, то при расчете легирования для получения кристалла с заданным значением удельного сопротивления необходимо в уравнениях электронейтрально-

сти (2.29) учесть испарение примеси из расплава в соответствии с (2.32) или (2.33) на начальных этапах выращивания монокристалла.

В общем случае пересчет из одних единиц измерения концентрации примеси C (в сантиметрах в минус третьей степени) в другие x (ат. дол.) осуществляется на основании справочных данных о структурном типе кристалла, периоде решетки (a) и кратности элементарной ячейки t (t – число атомов, принадлежащих одной элементарной ячейке кристалла полупроводника). Учитывая, что объем элементарной ячейки для кубических структур (в сантиметрах в кубе) $V = a^3$, можно рассчитать общее число атомов в единице объема полупроводника (в сантиметрах в минус третьей степени) $C_{\text{осн}} = t/V$, где t – кратность ячейки. Зная атомную долю примеси в растворе x_i , можно определить концентрацию примеси (в сантиметрах в минус третьей степени) по формуле: $C_i = C_{\text{осн}} x_i$.

При выращивании легированных кристаллов концентрация i -й примеси C_i в расплаве невелика, поэтому можно считать, что концентрация атомов в расплаве определяется концентрацией атомов основного вещества $C_{\text{осн}}$. Например, концентрацию атомов кремния в расплаве кремния можно определить по формуле

$$C_{\text{Si}} = N_A \frac{d_{\text{Si ж}}}{M_{\text{Si}}} \approx 5,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3},$$

где $d_{\text{Si ж}}$ – плотность жидкого кремния; M_{Si} – молярная масса кремния; N_A – постоянная Авогадро.

Связь между значениями концентрации примеси в расплаве x_i и C_i можно определить из следующего соотношения:

$$x_i = \frac{C_i}{C_{\text{осн}}} = \frac{C_i}{N_A \frac{d_{\text{ж}}}{M}}.$$

Взаимосвязь между концентрацией примеси и удельным сопротивлением существенно усложняется, если примеси дают глубокие уровни, т. е. уровень Ферми располагается вблизи середины запрещенной зоны полупроводника, а концентрация электронов или дырок имеет значение, близкое к собственной концентрации носителей заряда. В таком случае при расчете легирования по значению удельного сопротивления определяют концентрацию носителей заряда, находят положение уровня Ферми и степень ионизации примесей и, решая уравнение электронейтральности, определяют полную концентрацию легирующей примеси.

2.3.2. Расчет массы легирующей примеси

Рассчитаем количество примеси $Q_{\text{пр}}$, которое должен содержать расплав с начальным объемом V_0 для выращивания монокристалла с удельным сопротивлением ρ :

$$Q_{\text{пр}} = CV_0 = \frac{C_T V_0}{k}, \quad (2.34)$$

где k – эффективный коэффициент распределения примеси; $C_T = kC$.

Масса легирующей примеси $m_{\text{пр}}$, которую необходимо ввести в расплав, рассчитывается следующим образом:

$$m_{\text{пр}} = \frac{Q_{\text{пр}}}{N_A} M = \frac{C_T V_0}{k N_A} M, \quad (2.35)$$

где M – молярная масса примеси.

В общем случае, несмотря на большой объем расплава, масса примеси при малом уровне легирования может составлять десятки миллиграммов. Введение в расплав столь малого количества вещества связано с существенной ошибкой, обусловленной погрешностью взвешивания или потерей легирующей навески из-за испарения или окисления. В связи с этим легируют кристаллы полупроводников чаще всего с помощью лигатуры. Лигатура представляет собой полупроводниковый материал в виде поли- или монокристалла с высоким уровнем легирования, близким к пределу растворимости примеси.

Монокристаллическую лигатуру получают, разрезая сильнолегированный монокристалл на пластины толщиной 1...3 мм и измеряя электрические параметры каждой пластины. Лигатуру для германия и кремния калибруют для отдельных групп марок, например 0,1...1; 1...10; 10...100 Ом · см. Так как концентрация примеси в монокристаллической лигатуре определяется косвенным путем, то более точные результаты дает использование поликристаллической лигатуры, в которой концентрация примеси определяется прямыми методами, например масс-спектральным анализом. Поликристаллическую лигатуру подготавливают в виде гранул с различным содержанием легирующей примеси.

Количество примеси $Q_{\text{л}}$, которое вводится в расплав с помощью лигатуры, должно соответствовать тому количеству примеси $Q_{\text{пр}}$, которое вводится в расплав с помощью навески примесного компонента:

$$Q_{\text{л}} = C_{\text{л}} V_{\text{л}} = \frac{C_{\text{л}} m_{\text{л}}}{d} = \frac{m_{\text{л}}}{d e \mu_{\text{л}} \rho_{\text{л}}}, \quad (2.36)$$

где $C_{\text{л}}$, $\mu_{\text{л}}$, $\rho_{\text{л}}$ – концентрация, подвижность носителей заряда, удельное сопротивление лигатуры соответственно; $m_{\text{л}}$, $V_{\text{л}}$ – масса и объем лигатуры; d – плотность полупроводника.

Из выражения (2.34) получаем:

$$Q_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{T}}V_0}{k} = \frac{C_{\text{T}}m_{\text{p}}}{kd}, \quad (2.37)$$

где m_{p} – масса расплава.

Приравнивая (2.36) и (2.37), получаем массу лигатуры:

$$m_{\text{л}} = \frac{m_{\text{p}}C_{\text{T}}}{kC_{\text{л}}} = \frac{m_{\text{p}}C_{\text{T}}e\mu_{\text{л}}\rho_{\text{л}}}{k}. \quad (2.38)$$

Масса лигатуры должна составлять 1...3 % от массы исходной загрузки.

2.3.3. Определение выхода годного материала в пассивных методах выравнивания кристаллов

Сегрегационные методы выравнивания состава кристаллов делят на активные и пассивные. В пассивных методах монокристаллы с заданной однородностью распределения примеси получают без внесения изменений в кристаллизационный процесс, т. е. используют приблизительно однородную по электрофизическим свойствам часть монокристалла. Критерием эффективности процесса является величина, называемая выходом годного материала, которая определяется как отношение массы кристалла с требуемыми свойствами к его общей массе.

Как правило, концентрация легирующей примеси C_{T} или удельное сопротивление кристалла ρ должны отличаться от требуемых значений концентрации $C_{\text{тр}}$ или удельного сопротивления $\rho_{\text{тр}}$ не больше, чем на некоторое значение β , называемое допустимым разбросом и выражаемое в относительных единицах. Чтобы монокристалл отвечал заданным требованиям, его состав в любой точке должен удовлетворять неравенству

$$\left| \frac{C_{\text{T}} - C_{\text{тр}}}{C_{\text{тр}}} \right| \leq \beta. \quad (2.39)$$

В методе Чохральского распределение примеси вдоль слитка рассчитывается по уравнению Галливера (см. (2.14)). Подставляя в (2.39) вместо $C_{\text{T}} = f(g)$ его значение, рассчитанное по (2.14), получаем:

$$\left| \frac{kC_0(1-g)^{k-1} - C_{\text{тр}}}{C_{\text{тр}}} \right| \leq \beta. \quad (2.40)$$

Решая уравнение (2.40) относительно g , получим значение теоретического выхода годного монокристалла g_β , в котором разброс концентрации носителей заряда соответствует заданному значению β :

$$g_\beta = 1 - (1 + \beta)^{\frac{1}{k-1}}. \quad (2.41)$$

Выражение (2.41) позволяет оценить теоретический выход процесса с заданным разбросом β по длине слитка при различных значениях коэффициента распределения k .

На рис. 2.6 (кривая 1) графически показано определение выхода годного материала по значению допустимого разброса β .

В пассивных методах выращивания выход материала с заданным значением разброса β по длине слитка невелик. При малых значениях коэффициента распределения (например, при $k = 0,1$) и $\beta = \pm 10\%$ теоретический выход g_β составляет всего $10,5\%$, а при $\beta = \pm 5\%$ снижается до $5,1\%$.

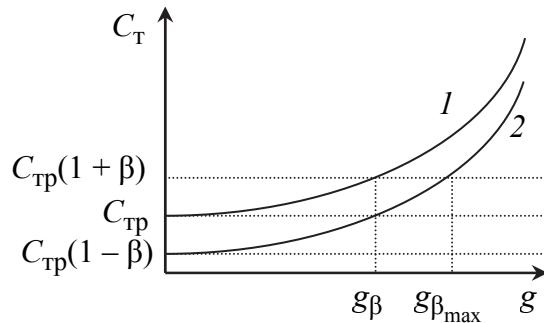


Рис. 2.6. Влияние концентрации в начальной части слитка на теоретический выход годного монокристалла: 1 — $C_T(g = 0) = C_{tp}$; 2 — $C_T(g = 0) = C_{tp}(1 - \beta)$

Увеличить выход годного материала можно, если искусственным путем снизить концентрацию в начальной части слитка, полагая $C_T(g = 0) = C_{tp}(1 - \beta)$. Тогда, решая уравнение (2.40) относительно g , получим максимальный теоретический выход материала $g_{\beta_{\max}}$:

$$g_{\beta_{\max}} = 1 - \left(\frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right)^{\frac{1}{k-1}}. \quad (2.42)$$

Графически такой подход к увеличению выхода годного материала иллюстрирует кривая 2 на рис. 2.6.

2.3.4. Порядок выполнения работы

1. Расшифровать марку материала, определить геометрические параметры кристалла и удельное сопротивление, пользуясь табл. П.5 и П.6.

Используя (2.26), определить по заданному значению y_i концентрацию фоновых примесей в расплаве $C_{\text{фон}}$.

Рассчитать эффективные коэффициенты распределения легирующих и остаточных примесей, соответствующие указанным в задании условиям выращивания монокристалла, используя справочные данные о равновесных ко-

эффициентах распределения и коэффициентах диффузии примеси, приведенные в табл. П.3 и П.4. Если легирующая или фоновая примесь является летучей, рассчитать изменение концентрации примеси в расплаве к моменту начала роста кристалла, используя линейные коэффициенты испарения примеси α , приведенные в табл. П.7. Исходные и расчетные данные для каждой примеси представить в виде табл. 2.7.

Таблица 2.7

Примесь	Содержание примеси y_i , массовые доли	k_0	D , $\text{см}^2/\text{с}$	δ , см	k	$k_{\text{и}}$	$k_{\text{об}}$	C_0 , см^{-3}

2. Составить уравнение электронейтральности и рассчитать концентрацию легирующей примеси в расплаве C_0 , обеспечивающую заданное в марке удельное сопротивление материала.
3. Рассчитать массу легирующей примеси или лигатуры для заданной массы расплава.
4. Построить зависимости $C_T = f(g)$ для легирующих и фоновых примесей для указанных в задании значений скорости кристаллизации f и скорости вращения кристалла относительно тигля ω . Для расчета использовать найденные значения C_0 и данные табл. 2.7. Площадь поверхности испарения F рассчитать по формуле (2.25).
5. Построить график распределения концентрации носителей заряда и удельного сопротивления по длине кристалла, используя данные табл. П.5 и П.6.
6. Рассчитать теоретический выход годного материала g_β и максимальный теоретический выход $g_{\beta_{\max}}$ для указанных условий проведения процесса.

2.3.5. Контрольные вопросы и задания

1. Какие способы выражения концентрации вы знаете?
2. В кремнии содержится примесь фосфора (10^{-7} доли по массе). Рассчитайте концентрацию фосфора в атомах на кубический сантиметр.
3. Что такое лигатура? В каком случае для легирования монокристаллов целесообразно использовать лигатуру?
4. Что такое фоновые примеси? Как учесть концентрацию фоновых примесей при расчете условий легирования кристаллов?

5. Рассчитайте концентрацию акцепторных и донорных примесей в монокристалле кремния *p*-типа электропроводности с удельным сопротивлением 5 Ом · см, если степень компенсации составляет 40 %.

6. Рассчитайте концентрацию бора в расплаве кремния, необходимую для выращивания монокристалла КДБ-1,0, если скорость кристаллизации равна 1 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля 90 об/мин. Какую массу примеси (лигатуры) следует взять, если масса расплава равна 10 кг?

7. Определите концентрацию мышьяка на начальном участке кристалла кремния марки КЭМ-3,6, если исходный поликристаллический кремний содержит фоновые примеси бора ($6 \cdot 10^{-9}$ доли по массе) и алюминия ($8 \cdot 10^{-8}$ доли по массе). Скорость кристаллизации 1,5 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля 80 об/мин.

8. Рассчитайте массу примеси мышьяка или лигатуры, которую необходимо ввести в расплав кремния в задании 7, если масса расплава равна 8 кг.

9. Определите концентрацию примесей в расплаве и массу примесей или лигатуры, необходимых для выращивания кристалла ГДГ-5,6, на 30 % компенсированного сурьмой. Масса расплава 5 кг, скорость кристаллизации 0,5 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля 40 об/мин.

10. Как учесть испарение летучих фоновых и легирующих примесей из расплава при расчете распределения легирующих примесей по длине слитка?

11. Как изменится концентрация фосфора в расплаве кремния на начальных этапах роста кристалла, если расплавление исходной загрузки, прогрев и оплавление затравки составляет 20 мин, время выхода кристалла на диаметр – 15 мин. Диаметр тигля 200 мм, диаметр кристалла 80 мм. Линейный коэффициент испарения фосфора $\alpha = 5 \cdot 10^{-4}$ см/с.

12. Определите степень компенсации кристалла кремния, легированного бором и мышьяком, в начале слитка и при $g = 0,8$. Концентрация примеси бора в расплаве составляет $C_{0B} = 2 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, концентрация примеси мышьяка $C_{0As} = 10^{15}$ см $^{-3}$. Скорость кристаллизации 1 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля 100 об/мин. Возможна ли в данном кристалле смена типа электропроводности?

13. Объясните понятие "выход годного материала". Как зависит выход годного материала от заданного значения разброса параметров и коэффициента распределения примеси?

14. Рассчитайте теоретический выход годного материала $g\beta$ при выращивании кристалла кремния, легированного сурьмой, если $\beta = 10 \%$, скорость кристаллизации 1,5 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля 50 об/мин. Чему равен для этих условий максимально возможный выход годного $g\beta_{max}$?

