Ю. М. ТАИРОВ, В. Ф. ЦВЕТКОВ

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

*Издание третье, стереотипное*

ЛАНЬ
Санкт-Петербург
2002

ББК 31.233
Т 14

Таиров Ю. М., Цветков В. Ф.
Т 14 Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: Учебник для вузов. 3-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2002. — 424 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 5-8114-0438-7

В учебнике изложены особенности протекания основных процессов (тепло- и массопередачи, химических, переработки сырьевых материалов, кристаллизации и стеклования, моделирования) при получении материалов электронной техники. Описаны технологические процессы получения важнейших полупроводниковых и диэлектрических материалов (в виде монокристаллов, стекла, керамики), используемых в электронной технике.

Издание предназначено для студентов университетов и технических вузов.

ББК 31.233

Рецензенты:
кафедра физики и технологии интегральной микроэлектроники Московского института электронной техники
(зав. кафедрой — д-р физ.-мат. наук, проф. В. Д. Вернер);
д-р техн. наук, проф. В. М. Андреев
(Московский авиационный институт им. Серго Орджоникидзе)

*Оформление обложки*
*С. Л. ШАПИРО, А. Ю. ЛАПШИН*

**Охраняется законом РФ об авторском праве.**
**Воспроизведение всей книги или любой ее части запрещается без письменного разрешения издателя.**
**Любые попытки нарушения закона будут преследоваться в судебном порядке.**

© Издательство «Лань», 2002
© Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков, 2002
© Издательство «Лань», художественное оформление, 2002

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . . 3

Глава 1. **Общая характеристика основных процессов технологии материалов электронной техники** . . . . . 5

§ 1.1. Технологический процесс, основные понятия . . . . . 5
§ 1.2. Основные процессы гетерогенных химико-технологических систем . . . . . 16
Процессы массопередачи . . . . . 16
Процессы теплопередачи . . . . . 22
Процессы тепло- и массопередачи с участием фазовых переходов . . . . . 23
Динамический, диффузионный и тепловой пограничные слои в процессах конвективного тепло- и массообмена . . . 24
Естественно-конвективные процессы . . . . . 27
Особенности тепло- и массопередачи в условиях невесомости (микрогравитации) . . . . . 31
Химические процессы . . . . . 36
Активное состояние твердофазных реагентов и продуктов 42
Технологическое горение . . . . . 45
Метастабильные состояния . . . . . 47

Глава 2. **Физико-химические основы процессов переработки сырьевых материалов** . . . . . 49

§ 2.1. Процессы измельчения и рассеивания твердых тел . . . 49
§ 2.2. Основы процессов разделения и очистки . . . . . 52
Общая характеристика чистоты вещества . . . . . 52
Общая характеристика процессов разделения и очистки . 53
Сорбционные процессы . . . . . 55
Процессы жидкостной экстракции . . . . . 64
Кристаллизационные процессы . . . . . 66
Процессы перегонки через газовую фазу . . . . . 75

Глава 3. **Физико-химические основы процессов затвердевания** . 94

§ 3.1. Образование кристаллических зародышей и стеклование 94
§ 3.2. Механизм и кинетика роста кристаллов . . . . . 111

Глава 4. **Технология получения монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов** . . . . . 124

§ 4.1. Получение кристаллов из твердой фазы . . . . . 124
§ 4.2. Получение кристаллов из жидкой фазы . . . . . 125
§ 4.3. Получение кристаллов из газовой фазы . . . . . 145
§ 4.4. Получение профильных монокристаллов . . . . . 150
§ 4.5. Управление технологическими процессами выращивания монокристаллов . . . . . 164

§ 4.6. Технология важнейших монокристаллических материалов 169
Кремний . . . . . 169
Арсенид галлия . . . . . 179

Глава 5. **Физико-химические основы процессов легирования монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов** 183

§ 5.1. Легирование кристаллов в твердой фазе . . . . . 183
§ 5.2. Легирование кристаллов в процессе выращивания из жидкой фазы . . . . . 185
§ 5.3. Легирование кристаллов в процессе выращивания из газовой фазы . . . . . 226
§ 5.4. Математическое моделирование процессов получения монокристаллов . . . . . 230

Глава 6. **Технология некристаллических материалов** . . . . . 242

§ 6.1. Особенности стеклообразного состояния и строение стекла 242
§ 6.2. Физико-химические основы стекловарения . . . . . 251
§ 6.3. Основы технологии стеклоизделий . . . . . 268
§ 6.4. Методы получения пленок стекла . . . . . 277
§ 6.5. Особенности получения стекол в условиях микрогравитации . . . . . 284
§ 6.6. Технология важнейших некристаллических материалов 286
Лазерные стекла . . . . . 286
Светочувствительные стекла . . . . . 289
Оптически- и магнитоактивные стекла . . . . . 292
Стекла для ультразвуковых линий задержки . . . . . 292
Стеклянные волоконные и пленочные оптические элементы 293
Халькогенидные полупроводниковые стекла . . . . . 307
Гидрированные аморфные полупроводники . . . . . 315

Глава 7. **Технология керамических и стеклокерамических материалов** . . . . . 322

§ 7.1. Основы технологии керамических материалов . . . . . 322
Приготовление шихты. Подготовка исходных материалов 324
Составление шихты и смешивание исходных компонентов 325
Добавки . . . . . 332
Гранулирование шихты . . . . . 334
Формование заготовок изделий . . . . . 335
Холодное прессование в пресс-формах . . . . . 336
Изостатическое прессование . . . . . 341
Вибрационное уплотнение . . . . . 342
Процессы термической обработки заготовок . . . . . 346
Удаление технологической связки . . . . . 346
Спекание . . . . . 347
Интенсификация процесса спекания . . . . . 354
Горячее прессование . . . . . 356
Управление структурообразованием в керамике в процессе спекания . . . . . 360
Методы получения пленочных керамических материалов 368
§ 7.2. Технология важнейших керамических материалов . . . 370
Установочная керамика . . . . . 370
Конденсаторная керамика . . . . . 375
Пьезокерамические материалы . . . . . 387
Ферритовая керамика . . . . . 390
§ 7.3. Технология ситаллов . . . . . 396

Заключение . . . . . 404

Контрольные вопросы и задачи . . . . . 405
Литература . . . . . 418
Предметный указатель . . . . . 419

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Для успешного развития электронной техники необходимым условием является разработка прогрессивных, экономичных, экологически чистых, безотходных технологических процессов, обеспечивающих электронную промышленность высококачественными материалами. Полупроводники и диэлектрики являются группой материалов электронной техники, на основе которых изготовляются активные и пассивные компоненты электронной аппаратуры. Технологические процессы получения этих материалов в виде монокристаллов, стекла, керамики имеют много общего, взаимодополняющего, что делает целесообразным их совместное рассмотрение.

Уровень и темпы развития технологии полупроводниковых и диэлектрических материалов неразрывно связаны с подготовкой высококвалифицированных специалистов. Роль технолога в современной промышленности значительно возросла, поскольку синтез новых материалов или совершенствование уже освоенных позволяет разрабатывать приборы с уникальными характеристиками, способные существенно повысить функциональные возможности электронной аппаратуры. Усложнение производства, а также значительное расширение номенклатуры выпускаемых материалов требуют от будущих инженеров электронной техники углубленного изучения теоретических основ технологии. Это обеспечивает успех в создании управляемой технологии, в прогнозировании состава и свойств получаемых материалов. Многообразие процессов, используемых в технологии материалов электронной техники,

сведено к обобщенным физико-химическим закономерностям их протекания. Теоретические основы технологии изложены в сочетании с описанием конкретных процессов получения важнейших полупроводниковых и диэлектрических материалов.

Авторы приносят глубокую благодарность сотрудникам кафедр «Диэлектрики и полупроводники» и «Технология производства радиодеталей» ЛЭТИ им. В. И. Ульянова (Ленина), принимавшим участие в обсуждении ряда методических вопросов, и рецензентам — зав. кафедрой физики и технологии интегральной микроэлектроники МИЭТ д.-ру физ.-мат. наук. проф. В. Д. Вернеру и д-ру техн. наук, проф. В. М. Андрееву за полезные советы и замечания.

*Авторы*

ГЛАВА 1

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

## § 1.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС, ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Технологический процесс получения материалов электронной техники — совокупность способов и процессов переработки сырья в проводники, полупроводники, диэлектрики и магнетики.

Способ переработки (в технологии его называют способом производства) — последовательное описание операций, протекающих в соответствующих аппаратах. Такое описание называют *технологической схемой*. Операция происходит в одном или нескольких аппаратах и представляет собой сочетание различных технологических процессов: тепловых, массообменных, механических и химических.

Материалы электронной техники получают в основном с помощью химико-технологических процессов, состоящих из ряда элементарных физических, физико-химических и химических процессов (операций), которые складываются из следующих основных стадий:

1) подготовки сырья и подвода реагирующих компонентов в зону реакции;

2) химических превращений (реакций);

3) отвода из зоны реакции полученных продуктов и выделения целевого продукта.

В первой стадии протекают физические процессы, в результате которых перерабатываемые материалы изменяют только свою внешнюю форму или физические свойства и химически неизмененными переходят во вторую стадию. Подвод реагирующих компонентов в зону реакции может совершаться диффузией или конвекцией, абсорбцией или десорбцией газов, конденсацией паров, плавлением твердых веществ или растворением их в жидкости, испарением жидкостей или возгонкой твердых веществ и др.

Во второй стадии протекают процессы, в которых исходные материалы претерпевают более глубокие превращения, вызывающие изменения не только физических свойств, но также агрегатного состояния и химического состава вещества. В реагирующей системе обычно происходит несколько последовательных (а иногда

и параллельных) химических реакций, приводящих к образованию основного продукта, а также ряд побочных реакций между основными исходными веществами и примесями, наличие которых в исходном сырье неизбежно. В результате кроме основного образуются побочные продукты (материалы, имеющие народнохозяйственное значение) или отходы производства, т. е. продукты реакций, не имеющие значительной ценности. Побочные продукты и отходы производства могут образоваться как при основной реакции наряду с основным продуктом, так и вследствие побочных реакций между основными веществами и примесями. Обычно при анализе производственных процессов учитываются не все реакции, а лишь те из них, которые оказывают определяющее влияние на количество и качество получаемых основных продуктов.

В третьей стадии химических превращений нет, здесь происходит разделение: выделяются целевой (основной) продукт, побочные продукты и оставшиеся исходные реагенты, которые могут быть возвращены в начало процесса.

Для организации и оптимизации технологического процесса большое значение имеет его технологический режим. *Технологическим режимом* называют совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта. Для большинства технологических процессов производства материалов электронной техники основными параметрами режима являются температура, давление, способ подвода и перемешивание реагентов и др. Параметры технологического режима определяют принципы конструирования соответствующих реакторов. Оптимальному значению параметров технологического режима соответствуют максимальные производительность аппаратов и производительность труда персонала, обслуживающего процесс.

По характеру протекания во времени технологические процессы подразделяют на периодические, непрерывные и комбинированные.

Периодический процесс характеризуется единством места протекания отдельных его стадий и неустановившимся состоянием во времени. В периодических процессах конечный продукт выгружают полностью из аппарата или частично через определенные промежутки времени. После разгрузки аппарата в него загружают новую порцию исходных материалов и производственный цикл повторяется. Вследствие неустановившегося состояния во времени при периодическом процессе в любой точке массы обрабатываемого материала или в любом сечении аппарата отдельные физические величины или параметры (температура, давление, концентрация компонентов и др.), характеризующие процесс и состояние веществ, подвергающихся обработке, меняются в течение времени протекания процесса.

Непрерывный процесс характеризуется единством времени протекания всех его стадий, установившимся состоянием

и непрерывным отбором конечного продукта. Вследствие установившегося состояния в любой точке массы обрабатываемого материала или в любом сечении непрерывно действующего аппарата физические величины или параметры в течение всего времени протекания процесса остаются практически неизменными.

Комбинированный процесс представляет собой любой непрерывный процесс, отдельные стадии которого проводятся периодически, либо такой процесс, одна или несколько стадий которого проводятся непрерывно.

Непрерывные процессы имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с периодическими и комбинированными. В связи с этим в настоящее время во всех отраслях техники стремятся перейти от периодических к непрерывным производственным процессам.

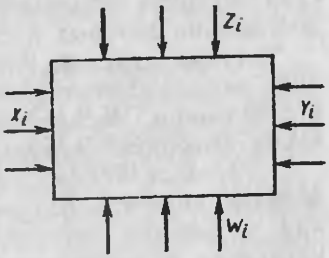


Рис. 1.1. Схема технологического процесса как большой системы

Современный анализ всего технологического процесса производства материалов электронной техники осуществляют на основе системного подхода, где основным является понятие «большая система» или «большая технологическая система», включающее совокупность происходящих физико-химических и механических процессов, объектов обработки и средств для их реализации. Технологический процесс как большая система схематически представлен на рис. 1.1. Здесь $X_1$, $X_2$, . . ., $X_m$ — входы системы или параметры определения исходных продуктов; $Y_1$, $Y_2$, . . ., $Y_n$ — выходы системы или выходные параметры конечного продукта; $Z_1$, $Z_2$, . . ., $Z_l$ — контролируемые и управляющие факторы, необходимые для поддержания определенного технологического процесса; $W_1$, $W_2$, . . ., $W_k$ — неконтролируемые (возмущающие) факторы, оказывающие случайное возмущающее воздействие на процесс.

Охарактеризуем основную группу парамегров, определяющих течение процесса и его состояние в любой момент времени.

1. *Входные параметры* $X_i$ ($i$=1, 2, . . ., $m$). К ним относятся величины, которые могут быть определены экспериментально, но возможность воздействия на них в течение процесса отсутствует. Значения этих параметров не зависят от режима процесса. Например, в процессах получения монокристаллов входным параметром может быть состав исходного сырья, загружаемый в печь.

2. *Выходные параметры конечного продукта* $Y_i$ ($i$=1, 2, . . ., $n$). К ним относят те характеристики системы, значения которых определяются режимом изучаемого процесса в системе, подвергающейся воздействию входных, управляющих и неконтролируемых факторов.

3. *Управляющие параметры* $Y_i$ ($i=1, 2, \ldots, l$). Это те параметры процесса, на которые можно оказывать влияние в соответствии с теми или иными требованиями, что позволяет управлять процессом.

4. *Неконтролируемые (возмущающие) параметры* $W_i$ ($i=1, 2, \ldots, k$). Значения их изменяются случайно с течением времени и обычно не могут быть измерены на протяжении процесса.