15. Как изменится максимально возможный теоретический выход годного материала $g\beta_{max}$ при выращивании кристалла германия, легированного галлием, если скорость кристаллизации увеличить от 0,5 до 5 мм/мин, а разброс параметров $\beta = 10; 20 \%$? Скорость вращения кристалла относительно тигля 80 об/мин.

2.4. Зонная плавка

Цель работы – моделирование условий очистки и выращивания кристаллов методом зонной плавки; расчет режимов выращивания однородно легированных кристаллов заданной марки.

2.4.1. Метод зонной плавки

Метод зонной плавки используется для очистки материалов, а также для получения однородно легированных слитков. Сущность метода зонной плавки состоит в следующем.

Очищаемый материал в форме мелких кусков или заранее подготовленного поликристаллического слитка помещают в тигель, заключенный в герметичную камеру, которая наполняется защитным газом. С помощью высокочастотного индуктора создается узкая расплавленная зона шириной 30...50 мм, медленно перемещаемая вдоль слитка (рис. 2.7, *а*).

При бесконтейнерном (бестигельном) варианте зонной плавки очищаемый материал в форме стержня помещают вертикально (рис. 2.7, *б*). Узкая расплавленная зона удерживается между твердыми частями слитка за счет сил поверхностного натяжения.

Максимальная длина расплавленной зоны определяется силами поверхностного натяжения, которые удерживают столбик расплава без разрыва жидкой зоны. Длина зоны, при которой она остается стабильной, тем больше, чем больше отношение поверхностного натяжения расплава к его плотности. На стабильность расплавленной зоны влияет и направление ее движения относительно проплавляемой заготовки. Установлено, что наибольшая стабильность расплавленной зоны обеспечивается при ее движении по кристаллу снизу вверх.

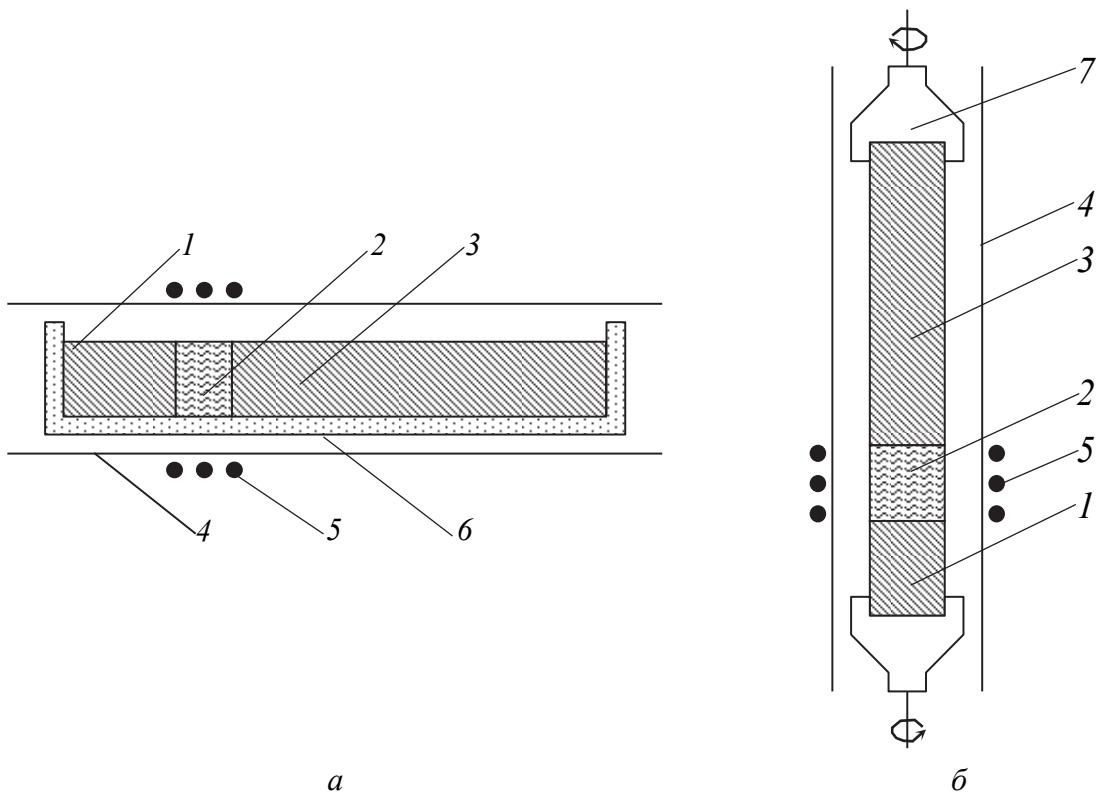


Рис. 2.7. Схема выращивания и очистки кристаллов методом зонной плавки:
 а – горизонтальная плавка с использованием тигля; б – вертикальная бестигельная зонная плавка; 1 – кристалл; 2 – расплавленная зона; 3 – исходный материал; 4 – стеки герметичной камеры; 5 – высокочастотный индуктор; 6 – тигель; 7 – держатель кристалла

Увеличить высоту и, соответственно, диаметр расплавленной зоны можно возбуждением в расплаве поддерживающей электродинамической силы, в частности, пропуская ток через образец, расположенный в магнитном поле. Поддерживающие силы возникают также при использовании высокочастотного электромагнитного поля с вихревыми токами в расплаве. Однако для веществ, имеющих относительно высокую плотность, метод вертикальной бестигельной плавки имеет ограниченное применение. Существенно повысить диаметр монокристалла, выращиваемого бестигельной зонной плавкой, можно с помощью индуктора, диаметр которого меньше диаметра проплавляемого стержня (рис. 2.8). Особое применение данная методика получила в производстве монокристаллов кремния.

В начале процесса на нижнем конце переплавляемого стержня с помощью высокочастотного индуктора создается капля расплавленного кремния, удерживающаяся силами поверхностного натяжения. К ней подводится затравка, которая смачивается расплавом. После процесса затравливания начинается рост монокристалла, при этом кристалл и загрузочный стержень перемещаются относительно высокочастотного индуктора со скоростями f и f_3

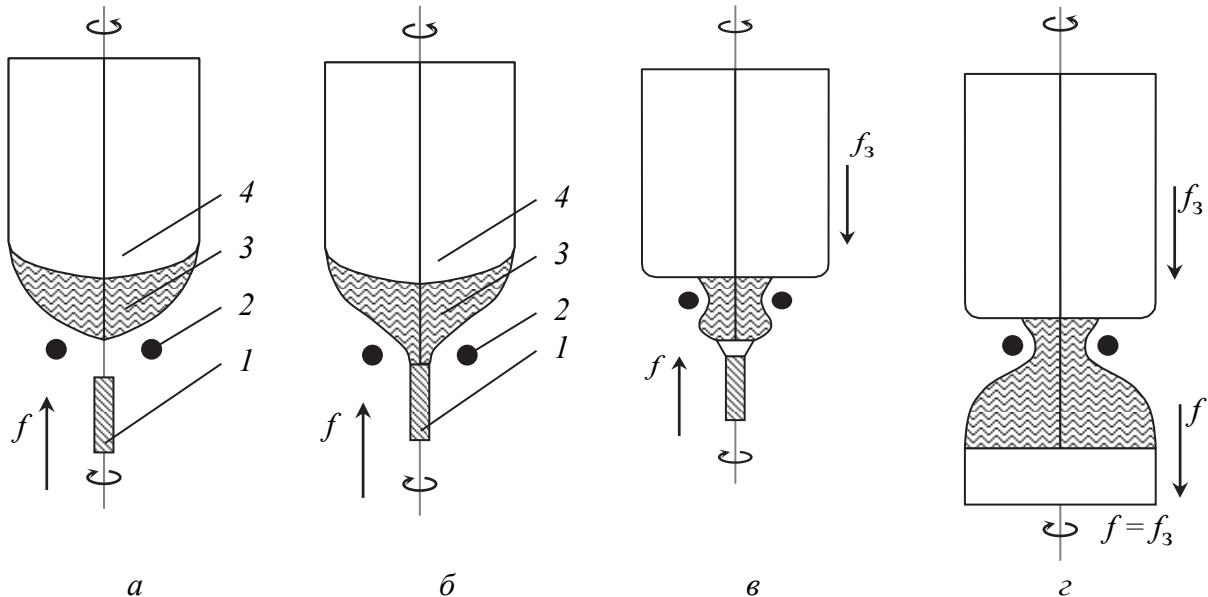


Рис. 2.8. Выращивание монокристалла кремния методом бестигельной зонной плавки с использованием высокочастотного индуктора, диаметр которого меньше диаметра проплавляемого стержня: *а* – образование капли расплавленного кремния на торце загрузочного стержня; *б* – смачивание затравки; *в* – начальная стадия образования расплавленной зоны; *г* – выращивание кристалла в установленном режиме (1 – монокристаллическая затравка; 2 – высокочастотный индуктор; 3 – разогретая область загрузочного стержня; 4 – загрузочный поликристаллический стержень)

соответственно. Верхний и нижний держатели вращаются в противоположных направлениях, что способствует перемешиванию расплава и выращиванию кристалла цилиндрической формы. При плавке в вакууме наряду с оттеснением примеси в жидкую фазу происходит ее испарение из расплава. Отсутствие кварцевого тигля и графитового нагревателя позволяют получать бестигельной зонной плавкой кристаллы более высокой степени чистоты, чем методом Чохральского. Очистка от кислорода происходит даже после одного прохода расплавленной зоны.

Плавка в водороде используется в тех случаях, когда проводится легирование из газовой фазы, газом-носителем служит водород. Применение данного метода в технологии производства монокристаллов кремния позволило увеличить диаметр проплавляемых монокристаллов от 25 до 100...125 мм.

2.4.2. Распределение примеси вдоль слитка при зонной плавке

Метод зонной плавки консервативен, так как объем жидкой фазы не меняется в процессе выращивания. Для расчета распределения примеси вдоль слитка для консервативного процесса уравнение материального баланса может быть записано в следующем виде:

$$dQ_T + dQ + dQ_{\Pi} + dQ_{\text{газ}} = 0, \quad (2.43)$$

где dQ_T , dQ , dQ_Π , $dQ_{\text{газ}}$ – изменение количества атомов легирующей примеси в процессе роста кристалла в твердой, жидкой, подпитывающей и газовой фазах соответственно.

Уравнение баланса объемов должно учитывать поступление в рабочий объем подпитывающего вещества и постоянство объема жидкой фазы ($V = \text{const}$, $dV = 0$), поэтому запишем его в следующем виде:

$$dV_T + dV_\Pi = 0. \quad (2.44)$$

Принимая во внимание, что $C_T = kC$, $dV_T = fSdt$, где f – скорость кристаллизации; S – поперечное сечение кристалла, а также выражение (2.44), перепишем уравнение материального баланса (2.43):

$$kCdV_T + V_0dC - C_\Pi dV_T + \frac{\alpha F}{fS} (C - C_p)dV_T = 0. \quad (2.45)$$

В соответствии с (2.19) и (2.20) представим (2.45) в следующем виде:

$$V_0dC + (k_{0б}C - C_\Pi - k_iC_p)dV_T = 0. \quad (2.46)$$

В результате разделения переменных и интегрирования с учетом того, что при $V_T = 0$ $C = C_0$, получим решение (2.46):

$$C_T = \frac{k(C_\Pi + k_iC_p)}{k_{0б}} + \frac{k(k_{0б}C_0 - C_\Pi - k_iC_p)}{k_{0б}} \exp\left(-k_{0б} \frac{V_T}{V_0}\right), \quad (2.47)$$

где C_Π – концентрация примеси в переплавляемой поликристаллической заготовке, которая имеет сечение S_Π .

Выражение (2.47) служит для нахождения распределения примеси вдоль слитка в условиях консервативного процесса.

В методе зонной плавки $V_T = Sx$ – закристаллизовавшийся объем твердой фазы, где S – поперечное сечение кристалла; x – длина закристаллизованного слитка; $V_0 = S_{ж}L_0$ – объем жидкой фазы ($S_{ж}$ – сечение жидкой зоны, L_0 – длина расплавленной зоны). Обычно при зонной плавке используются тигли и исходные заготовки с постоянным сечением, поэтому полагаем $S = S_{ж} = S_\Pi$ и, учитывая, что C_0 – концентрация примеси в первой расплавленной зоне, запишем (2.47) в следующем виде:

$$C_T = \frac{k(C_\Pi + k_iC_p)}{k_{0б}} + \frac{k(k_{0б}C_0 - C_\Pi - k_iC_p)}{k_{0б}} \exp\left(-k_{0б} \frac{x}{L_0}\right). \quad (2.48)$$

Распределение концентрации примеси в кристалле можно выразить в приведенных координатах, которые представляют собой расстояние от начала слитка, выраженное в единицах длины расплавленной зоны: $a = x/L_0$ – приведенная длина кристалла, $A = L/L_0$ – полная приведенная длина кристалла.

2.4.3. Зонная очистка (проход расплавленной зоны через однородный в среднем образец)

Способ зонной плавки с прохождением расплавленной зоны через однородный в среднем образец обычно реализуется при очистке материала. Однородное распределение примеси создается при помещении измельченного исходного материала в тигель или лодочку. В этом случае $C_{\Pi} = C_0$, при проведении процесса в вакууме $C_p = 0$ и уравнение (2.48) можно записать в следующем виде:

а) для летучей примеси ($\alpha \neq 0$):

$$C_T = \frac{k}{k_{ob}} C_0 \left[1 + (k_{ob} - 1) \exp\left(-k_{ob} \frac{x}{L_0}\right) \right]. \quad (2.49)$$

При легировании полупроводника летучей примесью изменение ее концентрации в расплавленной зоне будет зависеть от скорости испарения. Если скорость испарения очень мала, то примесь в жидкой фазе будет накапливаться в основном за счет оттеснения ее в расплав в соответствии с эффективным коэффициентом распределения. При увеличении скорости испарения в атмосферу начнет уходить все больше и больше примеси. Наконец, когда количества испаряющейся и оттесняемой в расплав движущимся фронтом кристаллизации примесей сравняются (это будет соответствовать условию $k_{ob} = 1$), концентрация примеси в расплавленной зоне приобретет постоянное значение C , что позволит получить постоянную концентрацию примеси по длине кристалла $C_T = \frac{k}{k_{ob}} C_0$;

б) для нелетучей примеси ($\alpha = 0$):

$$C_T = C_0 \left[1 + (k - 1) \exp\left(-k \frac{x}{L_0}\right) \right]. \quad (2.50)$$

Как видно из (2.49) и (2.50), эффективность процесса очистки будет зависеть от значения коэффициента распределения k , скорости движения зоны f (влияет на k), а также от длины расплавленной зоны L_0 .