Формализация системы осуществляется с помощью математической модели, выражающей связь между выходными параметрами системы, параметрами состояния и входными управляющими и возмущающими переменными. Выбор совокупности характеристик процесса определяется главным образом теми целями, для достижения которых и строится математическая модель процесса.

**Система моделей.** В технологии материалов электронной техники моделирование технологических процессов используется для исследования, управления и обучения. В зависимости от назначения выделяют следующую систему моделей.

1. *Модели для исследования процессов.* Главной целью таких моделей является получение полных знаний о объекте в целом или отдельных его сторонах. Их основу составляет сжатое, наглядное и взаимосвязанное отражение накопленных представлений о физических, физико-химических и других закономерностях протекания процессов. Особенностью моделей этого уровня является достаточно глубокое отражение отдельных сторон и явлений (например, анализ гидродинамики расплава при выращивании кристаллов), однако замкнутое математическое описание для взаимосвязи процессов во многих случаях отсутствует. Основным назначением таких моделей является получение новых знаний, проникновение во внутренний механизм явлений и процессов. Второе важное направление связано с возможностью использования этих моделей для синтеза алгоритмов управления и выбора эффективных управляющих воздействий.

2. *Модели для расчета и оптимизации технологии.* Такие модели применяются для расчетов технологических процессов и используются в виде инструкций по ведению процесса в проектируемых и действующих агрегатах или в виде задающих установок автоматическим регуляторам. Для этой цели могут использоваться либо определенным образом модифицированные модели, описанные выше, либо создаваться специальные модели в ориентации на достижение целевых технологических критериев.

3. *Модели для прогнозирования оптимальных траекторий процесса во времени.* В основу таких моделей могут быть положены представления, полученные с помощью моделей двух рассмотренных выше уровней. Однако наиболее существенным здесь является отражение особенностей протекания, например, отдельных процессов варки стекла в зависимости от конкретных начальных условий и состояния с учетом взаимосвязей управляемых и внут-

ренних параметров, что может оказывать значительное влияние на прогнозируемые программные режимы. Эти модели целесообразно использовать для «проигрывания» процессов в ускоренном масштабе времени, например перед предстоящей варкой стекла, когда становятся известными начальные условия (состав стекла, температура и т. д.), для выбора оптимального распределения управляющих воздействий во времени (по ходу варки).

4. *Модели для стабилизирующего или следящего регулирования.* Модели этого уровня должны отличаться наибольшей простотой и оперативностью отражения динамики процесса. При построении таких моделей широко используется функциональный подход. Они чаще всего описываются зависимостями линейного вида и справедливы для управления по отдельным каналам в относительно узком диапазоне изменения переменных.

5. *Модели для автоматизированных систем обучения и повышения квалификации на основе тренажерных комплексов.* Тренажеры как средство обучения имеют следующие основные достоинства: замена реального объекта учебной информационной моделью, позволяющей выделить наиболее существенные для обучения стороны и элементы, в том числе редко встречающиеся и аварийные ситуации, вести подготовку пооперационно и поэтапно с постепенным переходом от простого к сложному; возможность изменения параметров моделируемого объекта и масштаба времени, позволяющая повысить интенсивность обучения, например, за счет многократного повторения необходимых ситуаций; резкое сокращение материальных и энергетических затрат на обучение по сравнению с обучением на реальном объекте и др. К моделям, предназначенным для тренажерных комплексов, по сравнению с моделями для управления предъявляются менее жесткие требования по количественной адекватности, но зато в них необходима более высокая степень качественной аналогии.

**Понятие о вычислительном технологическом эксперименте.** Под вычислительным технологическим экспериментом (ВТЭ) понимается такая организация исследований, при которой на основе математической модели проводится изучение технологических устройств и процессов с помощью ЭВМ, моделируется их поведение в различных условиях, находятся оптимальные технологические параметры и режимы действующих или проектируемых конструкций. Идеологической базой ВТЭ является математическое моделирование, методологической — теория вычислительных алгоритмов, технической — современные электронные вычислительные машины. Основы вычислительного эксперимента заложены академиком А. А. Самарским.

Необходимость использования ВТЭ вызвана тем, что решение современных научно-технологических задач, отличающихся чрезвычайно сложным математическим описанием, традиционными методами становится затруднительным, а в некоторых случаях

вообще невозможным. В настоящее время в программу проведения крупных технологических экспериментов в обязательном порядке включается этап ВТЭ, позволяющий выполнить предварительное «просчитывание» для уточнения и коррекции плана проведения эксперимента и прогнозирования ожидаемых результатов. Причем ВТЭ позволяет провести исследования в достаточно широком диапазоне значений параметров процесса без модификации существующих установок или разработки новых. Кроме того, при комплексном взаимодействии многих физико-химических явлений и параметров ВТЭ позволяет рассматривать влияние каждого явления или параметра на технологический процесс в отдельности.

Рассмотрим основные задачи ВТЭ, решаемые, например, при проектировании технологических процессов. Их условно делят на следующие четыре группы: анализ технологических процессов; синтез технологических процессов; диагностика; прогноз.

При анализе технологического процесса ВТЭ используется для решения следующих основных задач:

1. Определение «диапазона устойчивого функционирования» технологического процесса, т. е. такой области значений управляющих параметров, любые изменения которых в этой области не приводили бы к нарушению ограничений, наложенных на выходные параметры процесса.

2. Определение критических условий ведения технологического процесса.

3. Установление степени влияния технологических параметров на режимы ведения процесса и его выходные параметры.

4. Исследование влияния изменений технологических режимов процесса и конструкции технологической установки на показатели качества процесса.

5. Выявление важнейших точек технологической установки, в которых необходимо расположение датчиков для контроля основных параметров процесса и управления.

6. Исследование характера поверхности отклика оптимизируемых при проектировании функций для обоснования выбора метода поиска экстремума.

К группе задач синтеза технологических процессов можно отнести:

1. Оптимизацию технологических режимов процесса для действующей технологической установки.

2. Оптимизацию конструкционных параметров действующей технологической установки.

3. Оптимизацию действующего технологического процесса путем одновременной оптимизации технологических режимов и конструкционных параметров действующей технологической установки.

4. Проектирование оптимального технологического процесса.

Из приведенных задач особую важность представляет последняя, так как в этом случае применение ВТЭ позволяет решать задачу значительно более общую, чем задача оптимизации действующего технологического процесса, идущего на уже существующей установке. При проектировании же нового процесса или совершенствовании имеющегося без ориентации на существующую базовую технологическую установку ВТЭ позволяет проектировать оптимальный технологический процесс путем одновременного решения следующих задач: проектирование оптимальных технологических режимов процесса; проектирование оптимальных конструкционных и временных параметров технологической установки; проектирование оптимальной системы управления процессом, включая систему датчиков.

К задачам диагностики относятся:

1. Определение характеристик надежности технологической установки и технологического процесса в целом.
2. Диагностика правильности функционирования технологического процесса.
3. Исследование устойчивости функционирования технологического процесса при наличии различного рода случайных воздействий на процесс.
4. Автоматизированное построение диагностической таблицы.

В группу задач прогноза входят следующие:

1. Прогнозирование показателей качества технологического процесса.
2. Оценка влияния предполагаемых технических достижений на показатели качества технологического процесса.
3. Проектирование и исследование новых схем проведения процесса и новых технологических режимов.

Приведенный перечень задач, естественно, является обобщенным. При проектировании конкретных технологических процессов часть из перечисленных задач может быть исключена или могут быть введены новые задачи.

Для проектирования технологических процессов исключительно важное значение имеют и сопутствующие ВТЭ: по обработке данных натурного эксперимента и по изучению свойств технологической среды. Первый из этих ВТЭ реализуется в ходе проверки адекватности используемых в основном ВТЭ моделей с результатами натурных экспериментов. Второй сопутствующий ВТЭ направлен на получение базы данных для основного ВТЭ, так как наличие информации о параметрах технологической среды позволяет производить поиск в достаточно широком интервале значений параметров процесса и оценивать влияние изменений, вносимых в технологический процесс, на показатели качества процесса.

**Понятие об автоматизированном проектировании технологических процессов.** Основными задачами проектирования технологических процессов получения материалов электронной техники

являются: определение принципиальной конструкции технологического аппарата; определение числовых характеристик конструкции технологического аппарата (параметрический синтез); нахождение «чувствительных» точек процесса (наиболее адекватно реагирующих на изменение состояния процесса) и разработка системы датчиков контроля; разработка системы исполнительных механизмов; расчет технологических режимов и решение задач оптимального управления процессом.

До недавнего времени традиционный подход к проектированию технологических процессов складывался из двух этапов: разработки технологического аппарата (установки) и экспериментального подбора технологических режимов. Одним из недостатков такого подхода является то, что успех проектирования существенно зависит от способностей проектировщика-технолога, его опыта и интуиции. Кроме того, разработка технологического аппарата и подбор режимов ведутся изолированно друг от друга; не учитывается, как принимаемые проектные решения технологического аппарата скажутся на возможности оптимизации процесса за счет подбора режимов обработки материалов. Эти недостатки позволяют характеризовать отмеченный подход к проектированию технологических процессов как субъективный и чаще всего неоптимальный.

Внедрение вычислительной техники в процесс проектирования привело к созданию систем автоматизированного проектирования (САПР), позволивших заменить эмпирическое решение при подборе параметров конструкции аппарата и технологических режимов оптимальным решением, полученным с использованием математических методов многопараметрической оптимизации. Кроме того, внедрение вычислительной техники позволяет использовать высокоинформативные аналитические модели технологических процессов, а также позволяет заменить натурный эксперимент математическим моделированием и таким образом снизить материальные затраты и время на проектирование. При этом можно изменять не только параметры технологического режима, но и конструкционные параметры установки и, следовательно, взаимосвязанно решать вопросы проектирования технологического аппарата и определения технологических режимов.

Общая схема основных этапов при автоматизированном проектировании технологических процессов представлена на рис. 1.2. Она аналогична схеме при обычном проектировании, но имеет свои особенности.

Этап *предварительного анализа технологического процесса* при автоматизированном проектировании преследует две цели: получение формализованных описаний физико-химических явлений технологического процесса; исследование процесса при помощи вычислительного эксперимента над процессом.

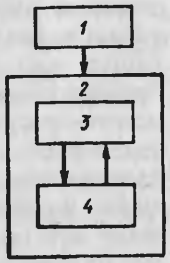



Рис. 1.2. Функциональная схема этапов проектирования технологических процессов:

*1* — анализ технологических процессов; *2* — синтез технологических процессов; *3* — генерация проектных решений; *4* — анализ (проверка) проектных решений путем вычислительного эксперимента

Главная цель формализации (моделирования) процесса — описать процесс на языке математики в виде математических соотношений (разработать математическую модель процесса) и реализовать эту модель в виде программы, позволяющей проводить вычислительный эксперимент для проектирования. Порядок построения математических моделей технологических процессов имеет следующий вид: постановка задачи моделирования; структуризация (разработка структуры модели); разработка формального описания подсистем; построение математических моделей; проверка адекватности моделей; использование модели (исследование процесса) при помощи вычислительного технологического эксперимента над моделью.

Приведенная последовательность этапов анализа процесса является до некоторой степени условной. На практике анализ — сложный процесс, допускающий возврат к предыдущим этапам и их повторное проведение. Тем не менее указанные этапы анализа процесса являются основополагающими: они должны присутствовать при автоматизированном анализе любой технологии, при этом удельный вес каждого этапа может изменяться в зависимости от целей разработки модели и вида технологического процесса. Содержание и особенности каждого из этапов в целом должны обеспечивать построение математических моделей процессов, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к моделям в САПР технологических процессов. Так, например, для проектирования новых технологических процессов недостаточно, чтобы модель адекватно описывала существующие экспериментальные результаты. Надо, чтобы модель правильно отражала возможные изменения любых конструкционных параметров установки, в том числе и тех, которые в ходе эксперимента оставались постоянными. Отсюда следует особое требование к моделям, предназначенным для САПР технологических процессов: в число входных параметров модели должны быть включены не только управляющие воздействия, но и конструкционные параметры установки. Кроме того, одна из поставленных целей внедрения автоматизированного проектирования — замена натурных испытаний вычислительным экспериментом — не позволяет широко использовать экспериментальные методы при построении и проверке адекватности моделей (в том числе, когда получение каждого результата сопровождается созданием специальной установки). В то же время в отличие от моделей, используемых в системах управления, требования к

точности расчета выходных параметров здесь невысоки: при проектировании технологических процессов достаточно знать, возрастет или уменьшится критерий оптимальности в результате принятия того или иного проектного решения. Следует также отметить, что математическая модель должна быть адаптивной, позволяющей легко переходить к другим модификациям или обновлять данные. Поэтому процессы построения и проверки адекватности модели продолжаются в ходе ее эксплуатации. На этом этапе использования модели происходит уточнение коэффициентов модели, вносятся оперативные изменения, отражающие изменения системы со временем.

*Синтез технологических процессов* (рис. 1.2) является важным этапом автоматизированного проектирования и реализует следующие функции: генерацию и проверку проектных решений, причем для проверки проектных решений используется вычислительный эксперимент. Генерация проектных решений сводится к отысканию набора непрерывных входных параметров модели процесса, поэтому рассматриваемые вопросы относятся к параметрическому синтезу.

По способу генерации проектных решений возможны два варианта автоматизированного проектирования технологических процессов. В первом варианте проектные решения предлагает конструктор-технолог и путем вычислительного эксперимента производится автоматизированный анализ эффективности этих решений. Во втором варианте осуществляется автоматизированный параметрический синтез оптимальных технологических процессов, при котором в качестве генератора проектных решений выступает вычислительный метод на основе ЭВМ.

Эффективность использования каждого из указанных двух вариантов автоматизированного проектирования технологических процессов зависит от типа решаемой задачи. Достоинства первого варианта заключаются в возможности максимально использовать опыт и знания конструктора-технолога. Это позволяет эффективно решать многоэкстремальные задачи проектирования.

Преимущества второго варианта функционирования системы автоматизированного проектирования заключаются в том, что поиск оптимального решения в этом случае осуществляется более последовательно и систематизированно, в том числе и среди непривычных для технологов вариантов.