Для улучшения процесса очистки проводят несколько последовательных проходов расплавленной зоны без перезагрузки очищаемого кристалла. С увеличением числа проходов начальный и конечный участки кривой распределения примеси становятся более крутыми. При этом конечные участки ложатся на прямую линию, называемую линией предельного, или конечного, распределения. По его достижении дальнейшее оттеснение примеси в конечную часть слитка прекращается.

Число проходов расплавленной зоны $n_{\text{кон}}$, при котором наступает конечное распределение, может быть рассчитано с помощью уравнения

$$n_{\text{кон}} = 2L/L_0 + (1\dots 2), \quad (2.51)$$

где L и L_0 – длина очищаемого кристалла и расплавленной зоны соответственно. Как следует из (2.51), число проходов, при котором наступает конечное распределение, зависит от отношения L/L_0 , т. е. от относительной длины расплавленной зоны.

На практике число проходов редко доводят до количества, при котором создается конечное распределение. Требуемая степень чистоты достигается после 5–8 последовательных проходов. При большем числе проходов улучшения очистки не происходит, так как эффект оттеснения примесей перекрывается их поступлением в расплав из внешней среды (атмосферы и контейнера), возрастающим пропорционально времени контакта.

2.4.4. Проход легирующей зоны через чистый исходный образец

Доля однородной части кристалла, полученного проходом легирующей зоны через нелегированный исходный образец, в общем случае незначительна, и выход годного материала в этом случае невелик. Тем не менее, в определенных условиях однократный проход расплавленной зоны может быть использован для выращивания кристаллов с приблизительно однородным распределением примеси по длине.

В расплав первой зоны, создаваемой в начальной части нелегированного кристалла ($C_{\Pi} = 0$), помещают рассчитанное количество примеси ($C_0 \neq 0$). Затем зону перемещают по кристаллу, в результате чего примесь распределяется по длине кристалла. Если процесс проводится в вакууме, т. е. $C_p = 0$, то из (2.48) можно получить закон распределения примеси при прохождении легирующей зоны через чистый исходный образец:

а) для летучей примеси ($\alpha \neq 0$):

$$C_T = kC_0 \exp\left(-k_{ob} \frac{x}{L_0}\right); \quad (2.52)$$

б) для нелетучей примеси ($\alpha = 0$):

$$C_T = kC_0 \exp\left(-k \frac{x}{L_0}\right). \quad (2.53)$$

Концентрация примеси к концу кристалла изменяется тем меньше, чем меньшее значение имеет эффективный коэффициент распределения. Поэтому данный метод применяется только для тех легирующих примесей, которые имеют $k \ll 1$.

2.4.5. Метод целевой загрузки

Суть метода целевой загрузки состоит в создании требуемого соотношения между концентрациями C_0 , C_p , C_π (или C_0 и C_π , если процесс проводится в вакууме) для получения постоянной концентрации примеси в твердой фазе.

Если примесь летучая ($\alpha \neq 0$), то перепишем (2.48) в следующем виде:

$$C_T = \frac{k}{k_{ob}} \left[C_\pi + k_i C_p + (k_{ob} C_0 - C_\pi - k_i C_p) \exp\left(-k_{ob} \frac{x}{L_0}\right) \right]. \quad (2.54)$$

Для достижения стационарной концентрации летучей примеси необходимо выполнить следующее условие:

$$k + \frac{\alpha F}{fS} \left(1 - \frac{C_p}{C_0} \right) = \frac{C_\pi}{C_0}. \quad (2.55)$$

При соблюдении условия (2.55) из выражения (2.48) получим:

$$C_T = \frac{k}{k_{ob}} (C_\pi + k_i C_p) = k \frac{f S C_\pi + \alpha F C_p}{f S k + \alpha F} = k C_0. \quad (2.56)$$

В случае проведения процесса в вакууме ($C_p = 0$) выражение (2.48) будет преобразовано следующим образом:

$$C_T = \frac{k}{k_{ob}} C_\pi + \frac{k}{k_{ob}} (k_{ob} C_0 - C_\pi) \exp\left(-k_{ob} \frac{x}{L_0}\right). \quad (2.57)$$

Тогда условия однородного легирования упрощаются: если $k_{ob} C_0 = C_\pi$, то

$$C_T = \frac{k}{k_{ob}} C_\pi.$$

Управлять составом твердой фазы возможно изменением скорости кристаллизации f или площади поверхности испарения F . Следует заметить, что при бестигельной зонной плавке площадь поверхности испарения следует рассчитывать по формуле $F = \pi D_{\text{кр}} L_0$. В случае горизонтального тигельного варианта $F = D_{\text{кр}} L_0$.

Если при плавке в вакууме условие $k_{\text{об}} C_0 = C_{\text{п}}$ не выполняется и начальная концентрация примеси в расплаве $C_{\text{нач}} > C_0 = C_{\text{п}}/k_{\text{об}}$, то ее содержание в зоне можно понизить испарением; необходимое время выдержки рассчитывается с помощью соотношения

$$t = \frac{V}{\alpha F} \ln \frac{C_{\text{нач}}}{C_0}. \quad (2.58)$$

При $C_{\text{нач}} < C_0 = C_{\text{п}}/k_{\text{об}}$ для достижения требуемой концентрации примеси в расплаве и, соответственно, в твердой фазе процесс выращивания необходимо провести со скоростью более высокой, чем определяемая критерием $k_{\text{об}} C_0 = C_{\text{п}}$. В результате уменьшаются потери примеси из расплава за счет испарения и увеличивается поступление ее в расплав из заготовки, т. е. происходит постепенное накопление примеси в жидкой фазе.

Если кристаллизацию проводят в атмосфере паров легирующей примеси ($C_p \neq 0$) и начальная ее концентрация $C_{\text{нач}}$ меньше значения C_0 , отвечающего условию $k_{\text{об}} C_0 = C_{\text{п}}$, расплав насыщают примесью из паровой фазы в отсутствие кристаллизации, а время выдержки зоны рассчитывают по уравнению

$$t = \frac{V}{\alpha F} \ln \frac{C_p - C_{\text{нач}}}{C_p - C_0}. \quad (2.59)$$

Если примесь нелетучая ($\alpha = 0$), то в случае проведения процесса в вакууме ($C_p = 0$) выражение (2.48) будет преобразовано следующим образом:

$$C_{\text{T}} = C_{\text{п}} + (kC_0 - C_{\text{п}}) \exp \left(-k \frac{x}{L_0} \right). \quad (2.60)$$

Условия однородного легирования записываются так: если концентрация примеси в начальной зоне $C_0 = C_{\text{п}}/k$, то $C_{\text{T}} = C_{\text{п}}$.

2.4.6. Легирование из газовой фазы в методе зонной плавки

Бестигельное выращивание монокристаллов кремния обычно проводят в глубоком вакууме. В этом случае легирование из паровой фазы осуществляют подачей потока пара примеси по капиллярному трубопроводу непосред-

ственno к расплавленной зоне от реактора с конденсатом легирующей примеси. Поэтому при расчете легирования принципиальным моментом является расчет температуры испарителя и выбор геометрии установки для подпитки из паровой фазы.

Пропускная способность v_m вакуумного капиллярного трубопровода в режиме молекулярного потока

$$v_m = \frac{Q}{p_2 - p_1} = \frac{\frac{2}{3}\pi\frac{r^3}{l}\bar{c}(p_2 - p_1)}{p_2 - p_1}, \quad (2.61)$$

где Q – молекулярный поток примеси; $(p_2 - p_1)$ – разность давлений пара примеси в начале и в конце капиллярного трубопровода; \bar{c} – средняя арифметическая скорость движения молекул; r – радиус трубопровода; l – длина трубопровода.

Значение \bar{c} можно рассчитать по формуле молекулярно-кинетической теории движения молекул газа

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (2.61a)$$

где k – постоянная Больцмана; m – масса молекулы газа; M – молярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

Концентрация молекул N связана с давлением p и температурой T уравнением Менделеева–Клапейрона:

$$N = \frac{p}{RT} N_A. \quad (2.62)$$

С учетом (2.61), (2.61a) и (2.62) молекулярный поток легирующей примеси можно записать в следующем виде:

$$v_m N = \frac{2}{3} \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M}} \frac{p}{RT} N_A = \frac{2}{3} \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{8\pi}{MR}} \frac{p}{T^{1/2}} N_A. \quad (2.63)$$

В установившемся режиме зонной плавки количество атомов, поглощающихся расплавом из газовой фазы, соответствует количеству атомов, уходящих из расплава в твердую фазу, т. е. поток примеси из газовой фазы уравновешивается потоком примеси из расплава в растущий кристалл:

$$C_T f S = \alpha F (C_p - C) = v_m N \sigma n, \quad (2.64)$$

где σ – коэффициент усвоения частиц; n – число атомов в молекуле пара.

С учетом (2.63) получим

$$\frac{2}{3} \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{8\pi}{MR}} \frac{p}{T^{1/2}} N_A \sigma m = C_T f S. \quad (2.65)$$

Преобразуем (2.65) к следующему виду:

$$\frac{p}{T^{1/2}} = \frac{C_T f S}{\frac{2}{3} \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{8\pi}{MR}} p N_A \sigma m}. \quad (2.66)$$

Учитывая (2.66), а также температурную зависимость пара легирующей примеси и геометрические размеры кристалла и капиллярного трубопровода, легко определить температуру испарителя, необходимую для выращивания монокристалла с требуемой концентрацией легирующей примеси C_T .

2.4.7. Порядок выполнения работы

1. Проанализировать процесс прохождения зоны через однородный в среднем образец ($C_0 = C_{\text{п}}$).

1.1. Построить распределение легирующей примеси по длине слитка для трех примесей с различным значением коэффициента распределения в случае проведения процесса в вакууме ($C_p = 0$). Выбрать способ зонной плавки. Значения равновесного коэффициента распределения k_0 , коэффициента диффузии примеси в жидкой фазе D , линейного коэффициента испарения α взять из данных табл. П.3, П.4, П.7. Параметры технологического процесса указаны в задании. Для каждой примеси привести табличные значения k_0 , D , α , а также расчетные значения k и δ .

1.2. Построить распределение указанной легирующей примеси в заданном материале в случае различной длины расплавленной зоны L_0 . Параметры технологического процесса и табличные данные взять из п. 1.1 задания.

1.3. Построить распределение легирующей примеси в заданном материале при различных скоростях прохождения зоны f . Параметры процесса и табличные данные взять из п. 1.1 задания. Для всех случаев указать расчетное значение k .

1.4. Проанализировать влияние процесса испарения примеси на процесс очистки. Площадь поверхности испарения F рассчитать как $F = \pi D_{\text{кр}} L_0$ для бестигельной зонной плавки в случае горизонтального тигельного варианта $F = D_{\text{кр}} L_0$. Параметры технологического процесса взять из п. 1.1 задания.

Построить распределение примеси вдоль слитка для обоих случаев. Привести расчетные значения k , k_i , $k_{\text{об}}$ и F .

2. Проанализировать прохождение легирующей зоны через чистый исходный образец. Для того чтобы задать значение C_0 , необходимо расшифровать марку материала: определить материал-основу, легирующую примесь, удельное сопротивление ρ , диаметр кристалла. По значению ρ определить C_T , затем рассчитать значение $C_0 = C_T/kC_{\Pi}$. Параметры процесса f и ω , значения $D_{\text{кр}}$, L_0 взять из п. 1.1 задания. Процесс провести в вакууме. Построить распределение примеси вдоль слитка для указанных марок материалов.

Графически оценить выход годного материала для заданного значения разброса удельного сопротивления по длине слитка.

3. Исследовать метод целевой загрузки. Рассчитать условия выращивания однородно легированного материала заданной марки методом целевой загрузки. Процесс провести в вакууме. Параметры процесса f и ω , значения $D_{\text{кр}}$ и L_0 взять из п. 1.1 задания.

Привести математическое обоснование данного метода, расчетные значения концентраций C_0 , C_{Π} , k , k_i , $k_{\text{об}}$ и F .

2.4.8. Контрольные вопросы и задания

1. Как проводится очистка материала методом зонной плавки?
2. Как математически записать распределение примеси вдоль слитка в методе зонной очистки? Как влияют на процесс очистки скорость движения и длина расплавленной зоны?
3. Фоновые примеси бор и олово содержатся в исходном поликристаллическом кремнии в одинаковой концентрации. От какой из них кремний легче очистить методом зонной плавки?
4. Как рассчитывается конечное число проходов расплавленной зоны? Почему число проходов ограничено?
5. Как выращиваются монокристаллы кремния большого диаметра методом зонной плавки?
6. Сравните электрофизические свойства кристаллов кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки и методом Чохральского.
7. Почему метод зонной плавки не используется для выращивания монокристаллов германия большого диаметра?
8. Рассчитайте изменение концентрации примеси галлия в монокристалле кремния при зонной очистке в начале слитка и на расстоянии $4L_0$ от нач-

ла при увеличении скорости движения зоны от 0,5 до 5 мм/мин. Массовая доля галлия в исходной поликристаллической заготовке составляет $5 \cdot 10^{-7}$. Толщина диффузионного слоя $\delta = 0,001$ см, длина расплавленной зоны $L_0 = 3$ см, длина слитка $L = 30$ см.

9. Сравните концентрацию алюминия на расстоянии $0,3L$ и $0,8L$ от начала слитка после очистки кремния методом бестигельной зонной плавки (однократный проход расплавленной зоны) и при выращивании монокристалла методом Чохральского. Массовая доля примеси в исходном материале составляет $5 \cdot 10^{-6}$, скорость кристаллизации 2,5 мм/мин. Для зонной очистки толщину диффузионного слоя δ принять равной 0,001 см, длина расплавленной зоны $L_0 = 2,5$ см, длина слитка $L = 40$ см. Для метода Чохральского скорость вращения кристалла относительно тигля принять равной 100 об/мин.