**Моделирование и оптимальное управление технологическими процессами.** Как объекты управления реальные технологические процессы в большинстве своем нестационарны, нелинейны, многомерны, со многими внутренними обратными связями, невелика или отсутствует вовсе предварительная информация о форме и степени взаимосвязи между переменными в динамике в реальных условиях эксплуатации. Это значительно усложняет получение адекватного математического описания технологических процессов как

объектов управления. Разработка моделей для оптимального управления может осуществляться на стадии проектирования технологических процессов.

Решение задачи оптимального управления технологическим процессом на основе его математической модели решается с помощью автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУ ТП). АСУ ТП — это человеко-машинная система, обеспечивающая автоматизированный сбор и обработку информации, на основе которой она осуществляет выработку и реализацию управляющих воздействий на технологический объект управления в соответствии с принятым критерием управления. При этом роль человека, как и в любой АСУ, весьма существенна. Так как ряд ответственных задач в силу их сложности, многогранности и неизученности не поддается формализации, их решение не может быть полностью автоматизированно и остается за человеком. Важно подчеркнуть, что АСУ ТП осуществляет воздействие на объект в том же темпе, что и протекающие в нем технологические процессы, обеспечивает управление технологическим объектом в целом, а ее технические средства участвуют в выработке решений по управлению. Последними двумя обстоятельствами АСУ ТП качественно отличается от традиционных систем автоматизации, которые, по существу, представляют собой технические средства для автоматизации действий человека на том или ином участке процесса. В отличие от этого в АСУ ТП реализуется автоматизированный процесс принятия решений по управлению технологическим объектом как единым целым, для чего в АСУ ТП применяются различные «интеллектуальные» автоматические устройства переработки информации, прежде всего современные средства вычислительной техники.

По уровню, занимаемому в организационно-производственной иерархии, различают АСУ ТП нижнего (первого) и верхнего (второго) уровней, а также многоуровневые системы. К системам нижнего (первого) уровня относят АСУ ТП, управляющие агрегатами, установками, участками производства и не имеющие в своем составе других АСУ ТП. К АСУ ТП второго уровня относят автоматизированные системы, управляющие группами установок, цехами, производствами, в которых отдельные участки (агрегаты, установки) оснащены своими системами управления, в том числе, возможно, АСУ ТП первого уровня, причем оперативный персонал последних подчинен персоналу АСУ ТП второго уровня. Отметим, что АСУ с двухуровневой организационной структурой, объединяющие в своем составе АСУ ТП первого и второго уровней и реализующие согласованное управление как отдельными технологическими установками, так и их совокупностью (цехом, производством), можно считать интегрированными АСУ ТП.

В управлении технологическими процессами на основе их моделирования появилось новое перспективное направление ор-

ганизации технологии, основанное на учете внутреннего саморазвития процесса и идеях синергетики. Под действием этого направления меняется сам подход к технологии: хорошей технологией считается такая, которая в режиме нормальной эксплуатации практически не нуждается в электронных средствах автоматического регулирования, а обеспечивается за счет оптимальной взаимосвязи технологических параметров. В основе такого подхода лежит недавно сформировавшийся раздел науки, получивший название *теории самоорганизации* или *синергетики*, уже приводящий в ряде случаев к разработке оптимальной технологии как самоорганизующейся и самоадаптирующейся системы. автономно действующей в каждом из предусмотренных вариантов нормальной эксплуатации. Моделирование технологических процессов и на основе этого синтез алгоритмов управления в этих случаях направлены на оптимальный выбор рациональных воздействий, согласованных с внутренними свойствами объекта.

## § 1.2. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Реальные процессы получения материалов электронной техники являются гетерогенными химико-технологическими процессами. При их анализе наряду с химической реакцией получения заданного продукта необходимо учитывать соответствующие физические явления, связанные с макросостоянием системы и накладывающиеся на основной химический процесс. Наиболее важными из них являются: а) массоперенос исходных реагентов в зону реакции и продуктов реакции из этой зоны; б) теплоперенос между зоной реакции и окружающей средой. Дадим характеристику главных особенностей этих составляющих гетерогенного химико-технологического процесса.

### Процессы массопередачи

Они характеризуются переносом вещества из одной фазы в другую. Путем переноса одного (или более) компонента из фазы в фазу можно разделять, а также и получать как гетерогенные, так и гомогенные системы (газовые смеси, жидкие или твердые растворы и др.).

Массопередача представляет собой сложный процесс, включающий перенос вещества в пределах одной фазы, через поверхность раздела фаз и в пределах другой фазы.

Перенос вещества из фазы к границе раздела фаз или в обратном направлении, т. е. в пределах одной из фаз, называют *массоотдачей*. Распределяемое вещество внутри каждой фазы переносится путем молекулярной и конвективной диффузии, поэтому процессы массопередачи часто называют также *диффузионными*.

Движущей силой процессов массопередачи является разность химических потенциалов распределяемого вещества, характеризующая степень отклонения системы от состояния равновесия. В простейших случаях диффундирующее в пределах фазы вещество перемещается от точки с большей концентрацией к меньшей, и в расчетах движущую силу процессов массопереноса выражают приближенно через разность концентраций. В реальных условиях проведения технологических процессов для определения направления массопереноса необходим учет не только разности концентраций переносимого вещества, но и градиента температур и градиента давлений, вызванных внешними силами. Предельным состоянием процесса массопередачи является достижение состояния равновесия системы.

При расчете и анализе процессов массопередачи необходимо рассматривать следующие три стороны явлений:

— необходимые и достаточные условия для существования в системе данного количества фаз и законы распределения компонентов в них, определяемые правилом фаз и законами равновесия;

— необходимые и достаточные условия, создаваемые для проведения процессов и называемые рабочими условиями; рабочие условия определяют путем задания начальных и конечных концентраций перерабатываемых продуктов и их количеств, связь между которыми выражается в виде так называемых рабочих линий процесса;

— необходимые и достаточные условия, определяющие скорость перехода вещества из одной фазы в другую, зависящие от движущей силы процесса, физических свойств систем и гидродинамических условий проведения процесса; связь между этими факторами устанавливается с помощью уравнений диффузионной кинетики.

Учет этих особенностей явлений массопередачи позволяет обоснованно подойти к оптимизации параметров технологического процесса.

*Скорость массопередачи* связана с механизмом переноса распределяемого вещества в фазах, между которыми происходит массообмен.

Перенос вещества внутри фазы может происходить путем молекулярной диффузии либо конвекции и молекулярной диффузии одновременно. Посредством одной молекулярной диффузии вещество перемещается, строго говоря, лишь в неподвижной среде. В движущейся среде перенос вещества осуществляется как молекулярной диффузией, так и самой средой в направлении ее движения или отдельными ее частицами в разнообразных направлениях. Как будет показано далее, в турбулентном потоке перенос молекулярной диффузией преобладает только вблизи границы фазы. При турбулентном течении жидкости возникают нерегулярные пульсации скорости, под действием которых наряду с общим движением

потока происходит перемещение его частиц во всех, в том числе и в поперечном, направлениях.

Конвективный перенос вещества, осуществляемый под действием турбулентных пульсаций, часто называют турбулентной диффузией.

Механизм процессов межфазного переноса. Рассмотрим особенности процессов массопередачи в системах с подвижной поверхностью раздела (системы газ (пар) — жидкость или жидкость — жидкость) и в системах, содержащих твердую фазу.

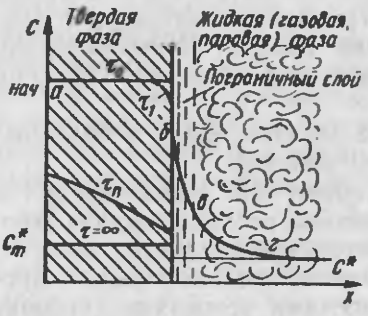



Рис. 1.3. Схема изменения концентраций распределяемого вещества для процесса массопередачи в системе с твердой фазой

Массопередача между твердой и в общем случае движущейся жидкой (газовой или паровой) фазами складывается из двух процессов: 1) перемещение распределяемого вещества внутри твердого тела к поверхности раздела фаз (или от нее) вследствие внутренней массоотдачи, или массопроводности; 2) переноса того же вещества в жидкости (газе или паре) путем внешней массоотдачи. Таким образом, массопередача складывается из внутренней и внешней диффузий.

Поскольку скорость диффузии в твердой фазе очень мала, перенос вещества в ней представляет собой неустановившийся процесс. В начальный момент времени $\tau_0$ концентрация распределяемого вещества в толщине твердого тела постоянна ($C_{нач} = \text{const}$). По мере перехода вещества из поверхностного слоя в омывающую фазу в твердом теле возникает градиент концентрации $dC/dx$, который изменяется во времени (рис. 1.3). Далее вещество поступает в поток жидкости (газа или пара), омывающий твердую фазу. Процесс массопереноса в омывающей фазе связан со структурой турбулентного потока в ней. При турбулентном движении потока у твердой стенки образуется ламинарный пограничный слой. В пограничном слое непосредственно у поверхности твердого тела массоперенос осуществляется молекулярной диффузией, и здесь наблюдается наиболее резкое, близкое к линейному, изменение концентрации вещества. При удалении от границы раздела возрастает роль турбулентной диффузии и, наконец, в основной массе омывающей фазы вещество переносится преимущественно турбулентной диффузией. Концентрация распределяемого вещества в этой части фазы снижается более плавно, приближаясь в пределе к равновесной концентрации $C^*$.

Типичная картина изменения концентрации распределяемого вещества в соприкасающихся фазах в момент времени $\tau_1$ изобра-

жена линией *абвг* (рис. 1.3). В пределе при $\tau \to \infty$ концентрация вещества в твердой фазе также уменьшается до равновесной $C^*$.

Процесс переноса вещества в твердом теле при массопроводности подчиняется законам Фика для молекулярной диффузии и описывается дифференциальными уравнениями

$$\vec{j} = -K\nabla C, \tag{1.1}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = K\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right), \tag{1.2}$$

где $K$ — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом* массопроводности, представляющий собой коэффициент диффузии распределяемого вещества в твердом теле.

Решение задачи массопроводности связано с решением (1.2) совместно с уравнением, описывающим условия переноса на границе взаимодействующих фаз, т. е. граничным условием. Указанное условие находят, приравнивая плотность потока вещества $j$, подводимого к границе раздела фаз вследствие массопроводности (1.1), и плотность потока, отводимого от границы раздела в омывающую фазу, описываемого уравнением массоотдачи. Рассмотрим особенности процессов массопередачи в системах с подвижной поверхностью раздела системы газ (пар) — жидкость или жидкость — жидкость.

На рис. 1.4 представлена схема, поясняющая процесс массопередачи в указанных системах. Соприкасающиеся фазы $\Phi_x$ и $\Phi_y$ постоянно находятся в движении друг относительно друга, вследствие чего и граница раздела между ними также движется.

Предположим, что перенос распределяемого вещества $M$ происходит из фазы $\Phi_y$, где его концентрация выше равновесной, в фазу $\Phi_x$, причем будем считать для общности, что перенос вещества происходит в условиях турбулентного движения фаз. Процесс массопередачи представим состоящим из основной массы фазы $\Phi_y$ к поверхности раздела фаз, переноса через саму поверхность раздела и массоотдачи от поверхности раздела к основной массе фазы $\Phi_x$.

В основной массе фаз вещество переносится турбулентной диффузией и концентрации распределяемого вещества здесь практически постоянны (рис. 1.4). В пограничном слое вследствие тормозящего действия сил трения между фазами и сил поверхностного натяжения на границе фаз происходит постепенное затухание турбулентности, в результате чего в этой области наблюдается резкое изменение концентрации вещества вплоть до границы раздела фаз. Так же и в рассмотренной системе с твердой фазой, скорость переноса в этом пограничном слое очень мала, поскольку она определяется скоростью молекулярной диффузии. Сопротивлением переносу через саму поверхность раздела фаз пренебрегают, так как обычно оно мало. Таким образом, процесс массопереноса

в рассматриваемой системе лимитируется переносом в пограничных слоях и для его интенсификации необходимо уменьшать толщины этих слоев, повышая степень турбулентности потока, например, путем увеличения до некоторого предела скорости движения фаз.

Сложность и недостаточная изученность турбулентного движения жидкостей и газов (паров) затрудняют создание теоретических моделей массопередачи, большинство которых представляет собой в той или иной степени упрощенные схемы механизма массопереноса, основанные на следующих допущениях.

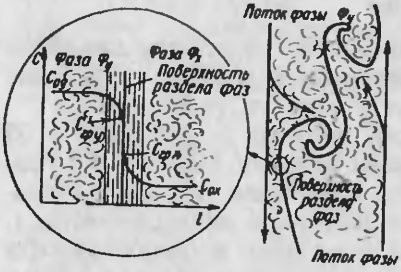



Рис. 1.4. Схема изменения концентраций распределяемого вещества в фазах для процессов массопередачи в системах с подвижной поверхностью раздела

1. Общее сопротивление массопереносу вещества из фазы в фазу складывается из сопротивлений двух фаз и поверхности раздела фаз. В большинстве случаев сопротивление поверхности раздела можно считать равным нулю. Далее предполагается, что процессы переноса в пределах каждой фазы протекают независимо друг от друга и общее сопротивление можно рассматривать как сумму фазовых сопротивлений.

2. На поверхности раздела фазы находятся в равновесии, причем равновесие на границе раздела фаз устанавливается значительно быстрее изменения средней концентрации в основной массе фазы.

Для практических целей принимают, что скорость массоотдачи в пределах каждой из жидкой или газообразной фаз пропорциональна движущей силе, равной разности концентраций в основной массе и на границе фазы. Отсюда, если распределяемое вещество переходит из фазы $\Phi_y$ в фазу $\Phi_x$, основное уравнение массоотдачи, определяющее плотность потока вещества, переносимого в пределах каждой из фаз (к границе фазы или в обратном направлении), выражается следующим образом:

в фазе $\Phi_y$

$$j_y = \beta_y (C_{0y} - C_{гр\,y}); \qquad (1.3)$$

в фазе $\Phi_x$

$$j_x = \beta_x (C_{гр\,x} - C_{0x}), \qquad (1.4)$$

где разности концентраций $(C_{0y} - C_{гр\,y})$ и $(C_{гр\,x} - C_{0x})$ представляют собой движущую силу процесса массоотдачи соответственно в фазах $\Phi_y$ и $\Phi_x$, причем $C_{0y}$ и $C_{0x}$ — средние концентрации в основной массе каждой из фаз, $C_{гр\,y}$ и $C_{гр\,x}$ — концентрации у границы соответствующей фазы.

Коэффициенты пропорциональности $\beta_y$ и $\beta_x$ в (1.3) и (1.4) называют *коэффициентами массоотдачи*. Они показывают, какое количество вещества переходит от поверхности раздела фаз в глубь фазы (или в обратном направлении) через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе, равной единице. Коэффициент массоотдачи является не физической константой, а кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств фазы (плотности, вязкости и др.) и гидродинамических условий в ней (ламинарный или турбулентный режим течения), связанных, в свою очередь, с физическими свойствами фазы, а также с геометрическими факторами, определяемыми конструкцией и размерами технологического реактора. Таким образом, $\beta$ является функцией многих переменных, что значительно усложняет ее расчет и опытное определение. Коэффициент массоотдачи учитывает как молекулярный, так и конвективный перенос вещества в фазе.

Сложность расчета процесса массоотдачи связана и с тем, что практически невозможно измерить концентрации вещества непосредственно у границы раздела фаз. Учитывая это, основное уравнение массопередачи, определяющее плотность потока вещества, переносимого из фазы в фазу, выражают через равновесные и рабочие концентрации:

$$j = K_y (C_y - C_y^*) \tag{1.5}$$

или

$$j = K_x (C_x^* - C_x), \tag{1.6}$$

где $K_y$ и $K_x$—коэффициенты массопередачи, показывающие, какое количество вещества переходит из фазы в фазу за единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе массопередачи, равной единице; $C_y^*$ и $C_x^*$ — равновесные концентрации распределяемого вещества в данной фазе, соответствующие его рабочим концентрациям $C_x$ и $C_y$ соответственно в основной массе другой фазы (рис. 1.4).

Таким образом, в представленных уравнениях движущая сила процесса массопередачи, как отмечалось, выражается разностью между рабочей и равновесной концентрациями (или наоборот), отражающей меру отклонения системы от состояния равновесия. Следует подчеркнуть, что в условно принимаемых за движущую силу процесса разностях концентраций $(C_y - C_y^*)$ или $(C_x^* - C_x)$ величины $C_y^*$ и $C_x^*$ представляют собой фактически не существующие в потоке жидкости или газа (пара) предельные (равновесные) концентрации, значения которых для некоторых веществ приводятся в справочниках.

Приведенное рассмотрение процесса массоотдачи в жидкой (газовой, паровой) фазе позволяет записать граничное условие для расчета описанного процесса массопередачи в системах с твердой фазой. Для этого, как отмечалось, необходимо приравнять плот-

ности потоков вещества, подводимого к границе раздела фаз вследствие массопроводности в твердой фазе (1.1) и отводимого от нее вследствие массоотдачи:

$$-K\nabla C = \beta (C_{гр} - C_0), \qquad (1.7)$$

или в одномерном случае

$$-K\frac{\partial C}{\partial x} = \beta (C_{гр x} - C_{0x}). \qquad (1.8)$$

## Процессы теплопередачи

Движущей силой процессов переноса теплоты между телами, или теплообмена, является разность температур более нагретого или менее нагретого тел, при наличии которой теплота самопроизвольно в соответствии со вторым законом термодинамики переходит от более нагретого к менее нагретому телу.

Выделяют три принципиально различных элементарных способа распространения теплоты: за счет теплопроводности, теплового излучения и конвекции. Эти виды теплообмена в реальных условиях редко наблюдаются раздельно: в большинстве случаев они связаны между собой и проявляются одновременно.

Сложная теплопередача. Разделение общего процесса передачи теплоты на элементарные производят в основном из методологических соображений. В действительности теплота передается путем одновременного действия каких-либо двух или всех трех элементарных видов передачи теплоты. Конвекция, например, часто сопровождается тепловым излучением, теплопроводность в пористых телах — конвекцией и излучением в порах, а тепловое излучение — теплопроводностью и конвекцией. Подобные процессы переноса теплоты носят название сложной теплоотдачи.

В практических расчетах разделение таких сложных процессов на элементарные не всегда возможно и целесообразно. Обычно результат совокупности действия отдельных элементарных процессов приписывается одному из них, которое и считается главным. Влияние же остальных (второстепенных) процессов сказывается лишь на количественной характеристике основного. Например, при распространении теплоты в пористой керамике в качестве основного процесса принято считать теплопроводность, а влияние конвекции и теплового излучения в порах учитывается соответственным увеличением коэффициента теплопроводности.

Аналогичная ситуация имеет место и при формовании изделий из оксидных стекол. Здесь в зависимости от способа формования теплопередача может также осуществляться за счет одновременного действия всех трех механизмов. Например, при получении лент, труб, волокон методом вытягивания из расплава стекла не

происходит их контактного взаимодействия с сильно охлаждающими формующими органами, поэтому процесс охлаждения и отверждения развивается постепенно по мере вытягивания изделий в результате теплопроводности и излучения в самом стекле и свободного конвективного его теплообмена с внешней газовой средой (удаленными холодильниками). Вследствие малой теплопроводности стекол этот вид теплопередачи эффективно действует только в области невысоких температур (до 300 °С) и преимущественно в тонких приповерхностных слоях формуемого изделия. Так как теплоизлучательная способность стекол, наоборот, высока, то теплоизлучение особенно прогрессирует при высоких температурах, действуя интенсивно как с поверхности, так и изнутри формуемого стекла, усиливаясь с увеличением его толщины, если сохраняется при этом прозрачность к тепловому (инфракрасному) излучению. При расчете процессов теплопередачи внутри стекла суммарный вклад теплопроводности и теплоизлучения характеризуют эффективным коэффициентом теплопроводности. При описании же теплоотдачи от поверхности стекла газовой среде (воздуху) общий коэффициент теплоотдачи в формуле Ньютона слагается из конвективной и эффективной теплопроводящей составляющих. Аналогичный подход к анализу процессов теплопередачи имеет место и при математическом моделировании процессов получения монокристаллов методом вытягивания из расплава (методом Чохральского).

### Процессы тепло- и массопередачи с участием фазовых переходов

В процессах, сопровождающих получение материалов электронной техники, существенное значение имеют задачи о переносе, основанные на дифференциальном уравнении с подвижной или свободной границей раздела фаз, т. е. задачи, связанные с фазовым переходом на некоторой границе раздела, положение которой неизвестно и должно быть определено из решения задачи. К этим задачам относятся процессы плавления и затвердевания расплавов, процессы поверхностного испарения из жидкой фазы, сублимации твердой фазы. Их обычно объединяют под общим названием *задач Стефана*, который первым сформулировал задачу о скорости утолщения льда в полярных морях. Теплота кристаллизации образующегося там льда отводится путем теплопроводности через слой твердой фазы и отбирается холодным воздухом с температурой ниже температуры замерзания воды. С утолщением слоя льда отводить теплоту от фронта кристаллизации становится все труднее, благодаря чему утолщение ледяного покрова замедляется, что делает процесс нестационарным. Главная сложность изложенной задачи состоит в том, что положение границы раздела фаз неизвестно; оно зависит от времени и подлежит определению в

ходе решения. Аналогичная задача может быть поставлена и для фазового перехода пар—жидкая фаза или пар—твердая фаза. Следовательно, все задачи, например о росте кристаллов, будь то стационарные или нестационарные процессы и независимо от того, известно или неизвестно движение межфазовой границы, следует рассматривать как задачи Стефана.

Основная особенность задач Стефана связана с условием непрерывности теплового потока на границе раздела фаз, которое для случая кристаллизации расплава имеет вид

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial n} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial n} = \rho L \frac{\partial \xi}{\partial \tau},$$

где $\lambda$ — удельная теплопроводность, индексы 1 и 2 относятся к твердой и жидкой фазам соответственно; $L$ — скрытая теплота плавления, отнесенная к единице массы; $\xi$ — координата фронта кристаллизации; $n$ — нормаль к поверхности раздела фаз (к фронту кристаллизации); условие не учитывает изменения плотности фаз $\rho$ при кристаллизации расплава.

Задача тепло- и массопередачи с участием фазовых переходов принадлежит к наиболее сложным граничным задачам математической физики из-за двух обстоятельств. Во-первых, положение границы, на которой должны быть заданы краевые условия, неизвестно, а определение ее положения есть часть задачи. Во-вторых, само условие является нелинейным. Вследствие этого аналитические решения подобных задач существуют только для простейших случаев. Для решения большинства технологических задач в основном используются численные методы.

## Динамический, диффузионный и тепловой пограничные слои в процессах конвективного тепло- и массообмена

Решение многих практически важных технологических задач часто производят в приближении модели пограничного слоя. Это обусловлено тем, что не всегда возможно и целесообразно численное решение на ЭВМ дифференциальных уравнений конвективной тепло- и массопередачи. В таких случаях вполне оправдан значительно более простой подход к анализу технологических процессов на основе представлений о пограничном слое. Для этого всю область течения реальной жидкости вблизи поверхности твердого тела делят на две области: пограничный слой и внешний поток. *Пограничный слой* — узкая зона, которая образуется у поверхности тела и характеризуется высокой неоднородностью поля скоростей. Внутри пограничного слоя инерционные силы и силы внутреннего трения должны рассматриваться как величины одного порядка. *Внешний поток* — это остальная область течения, где силами трения можно пренебречь. Отсюда задача, например, о

движении жидкости разбивается на две: о движении реальной жидкости в пограничном слое и идеальной — во внешнем потоке. Полученные решения должны на границе пограничного слоя переходить одно в другое.

Различают динамический (гидродинамический), тепловой и диффузионный пограничные слои. На рис. 1.5 на примере простейшей модели — обтекания передней кромки пластины вынужденным ламинарным потоком жидкости — представлены распределения скоростей, температур и концентраций в динамическом, тепловом и диффузионном пограничных слоях.

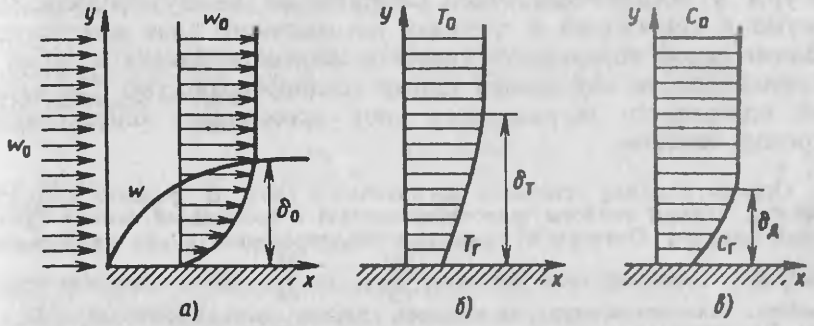



Рис. 1.5. Динамический *(а)*, тепловой *(б)* и диффузионный *(в)* пограничные слои

*Динамическим пограничным слоем* называют пристенный слой жидкости толщиной $\delta_0$, в котором вследствие трения происходит изменение скорости движения жидкости от нулевой (на поверхности тела) до значения $w_0$ — скорости основного потока жидкости (рис. 1.5, *а*).

Оценим величину $\delta_0$. Для этого сопоставим силы трения $F = \mu \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}$ и силы инерции $I = \rho w \frac{\partial w}{\partial x}$ в жидкости:

$$\mu \frac{w_0}{\delta_0^2} \simeq \rho \frac{w_0^2}{L},$$

где $\mu$ — динамическая вязкость, а $\rho$ — плотность жидкости. Отсюда

$$\delta_0 / L \approx \sqrt{\nu/(w_0 L)} = \mathrm{Re}^{-1/2},$$

где $\nu = \mu/\rho$ — кинематическая вязкость; $L$ — характерный размер тела, равный для рассматриваемого случая расстоянию от передней кромки обтекаемой пластины до рассматриваемой точки; Re — критерий Рейнольдса.

*Тепловым пограничным слоем* называют пристенный слой жидкости толщиной $\delta_T$, в котором происходит изменение температуры от ее значения $T_r$ на поверхности тела до температуры $T_0$ основного

потока жидкости (рис. 1.5, *б*). Таким образом, распределение температуры в жидкости, обтекающей твердое тело, можно представить в виде теплового пограничного слоя и внешней термически невозмущенной области, где температура равна температуре набегающего потока. Перенос теплоты теплопроводностью, которой в движущейся жидкости можно пренебречь по сравнению с переносом теплоты конвекцией, вблизи поверхности тела играет существенную роль. Тепловой поток у поверхности $\lambda_T \frac{\partial T}{\partial y}$ даже при обтекании тела газом, у которого коэффициент теплопроводности мал, может быть значительным из-за большого градиента температуры в пограничном слое. Соотношение между теплопроводностью и конвекцией в пределах пограничного слоя изменяется. Вблизи самой поверхности скорость жидкости близка к нулю и перенос теплоты обусловлен только теплопроводностью. На внешней поверхности пограничного слоя преобладает конвективный перенос теплоты.

Оценим толщину теплового пограничного слоя. В пределах него оба эффекта, перенос теплоты теплопроводностью и конвекцией, имеют одинаковый порядок. Поэтому в уравнении теплопроводности для движущейся жидкости необходимо сопоставить $\lambda_T \frac{d^2T}{dy^2}$ и $c\rho w \frac{\partial T}{\partial x}$, где $c$ — удельная теплоемкость. Если температуру на внешней границе пограничного слоя обозначить $T_0$, толщину теплового пограничного слоя $\delta_T$, а характерную скорость жидкости $w_0$, то

$$w_0 c\rho \frac{T_0}{L} \approx \frac{\lambda_T T_0}{\delta_T^2},$$

отсюда получаем

$$\delta_T / L \approx \sqrt{a_T/(w_0 L)} = \mathrm{Pe}^{-1/2},$$

где $a_T = \lambda_T/(c\rho)$ — коэффициент температуропроводности жидкости; Pe — критерий Пекле.

Так как толщина теплового пограничного слоя определяется по скорости набегающего потока, то в сопоставлении с толщиной динамического пограничного слоя получаем

$$\delta_T/\delta_0 = \sqrt{\mathrm{Re}/\mathrm{Pe}} = \mathrm{Pr}^{-1/2},$$

где Pr — критерий Прандтля.

Из этого соотношения можно качественно охарактеризовать связь между тепловыми и динамическими явлениями. Для газов $\mathrm{Pr} \sim 1$, для большинства жидкостей $\mathrm{Pr} > 1$; следовательно, в этих случаях $\delta_T \leqslant \delta_0$. Для расплавов металлов и полупроводников $\mathrm{Pr} \ll 1$ ($\mathrm{Pr} \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$), в этом случае тепловое возмущение распространяется за пределы динамического.