10. В каком случае однократный проход легирующей зоны может быть использован для получения однородно легированных монокристаллов? Объясните принцип однородного легирования монокристалла методом зонной плавки, если исходный образец не содержит легирующую примесь. Приведите исходные условия и математическое выражение для распределения примеси.

11. Рассчитайте распределение удельного сопротивления и определите тип электропроводности германия, полученного прохождением легирующей зоны через чистый исходный образец. Массовая доля галлия в легирующей зоне 10^{-6} ; сурьмы $4 \cdot 10^{-6}$. Скорость движения зоны 1 мм/мин, толщина диффузионного слоя $\delta = 0,1$ см, длина расплавленной зоны $L_0 = 3$ см, длина слитка $L = 48$ см.

12. Как может быть реализован метод целевой загрузки?

13. Рассчитайте массу примеси галлия, которую необходимо ввести в первую расплавленную зону для получения однородно легированного слитка германия в условиях целевой загрузки, если концентрация примеси в подпитывающей части слитка $C_{\Pi} = 10^{17}$ см $^{-3}$. Диаметр слитка 80 мм, скорость движения зоны 0,5 мм/мин, толщина диффузионного слоя $\delta = 0,1$ см, длина расплавленной зоны $L_0 = 4$ см.

14. Предложите условия выращивания однородно легированного кристалла кремния марки БКЭФ-20-100 в вакууме. Определите концентрацию примеси в исходной заготовке C_{Π} , скорость движения расплавленной зоны, время выдержки первой расплавленной зоны t до начала выращивания для реализации метода целевой загрузки. Длину расплавленной зоны принять равной 3 см, скорость движения зоны – 1,5 мм/мин, толщина диффузионного слоя $\delta = 0,001$ см.

15. Определить концентрацию примеси фосфора в заготовке кремния и в первой расплавленной зоне при выращивании методом целевой загрузки однородно легированного монокристалла с концентрацией фосфора $C_T = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, если скорость кристаллизации равна 3 мм/мин, диаметр монокристалла 80 мм, длина расплавленной зоны $L_0 = 3$ см.

16. Рассчитать температуру и давление пара в источнике примеси при легировании кремния парами фосфора с помощью капиллярного трубопровода при выращивании кристалла методом бестигельной зонной плавки, если радиус трубопровода $r = 0,5$ см, длина $l = 50$ см, диаметр кристалла $D_{\text{кр}} = 50$ мм, коэффициент усвоения примеси расплавом $\sigma = 0,2$. Температурная зависимость давления пара (в паскалях) над конденсированным красным фосфором определяется уравнением

$$\lg p = -\frac{4296p}{T} + 11,41.$$

Требуемая концентрация примеси фосфора в кремнии $C_T = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, скорость движения зоны $f = 2$ мм/мин, атомность пара фосфора $n = 4$.

2.5. Методы получения однородно легированных кристаллов при подпитке из жидкой фазы

Цель работы – моделирование условий выращивания кристаллов при подпитке из жидкой фазы; расчет режимов выращивания однородно легированных кристаллов заданной марки при подпитке как чистым расплавом, так и расплавом, содержащим легирующую примесь.

2.5.1. Общие сведения о методах подпитки из жидкой фазы

Для получения кристаллов с равномерным распределением примеси по их длине используются методы подпитки. Подпитка расплава заключается в равномерной подаче в рабочий объем основного компонента кристаллизуемого вещества либо во введении в жидкую фазу или удалении из нее атомов легирующей примеси. С учетом этого подпитка может быть как положительной (увеличение концентрации легирующей примеси в рабочем расплаве), так и отрицательной (уменьшение концентрации легирующей примеси).

Для повышения концентрации примеси в рабочем объеме ее вводят в расплав из газовой фазы (из пара легирующего компонента или его соединения) либо механическим путем (сбрасыванием в расплав дозированных навесок лигатуры или растворением твердого подпитывающего стержня). Для

понижения концентрации примеси ее удаляют испарением либо разбавляют рабочий расплав чистым основным компонентом (подпитка чистым веществом) либо основным веществом с меньшим содержанием легирующей примеси. Обязательным условием является независимость состава подпитки от состава рабочего расплава. Использование методов подпитки позволяет либо существенно улучшить однородность распределения примеси вдоль слитка, либо выращивать однородно легированные кристаллы.

При подпитке из жидкой фазы используются 2 основных метода: метод двойного капиллярного тигля и метод плавающего тигля. Схемы установок для выращивания кристаллов методом подпитки из жидкой фазы представлены на рис. 2.8, *a*, *б*.

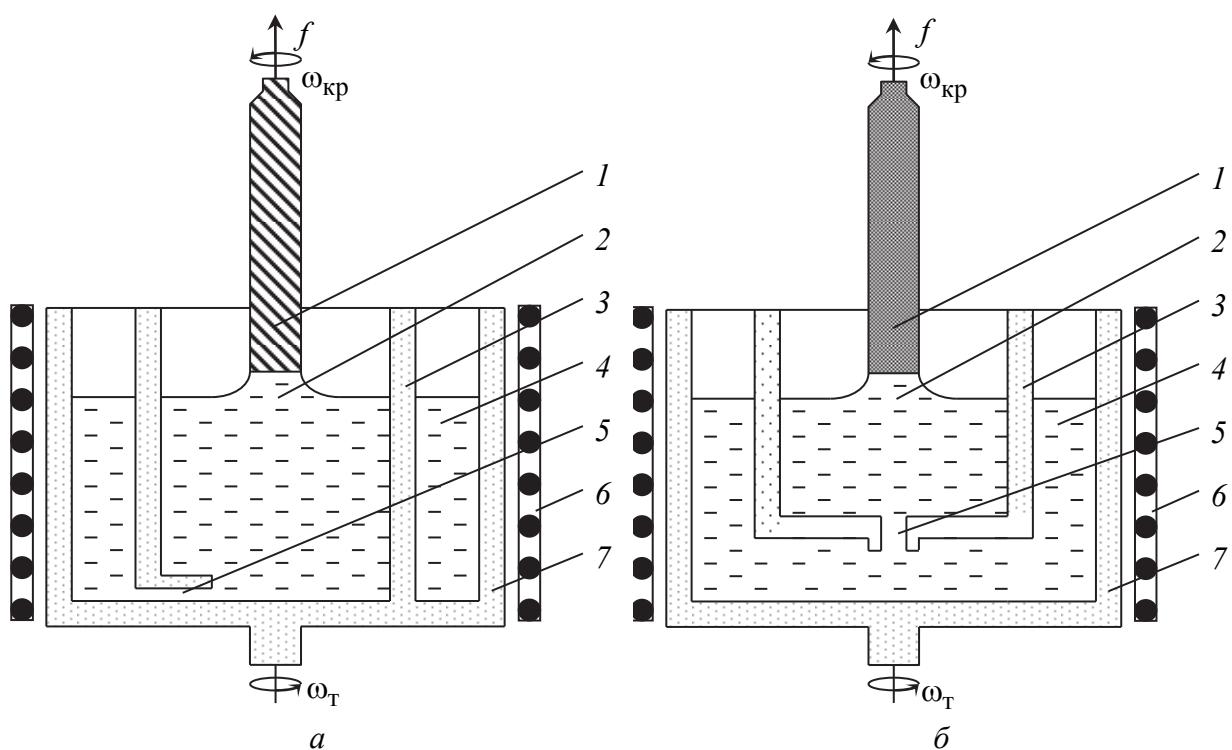


Рис. 2.8. Схема установки для выращивания кристаллов методом двойного капиллярного тигля (*а*) и методом плавающего тигля (*б*): 1 – кристалл; 2 – рабочий расплав; 3 – внутренний (рабочий) тигель; 4 – подпитывающий расплав; 5 – капиллярный канал; 6 – резистивный нагреватель; 7 – общий (подпитывающий) тигель

Рост кристалла происходит из внутреннего (рабочего) тигля, расположенного внутри общего (подпитывающего) тигля, соединенного с рабочим тиглем капиллярным каналом. В рабочем режиме идет непрерывный поток вещества через капилляр из подпитывающего к рабочему объему.

Примесный компонент в капиллярном канале переносится двумя потоками: потоком $j_{\text{ж}}$, вызванным механическим перемещением расплава между сообщающимися сосудами:

$$j_{\text{ж}} = f_{\Pi} \Delta C,$$

и потоком $j_{\text{д}}$, обусловленным молекулярной диффузией примесного компонента:

$$j_{\text{д}} = - D \frac{\Delta C}{l_{\text{кап}}},$$

где f_{Π} – скорость подачи подпитки; ΔC – разность между концентрациями примеси в подпитывающем и рабочем объемах; $l_{\text{кап}}$ – длина капилляра; D – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе.

Для того чтобы сохранить состав подпитывающего расплава не зависимым от состава рабочего расплава, должно выполняться условие

$$j_{\text{ж}} \gg j_{\text{д}},$$

т. е. вещество должно переноситься только механическим потоком расплава, а молекулярная диффузия, приводящая к выравниванию концентраций примеси в рабочем и подпитывающем тиглях, должна быть подавлена. Тогда для скорости подачи подпитки f_{Π} будет справедливо выражение

$$f_{\Pi} \gg \frac{D}{l_{\text{кап}}}.$$

Это условие легко выполняется в случае длинных и тонких каналов.

2.5.2. Распределение примеси вдоль слитка в методе двойного капиллярного тигля

Для расчета распределения примеси вдоль слитка при использовании подпитки из жидкой фазы уравнение материального баланса может быть записано следующим образом:

$$dQ_{\text{T}} + dQ + dQ_{\Pi} + dQ_{\text{газ}} = 0, \quad (2.67)$$

где dQ_{T} , dQ , dQ_{Π} , $dQ_{\text{газ}}$ – изменение в процессе роста кристалла количества атомов легирующей примеси в твердой, жидкой, подпитывающей и газовой фазах соответственно. Уравнение баланса объемов, в отличие от (2.11), должно учитывать поступление в рабочий объем подпитывающего вещества, поэтому его необходимо записать в следующем виде:

$$dV_{\text{T}} + dV + dV_{\Pi} = 0, \quad (2.68)$$

где dV_{T} , dV , dV_{Π} – изменение в процессе кристаллизации объема твердой, жидкой и подпитывающей фаз соответственно.

Для характеристики объемных изменений жидкой фазы в процессе направленной кристаллизации вводят параметр подпитки B :

$$B = -\frac{dV}{dV_T} = 1 + \frac{dV_{\Pi}}{dV_T}. \quad (2.69)$$

Для консервативных процессов $dV = 0$, поэтому $B = 0$. Для неконсервативных процессов в общем случае $0 < B < 1$.

Определим параметр подпитки в методе двойного капиллярного тигля. Изменение объема твердой фазы dV_T за время dt рассчитаем как

$$dV_T = f S dt = S_{\text{общ}} v_{\text{оп}} dt,$$

где f – скорость кристаллизации; S – поперечное сечение кристалла; $S_{\text{общ}}$ – сечение общего тигля; $v_{\text{оп}}$ – скорость опускания расплава в тиглях. Изменение объема жидкой фазы dV за время dt может быть рассчитано так:

$$dV = -S_{\text{раб}} v_{\text{оп}} dt,$$

где $S_{\text{раб}}$ – поперечное сечение рабочего тигля. Тогда параметр подпитки B вычисляется так:

$$B = -\frac{dV}{dV_T} = -\frac{-S_{\text{раб}} v_{\text{оп}} dt}{S_{\text{общ}} v_{\text{оп}} dt} = \frac{S_{\text{раб}}}{S_{\text{общ}}}.$$

Запишем уравнение материального баланса (2.67) в следующем виде:

$$kCdV_T + CdV + VdC + C_{\Pi}dV_{\Pi} + \alpha F(C - C_p)dt = 0. \quad (2.70)$$

Поскольку доля закристаллизовавшегося расплава $g = 1 - (V/V_0)$, то dg можно представить в следующем виде: $dg = -dV/V_0$. Тогда, учитывая (2.69), получаем:

$$\begin{aligned} dV_T &= -\frac{dV}{B} = \frac{V_0}{B} dg; \\ dV_{\Pi} &= -dV_T - dV = (B - 1)dV_T = -\frac{1-B}{B}V_0dg. \end{aligned}$$

Поскольку $dV_T = f S dt = \frac{V_0}{B} dg$, запишем $dt = \frac{V_0}{BfS} dg$. Подставим полученные соотношения в (2.70):

$$\begin{aligned} kC \frac{V_0}{B} dg - CV_0 dg + (1-g)V_0 dC - C_{\Pi} \frac{1-B}{B} V_0 dg + \\ + \frac{\alpha F}{fSB} V_0 (C - C_p) dg = 0. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Учитывая, что $k_i = \frac{\alpha F}{fS}$, $k_{\text{об}} = k_i + k$, разделяем в (2.71) переменные и интегрируем, принимая во внимание, что при $g = 0$ концентрация примеси в

расплаве $C = C_0$. В этих условиях распределение примеси вдоль слитка в методе двойного капиллярного тигля получим в следующем виде:

$$C_T = \frac{k[C_\Pi(1-B) + k_i C_p]}{k_{ob} - B} + \frac{k[C_0(k_{ob} - B) - C_\Pi(1-B) - k_i C_p]}{k_{ob} - B}(1-g)^{\frac{k_{ob}-B}{B}}. \quad (2.72)$$

Рассмотрим случаи, когда возможно получение слитка с однородным распределением примеси в методе двойного капиллярного тигля.

1. В случае выращивания кристалла в вакууме ($C_p = 0$) и подпитки чистым веществом (в подпитывающем тигле концентрация легирующей примеси C_Π задается равной нулю) распределение примеси вдоль слитка в соответствии с (2.72) приводится к следующему выражению:

$$C_T = kC_0(1-g)^{\frac{k_{ob}-B}{B}}.$$

Условия однородного легирования записываются следующим образом:

а) для летучей примеси ($\alpha \neq 0$) и $C_T = kC_0$, если $k_{ob} = B$. В методе двойного капиллярного тигля параметр подпитки $B = \frac{S_{раб}}{S_{общ}}$ и имеет значение 0,2...0,5. Следовательно, условия однородного легирования могут быть выполнены для тех примесей, у которых

$$k_{ob} = k + k_i = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)\exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)} + \frac{\alpha F}{fS}$$

соответствует тому же диапазону значений.