*Диффузионный пограничный слой* вводят при анализе процессов конвективной массоотдачи вблизи твердой поверхности, на которой протекает реакция взаимодействия с потоком омывающей жидкости. В этом случае поток разбивается на две области

(рис. 1.5, *в*): непосредственно прилегающую к поверхности раздела $\delta_д$ (диффузионный слой), в которой коэффициент турбулентной диффузии меньше коэффициента молекулярной диффузии, и представляющую остальную часть потока, в которой коэффициент турбулентной диффузии больше коэффициента молекулярной диффузии. В области диффузионного пограничного слоя турбулентной диффузией по сравнению с молекулярной пренебрегают и рассматривают поток вещества, проходящий через нее, как чисто молекулярный. Каждому веществу с данным значением коэффициента диффузии отвечает свой пограничный слой. Если диффундирует одновременно несколько веществ при данных условиях перемешивания, то существует несколько пограничных слоев.

Для оценки толщины диффузионного пограничного слоя при ламинарном течении жидкости приравнивают конвективную и молекулярную составляющие массопереноса

$$w_x \frac{\partial C}{\partial y} \simeq D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}.$$

откуда

$$\delta_д \approx (D/\nu)^{0,33} \delta_0 = \mathrm{Sc}^{-0,33} \delta_0,$$

где $D$ — коэффициент молекулярной диффузии; Sc — критерий Шмидта.

Так, в частности, для плоского вращающегося диска толщина диффузионного пограничного слоя определяется уравнением

$$\delta_д = 1,6 D^{0,33} \nu^{0,17} \omega^{-0,5}, \qquad (1.9)$$

где $\omega$ — угловая скорость вращения диска.

Из уравнения следует, что толщина диффузионного слоя не зависит от расстояния от оси вращения диска. Это выражение широко используется, например, для анализа процессов легирования монокристаллов при вытягивании их из расплавов. На основе представлений о диффузионном пограничном слое расчет, например, плотности потока примеси к поверхности вращающегося кристалла производится с помощью простого выражения

$$j = D(C_0 - C_{гр})/\delta_д = 0,63 D^{0,67} \nu^{-0,17} \omega^{0,5} (C_0 - C_{гр}),$$

где $C_0$ и $C_{гр}$ — концентрации примеси в объеме расплава и у поверхности растущего кристалла.

### Естественно-конвективные процессы

Естественная конвекция возникает при нарушении равновесия или при потере устойчивости статического равновесия вследствие неоднородности жидкой среды в поле силы тяжести или при ее отсутствии, но без приложения каких-либо иных силовых полей. Естественно-конвективные движения среды играют исключительно важное значение в технологических процессах и подразделяются

на виды, представленные на рис. 1.6 (в классификации основных видов движения расплава при выращивании кристаллов). Рассмотрим их кратко.

Тепловой конвекцией называются движения, возникающие в неравномерно нагретых жидкостях или газах в поле силы тяжести в результате зависимости плотности от температуры.

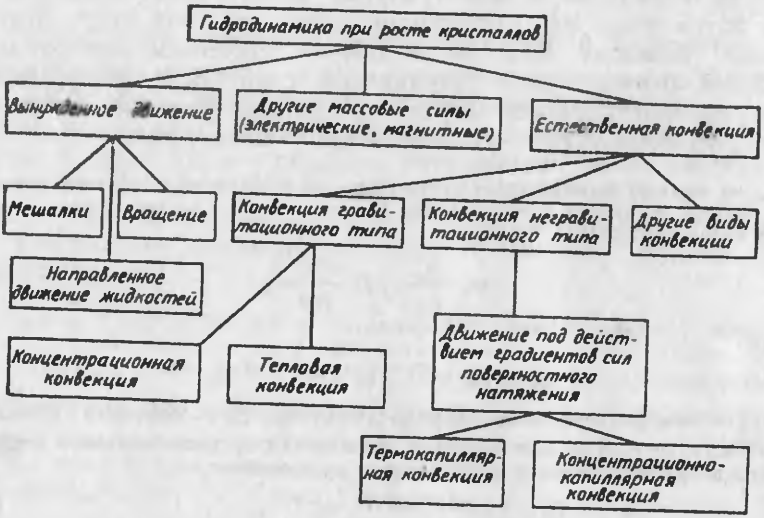



**Рис. 1.6. Классификация процессов гидродинамики при росте кристаллов из расплава**

Плотность жидкости обычно уменьшается при увеличении температуры. Если разность температуры невелика, то можно использовать линейную температурную зависимость плотности

$$\rho = \rho_0 (1 - \beta_T \Delta T),$$

где $\beta_T$ — коэффициент температурного расширения жидкости. Разность температур в жидкости приводит к разности плотностей и соответственно к разности подъемных сил. В результате этого легкие нагретые части жидкости должны всплывать, а тяжелые холодные — опускаться. Интенсивность движения при тепловой естественной конвекции определяется числом Рэлея Ra. Так, например, в горизонтальном слое жидкости, подогреваемой снизу (рис. 1.7), при числах Рэлея $Ra \geqslant 1700$ силы вязкости не могут сдержать тенденцию к опрокидыванию верхних и более тяжелых слоев по отношению к нижним нагретым и более легким слоям. Равновесие теряет устойчивость и возникает движение, имеющее вначале вид валиков (рис. 1.7).

При увеличении числа Рэлея течение вначале имеет стационарный характер, затем приобретает более сложный трехмерный, далее возникает колебательная неустойчивость и переход к турбулентному режиму.

Пульсации скорости и температуры, возникающие вследствие тепловой конвекции, нежелательны для большинства технологических процессов, особенно при выращивании монокристаллов, вызывая в них неоднородности распределения примесей, напряжений, дефектов и ряд других эффектов.

В растворах, в частности в растворах-расплавах, плотность зависит не только от температуры, но и от концентрации

$$\rho = \rho_0 (1 - \beta_T \Delta T \pm \beta_C \Delta C),$$

где $\beta_C = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_{P,\,T}$ — концентрационный коэффициент плотности.

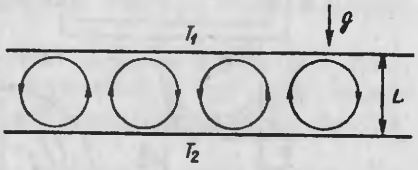



Рис. 1.7. Схема валиковой структуры тепловой конвекции в горизонтальном слое жидкости, подогреваемом снизу ($T_2 > T_1$)

Неравномерное распределение плотности, обусловленное неоднородностью расплава, может в поле массовых сил приводить к возникновению конвективных движений, подобных тем, которые обусловлены изменением плотности в зависимости от температуры. Этот вид конвекции также имеет гравитационную природу (т. е. отсутствует при $g=0$) и называется концентрационной конвекцией. Концентрационная конвекция возникает в результате нарушения равновесия, когда градиент концентрации направлен по нормали к градиенту температурного поля. Существенной особенностью концентрационной конвекции является то, что она может происходить в изотермических условиях, если в жидкости имеются диффузионные потоки, приводящие к градиентам концентрации. Интенсивность концентрационной конвекции определяется концентрационным (диффузионным) числом Рэлея

$$\mathrm{Ra}_D = \frac{g\beta_C L^3}{\nu^2} \Delta C \frac{\nu}{D} = \mathrm{Gr}_D \mathrm{Pr}_D,$$

где $\mathrm{Gr}_D$, $\mathrm{Pr}_D$ — диффузионные числа Грасгофа и Прандтля; $\Delta C$ — разность концентраций; $D$ — коэффициент диффузии.

Концентрационную конвекцию можно либо полностью исключить, либо существенно уменьшить ее влияние проведением технологических процессов, например, в условиях невесомости при достижении $\mathrm{Ra} < \mathrm{Ra}_{кр}$.

Термокапиллярной конвекцией называются движения, возникающие вдоль поверхности жидкости в результате действия градиента силы поверхностного натяжения в зависимости от температуры.

Движение, возникающее вдоль поверхности под действием градиента силы поверхностного натяжения, передается за счет вязкости остальным слоям жидкости, причем при $\partial\gamma/\partial T<0$ движение на поверхности происходит в сторону уменьшения температуры (рис. 1.8).

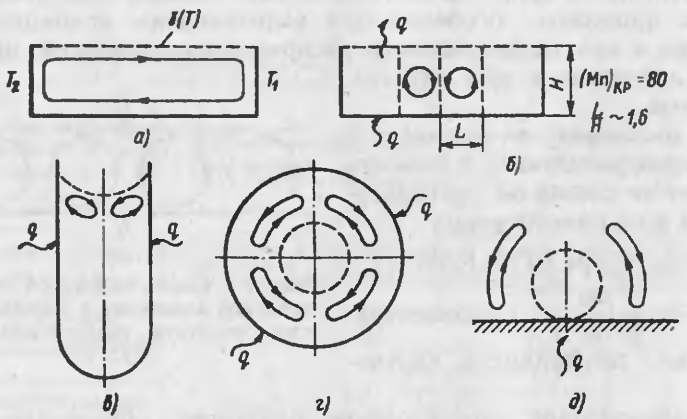



Рис. 1.8. Схемы термокапиллярных движений жидкости в условиях невесомости:

*а* — движение в кювете при градиенте температуры, направленном вдоль поверхности жидкости ($T_2>T_1$); *б* — движение в кювете при градиенте температуры (тепловом потоке $q$), направленном по нормали к поверхности; *в* — движение у свободной поверхности жидкости в цилиндрическом сосуде при боковом потоке теплоты $q$; *г* — движение вокруг пузыря в неизотермической жидкости сферического сосуда; *д* — движение вокруг пузыря в неизотермической жидкости у твердой поверхности

Интенсивность термокапиллярной конвекции определяется критерием Марангони Mn, являющимся аналогом критерия Рэлея:

$$\mathrm{Mn}=\frac{\partial\gamma}{\partial T}\frac{L}{\rho\gamma a_T}\Delta T.$$

Критерии Рэлея и Марангони связаны соотношением

$$\mathrm{Ra}=\mathrm{Bo}\,\frac{\beta_T}{\beta_{\gamma T}}\,\mathrm{Mn},$$

где $\mathrm{Bo}=\dfrac{\rho L^2 g}{\gamma}$ — критерий Бонда.

Отсюда

$$\beta_T=\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_{PT};\quad \beta_{\gamma T}=\frac{1}{\gamma_0}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{PT}.$$

Конвекция аналогичного вида может возникнуть также в неоднородных растворах при зависимости поверхностного натяжения от концентрации примеси. Такую конвекцию называют к а -

пиллярно-концентрационной и характеризуют диффузионным критерием Марангони

$$Mn_D = \frac{\partial \gamma}{\partial C} \frac{L \Delta C}{\rho \nu D}.$$

Термокапиллярная конвекция наблюдается также вокруг пузырей в неизотермической жидкости, как показано на рис. 1.8, *г*, *д*. В условиях невесомости такие движения жидкости приводят к перемещению пузыря в сторону нагретой стенки (термокапиллярный дрейф).

Хотя термокапиллярная конвекция негравитационного типа, тем не менее в земных условиях ее влияние может существенно подавляться естественной конвекцией, выравнивающей температуру поверхности жидкости.

Среди других видов конвекций негравитационного типа следует в первую очередь указать движения, связанные с фазовыми переходами, сопровождающимися изменением объема фаз и «отторжением» жидкости, как это, например, имеет место на границе раздела при росте кристалла из расплава.

Кроме того, в сжимаемой жидкости (газе) возможны движения, обусловленные изменением плотности в неравномерно нагретой среде, в результате чего возникает термоакустическая конвекция.

Рассмотренные основные виды естественной конвекции в реальных технологических условиях всегда находятся во взаимодействии друг с другом, а также с вынужденными видами движения жидкости. Для представления о сложности результирующего характера движения жидкости на примере (см. рис. 1.6) процесса вытягивания кристаллов из расплава во вращающемся тигле приведена классификация основных видов движения расплава, которые могут взаимодействовать между собой. В зависимости от условий ведения технологического процесса могут преобладать разные виды движения, как, например, конвективные движения негравитационного типа в условиях невесомости. Для получения адекватных картин движения жидкостей в различных условиях ведения технологических процессов широкое применение получило численное моделирование. Результаты применения численного моделирования будут проиллюстрированы в гл. 5 на примере анализа гидродинамики расплава при вытягивании кристаллов по методу Чохральского.

## Особенности тепло- и массопередачи в условиях невесомости (микрогравитации)

Создание долговременных орбитальных станций и успешное осуществление в СССР длительных пилотируемых полетов привели к формированию нового научно-технического направления.

Цель этого направления — использование условий космического пространства для получения высококачественных материалов электронной техники, производство которых на Земле невозможно или крайне дорого.

Перечислим основные технологические факторы, которые отличают космическую технологию от земной: 1) мощное радиационное поле; 2) сверхглубокий и неограниченный вакуум (однако следует учитывать наличие в этом вакууме тех химических элементов, из которых состоит наружная конструкция космического корабля и которые поставляет топливно-реактивная двигательная система); 3) наличие большого количества солнечной энергии, на высоте порядка 250 км плотность потока солнечной энергии составляет примерно 1,4 кВт/м$^2$; 4) невесомость, или, точнее говоря, резко пониженная по сравнению с земными условиями сила тяжести, составляющая от $10^{-3}$ до $10^{-7}$ $g$ (т. е. в $10^3$—$10^6$ раз ниже, чем на Земле).

Воздействие длительной невесомости на вещества и материалы, например в расплавленном состоянии и при кристаллизации, является весьма сложным и далеко не однозначным, т. е. может приводить к положительному эффекту по сравнению с земными условиями, давать тот же результат, что и в земных условиях, и в ряде случаев приводить к нежелательному побочному эффекту. Поэтому для успешной разработки космической технологии получения материалов необходимо знание особенностей гидродинамики, тепло- и массообмена в условиях невесомости.

Количественной мерой отклонения «теоретического» состояния невесомости $g=0$ от реального является $g/g_0$, где $g_0$ — ускорение силы тяжести на поверхности Земли; $g$ — в условиях орбитального полета. Так как в реальных условиях функционирования орбитальной станции $g/g_0 \approx 10^{-3} \div 10^{-6}$, то реальное состояние невесомости иногда называют микрогравитацией или пониженной гравитацией. Следует также отметить сложный пространственно-временной характер реального силового поля на борту орбитальной технологической станции вследствие действия различных сил. Силы, вызывающие наличие малых микроускорений на станции, можно разделить на две группы: *естественные* и *вынужденные*. К первой группе относятся гравитационные силы, обусловленные неоднородностью гравитационного поля в точках, удаленных от центра масс станции. В этих точках не будет соблюдаться равенство силы притяжения станции к Земле и центробежной силы инерции. В результате этого для комплекса типа «Мир» в этих точках будут возникать микроускорения, имеющие порядок $g/g_0 = 10^{-5} \div 10^{-6}$. К другому виду гравитационных сил относится собственное тяготение между технологическим объектом и станцией.

К числу естественных сил относятся также внешние возмущения станции при ее взаимодействии с космической средой. Прежде всего это сила аэродинамического торможения, которая изме-

няется в процессе полета вокруг Земли в зависимости от высоты полета и местных изменений плотности космической среды. Она может приводить при высоте орбиты 200—300 км к остаточным микроускорениям, имеющим порядок $g/g_0 \simeq 10^{-5} \div 10^{-6}$.

Космическая технологическая станция испытывает воздействие также от электрических, магнитных полей, а также от полей тяготения со стороны Луны и планет, однако эти поля могут вызвать остаточные микроускорения порядка $g/g_0 \simeq 10^{-8} \div 10^{-12}$. Следует подчеркнуть, что распределение этих сил имеет сложный пространственно-временной характер, при котором составляющие, действующие по различным осям технологической станции, могут существенно различаться, а амплитуды колебаний могут существенно превосходить среднее значение равнодействующей силы. Однако для многих технологических целей требуется контролируемый (и достаточно малый по величине) уровень возмущающих сил, что делает необходимым задачу расчета и оптимального управления этими силами.

Особенности использования гидростатических законов в технологических процессах в невесомости. В условиях невесомости значение результирующей силы, действующей на тело, погруженное в жидкость, уменьшается в $g/g_0$ раз. Это имеет широкое применение для технологических процессов в невесомости в связи с возможностями:

свободной подвески и перемещения тел, в том числе жидких масс внутри объема жидкости;

создания разнообразных многофазных структур, составляющие которых имеют плотность как выше, так и ниже основы (пузырьки в жидкости, тяжелые частицы в жидкости, суспензии);

получения новых сплавов из компонентов с различными, сильно отличающимися плотностями, которые не смешиваются на Земле;

возможность перемещения без существенных энергетических затрат отдельных частиц в жидкости позволяет использовать для управления динамикой многофазных систем разнообразные вибрационные воздействия, которые могут применяться как для создания гетерогенных структур, так и для удаления инородных включений.

Отсутствие подъемных сил в невесомости приводит, однако, к потере многих полезных свойств и эффектов, обычно используемых в технологических процессах на Земле, например:

отсутствует барботаж, используемый для перемешивания и очистки жидкости, а также выравнивания в ней температур;

нет возможности использовать эффект всплывания легких компонентов для очистки и разделения смеси;

в ряде случаев при плавлении и затвердевании материалов может возникнуть серьезная проблема дегазации — удаления пузырьков газа (пара).

Из изложенного вытекает, что использование гидростатических принципов для технологических процессов в невесомости должно быть продуманным и целенаправленным.

*Использование преобладающего влияния сил поверхностного натяжения.* В условиях невесомости большое значение приобретают также явления на поверхности жидкости или границе раздела жидкость — жидкость. Если одной из сред является газ, давление которого постоянно, основным режимным параметром, определяющим кривизну свободной поверхности изотермической жидкости, является число Бонда, которое характеризует соотношение массовых и поверхностных сил. Для условий невесомости число Бонда представляется в виде

$$\mathrm{Bo} = \frac{\rho g_0}{\gamma} L^2 g/g_0,$$

где $\rho$ — плотность жидкости; $L$ — характерный геометрический размер; $\gamma$ — поверхностное натяжение.

В условиях «теоретической невесомости», т. е. при $g/g_0=0$, число $B_0=0$. В этом случае свободная поверхность является поверхностью постоянной кривизны (сферическая поверхность), т. е. поверхностные силы преобладают над массовыми. Малые значения числа Бонда можно реализовать также при малых геометрических размерах $L$, поэтому маленькие капли и пузырьки также имеют сферическую форму. Это значит, что форму поверхности жидкости можно моделировать в земных условиях на малых размерах или уменьшением $g/g_0$ и $L$ на башнях сбрасывания. В другом предельном случае, когда массовые силы преобладают над силами поверхностного натяжения ($\rho gL \gg \gamma/L$ или $\mathrm{Bo} \gg 1$), свободная поверхность становится плоской, что обычно бывает в земных условиях при достаточно больших размерах $L$.

Таким образом, по числу Бонда можно выделить три характерных режима: $\mathrm{Bo} > 100$ — массовые силы преобладают над силами поверхностного натяжения и поверхность можно считать плоской; $\mathrm{Bo} = 1 — 100$ — имеет место промежуточный режим (пониженная гравитация); $\mathrm{Bo} < 1$ — силы поверхностного натяжения преобладают над массовыми силами. Именно этот режим с точки зрения близости формы свободной поверхности к сферической принято называть *режимом невесомости*. Например, для ртути при $g/g_0 = 10^{-4} \div 10^{-5}$ ему будут соответствовать образцы не слишком больших размеров $L \sim 0{,}1$ м.

Чтобы определить форму свободной поверхности изотермической жидкости в условиях невесомости в ограниченном объеме (в замкнутых сосудах), помимо условий равновесия необходимо учитывать взаимодействие жидкости с ограничивающей поверхностью. В этом случае равновесные формы свободных поверхностей изотермических жидкостей определяются числом Бонда,

краевым углом смачивания $\theta$ стенок сосуда жидкостью и степенью заполнения сосуда жидкостью $m=V_ж/V_0$, где $V_ж$ — объем, занятый жидкостью; $V_0$ — полный объем сосуда. В ряде случаев оказывают существенное влияние и дополнительные факторы, например малые возмущающие силы, неизотермичность. Возможные формы поверхностей смачивающих и несмачивающих жидкостей при различных степенях заполнения сферического сосуда в двух предельных случаях (рис. 1.9, 1.10): в гравитационном режиме (Bo$>$100) и в условиях невесомости (Bo$<$1). В ряде случаев (при определенных значениях $m$ и $\theta$) жидкость в условиях невесомости может отделиться от стенок и находиться в сосуде в виде сферической капли (несмачивающая жидкость) или сферического пузыря (смачивающая жидкость). Следует отметить, что такой переход возможен не всегда, а лишь в тех случаях, когда свободная энергия системы газ — жидкость не превышает некоторого значения, определяемого в условиях невесомости параметрами $\theta$ и $m$ (или $\theta$ и $h/R$, где $h$ — высота уровня, $R$ — радиус сосуда). Границы областей сочетания параметров $\theta$ и $h/R$, при которых возможно отделение жидкости или газа от стенки, даны на рис. 1.11. В области *А* возможно отделение газа в виде пузыря (малые $\theta$, смачивающие жидкости). В области *Б* возможно отделение жидкости от стенок в виде капли (несмачивающие жидкости). В области углов *В* отделение одной из фаз от стенок сосуда за счет действия одних только поверхностных сил невозможно. Описанные явления лежат в основе разработок технологических установок с различной формой реакторов, в которых используется принцип бесконтейнерного удержания (так называемых левитаторов). При практической реализации бесконтейнерного удержания жидких масс в технологических процессах в невесомости необходим учет особенностей, связанных с устойчивостью свободных поверх-

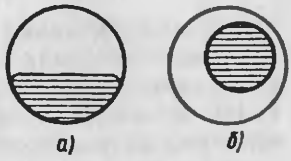



Рис. 1.9. Отделение несмачивающей жидкости от стенки сосуда:

*а* — поверхность раздела при Bo$>$100; *б* — условия невесомости (Bo$<$1)

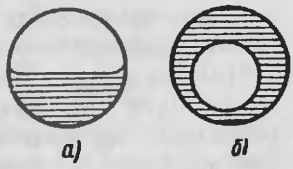



Рис. 1.10. Отделение пузыря от стенки сосуда, заполненного смачивающей жидкостью:

*а* — поверхность раздела при Bo$>$100; *б* — условия невесомости (Bo$<$1)

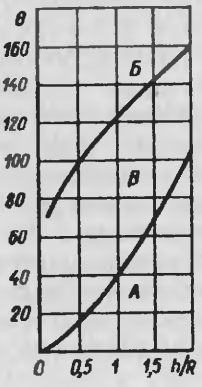



Рис. 1.11. Предельные значения краевого угла смачивания, при которых возможно отделение жидкости (газа) от стенки в сферическом сосуде

ностей под действием возмущений, неизбежно присутствующих в реальных условиях. Определение форм свободной поверхности для различных конструкций сосудов при вариации степени их заполнения и внешних возмущений осуществляется на основе математичекого моделирования.

Таким образом, использование преобладающего влияния межмолекулярных сил поверхностного натяжения составляет еще один принцип осуществления технологических процессов в условиях невесомости. Применение этого принципа связано с возможностью реализации сферических поверхностей достаточно больших размеров (по сравнению с земными) с высокой степенью точности, совершенства и чистоты поверхности, а также с возможностью бесконтейнерного удержания жидкой массы и управления формой жидкой поверхности без существенных энергетических затрат (ввиду сравнительно малой свободной энергии жидкости).

Конвективные процессы в условиях невесомости. Конвективные движения в газах, жидкостях, растворах, расплавах в условиях невесомости могут возникать, так же как и в земных условиях, в результате нарушения статического равновесия при наличии градиентов температурных и концентрационных полей, градиентов сил поверхностного натяжения на поверхности жидкостей и др. Интенсивность этих движений в общем случае зависит от многих факторов, в том числе от взаимного направления градиентов, их ориентации по отношению к направлению массовых сил, а также от физических свойств вещества, геометрии, длительности протекания процесса.

Конвекция гравитационного типа (тепловая и концентрационная) в условиях невесомости подавляется или существенно уменьшается в том случае, когда $Ra < Ra_{кр}$, что в конечном итоге определяется величиной $g/g_0$ в условиях орбитального полета. С подавлением тепловой и концентрационной конвекции все более ощутимыми становятся различные виды конвекции негравитационного типа: термокапиллярная, капиллярно-концентрационная, термоакустическая, движения жидкости, связанные с фазовыми переходами (испарение — конденсация, плавление — кристаллизация). На рис. 1.8 показаны различные схемы термокапиллярных движений жидкости в условиях невесомости. Термокапиллярное движение, например, вокруг пузырей в неизотермической жидкости в условиях невесомости приводят к перемещению пузыря в сторону нагретой стенки (см. рис. 1.8, *д*).

### Химические процессы

Химические процессы, связанные с изменением химического состава вещества, представляют собой одну из наиболее важных групп процессов технологии материалов электронной техники.

В большинстве случаев взаимная связь закономерностей химико-технологического процесса очень сложна и выражается в виде системы уравнений. Так как совместное решение этих уравнений практически невозможно, то при анализе химико-технологических процессов выделяют отдельные, наиболее важные его стороны и рассматривают их взаимное влияние. Полный теоретический анализ, на основе которого осуществляют выбор технологического режима и разрабатывают реактор для проведения химико-технологического процесса, предусматривает проведение термодинамического и кинетического анализа. Основными этапами термодинамического анализа являются следующие.

Разработка технологического процесса получения целевого продукта требует установления в первую очередь всей совокупности химических реакций, протекающих в процессе переработки выбранного сырья. Далее производится расчет тепловых эффектов реакций, анализируются возможности самопроизвольного протекания реакций, т. е. состояние химического равновесия. На основе этого выделяются основные реакции, обеспечивающие получение заданного продукта, определяются условия и степени протекания этих реакций, рассчитывается максимальный выход целевого продукта в технологическом процессе. Подчеркнем, что с термодинамической точки зрения химическое равновесие определяется как наиболее устойчивое, вероятное состояние системы в данных условиях. Оно определяет предел, до которого при этих условиях химическая реакция может протекать самопроизвольно. Например, в системах, находящихся в изобарно-изотермическом состоянии, равновесие устанавливается при достижении минимального для данных условий значения изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса), т. е. при $G=\min$ или $\Delta G=0$. При $\Delta G>0$ наиболее вероятно самопроизвольное протекание реакции справа налево, при $\Delta G<0$ — слева направо.

На основании данных о равновесии основной реакции можно получить представление о максимальном выходе целевого продукта. Следовательно, условия достижения равновесия имеют большое практическое значение, поскольку ими определяется полнота использования сырья. На основании термодинамического анализа можно установить пути повышения выхода продукта, выбрать оптимальные условия проведения реакции — температуру, давление и состав исходной смеси. Однако следует иметь в виду, что этот выбор обычно не является окончательным, так как, во-первых, анализ относится к системам, близким к состоянию равновесия, а во-вторых, не исключено, что в условиях, оптимальных с термодинамической точки зрения, реакция будет протекать слишком медленно. Действительно, в технологических процессах, ограниченных временем, теоретический выход, как правило, не достигается вследствие уменьшения с течением времени

суммарной скорости прямой и обратной реакций $u=\vec{u}_1-\overleftarrow{u}_2$. В необратимых процессах, т. е. при $\overleftarrow{u}=0$, скорость реакции стремится к нулю вследствие снижения, а затем и полного расходования концентрации одного из исходных реагентов. В обратимых процессах уменьшение скорости химической реакции до нуля происходит по мере достижения системой равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными: $\vec{u}_1=\overleftarrow{u}_2$. Так как технологический процесс нецелесообразно вести с малыми скоростями, то его не доводят до состояния равновесия.

Кроме того, установленные термодинамические соображения, приводящие к увеличению выхода продуктов реакции, часто находятся в противоречии с кинетикой процесса. Так, например, с точки зрения термодинамики экзотермический процесс желательно вести при низкой температуре, так как равновесная степень превращения увеличивается при понижении температуры. Однако скорость реакции при уменьшении температуры, наоборот, снижается.