Площадь поверхности испарения F в методе двойного капиллярного тигля рассчитывается по формуле $F = \frac{\pi}{4}(D_{раб}^2 - D_{кр}^2)$;

б) для нелетучей примеси ($\alpha = 0$) условие однородного легирования принимает вид $C_T = kC_0$, если $k = B$. Рекомендуемый диапазон значений $k = 0,2...0,5$.

2. В случае, если подпитывающий расплав содержит легирующую примесь, т. е. $C_\Pi \neq 0$, условия однородного легирования выбираются следующим образом:

а) примесь летучая ($\alpha \neq 0$). Если соотношение между C_0 и C_{Π} выбирается из условия $C_0(k_{0B} - B) = C_{\Pi}(1 - B)$, то тогда в соответствии с (2.72) $C_T = \frac{kC_{\Pi}(1-B)}{k_{0B}-B}$. Данные соотношения могут быть реализованы в случае, если $k_{0B} > B$, иначе будет происходить накопление примеси в жидкой фазе;

б) примесь нелетучая ($\alpha = 0$). Если соотношение между C_0 и C_{Π} выбирается из условия $C_0(k - B) = C_{\Pi}(1 - B)$, то $C_T = \frac{kC_{\Pi}(1-B)}{k - B}$. Данные соотношения также могут быть реализованы в случае, если $k > B$.

Для примесей с очень малыми значениями k условие однородного легирования не может быть выполнено, однако применение данного метода позволяет уменьшить сегрегационную неоднородность.

Выход годного материала в этом случае рассчитывается по формуле

$$g_{\beta} = 1 - \left(\frac{1+\beta}{1-\beta} \right)^{\frac{B}{k-B}}.$$

Распределение остаточных (фоновых) примесей будет соответствовать (2.72), при этом следует учитывать, что для них $c_0 = c_{\Pi}$, и их значения будут определяться по массовой доле остаточных примесей y_i , которая задается в паспорте используемого материала.

2.5.3. Выращивание монокристаллов методом плавающего тигля

Метод плавающего тигля относится к консервативным методам, поэтому для распределения примеси в процессе выращивания кристалла воспользуемся уравнением (2.47). Предполагаем, что процесс роста реализуется в вакууме ($C_p = 0$), и введем долю закристаллизовавшейся твердой фазы

$$g = \frac{V_T}{V_0 + V_{\Pi}}, \quad (2.73)$$

где V_T – объем закристаллизованного расплава; $V_0 = \frac{\pi D_{\text{раб}}^2}{4} h$ – начальный

объем расплава в рабочем (внутреннем) тигле; $V_{\Pi} = \frac{\pi D_{\text{общ}}^2}{4} H - \frac{\pi D_{\text{раб}}^2}{4} h$ –

начальный объем подпитки; $D_{\text{раб}}$, $D_{\text{общ}}$ – диаметры рабочего и подпитывающего тиглей; h и H – их высоты соответственно.

Выражая из (2.73) $V_T = g(V_0 + V_\Pi)$ и подставляя в (2.47), получим распределение примеси в методе плавающего тигля:

$$C_T = \frac{kC_\Pi}{k_{\text{об}}} + \frac{k(k_{\text{об}}C_0 - C_\Pi - k_i C_p)}{k_{\text{об}}} \exp\left(-k_{\text{об}}g\left(1 + \frac{V_\Pi}{V_0}\right)\right). \quad (2.74)$$

Тогда условия однородного легирования (при росте кристалла в вакууме ($c_p = 0$)) соответствуют методу целевой загрузки при зонной плавке:

- а) примесь летучая, тогда $C_T = \frac{kC_\Pi}{k_{\text{об}}}$, если $k_{\text{об}}C_0 = C_\Pi$;
- б) примесь нелетучая, тогда $C_T = C_\Pi$, если $kC_0 = C_\Pi$.

Следует отметить, что эти условия реализуются до того момента процесса роста, пока плавающий тигль не опустится на дно, т. е. необходимо оценить долю закристаллизовавшегося кристалла, в котором будет реализовываться однородное легирование

$$G = \frac{V_\Pi - V'_\Pi}{V_0 + V_\Pi}, \quad (2.75)$$

где $V'_\Pi = \frac{\pi D_{\text{общ}}^2}{4} h - \frac{\pi D_{\text{раб}}^2}{4} h$ – конечный объем подпитки.

Подставляя в (2.75) значения V_0 , V_Π и V'_Π , получим оценочный выход доли закристаллизовавшегося кристалла с однородным легированием

$$G = \frac{V_n - V'_n}{V_0 + V_n} = \frac{H - h}{H}.$$

В методе плавающего тигля при $0 \leq g \leq G$ можно получить однородно легированный кристалл, задавая условия однородного легирования для двух или нескольких примесей (выбором правильного соотношения концентрации этой примеси в рабочем C_0 и подпитывающем C_Π объемах).

При $g > G$ (при опускании рабочего тигля на дно) выращивание кристалла будет происходить только из внутреннего (рабочего) тигля, распределение примеси (или примесей) будет описываться уравнением Галливера.

Распределение остаточных (фоновых) примесей в интервале роста $0 \leq g \leq G$ будет соответствовать (2.74) при $C_0 = C_\Pi$.

При $g > G$ распределение фоновых примесей будет рассчитываться по уравнению Галливера.

2.5.4. Контрольные вопросы и задания

1. Для чего используются методы подпитки? Какие методы подпитки из жидкой фазы вы знаете?
2. Какие требования предъявляются к размерам капилляра, обеспечивающего независимость состава подпитки от состава рабочего расплава?
3. Что такое параметр подпитки? Как рассчитывается параметр подпитки в методе двойного капиллярного тигля?
4. Чему равен параметр подпитки: а) в консервативных методах выращивания кристаллов; б) в классическом методе Чохральского?
5. Какое соотношение между концентрациями примеси в рабочем и подпитывающем тиглях должно соблюдаться для получения однородно легированных кристаллов при $k > 1$ и $k < 1$ методом двойного капиллярного тигля?
6. Как реализовать режим однородного легирования в случае подпитки чистым веществом в методе двойного капиллярного тигля?
7. Как рассчитать поверхность испарения летучей примеси в методе двойного капиллярного тигля?
8. Почему при подпитке чистым веществом для получения однородно легированных кристаллов в методе двойного капиллярного тигля оптимальное значение коэффициента распределения примеси k составляет $0,2\dots0,5$?
9. Как изменится по сравнению с методом Чохральского распределение примеси вдоль слитка при подпитке чистым веществом при легировании примесями с малыми значениями коэффициента распределения в методе двойного капиллярного тигля?
10. Рассчитайте диаметры общего и рабочего тиглей для выращивания однородно легированного монокристалла в методе двойного капиллярного тигля при подпитке чистым веществом, если равновесный коэффициент распределения примеси $k_0 = 0,4$. Скорость кристаллизации составляет 2 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля – 50 об/мин, толщина диффузационного слоя – 0,05 см. Диаметр кристалла – 100 мм.
11. Запишите условия однородного легирования при подпитке расплавом, содержащим легирующую примесь, в методе двойного капиллярного тигля.
12. Какова концентрация примеси в подпитывающем и рабочем тиглях при выращивании методом двойного капиллярного тигля однородно легированного монокристалла с концентрацией примеси в твердой фазе $C_T = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$? Ко-

эффициент распределения $k = 0,45$, диаметры общего и рабочего тиглей – 300 и 200 мм соответственно.

13. Рассчитайте, чему равны параметр подпитки и скорость опускания расплава в тиглях в методе двойного капиллярного тигля, если скорость кристаллизации составляет 2 мм/мин, диаметр кристалла равен 100 мм, диаметр общего тигля – 350 мм, диаметр рабочего тигля – 250 мм.

14. Рассчитайте концентрацию примеси в рабочем и подпитывающем расплавах в методе двойного капиллярного тигля при выращивании однородно легированного монокристалла КЭМ-0,5, если диаметры общего и рабочего тиглей равны 200 и 120 мм, скорость кристаллизации составляет 1 мм/мин, скорость вращения кристалла относительно тигля – 50 об/мин.

15. Рассчитайте концентрации примеси в рабочем и подпитывающем тиглях, которые обеспечивают условие выращивания однородно легированного кристалла ГЭС-0,24 методом плавающего тигля.

Скорость кристаллизации принять равной 1 мм/мин, толщину диффузационного слоя $\delta = 0,011$ см, коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе $D_{\text{Sb}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, равновесный коэффициент распределения примеси Sb в германии $k_0 = 0,003$, подвижность электронов $\mu = 2300$ см²/(В·с), приведенный коэффициент испарения сурьмы $k_i = 0,512$.

16. Рассчитайте концентрации примеси в рабочем и подпитывающем тиглях, которые обеспечивают условие выращивания однородно легированного кристалла ГЭМ-0,1 методом плавающего тигля.

Скорость кристаллизации принять равной 2 мм/мин, толщину диффузационного слоя $\delta = 0,013$ см, коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе $D_{\text{As}} = 1,26 \cdot 10^{-4}$ см²/с, равновесный коэффициент распределения примеси As в германии $k_0 = 0,02$, подвижность электронов $\mu = 1800$ см²/(В·с), испарением мышьяка из расплава пренебречь.

17. Рассчитайте скорость подачи подпитки при выращивании кристалла марки ГЭМ методом плавающего тигля, если скорость кристаллизации $f = 2,5$ мм/мин, диаметр кристалла $D_{\text{кр}} = 8$ см, длина капилляра $l_{\text{кап}} = 1$ см.

Покажите, что при заданных условиях роста не будет происходить диффузия примеси рабочего объема в подпитывающий. Коэффициент диффузии мышьяка в германии $D_{\text{As}} = 1,26 \cdot 10^{-4}$ см²/с.

2.6. Синтез полупроводниковых соединений A^3B^5 посредством взаимодействия паров летучего компонента с расплавом нелетучего

Цель работы – определение основных технологических параметров процесса синтеза стехиометрического состава расплава соединений A^3B^5 при использовании метода взаимодействия паров летучего компонента с расплавом нелетучего, включая расчет температур и давлений в реакторе, времени процесса, масс исходных компонентов.

2.6.1. Расчет технологических параметров процесса синтеза полупроводниковых соединений A^3B^5 при взаимодействии паров летучего компонента с расплавом нелетучего

Рассмотрим методику расчета параметров синтеза расплава полупроводниковых соединений A^3B^5 стехиометрического состава, основанную на взаимодействии паров летучего компонента В с расплавом нелетучего. С позиций технологии этот процесс синтеза описан в 1.3.4.

В предлагаемом варианте синтеза расплав нелетучего компонента нагревают до температуры, на несколько градусов выше температуры плавления синтезируемого соединения A^3B^5 , после чего к нему направляют пары летучего компонента (мышьяка или фосфора), давление которого регулируют с помощью температуры конденсированного источника этого компонента, находящегося в более холодной зоне разогреваемого реактора. После образования расплава стехиометрического состава проводится кристаллизация жидкой фазы. Для конкретизации параметров процесса синтеза необходимо рассчитать необходимые массы компонентов, участвующих в синтезе заданной массы расплава, время синтеза, давление паров летучего компонента в системе, а также температуру источника пара летучего компонента.

Рассчитаем массы мышьяка и галлия, необходимые для формирования расплава:

$$m_A = \frac{m_p M_A}{M_{AB}}; m_B = \frac{m_p M_B}{M_{AB}},$$

где M_A, M_B – молярные массы компонентов А и В; M_{AB} – молярная масса соединения AB; m_p – масса расплава соединения AB.

Следует отметить, что масса выращиваемого кристалла, как правило, дается в задании, но массу расплава необходимо скорректировать с учетом вы-

хода годного материала. Например, выбрав скорость роста кристалла* и зная допустимый разброс концентрации носителей заряда по длине кристалла $\beta = \Delta p / p$, можно рассчитать максимальный теоретический выход годного материала и массу расплава соответственно:

$$g_{\beta \max} = 1 - \left(\frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right)^{\frac{1}{k-1}}, \quad m_p = \frac{m_{kp}}{g_{\beta \max}}.$$

Расчет массы мышьяка и галлия позволяет определить размеры лодочек для компонентов А и В и размеры реактора в методе направленной кристаллизации или размеры тиглей в методе Чохральского.

Если синтез осуществляется посредством взаимодействия паров летучего компонента с расплавом нелетучего, масса летучего увеличивается на величину, необходимую для заполнения свободного объема реактора. Расчет проводится по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$p_{Bn} V_{cb} = \frac{\Delta m_B}{M_{B_n}} RT,$$

где Δm_B – масса летучего компонента В, заполняющего реактор; p_{Bn} – давление пара летучего компонента В в реакторе; V_{cb} – свободный объем реактора (рассчитывается для "горячей" и "холодной" зон – $V_{гор}$ и $V_{хол}$); M_{B_n} – молярная масса димера или тетраметра примеси в паровой фазе; n – атомность пара примеси.

Для вычисления например свободного объема горячей зоны (зоны синтеза) используют формулу

$$V_{гор} = V_1 - V_{ж} = V_1 - \frac{m_p}{d_{ABж}},$$

где V_1 – полный внутренний объем горячей зоны (зоны синтеза) реактора; $V_{ж}$ – объем жидкой фазы; $d_{ABж}$ – плотность расплава АВ.

Принципиальным моментом является определение длительности процесса синтеза стехиометрического расплава соединения. Обычно используют приближение Бoomгардта, согласно которому жидкую и газовую фазы считают однородными вследствие их полного перемешивания, т. е. полагают,

* Скорость роста монокристаллов соединений A^3B^5 выбирают в диапазоне $0,25 < f < 0,5$ мм/мин, поскольку при больших значениях f наблюдается ухудшение структурных характеристик кристалла.

что внутрифазное равновесие в жидкости и газе устанавливается на всех стадиях процесса взаимодействия. В этом случае суммарная скорость массопереноса лимитируется скоростью поверхностиной реакции, т. е. скоростью обмена летучим компонентом на границе раздела жидкой и газовой фаз. Изменение концентрации летучего компонента, поглощаемого расплавом из газовой фазы, описывается уравнением

$$dx_{B\text{ж}} = \frac{\alpha F}{V_{\text{ж}}} (x_{pB\text{ж}} - x_{B\text{ж}}) dt, \quad (2.76)$$

где F – площадь поверхности взаимодействия (зеркала расплава); α – линейный коэффициент испарения (поглощения) летучей примеси; $V_{\text{ж}}$ – изменяющийся во времени объем жидкой фазы; $x_{pB\text{ж}}$ – равновесная концентрация летучей примеси в расплаве (ат. дол.), соответствующая установившемуся в рабочем объеме давлению пара этого компонента (обычно задается равной 0,52…0,54 ат. дол.); $x_{B\text{ж}}$ – текущая концентрация компонента.

Рассчитать время синтеза соединения АВ можно двумя способами.

Решая уравнение (2.76) относительно t получим приближенное время синтеза материала в предположении постоянного объема расплава $V_{\text{ж}}$:

$$t = -\frac{V_{\text{ж}}}{\alpha F} \ln \frac{x_{pB\text{ж}} - x_{B\text{ж}}}{x_{pB\text{ж}} - x_{0B}}.$$

Здесь x_{0B} – начальная концентрация летучего компонента в расплаве галлия (в начальный момент процесса синтеза $x_{0B} = 0$), в качестве $V_{\text{ж}}$ принимают массу расплава соединения АВ при завершении времени синтеза.

Более точный расчет учитывает изменение объема расплава в процессе синтеза, поскольку объем жидкой фазы меняется от объема расплава металлического компонента А до объема синтезированного соединения АВ.

В общем случае для объема одного моля бинарного раствора V_M^* справедливо выражение

$$V_M^* = (1 - x_{B\text{ж}}) V_A^* + x_{B\text{ж}} V_B^* + \Delta V_{\text{см}},$$

где V_A^* , V_B^* – парциальные мольные объемы компонентов; $\Delta V_{\text{см}}$ – избыточный мольный объем (объем смешения).

Необходимые для расчета значения парциальных мольных объемов компонентов вычисляются с помощью выражений:

$$V_A^* = \frac{M_A}{d_{Aж}}; V_B^* = V_{AB}^* - V_A^*,$$

где $V_{AB}^* = \frac{M_{AB}}{d_{ABж}} - \frac{M_A}{d_{Aж}}$ – парциальный мольный объем соединения AB; $d_{Aж}$, $d_{ABж}$ – плотности компонента A и соединения AB в жидкой фазе соответственно.

Для неидеальных растворов в общем случае $\Delta V_{cm} \neq 0$, но, как правило, влияние этой поправки незначительно (менее 10 %). Тогда объем расплава

$$V_ж = \frac{m_A}{(1-x_{Bж})M_A} \left[(1-x_{Bж})V_A^* + x_{Bж}V_B^* \right], \quad (2.77)$$

где m_A – масса нелетучего компонента, участвующего в синтезе.

Интегрирование (2.76) с учетом (2.77) с начальными условиями $t = 0$, $x_B = 0$ дает следующую уточненную формулу для расчета времени синтеза:

$$t = \frac{m_A}{M_A \alpha F} \times \\ \times \left[V_A^* \ln \frac{x_{p_B ж}}{x_{p_B ж} - x_{Bж}} + V_B^* \left(\frac{x_{p_B ж}}{1-x_{p_B ж}} \ln \frac{x_{p_B ж}}{x_{p_B ж} - x_{Bж}} + \frac{1}{1-x_{p_B ж}} \ln (1-x_{Bж}) \right) \right].$$

В этих расчетах необходимо учитывать температурную зависимость плотности компонента A (в граммах на кубический сантиметр). Для расплавов галлия и индия эти зависимости имеют следующий вид:

$$d_{Gaж}(T) = 5,6346 - 5,127 \cdot 10^{-4}(T - 1020),$$

$$d_{Inж}(T) = 7,035 - 4,3 \cdot 10^{-4}(T - 428).$$

При расчете длительности синтеза фосфидов и арсенидов галлия и индия линейный коэффициент испарения α принимают равным $2 \cdot 10^{-3}$ см/с.

Для расчета параметров синтеза необходимо рассчитать давление паров летучего компонента в зоне реакции и температуру зоны, где находится конденсированный источник летучего компонента, обеспечивающий необходимое давление его паров в реакторе.

Парциальное давление пара, например n -атомного пара компонента B в зоне реакции, может быть рассчитано с помощью уравнения Рауля:

$$p_{B_n}^{1/n} = x_{p_B ж} \gamma_{Bж} p_{0B_n}^{1/n}, \quad (2.78)$$

где p_{B_n} – парциальное давление т-атомного пара компонента В; p_{0B_n} – равновесное давление пара над чистым компонентом В; $\gamma_{Bж}$ – коэффициент активности компонента В в жидкой фазе; $x_{pBж}$ – равновесная концентрация компонента В в расплаве; n – атомность пара компонента В ($n = 2$, если пар состоит из двухатомных молекул, $n = 4$ для четырехатомных).

Летучий компонент (мышьяк или фосфор) может находиться в паровой фазе в двух- и четырехатомном виде, что соответствует реакции



Соотношение парциальных давлений двух- и четырехатомного пара компонента В будет зависеть от температуры и может быть определено с помощью константы равновесия реакции (2.79):

$$k_p = \frac{p_{B_4}}{p_{B_2}^2}. \quad (2.80)$$

Термодинамические данные о давлениях двух- и четырехатомных паров летучих компонентов, а также константы равновесия реакций приведены в табл. П.9.

Рассчитав, например, по уравнению (2.78) парциальное давление двухатомного пара летучего компонента при температуре синтеза, с помощью (2.80) можно определить парциальное давление его четырехатомного пара в зоне реакции.

Тогда суммарное давление паров летучего компонента В будет складываться из парциальных давлений двух- и четырехатомного пара в реакторе:

$$p_\Sigma = p_{B_2} + p_{B_4}.$$

Давление в реакторе задается с помощью температуры конденсированного источника летучего компонента. При относительно невысоких температурах состав газовой фазы над конденсированным компонентом В определяется только четырехатомными молекулами*. При расчете температуры конденсированного источника пара компонента В принимают, что $p_\Sigma = p_{B_4}$, и подставляя это значение в соответствующую температурную зависимость,

* Правильность такого предположения можно подтвердить рассчитав константу равновесия (2.80) при температуре конденсированного источника, которая покажет соотношение парциальных давлений паров компонентов.

определяют температуру конденсированного источника ($T_{ист}$) пара летучего компонента В, необходимую для задания условий синтеза.

Проведенные термодинамические расчеты позволяют более корректно рассчитать массы компонентов В, необходимые для заполнения свободного объема реактора. Например, в случае синтеза стехиометрического расплава арсенида галлия для выращивания монокристалла методом направленной кристаллизации эти расчеты можно провести следующим образом:

$$m_{\text{As}_4 \text{ хол}} = \frac{p_{\Sigma} V_{\text{хол}} M_{\text{As}_4}}{RT_{\text{ист}}},$$

$$m_{\text{As}_4 \text{ гор}} = \frac{p_{\text{As}_4} V_{\text{гор}} M_{\text{As}_4}}{RT_{\text{синг}}},$$

$$m_{\text{As}_2 \text{ гор}} = \frac{p_{\text{As}_2} V_{\text{гор}} M_{\text{As}_2}}{RT_{\text{синг}}}.$$

Тогда общая масса мышьяка

$$m_{\Sigma} = m_p + m_{\text{As}_2 \text{ гор}} + m_{\text{As}_4 \text{ гор}} + m_{\text{As}_4 \text{ хол}}.$$

Здесь $m_{\text{As}_2 \text{ гор}}$ и $m_{\text{As}_4 \text{ гор}}$ – массы мышьяка, который в виде двух- и четырехатомных молекул находится в паровой фазе в горячей зоне реактора при $T_{\text{синг}}$ (в зоне синтеза) с соответствующими парциальными давлениями p_{As_2} и p_{As_4} ; $V_{\text{гор}}$ – свободный объем зоны синтеза; $m_{\text{As}_4 \text{ гор}}$ – масса мышьяка, находящаяся в зоне конденсированного источника пара мышьяка с объемом $V_{\text{хол}}$ при температуре $T_{\text{ист}}$. Поскольку в области невысоких температур мышьяк находится в паровой фазе в виде четырехатомных молекул, принимаем для этой зоны $p_{\text{As}_4} = p_{\Sigma}$.

2.6.2. Контрольные вопросы и задания

1. Назовите методы синтеза полупроводниковых соединений A^3B^5 .
2. Для каких соединений A^3B^5 используют метод сплавления исходных компонентов? Что используют в этом случае в качестве покровного флюса?
3. В чем особенности метода синтеза, основанного на взаимодействии паров летучего компонента с расплавом нелетучего? Для каких соединений A^3B^5 этот метод используется?
4. Рассчитайте равновесное парциальное давление двухатомного пара мышьяка над расплавом кремния, которое необходимо для создания в жид-

кой фазе концентрации мышьяка $N_{\text{As}} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, плотность расплава кремния $d_{\text{Siж}} = 2,53 \text{ г/см}^3$, молярная масса кремния $M_{\text{Si}} = 28 \text{ г/моль}$, температура плавления кремния $T_{\text{пл}} = 1690 \text{ К}$. Коэффициент активности мышьяка в жидкой фазе принять равным $\gamma_{\text{Asж}} = 4,14$; $\lg p_{\text{As}_2}^0 = 12,11 - \frac{9235}{T}$.

5. Рассчитайте массы мышьяка и галлия, необходимые для синтеза расплава арсенида галлия массой 5 кг стехиометрического состава методом направленной кристаллизации, если свободный объем реактора 2 дм^3 , средняя температура по длине реактора $930 \text{ }^\circ\text{C}$, давление паров мышьяка $1,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

6. Рассчитайте массы индия и фосфора, необходимые для синтеза расплава фосфида индия массой 3 кг стехиометрического состава. Синтез проводится в квазигерметичном реакторе со свободным объемом $1,5 \text{ дм}^3$, стенки которого имеют среднюю температуру $550 \text{ }^\circ\text{C}$, давление паров фосфора в реакторе $40 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

7. Рассчитайте примерное время синтеза расплава арсенида галлия массой 5 кг стехиометрического состава методом направленной кристаллизации, если равновесная концентрация мышьяка в реакторе $x_{\text{pAsж}} = 0,52$ ат. дол., коэффициент взаимодействия мышьяка с расплавом $\alpha = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$, плотность расплава $d = 5,9 \text{ г/см}^3$. Расплав находится в кварцевом контейнере, имеющем форму полуцилиндра диаметром 6 см.

8. Рассчитайте для условий задачи 7 уточненное время синтеза, учитывая изменение объема жидкой фазы в процессе синтеза. Сравните полученные результаты.

9. Рассчитайте примерное время синтеза расплава фосфида индия массой 3 кг стехиометрического состава, проводимого в квазигерметичном реакторе в тигле диаметром 10 см, если равновесная концентрация фосфора в реакторе $x_{\text{pPж}} = 0,52$ ат. дол., коэффициент взаимодействия фосфора с расплавом $\alpha = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$, плотность расплава фосфида индия $d = 5,25 \text{ г/см}^3$.

10. Рассчитайте для условий задачи 9 уточненное время синтеза, учитывая изменение объема жидкой фазы в процессе синтеза. Сравните полученные результаты.

СЛОВАРЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ

Автоклав – аппарат для проведения различных физико-химических процессов при нагреве и под давлением выше атмосферного.

Аллотропия – существование одного и того же химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам – *аллотропных модификаций*.

Алунит – алюминийсодержащий минерал, основной сульфат $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Амальгама – жидкые или твердые сплавы ртути с другими металлами.

Анодирование (анодное оксидирование, анодное окисление) – процесс создания оксидной пленки на поверхности металлов посредством их анодной поляризации в проводящей среде.

Анодный шлам – нерастворимые примеси, оседающие в виде ила на дно электролитической ванны при рафинировании металлов электролизом.

Боксит – алюминийсодержащая руда, состоящая в значительной степени из гидратов глинозема и имеющая состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Возгонка (сублимация) – переход вещества из твердого состояния сразу в пар, минуя жидкое.

Волочение – процесс протягивания изделия (прутка, трубы) через соответствующее отверстие, размеры которого чуть меньше размеров изделия; используется для калибровки сечения и улучшения качества поверхности изделия.

Выщелачивание – перевод в раствор, обычно водный, одного или нескольких компонентов твердого материала.

Герметизирующая жидкость – материал (обычно B_2O_3), создающий пленку на поверхности расплава и предотвращающий испарение легколетучего компонента (As , P) из расплава.

Гидролиз – реакция разложения вещества водой.

Глинозем – оксид алюминия Al_2O_3 .

Дистилляция – перегонка, испарение жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров.

Дистилляция фракционная – разделение многокомпонентных жидких смесей на части, различающиеся по составу, с помощью дистилляции.

Изоморфизм – изменение химического состава минерала при сохранении его кристаллической структуры, иначе – свойство химически близких атомов, ионов или их сочетаний замещать друг друга в кристаллической решетке.

Изоэлектронная примесь – примесь, замещающая атом из той же подгруппы Периодической системы.

Кальцинация (кальцинирование) – процесс нагрева тела до высоких температур для удаления летучих примесей.

Кальцинированная сода – карбонат натрия Na_2CO_3 .

Карборунд – технический карбид кремния SiC .

Каустическая сода – гидроксид натрия NaOH .

Кимберлит – магматическая горная порода.

Ковка – способ обработки металлов давлением при высокой температуре нагрева изделия, при котором инструмент оказывает многократное прерывистое воздействие на заготовку.

Конденсация – переход вещества в жидкое или твердое состояние из газообразного (обратен *сублимации*).

Конденсация фракционная – ступенчатое охлаждение газовой смеси, сопровождающееся последовательной конденсацией компонентов смеси.

Корродировать – подвергаться коррозии.

Коррозия – самопроизвольный химический или электрохимический процесс разрушения металлов в результате контакта с окружающей средой.

Корунд – минерал, кристаллический оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Коэффициент электромеханической связи – коэффициент, определяющий эффективность преобразования электрической энергии в механическую (или обратного преобразования) в пьезоэлектрических кристаллах.

Кремнезем – диоксид кремния SiO_2 .

Мембранные разделение – процесс разделения, основанный на различной проницаемости мембранны для различных компонентов жидкой или газообразной смеси.