Таким образом, для установления оптимальных технологических условий ведения процесса необходимо после термодинамического анализа изучение характера протекания реакции во времени, т. е. проведение кинетического анализа. Следует также подчеркнуть, что закономерности химического равновесия, кинетики химической реакции и др., более подробно изучаемые в курсе физической химии, рассматриваются на микроуровне, т. е. на уровне отдельных молекул. Такой подход позволяет проанализировать процесс протекания химической реакции в идеальных условиях. В реальных условиях протекания большинства химических процессов, особенно гетерогенных, наряду с химической реакцией необходимо учитывать сопутствующие физические процессы, связанные с макросостоянием системы. Поэтому после этапа анализа кинетики химической реакции переходят к следующему, более высокому уровню — изучению кинетики химического процесса, рассматривающей совместное протекание химической реакции и тепло- и массопереноса. Гетерогенные реакции обычно локализуются в некоторых областях реакционного пространства. Вследствие этого в реакционном пространстве возникают градиенты концентраций и температуры и соответственно потоки вещества и теплоты. Изучением процессов переноса вещества и теплоты в химическом процессе занимается макроскопическая кинетика (макрокинетика). Количественная характеристика этих процессов чрезвычайно существенна, так как наряду с химической реакцией именно они определяют концентрации компонентов реакционной смеси и температуру в реакционной зоне. В общем случае скорость гетерогенного химико-технологического процесса меньше скорости химической реакции, потому что взаимодействию реагентов, на-

ходящихся в разных фазах, предшествуют их доставка к поверхности раздела фаз и массообмен между фазами.

Для количественной характеристики сложного технологического процесса допустимы расчленение его на отдельные стадии и анализ каждой из них. Любой гетерогенный химико-технологический процесс можно представить состоящим по меньшей мере из трех основных одновременно протекающих стадий: 1) переноса реагирующих веществ к поверхности раздела фаз — зоне реакции; 2) химического взаимодействия в зоне реакции; 3) отвода продуктов реакции из зоны реакции. Характер химико-технологического процесса во многих случаях может значительно усложняться условиями теплопередачи в зоне реакции. Так, например, при высоких скоростях выращивания кристаллов диэлектриков и полупроводников скорость процесса главным образом зависит от скорости отвода скрытой теплоты кристаллизации.

Кроме того, так как скорость процесса пропорциональна площади поверхности взаимодействия, то скорость гетерогенного процесса должна зависеть от соотношения между площадями поверхности раздела фаз и объемом. Например, при получении керамики (см. § 7.1) повышают дисперность шихты (что повышает отношение площадь/объем реагирующих фаз) и таким образом увеличивают скорость процесса. Следовательно, только с учетом всех факторов, влияющих на технологический процесс, можно установить условия, обеспечивающие его высокую скорость, и управлять этим процессом.

**Пример.** Рассмотрим механизм процесса с типичной гетерогенной реакцией $A_г + B_т = S_т + R_г$, протекающей на пористом зерне и имеющей важное значение, например, при производстве керамики.

После некоторого начального периода, в течение которого образовался сплошной слой твердого продукта $S$, механизм протекания процесса может включать такую последовательность основных макростадий: 1) диффузия газообразного реагента $A$ из основной части газового потока к внешней поверхности зерна; 2) диффузия реагента $A$ в порах зерна к его внутренней поверхности; 3) диффузия реагента $A$ через слой образовавшегося твердого продукта $S$ к поверхности раздела фаз реагент $B$ — продукт $S$; 4) собственно химическая реакция между реагентами $A$ и $B$ на поверхности раздела твердых фаз (реагент $B$ — продукт $S$), называемой фронтом протекания реакции; 5) диффузия образовавшегося газообразного продукта $R$ из зоны реакции через слой продукта $R$ и внутренние поверхности пор; 6) диффузия продукта $R$ в порах зерна к его внешней поверхности; 7) диффузия продукта $R$ из внешней поверхности зерна в основную часть газового потока.

Стадии 1 и 7 называются стадиями внешней, 2 и 6 — внутренней диффузии; 3 и 5 — стадии диффузии в твердой фазе; 4 — кинетическая.

Общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии. Поэтому для интенсификации процесса и его количественного описания необходимо определить, какая из стадий является лимитирующей, и принять меры к ее ускорению.

Если самым медленным звеном процесса является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод из нее продуктов реакции, то кинетика суммарного процесса будет лимитироваться диффузионным массопереносом. О таких процессах говорят как об идущих в «диффузионной области». В том случае, если самой медленной стадией процесса является химическое взаимодействие, скорость всего процесса определяется скоростью химической реакции, и тогда говорят, что процесс протекает в «кинетической области». Если скорости отдельных стадий соизмеримы, то процесс протекает в «переходной (смешанной) области».

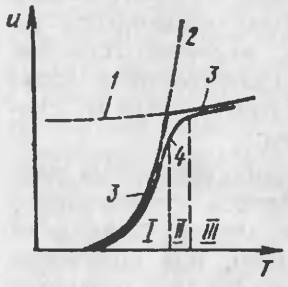



Рис. 1.12. Влияние температуры на кинетику гетерогенного процесса

Лимитирующую стадию гетерогенного процесса можно определить опытным путем, изучая влияние различных факторов технологического режима на общую скорость процесса. Например, если в системе газ — твердое вещество суммарная скорость процесса возрастает с повышением температуры в соответствии с экспоненциальным законом, характерным для константы скорости химической реакции, то определяющей стадией является химическая реакция и процесс протекает в кинетической области. Если же повышение температуры практически не сказывается на общей скорости процесса, то процесс протекает в диффузионной области, так как температурная зависимость скорости диффузии в газах определяется коэффициентом диффузии, зависимость которого от температуры намного меньше аналогичной зависимости константы скорости химической реакции. Как показывает опыт, во многих случаях при повышении температуры гетерогенный процесс может перейти из кинетической области в диффузионную. Один из таких случаев иллюстрируется рис. 1.12, где для одного и того же процесса представлены температурные зависимости скорости диффузии *1*, скорости химической реакции *2*, общей теоретической скорости процесса *3* и общей скорости процесса, установленной экспериментально *4*. Из рисунка видно, что в области *I* (кинетической) самой медленной стадией процесса является химическая реакция, скорость которой резко возрастает с температурой. В области *II* скорости химической реакции и диффузии становятся сопоставимы и процесс переходит в смешанную область. В области *III* (диффузионной) лимитирующей стадией процесса становится уже диффузионный массоперенос, так как скорость диффузии становится меньше скорости химической реакции.

Гетерогенные химико-технологические процессы чаще всего протекают в диффузионной области, однако применение интен-

сивных приемов перемешивания потоков и увеличения площади поверхности соприкосновения фаз может привести к переводу процесса из диффузионной области в кинетическую. Это также используется для определения лимитирующей стадии процесса. Например, на кривой зависимости общей скорости процесса от скорости потока $u=f(w)$ (рис. 1.13) можно выделить три области: диффузионную, переходную и кинетическую. В диффузионной области *I* наблюдается значительное влияние скорости потока, так как поток интенсифицирует процесс массопереноса; в переход-

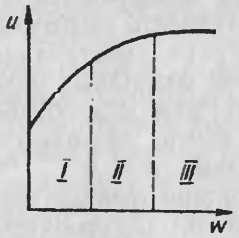



Рис. 1.13. График зависимости общей скорости процесса от скорости потока:
*I* — диффузионная область; *II* — переходная область; *III* — кинетическая область

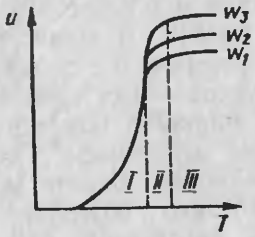



Рис. 1.14. График зависимости общей скорости процесса от температуры и скорости потока ($w_1<w_2<w_3$):
*I* — кинетическая область; *II* — переходная область; *III* — диффузионная область

ной области *II* влияние скорости потока невелико, и в кинетической области *III* скорость потока не влияет на скорость гетерогенного процесса.

Влияние скорости потока на общую скорость процесса можно проследить также на графике зависимости $u=f(T)$ при различных скоростях потока (рис. 1.14). Ход кривых $u=f(w)$ подтверждает тот факт, что область *III* является диффузионной (с увеличением $w$ скорость процесса возрастает), и указывает на путь дальнейшего повышения общей скорости процесса в рассматриваемом случае.

Опытное определение лимитирующей стадии процесса позволяет использовать законы тепло- и массопередачи, а также кинетики химических реакций для аналитического описания кинетики гетерогенного химико-технологического процесса и принять далее меры для его интенсификации.

В общем случае скорость гетерогенного процесса может быть представлена следующим уравнением:

$$u = ks\Delta F,$$

где $k$ — коэффициент пропорциональности; $s$ — площадь поверхности контакта фаз; $\Delta F$ — движущая сила процесса.

Это обобщенное кинетическое уравнение для каждого технологического процесса в зависимости от лимитирующей стадии принимает конкретный вид в соответствии с характером движущей силы процесса.

## Активное состояние твердофазных реагентов и продуктов

Одна из специфических особенностей твердых тел состоит в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим или фазовым составом. Активность твердофазных реагентов зависит, в частности, от состояния кристаллической решетки, связанного с образованием в ней различных видов дефектов, обусловленных способом приготовления или обработки реагентов, например ионизирующей радиацией, лазерным или акустическим излучением, ударными волнами и т. п.

*Нормальным* принято называть состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являющейся однозначной функцией параметров состояния. В соответствии с этим *активным* называют состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов. Эти дефекты могут быть различны по природе и в разной степени влиять на реакционную способность твердых тел в тех или иных физико-химических процессах.

Мерой активности твердой фазы является избыток ее свободной энергии по отношению к фазе тождественного состава, находящейся в нормальном состоянии:

$$\Delta G^{изб} = G_т^* - G_т,$$

где $G$ и $G^*$ — свободная энергия фазы в нормальном и активном состоянии соответственно.

Однако активность реагентов в конкретном физико-химическом процессе определяется не только величиной $\Delta G^{изб}$, но и составляющими этой избыточной энергии, т. е. энергетическим вкладом отдельных видов структурных дефектов реагентов: точечных дефектов и их ассоциатов, дислокаций и межзеренных границ, свободной поверхности и др. Для каждой группы дефектов природа активности реагента и степень ее проявления в гетерогенных процессах различны. Поэтому при разработке технологических процессов необходимо избегать одновременного введения различных видов дефектов и стремиться к тому, чтобы один вид неравновесных дефектов доминировал над другими. Это позволяет контролировать воздействие на процессы взаимодействия с твердой фазой, максимально инициируя их в нужном направлении и добиваясь высокой воспроизводимости свойств получаемых материалов.

Один из наиболее распространенных и эффективных методов активирования реагентов связан с термическим и химическим воз-

действием в процессе их приготовления, т. е. с термической и химической предысторией приготовления реагента. Варьирование условиями приготовления реагента позволяет изменять тип его кристаллической структуры (получать метастабильные, полиморфные модификации, генерировать различного вида несовершенства структуры, получать соединения аномального химического состава с повышенным химическим потенциалом одного из компонентов и т. п.). Например, при синтезе керамики на основе оксида алюминия использование в качестве исходного реагента метастабильной γ-модификации $Al_2O_3$ вместо более стабильной $\alpha$-$Al_2O_3$ позволяет вследствие активности реагента существенно снизить температуры синтеза. Активность γ-$Al_2O_3$ связана с повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений. При этом относительной стабильностью и соответственно активностью γ-$Al_2O_3$ можно варьировать способом приготовления оксида, его химической предысторией. γ-$Al_2O_3$, получаемый термическим разложением гидроксида и испытывающий $\gamma \rightarrow \alpha$-переход при 600—800 °С, имеет существенно меньшую активность, чем γ-$Al_2O_3$, получаемый разложением квасцов. Этот реагент испытывает превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ при 1200—1300 °С, вследствие чего подвижность составных частей решетки при ее перестройке инициирует химические превращения с участием оксида алюминия, что приводит к существенному ускорению протекания химической реакции формирования фазы продукта (керамика).

Для активирования твердых фаз широко используется введение в них *микродобавок*, т. е. легирование. Влияние легирования на активность твердой фазы определяется природой микродобавки, концентрацией и характером ее распределения в матрице. Так, например, растворяясь в матрице, добавка изменяет концентрацию точечных и протяженных дефектов, изменяя тем самым диффузионную подвижность составных частей решетки и зависящие от нее свойства. Концентрируясь на дислокациях и в поверхностном слое, примесные атомы изменяют подвижность дислокаций и тем самым влияют на скорость процессов, имеющих дислокационный механизм (начальные стадии твердофазного взаимодействия, усадка при спекании). Оставаясь в нерастворенном состоянии, включения примеси препятствуют диффузионным потокам вакансий от мелких кристаллитов к крупным, предотвращая тем самым рекристаллизацию материала. Относительная доля этих явлений определяется тем, насколько микродобавки способны реагировать с матрицей и как быстро происходит этот процесс.

Особую группу микродобавок составляют легкоплавкие соединения, не растворимые в матрице и не образующие с ней химических соединений, но сами заметно растворяющие вещество матрицы. Такие добавки, равномерно распределяющиеся по границам зерен и образующие жидкие пленки, способствуют интенсивной

усадке порошкообразных прессовок при нагревании. Вследствие этого в реакционных смесях твердых фаз увеличивается степень контакта между реагирующими частицами и скорость взаимодействия между ними растет. Такие добавки используются для интенсификации процесса спекания керамики.

Для активирования твердых фаз широкое применение получило *механическое воздействие* на индивидуальные реагенты и их смеси. Механическая энергия, запасенная в твердом теле, подобно теплоте, инициирует многие твердофазные взаимодействия. Раздел химии, изучающий химические изменения и превращения, происходящие во время или после завершения механического воздействия, получил название механохимии.

Механическое активирование твердофазных реагентов осуществляют путем измельчения под действием трения и ударов, прессования порошка, действия взрывной волны и т. д. Самым распространенным видом механического активирования является измельчение или диспергирование твердых фаз. Твердые частицы под действием усилий со стороны мелющих тел претерпевают сначала упругую, а затем пластическую деформацию, пока в каком-либо сечении напряжение не превысит предела прочности материала. Затем происходит разделение частиц на более мелкие, которые разлетаются с определенной скоростью. Наибольший вклад в активирование реагентов при их измельчении дают изменения кристаллической структуры (вплоть до аморфизации) и энергетического состояния поверхностных слоев частиц, связанных с накоплением дислокаций, возникновение контактных разностей потенциалов, эмиссия электронов.

Следует отметить, что механическое активирование твердых фаз, приводящее к повышению их реакционной способности, может быть как статическим, так и динамическим. Первый вид активирования связан с возникновением замороженных состояний, которые долгое время могут оставаться метастабильными. Второй вид активирования является кратковременным, он проявляется в процессе механического воздействия. Динамическое активирование связано с возникновением сильно возбужденных состояний как в твердом теле, так и в окружающей среде. В соответствии с этим механическое воздействие на реакционную способность твердого тела следует рассматривать в двух аспектах: реакция происходит непосредственно во время подвода механической энергии; индивидуальные реагенты или их смеси активируются механически, а потом осуществляется твердофазное взаимодействие. Важной особенностью динамического активирования является непрерывное обновление поверхности твердых фаз. За счет постоянного возобновления контактов между твердофазными реагентами диффузионные затруднения, связанные с тормозящим действием продуктов реакции, устраняются, а реакция протекает постоянно в кинетической области.