Муассанит – редкий минерал класса природных карбидов, SiC . Сейчас этим термином также называют ювелирные изделия из синтетического монокристаллического карбида кремния.

Нефелин – алюминийсодержащий пордообразующий минерал, алюмосиликат калия и натрия $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$.

Отфутеровать – произвести футеровку поверхности.

Передний горн – часть печи (электролизера) в форме кожуха, служащая для накапливания расплавленного металла или загрузки твердого металла в печь.

Пермеат – поток вещества, проходящий через полупроницаемую мембрану в процессе мембранныго разделения.

Пирометаллургия – совокупность высокотемпературных методов получения и рафинирования металлов.

Подина – нижняя горизонтальная поверхность в печи или электролизере.

Политип – одна из кристаллических модификаций структуры, характеризующейся *политипизмом*.

Политипизм – частный случай одномерного *полиморфизма*, наблюдается в веществах со слоистой структурой.

Полиморфизм – способность вещества одного и того же состава кристаллизоваться в нескольких кристаллических структурах – полиморфных модификациях.

Полирование – процесс отделки керамики и металлов с использованием последовательных сортов образива.

Прокатка – способ обработки металлов и сплавов давлением при обжатии их между вращающимися приводными валками.

Раскислитель – добавка в расплавленный металл для осуществления *раскисления*.

Раскисление – процесс удаления из расплавленных металлов вредной примеси – растворенного в них кислорода.

Рафинирование – процесс очистки, обычно глубокой.

Ректификация – разделение жидких смесей на компоненты, отличающиеся температурами кипения, за счет многократного испарения жидкости и конденсации паров.

Реэкстракция – извлечение вещества из органической фазы в твердый раствор.

Сварка – процесс получения неразъемных соединений посредством создания межатомных связей между деталями (обычно из металла) при их нагреве или пластическом деформировании.

Силаны – соединения кремния с водородом.

Силиконы – кислородсодержащие высокомолекулярные кремнийорганические соединения с химической формулой $[R_2SiO]_n$, где R – органическая группа.

Силумины – легкие литейные сплавы Al (основа) с Si (13...26 %) и некоторыми другими элементами (Cu, Mn, Mg и др.)

Скрап – обрезки, обломки и другие отходы (кремния).

Сорбция – поглощение твердым телом или жидкостью веществ из окружающей среды.

Сублимация – переход вещества из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкое.

Субсоединение – химическое соединение, в которое элемент проявляет пониженную валентность.

Танин – иначе галлодубильная кислота, продукт синтетического или растительного происхождения, издавна известен и использовался для дубления кожи.

Тепловидение – синтезированное изображение, показывающее картину распределения тепловых полей объекта.

Тепловизор – устройство для наблюдения за распределением температур объекта.

Флюс – вещество, добавляемое к объекту в процессе его обработки, необходимое для создания определенных свойств объекта – например, для удаления оксидов с поверхности твердого тела, снижения поверхностного натяжения расплава или для его защиты от действия окружающей среды.

Футеровка – специальная отделка поверхности для ее защиты от возможных повреждений механической, термической или иной физико-химической природы.

Царская водка – смесь концентрированной азотной HNO_3 и соляной HCl кислот в соотношении 1:3 по массе, очень популярный травитель, растворяющий даже золото.

Цементация – извлечение металла посредством вытеснения его из раствора соли другим металлом (цементатором).

Цементировать – извлекать металл посредством *цементации*.

Штамповка – способ обработки давлением, при котором металл заготовки принудительно перераспределяется в полости инструмента, называемого штампом.

Эквимолярное соотношение – два или более веществ, взятые с одинаковым количеством молей.

Экзотермическая реакция – химическая реакция с выделением тепла.

Экстракция – метод извлечения вещества из раствора с помощью подходящего растворителя (экстрагента), для извлечения из смеси применяются растворители, не смешивающиеся с этой смесью.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

Термодинамические характеристики германия и кремния и некоторых легирующих элементов

Элемент	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	Элемент	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль
Si	1685	50,61	Cu	1357	13,02
Ge	1210	33,83	Bi	544	11,02
Al	933	10,69	Ag	1234	11,95
Ga	303	5,66	Li	459	2,89
In	430	3,24	Sn	505	7,08
P	317	4,69	Zn	693	6,68
As	1090	27,686	Pb	600	4,78
Sb	904	20,38	Ni	1728	17,63
Au	1338	12,65	Fe	1808	13,02

Таблица П.2

Параметры межатомного взаимодействия в твердой и жидкой фазах для некоторых бинарных систем на основе кремния и германия

Эле- мент	Si		Ge	
	W_T , кДж/моль	W_K , кДж/моль	W_T , кДж/моль	W_K , кДж/моль
Al	63,16	$-17,33 + 5,1 \cdot 10^{-3}T$	16,61	$-22,19 + 13,2 \cdot 10^{-3}T$
Ga	49,13	$13,6 - 3,47 \cdot 10^{-3}T$	6,41	-0,62
In	123,44	$47,9 - 14,11 \cdot 10^{-3}T$	67,42	$6,57 - 2,34 \cdot 10^{-3}T$
P	8,0	-	16,5	-
As	24,9	$-210,0 + 135,8 \cdot 10^{-3}T$	32,36	$-23,46 + 17,43 \cdot 10^{-3}T$
Sb	58,0	$13,77 + 6,75 \cdot 10^{-3}T$	52,13	$11,05 - 8,29 \cdot 10^{-3}T$
Au	70,41	$-81,87 + 43,0 \cdot 10^{-3}T$	106,6	$-2,038 + 4,27 \cdot 10^{-3}T$
Cu	206,09	$49,86 + 30,09 \cdot 10^{-3}T$	120,66	$-30,8 + 32,1 \cdot 10^{-3}T$
Bi	125,47	$62,12 - 8,62 \cdot 10^{-3}T$	103,8	$23,02 - 6,24 \cdot 10^{-3}T$
Ag	154,14	$-33,11 + 31,94 \cdot 10^{-3}T$	126,63	$-23,02 + 29,8 \cdot 10^{-3}T$
Li	46,33	-9,72	52,72	-5,213
Sn	68,10	$34,09 - 6,28 \cdot 10^{-3}T$	44,62	$7,03 + 4,52 \cdot 10^{-3}T$
Zn	160,75	$17,91 + 2,77 \cdot 10^{-3}T$	71,76	-2,95
Pb	-	-	98,71	$36,75 - 17,08 \cdot 10^{-3}T$
Ni	-	-	131,4	-3,07

Таблица П.3

**Равновесные коэффициенты распределения k_0 примесей
в некоторых полупроводниках**

Примесь	Si	Ge	GaAs	GaP	InP
Кремний	–	5,5	0,14	0,6	$5,5 \cdot 10^{-1}$
Германий	0,33	–	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,3
Углерод	1,0	–	0,8	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Олово	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	–
Свинец	–	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	–	–
Бор	0,8	17	–	–	–
Алюминий	$3 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	3,0	–	–
Галлий	$8 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	–	–	–
Индий	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	–	–
Фосфор	0,35	$8 \cdot 10^{-2}$	3,0	–	–
Мышьяк	0,3	$2 \cdot 10^{-2}$	–	–	–
Сурьма	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	–	–
Висмут	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	–	–
Литий	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
Медь	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	–
Серебро	$10^{-4} \dots 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	–	–
Золото	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	–	–	–
Бериллий	–	–	3,0	1,25	–
Цинк	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,42	0,25	–
Кислород	0,5	0,1	–	–	–
Сера	$1 \cdot 10^{-5}$	–	0,5	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,47
Селен	$1 \cdot 10^{-8}$	–	0,4	$1,5 \cdot 10^{-1}$	–
Теллур	$8 \cdot 10^{-6}$	–	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	0,4
Хром	$1 \cdot 10^{-8}$	–	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Марганец	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Железо	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Таблица П.4

**Коэффициенты диффузии D [см²/с] основных легирующих примесей
в расплавах германия и кремния при температуре плавления**

Примесный элемент	Германий	Кремний
Бор	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	–	$8,5 \cdot 10^{-5}$
Галлий	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Индий	$1,0 \cdot 10^{-4}$	–
Фосфор	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Мышьяк	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Сурьма	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Примечание. При отсутствии надежных данных о коэффициентах диффузии примесей в расплаве для расчета можно принимать значение $D = 10^{-4}$ см²/с.

Таблица П.5

Соотношение между удельным сопротивлением и концентрацией носителей заряда в кремнии *n*- и *p*-типа электропроводности

<i>n</i> -тип				<i>p</i> -тип			
ρ , Ом · см	n , см^{-3}	ρ , Ом · см	n , см^{-3}	ρ , Ом · см	p , см^{-3}	ρ , Ом · см	p , см^{-3}
0,003	$2,41 \cdot 10^{19}$	5,4	$9,00 \cdot 10^{14}$	0,005	$2,08 \cdot 10^{19}$	5,2	$2,52 \cdot 10^{15}$
0,005	$1,27 \cdot 10^{19}$	5,6	$8,67 \cdot 10^{14}$	0,008	$1,17 \cdot 10^{19}$	5,4	$2,41 \cdot 10^{15}$
0,010	$4,76 \cdot 10^{18}$	5,8	$8,37 \cdot 10^{14}$	0,009	$1,01 \cdot 10^{19}$	5,6	$2,32 \cdot 10^{15}$
0,020	$1,51 \cdot 10^{18}$	6,0	$8,08 \cdot 10^{14}$	0,010	$8,84 \cdot 10^{18}$	5,8	$2,24 \cdot 10^{15}$
0,030	$7,22 \cdot 10^{17}$	6,2	$7,81 \cdot 10^{14}$	0,020	$3,35 \cdot 10^{18}$	6,0	$2,16 \cdot 10^{15}$
0,040	$4,25 \cdot 10^{17}$	6,4	$7,56 \cdot 10^{14}$	0,030	$1,78 \cdot 10^{18}$	6,2	$2,09 \cdot 10^{15}$
0,050	$2,85 \cdot 10^{17}$	6,6	$7,33 \cdot 10^{14}$	0,040	$1,11 \cdot 10^{18}$	6,4	$2,03 \cdot 10^{15}$
0,060	$2,08 \cdot 10^{17}$	6,8	$7,11 \cdot 10^{14}$	0,050	$7,76 \cdot 10^{17}$	6,6	$1,96 \cdot 10^{15}$
0,070	$1,61 \cdot 10^{17}$	7,0	$6,90 \cdot 10^{14}$	0,060	$5,67 \cdot 10^{17}$	6,8	$1,90 \cdot 10^{15}$
0,080	$1,29 \cdot 10^{17}$	7,2	$6,71 \cdot 10^{14}$	0,070	$4,41 \cdot 10^{17}$	7,0	$1,85 \cdot 10^{15}$
0,090	$1,08 \cdot 10^{17}$	7,4	$6,52 \cdot 10^{14}$	0,080	$3,56 \cdot 10^{17}$	7,2	$1,79 \cdot 10^{15}$
0,100	$9,18 \cdot 10^{16}$	7,6	$6,35 \cdot 10^{14}$	0,090	$2,96 \cdot 10^{17}$	7,4	$1,75 \cdot 10^{15}$
0,200	$3,49 \cdot 10^{16}$	7,8	$6,18 \cdot 10^{14}$	0,100	$2,52 \cdot 10^{17}$	7,6	$1,70 \cdot 10^{15}$
0,300	$2,09 \cdot 10^{16}$	8,0	$6,02 \cdot 10^{14}$	0,200	$9,48 \cdot 10^{16}$	7,8	$1,66 \cdot 10^{15}$
0,400	$1,48 \cdot 10^{16}$	8,2	$5,87 \cdot 10^{14}$	0,300	$5,66 \cdot 10^{16}$	8,0	$1,61 \cdot 10^{15}$
0,500	$1,15 \cdot 10^{16}$	8,4	$5,73 \cdot 10^{14}$	0,400	$3,99 \cdot 10^{16}$	8,2	$1,57 \cdot 10^{15}$
0,600	$9,32 \cdot 10^{15}$	8,6	$5,59 \cdot 10^{14}$	0,500	$3,08 \cdot 10^{16}$	8,4	$1,53 \cdot 10^{15}$
0,700	$7,84 \cdot 10^{15}$	8,8	$5,47 \cdot 10^{14}$	0,600	$2,50 \cdot 10^{16}$	8,6	$1,49 \cdot 10^{15}$
0,800	$6,76 \cdot 10^{15}$	9,0	$5,34 \cdot 10^{14}$	0,700	$2,10 \cdot 10^{16}$	8,8	$1,43 \cdot 10^{15}$
0,900	$5,94 \cdot 10^{15}$	9,2	$5,22 \cdot 10^{14}$	0,800	$1,81 \cdot 10^{16}$	9,0	$1,42 \cdot 10^{15}$
1,0	$5,29 \cdot 10^{15}$	9,4	$5,11 \cdot 10^{14}$	0,900	$1,59 \cdot 10^{16}$	9,2	$1,40 \cdot 10^{15}$
2,0	$2,52 \cdot 10^{15}$	9,6	$5,00 \cdot 10^{14}$	1,0	$1,41 \cdot 10^{16}$	9,4	$1,37 \cdot 10^{15}$
3,0	$1,65 \cdot 10^{15}$	9,8	$4,89 \cdot 10^{14}$	2,0	$6,75 \cdot 10^{15}$	9,6	$1,34 \cdot 10^{15}$
3,2	$1,54 \cdot 10^{15}$	10	$4,80 \cdot 10^{14}$	3,0	$4,42 \cdot 10^{15}$	9,8	$1,31 \cdot 10^{15}$
3,4	$1,45 \cdot 10^{15}$	11	$4,36 \cdot 10^{14}$	3,2	$4,13 \cdot 10^{15}$	10	$1,28 \cdot 10^{15}$
3,6	$1,37 \cdot 10^{15}$	12	$3,99 \cdot 10^{14}$	3,4	$3,88 \cdot 10^{15}$	11	$1,17 \cdot 10^{15}$
3,8	$1,29 \cdot 10^{15}$	13	$3,68 \cdot 10^{14}$	3,6	$3,66 \cdot 10^{15}$	12	$1,07 \cdot 10^{15}$
4,0	$1,22 \cdot 10^{15}$	14	$3,41 \cdot 10^{14}$	3,8	$3,46 \cdot 10^{15}$	13	$9,86 \cdot 10^{14}$
4,2	$1,16 \cdot 10^{15}$	15	$3,18 \cdot 10^{14}$	4,0	$3,28 \cdot 10^{15}$	14	$9,15 \cdot 10^{14}$
4,4	$1,11 \cdot 10^{15}$	16	$2,98 \cdot 10^{14}$	4,2	$3,12 \cdot 10^{15}$	15	$8,53 \cdot 10^{14}$
4,6	$1,06 \cdot 10^{15}$	17	$2,80 \cdot 10^{14}$	4,4	$2,97 \cdot 10^{15}$	16	$7,99 \cdot 10^{14}$
4,8	$1,02 \cdot 10^{15}$	18	$2,64 \cdot 10^{14}$	4,6	$2,84 \cdot 10^{15}$	17	$7,52 \cdot 10^{14}$
5,0	$9,74 \cdot 10^{14}$	19	$2,50 \cdot 10^{14}$	4,8	$2,72 \cdot 10^{15}$	18	$7,09 \cdot 10^{14}$
5,2	$9,36 \cdot 10^{14}$	20	$2,38 \cdot 10^{14}$	5,0	$2,61 \cdot 10^{15}$	19	$6,71 \cdot 10^{14}$

Окончание табл. П.5

n-тип				p-тип			
ρ , Ом · см	n , см^{-3}	ρ , Ом · см	n , см^{-3}	ρ , Ом · см	p , см^{-3}	ρ , Ом · см	p , см^{-3}
25	$1,89 \cdot 10^{14}$	70	$6,74 \cdot 10^{13}$	20	$6,38 \cdot 10^{14}$	65	$1,95 \cdot 10^{14}$
30	$1,58 \cdot 10^{14}$	75	$6,29 \cdot 10^{13}$	25	$5,09 \cdot 10^{14}$	70	$1,81 \cdot 10^{14}$
35	$1,35 \cdot 10^{14}$	80	$5,89 \cdot 10^{13}$	30	$4,24 \cdot 10^{14}$	75	$1,69 \cdot 10^{14}$
40	$1,18 \cdot 10^{14}$	85	$5,54 \cdot 10^{13}$	35	$3,63 \cdot 10^{14}$	80	$1,58 \cdot 10^{14}$
45	$1,05 \cdot 10^{14}$	90	$5,24 \cdot 10^{13}$	40	$3,17 \cdot 10^{14}$	85	$1,49 \cdot 10^{14}$
50	$9,45 \cdot 10^{13}$	95	$4,96 \cdot 10^{13}$	45	$2,82 \cdot 10^{14}$	90	$1,41 \cdot 10^{14}$
55	$8,59 \cdot 10^{13}$	100	$4,71 \cdot 10^{13}$	50	$2,54 \cdot 10^{14}$	95	$1,33 \cdot 10^{14}$
60	$7,86 \cdot 10^{13}$	—	—	55	$2,30 \cdot 10^{14}$	100	$1,26 \cdot 10^{14}$
65	$7,26 \cdot 10^{13}$	—	—	60	$2,11 \cdot 10^{14}$	—	—

Таблица П.6

Значение подвижности носителей заряда в кристаллах германия

Диапазон удельного сопротивления ρ , Ом · см	Подвижность электронов μ_n , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Подвижность дырок μ_p , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
0,1...0,23	1800	1300
0,24...0,49	2300	1400
0,50...0,89	2600	1500
0,90...2,40	3100	1600
2,50...5,90	3300	1760
6,00...15,9	3400	1760
16,0...45,0	3600	1760

Таблица П.7

Линейные коэффициенты испарения α [см/с] наиболее распространенных примесей в германии и кремнии

Расплав	Условия испарения	P	Sb	As
Кремний	Вакуум	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—
	Инертный газ	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—
Германий	Вакуум	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$

Таблица П.8

Физико-химические и электрические свойства важнейших полупроводников

Свойство	Si	Ge	GaAs	GaP	InP
	Тип структуры				
	Алмаз	Алмаз	Сфалерит	Сфалерит	Сфалерит
Параметр решетки, нм	0,5431	0,5658	0,5653	0,5451	0,5869
Плотность твердой фазы, г/см ³	2,33	5,33	5,32	4,07	4,78
Плотность жидкой фазы, г/см ³	2,53	5,62	5,71	4,60	5,15
Концентрация собственных атомов, см ⁻³	$5 \cdot 10^{22}$	$4,4 \cdot 10^{22}$	$2,2 \cdot 10^{22}$	$2,5 \cdot 10^{22}$	$2,0 \cdot 10^{22}$
Атомная (молекулярная) масса, у. е.	28,08	72,59	144,64	100,69	145,79
Температура плавления, °C	1417	936	1238	1467	1070
Давление паров в точке плавления, Па	—	—	$1,0 \cdot 10^5$ As	$35 \cdot 10^5$ P	$25 \cdot 10^5$ P
Кинематическая вязкость расплава, см ² /с	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ширина запрещенной зоны (300 К), эВ	1,12	0,665	1,43	2,26	1,35
Собственная концентрация носителей заряда (300 К), см ⁻³	10^{10}	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^6$		$6,9 \cdot 10^7$
Подвижность электронов в беспримесном полупроводнике (300 К), см ² /(В · с)	1400	3900	9500	190	4600
Подвижность дырок в беспримесном полупроводнике (300 К), см ² /(В · с)	480	1900	450	120	150

Таблица П.9

Термодинамические данные для расчета синтеза соединений A^3B^5

Давление двухатомного пара мышьяка над чистым мышьяком, Па	$\lg p_{As_2}^0 = 12,095 - \frac{9235}{T}$
Давление четырехатомного пара мышьяка над чистым мышьяком, Па	$\lg p_{As_4}^0 = 18,89803 - \frac{7797,912}{T} - 0,0008458T - 1,46899 \lg T$
Давление двухатомного пара фосфора над жидким фосфором, Па	$\lg p_{P_2}^0 = 11,205 - \frac{7175}{T}$
Давление четырехатомного пара фосфора над чистым фосфором, Па	$\lg p_{P_4}^0 = 34,14836 - \frac{7952,909}{T} - 0,00096303T - 7,20905 \lg T + 2,125$
Давление пара над конденсированным красным фосфором, Па	$\lg p_{P_4} = 11,404 - \frac{4296}{T}$
Константа равновесия реакции $2As_2 \rightleftharpoons As_4^*$	$\lg k_p = \lg \frac{p_{As_4}}{p_{As_2}^2} = -7,54 + 11,547/T$
Константа равновесия реакции $2P_2 \rightleftharpoons P_4$	$\lg k_p = \lg \frac{p_{P_4}}{p_{P_2}^2} = -7,662 + \frac{11,605,3}{T}$
Линейный коэффициент испарения мышьяка, см/с	$\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$
Линейный коэффициент испарения фосфора, см/с	$\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$

Таблица П.10

Параметры межатомного взаимодействия компонентов в жидкой фазе для бинарных систем полупроводников A^3B^5

Система	Параметр межатомного взаимодействия α_{jk} , Дж/моль
Ga–As	$\alpha_{Ga-As} = 21\,604 - 38,35T$
In–As	$\alpha_{In-As} = 16\,160 - 41,82T$
Ga–P	$\alpha_{Ga-P} = 8876 - 18,63T$
In–P	$\alpha_{In-P} = 14\,980 - 14,82T$

* При расчете констант равновесия для давления обычно используют внесистемную единицу – атмосферу, а затем полученное значение давления переводят в паскали (1 атм $\approx 10^5$ Па).

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: учеб. для вузов. 3-е изд. СПб.: Лань, 2003. 423 с.
- Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1982. 312 с.
- Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 452 с.
- Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 274 с.
- Рощин В. М., Силибин М. В. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники: в 2 ч. Ч. 2. М.: Бином, 2012. 180 с.
- Индий. Технологии получения / Л. А. Казанбаев, П. А. Козлов, В. Л. Кубасов, В. Ф. Травкин. М.: Руда и металлы, 2004. 168 с.
- Курносов А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Высш. шк., 1986. 386 с.
- Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 504 с.
- Методы и системы очистки газов: учеб. пособие / М. И. Баркан, М. А. Пашкевич, Е. Н. Домпальм, В. В. Бурмистрова / СПб. гос. горный ин-т (техн. ун-т). СПб., 2006. 94 с.
- Металлургия алюминия / Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин и др. Новосибирск: Наука, 1999. 438 с.
- Hibiya T., Hoshikawa K. Silicon // Bulk Crystal Growth in Electronic, Optical and Optoelectronic Materials / ed. by P. Capper. Wiley, 2005. 574 p.
- Mertens K. Photovoltaics. Fundamentals, Technology and Practice. Wiley, 2014. 294 p.
- Производство германия. АО "Германий". URL: <http://www.kras-germanium.com/production>.
- Химия и технология редких и рассеянных элементов / под ред. К. А. Большакова: в 2 ч. Ч. 1. М.: Высш. шк., 1976. 369 с.; ч. 2. 360 с.
- Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Технология материалов электронной техники / МИСИС. М., 1995.
- Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. Т. 3 / под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. Л.: Энергоатомиздат, 1988.
- Сорокин В. С., Александрова О. А. Технология полупроводниковых материалов: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2003. 66 с.

Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение / О. А. Александрова, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Д. Б. Чеснокова; под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Технолит, 2008. 240 с.

Александрова О. А., Мошников В. А. Новые углеродные материалы: практикум. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2008. 92 с.

Фазовые диаграммы состояния полупроводниковых систем / А. И. Максимов, Д. Б. Чеснокова, О. Ф. Луцкая, О. А. Александрова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2009. 112 с.

Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие / под ред. проф. В. А. Мошникова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2012. 187 с.

Александрова О. А., Мошников В. А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и наноэлектроники: практикум. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2007. 68 с.

Новые наноструктурированные материалы: лаб. практикум / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2015. 248 с.

Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч. 2. Углеродные и родственные слоистые материалы для современной наноэлектроники: учеб. пособие / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой; Науч.-издат. центр АЭТЕРНА. Уфа, 2016. 330 с.

Несмиянов А. Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1991. 396 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	5
1.1. Кремний	5
1.1.1. Источники.....	5
1.1.2. Свойства	5
1.1.3. Применение	5
1.1.4. Технология получения монокристаллического кремния	6
1.2. Германий	13
1.2.1. Источники.....	13
1.2.2. Свойства	14
1.2.3. Применение	14
1.2.4. Технология получения монокристаллического германия.....	15
1.3. Карбид кремния.....	22
1.3.1. Источники.....	22
1.3.2. Свойства	22
1.3.3. Применение	23
1.3.4. Технология получения монокристаллического карбида кремния.....	23
1.4. Арсенид галлия.....	29
1.4.1. Источники.....	29
1.4.2. Свойства	29
1.4.3. Применение	29
1.4.4. Технология получения монокристаллического арсенида галлия	30
1.5. Фосфид индия.....	45
1.5.1. Источники.....	45
1.5.2. Свойства	45
1.5.3. Применение	46
1.5.4. Технология получения монокристаллического фосфида индия.....	46
1. 6. Нитрид алюминия	55
1.6.1. Источники.....	55
1.6.2. Свойства	55

1.6.3. Применение	55
1.6.4. Технология получения монокристаллического нитрида алюминия	56
2. РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ РОСТА, ЛЕГИРОВАНИЯ И СИНТЕЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	73
2.1. Легирование кристаллов при выращивании методом Чохральского ...	73
2.1.1. Метод Чохральского.....	73
2.1.2. Равновесный и эффективный коэффициенты распределения примеси	76
2.1.3. Распределение примеси вдоль слитка при вытягивании кристаллов из расплава	81
2.1.4. Порядок выполнения работы	83
2.1.5. Контрольные вопросы и задания	84
2.2. Легирование кристаллов при выращивании методом Чохральского в случае летучей примеси.....	86
2.2.1. Распределение примеси вдоль слитка с учетом ее испарения из расплава.....	86
2.2.2. Марки полупроводниковых материалов	89
2.2.3. Порядок выполнения работы	91
2.2.4. Контрольные вопросы и задания	92
2.3. Определение концентрации легирующих и остаточных примесей и расчет их распределения по длине кристалла	93
2.3.1. Расчет концентрации легирующей примеси.....	93
2.3.2. Расчет массы легирующей примеси	98
2.3.3. Определение выхода годного материала в пассивных методах выращивания кристаллов	99
2.3.4. Порядок выполнения работы	100
2.3.5. Контрольные вопросы и задания	101
2.4. Зонная плавка	103
2.4.1. Метод зонной плавки	103
2.4.2. Распределение примеси вдоль слитка при зонной плавке	105
2.4.3. Зонная очистка (проход расплавленной зоны через однородный в среднем образец).....	107
2.4.4. Проход легирующей зоны через чистый исходный образец	108
2.4.5. Метод целевой загрузки.....	109
2.4.6. Легирование из газовой фазы в методе зонной плавки	110

2.4.7. Порядок выполнения работы	112
2.4.8. Контрольные вопросы и задания	113
2.5. Методы получения однородно легированных кристаллов при подпитке из жидкой фазы.....	115
2.5.1. Общие сведения о методах подпитки из жидкой фазы	115
2.5.2. Распределение примеси вдоль слитка в методе двойного капиллярного тигля	117
2.5.3. Выращивание монокристаллов методом плавающего тигля....	120
2.5.4. Контрольные вопросы и задания	122
2.6. Синтез полупроводниковых соединений A^3B^5 посредством взаимодействия паров летучего компонента с расплавом нелетучего	124
2.6.1. Расчет технологических параметров процесса синтеза полупроводниковых соединений A^3B^5 при взаимодействии паров летучего компонента с расплавом нелетучего	124
2.6.2. Контрольные вопросы и задания	129
СЛОВАРЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ	131
ПРИЛОЖЕНИЕ	135
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	141

Авров Дмитрий Дмитриевич,
Александрова Ольга Анатольевна,
Лебедев Андрей Олегович,
Мараева Евгения Владимировна,
Таиров Юрий Михайлович,
Фадеев Алексей Юрьевич

**Технология материалов микроэлектроники:
от минерального сырья к монокристаллу**

Учебное пособие

Редактор Э. К. Долгатов

Подписано в печать 17.04.17. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 9,25.
Гарнитура "Times New Roman". Тираж 116 экз. Заказ

Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ"
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5