Хотя статическое активирование и уступает по эффективности динамическому, тем не менее оно очень широко используется. С помощью статического активирования существенно ускоряют процессы оксидирования, гидрогенизации, термического разложения, гетеровалентного катализа, адсорбции и многих других. Причем от степени механического воздействия может меняться не только интенсивность, но и направление протекания химической реакции. Для оценки степени влияния статического активирования (за счет пластической деформации материала) на протекание химической реакции вводится коэффициент ускорения процесса, на который умножают константу равновесия реакции

$$k_y = \exp\left[\left(E\frac{\Delta a}{a}V\right)\Big/(RT)\right],$$

где $E$ — модуль Юнга; $\Delta a/a$ — относительная величина микроискаженной кристаллической решетки твердого тела в результате пластической деформации; $V$ — мольный объем реагента.

Весьма перспективно для механической активации твердых фаз (статической и динамической) использование ударных волн, формируемых путем воздействия направленного взрыва. Ударное давление в таких процессах может меняться от $10^9$ до $10^{12}$ Па Развивающаяся при этом температура может изменяться в широких пределах — от нескольких сотен до десятков тысяч градусов. Главной характеристикой ударного сжатия является крайне малая продолжительность его действия. Благодаря огромной скорости распространения ударной волны время действия высоких импульсных давлений и температур изменяется (в зависимости от условий обработки и свойств вещества) от десятых долей до десятков микросекунд.

На границе фронта волны благодаря градиенту давления и температуры происходит интенсивное дробление материала, в результате чего появляются многочисленные дефекты решетки — дислокации (до $10^{12}$ см$^{-2}$), вакансии, атомы с измененной валентностью и т. д., приводящие к запасанию энергии. Так, например, значение запасенной энергии в результате дробления MgO или $Al_2O_3$ до размера кристаллитов ~0,1 мкм составляет ~2 кДж/кг. Размеры кристаллитов, образующихся в результате воздействия ударных волн, могут достигать порядка 1 нм, т. е. может иметь место превращение из кристаллического в аморфное состояние минуя жидкую фазу.

### Технологическое горение

Реакции горения обладают двумя особенностями:

а) существуют критические условия перехода от медленного объемного реагирования к очень быстрому; в этом случае реали-

зуется один из режимов технологического горения — *тепловой взрыв*;

б) возможно самостоятельное распространение химической реакции по веществу с постоянной скоростью; при этом реализуется еще один важный режим технологического горения — *самораспространяющийся высокотемпературный синтез.*

Использование реакций горения для синтеза материалов электронной техники (например, керамических) осуществляется на основе смесей порошков. Для осуществления горения в исходной конденсированной смеси порошков необходимы следующие условия:

1. Энергия активации горения $E$ должна быть намного больше энергии теплового движения молекул при некоторой характерной для данного процесса температуре $T^*$, т. е. отношение $\beta$ должно удовлетворять неравенству $\beta = RT^*/E \ll 0{,}25$.

2. Реакция горения должна быть экзотермичной. Значение ее теплового эффекта $Q$ должно намного превышать некоторое масштабное количество теплоты: $\gamma = \dfrac{c_p\,(RT^*/E)}{Q} \ll 1$.

На реакции горения исходных компонентов основаны два технологических метода синтеза материалов электронной техники: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и тепловой взрыв с дополнительным нехимическим (электрическим) источником энергии (ЭТВ). Эти методы как режимы технологического горения обладают следующими преимуществами перед традиционными методами, например, основанными на керамической технологии: требуется значительно меньшие затраты энергии и энергоносителей, увеличивается производительность труда, значительно меньше загрязняется окружающая атмосфера. Энергия, необходимая для активации процессов массопереноса при синтезе и формировании структуры, например сложных оксидов, берется из запасов внутренней химической энергии в исходном материале, который представляет собой смесь порошков металлов (горючее), оксидов и (или) нитратов (окислители) и теплового разбавителя (инертные оксиды металлов). При синтезе материалов в процессе СВС и ЭТВ происходит самоочистка конечного продукта от легкокипящих примесей, к которым относится и вода.

СВС волны при синтезе материалов имеет сложную тепловую и физико-химическую структуру, вследствие чего процесс формирования материала является многостадийным процессом. Не все химические и физические процессы сосредоточены в зоне химической реакции, т. е. во фронте СВС волны. Некоторые из них протекают в зоне структурообразования после прохождения СВС волны по веществу. Поэтому важной технологической задачей является определение минимального характерного размера исходного образца, при котором начинает образовываться равновесная кристаллическая структура, не содержащая промежуточных продуктов. Это вытекает из

сопоставления времен химической реакции структурообразования $\tau_x$ и времени тепловой релаксации $\tau_T$, которые определяются следующими выражениями:

$$\tau_x = \left\{ \frac{Q}{c_p} \frac{E}{RT^2} k_0 \exp\left[-E/(RT)\right] \right\}^{-1};$$

$$\tau_T = L^2/a_T,$$

где $k_0$ — предэкспоненциальный множитель закона Аррениуса; $L$ — характерный размер образца.

Если $\tau_x$ превышает $\tau_T$, то процесс структурообразования осуществляется не до конца и приводит к образованию неравновесной кристаллической решетки. При $\tau_x \leqslant \tau_T$ происходит образование равновесной кристаллической структуры. Величины $\tau_x$ и $\tau_T$ зависят от составов исходных смесей, процесс структурообразования может быть стимулирован с помощью внешних физических полей. Для ускорения процесса структурообразования при горении применяют электрическое поле, вызывающее электрический ток через образец, что применяется при ЭТВ, и (или) внешнее давление, что применяется при СВС и ЭТВ.

## Метастабильные состояния

Современная электронная техника нуждается во все новых материалах, значительно расширяющих функциональные возможности электронных устройств. Наряду с традиционным направлением поиска новых материалов (синтезом различных химических соединений с равновесной структурой) все более пристальное внимание привлекает новое научное направление — синтез материалов на основе их метастабильных состояний. Второе направление является исключительно перспективным, так как позволяет неограниченно расширить номенклатуру новых материалов электронной техники. Покажем это на следующих двух примерах.

Вследствие *явления полиморфизма* и его разновидности — *политипизма* (являющегося одномерным полиморфизмом) практически все вещества в природе (элементарные и химические соединения) могут существовать в различных кристаллических структурах. Если максимальное количество полиморфных модификаций у некоторых веществ не превышает десяти, то количество уже экспериментально обнаруженных политипных модификаций превышает 160 и их число принципиально не имеет ограничений. Таким образом, умея управляемо получать заданную полиморфную или политипную структуру, мы имеем возможность с помощью одних и тех же химических элементов получать материалы с различными электрофизическими свойствами, зависящими от кристаллической структуры. Данный принцип синтеза новых материалов, уже нашел применение в виде технологии получения пленок алмаза пиролизом газообразных углеводородов при давлениях, значительно меньших атмосферного, а также при получении кристаллов карбида кремния различных политипных модификаций. Имеются сведения о получении политипов кремния, германия, арсенида галлия и ряда других важнейших материалов электронной техники.

Другой пример относится к *аморфным материалам*. Хотя аморфное состояние является самым неравновесным, материалы электронной техники с аморфной структурой обладают комплексом уникальных электрофизических свойств, которые недостижимы в кристаллическом состоянии. При этом следует подчеркнуть, что у каждого вещества существует неограниченное многообразие разновидностей аморфного состояния, различающихся характеристиками микроокружения атомов, видом вводимых легирующих микродобавок и т. д. Таким образом, получение веществ в аморфном состоянии также позволяет значительно расширить номенклатуру материалов электронной техники.

Одним из основных требований при получении вещества в условиях его термодинамической неустойчивости является выбор таких температур осаждения, когда скоростью твердофазного превращения (метастабильная фаза → стабильная фаза) можно контролируемо управлять. Значения этих температур определяются величиной активационных барьеров фазового превращения, на которые, в свою очередь, можно влиять механическими напряжениями, плотностью дислокаций, дефектов упаковки, точечных дефектов (вакансий, примесей) и т. п. При ничтожной скорости твердофазного превращения имеет место закалка метастабильного состояния; при управлении ею с учетом того, что фазовые переходы в более устойчивое состояние проходят ступенчато, через последовательность все менее метастабильных фаз (правило ступеней Освальда) можно осуществлять фиксацию каждой из этих промежуточных фаз.

Большая роль в управлении получением материалов в метастабильном состоянии принадлежит подложке (затравке), на которую осуществляют осаждение. Использование затравок метастабильных структур (полиморфных, политипных) позволяет получать на них за счет сильного ориентирующего действия поверхностных сил монокристаллы (и тонкие слои) материалов с такой же метастабильной структурой. На основе этого принципа, например, в настоящее время получают пленки алмаза на затравках алмаза при температурах 500—800 °С пиролизом углеводородов при их давлении, существенно меньшем атмосферного; так же получают кристаллы и тонкие пленки более 150 политипов карбида кремния и других материалов. Однако, говоря о роли затравки, следует отметить, что ее сильное ориентирующее действие будет проявляться только при правильно выбранной кинетике гетерогенных химических реакций осаждения. В противном случае затравка может стать инициатором твердофазных превращений.

В качестве еще одного важного фактора следует назвать также и ассоциации атомов в маточной среде перед конденсацией на подложку. В зависимости от исходных используемых компонентов, степени неравновесности (пересыщения) их в маточной среде и примесей происходит образование различных предконденсационных микрокомплексов (макромолекул), которые, попадая на подложку, могут являться своеобразными центрами (катализаторами) роста метастабильных структур.

ГЛАВА 2

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

## § 2.1. ПРОЦЕССЫ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И РАССЕИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Скорость технологического процесса прямо пропорциональна площади поверхности контакта реагентов и избытку их свободной энергии. Поэтому для увеличения интенсивности многих технологических процессов получения полупроводников и диэлектриков из твердых сырьевых веществ уменьшают размер кусков исходных материалов. Эта операция позволяет увеличивать как реакционную поверхность, так и избыток свободной энергии твердых реагентов за счет увеличения свободной поверхности энергии и создания нарушений в кристаллической структуре в процессе получения зерен. Процесс уменьшения размеров кусков твердых материалов называется *дроблением (измельчением)*; часто под дроблением понимают уменьшение только крупных кусков. Процесс измельчения мелких называется *размолом*. Измельчение бывает сухое и мокрое; в последнем случае к исходному материалу добавляется определенное количество воды или других жидких поверхностно-активных веществ. Отношение поперечных размеров наиболее крупных кусков до измельчения и после измельчения называется *степенью измельчения*: $n=d_1/d_2$.

Степень измельчения за один прием обработки составляет для: крупных кусков ($d_1>250$ мм) — 2—6; средних (50—250 мм) — 5—10; мелких (20—50 мм) — 10—50; самых мелких ($d_1<3$ мм) — 60 и выше. Необходимую степень измельчения обычно получают в несколько приемов.

Существует несколько способов измельчения (рис. 2.1): раздавливанием (*1*), ударом (*2*), истиранием (*3*) и раскалыванием (*4*). В реальных процессах происходит комбинированное воздействие измельчающих усилий, например раздавливания с истиранием, удара с раздавливанием и истиранием; иногда наряду с главными усилиями действуют и побочные — изгибающие и разрывающие. Различные способы измельчения в технологическом процессе выбирают главным образом с учетом физических свойств измельчаемого материала: твердости, характера излома и др. Материалы с большой твердостью более эффективно измельчать ударом и раздавливанием, вязкие материалы — предпочтительнее истиранием, хрупкие — раскалыванием.

Измельчение исходного сырья до получения необходимого гранулометрического состава в соответствии с требованиями технологического процесса осуществляют в машинах грубого, среднего и тонкого измельчения. Принцип действия основных видов машин представлен на рис. 2.2.

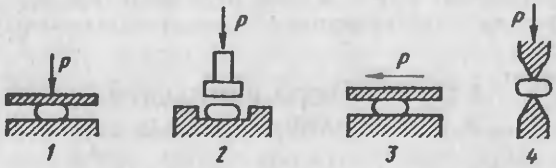



Рис. 2.1. Способы измельчения материалов

Для *грубого* измельчения материала применяют щековые и конусные дробилки. В щековых дробильных машинах материал измельчается периодически раздавливанием между подвижной и неподвижной массивными щеками. Измельчаемый материал выпадает из машины во время обратного хода подвижной щеки. В конусных дробилках куски материала раздавливаются в результате непрерывного нажатия внутреннего вертикального усеченного конуса,

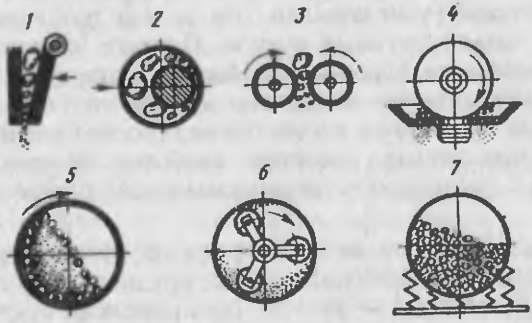



Рис. 2.2. Схемы работы основных видов машин для измельчения материалов:

*1* — щековые; *2* — конусные; *3* — валковые; *4* — бегунковые; *5* — шаровые; *6* — центробежные; *7* — вибрационные

который эксцентрично вращается в другом, внешнем, конусе. Для *среднего* и *тонкого* измельчения используют дробильные валки, бегуны и ударно-центробежные мельницы. Дробильные валки с гладкой поверхностью применяются для измельчения твердых материалов, а зубчатые валки используются для дробления пластических материалов. Бегуны состоят из чаши и жерновов, совершающих сложное движение вокруг вертикальной и горизонтальной осей. Жернова катятся по чаше и измельчают материал раздавливанием и истиранием. Тонкое измельчение материалов проводят в мельни-

цах, в которых измельчение происходит путем истирания материала или одновременного воздействия ударных и истирающих усилий. Наибольшее распространение имеют шаровые, центробежные и кольцевые мельницы.

Для разделения (рассева) измельченных материалов на фракции с зернами приблизительно равной величины применяют грохочение, или ситовую классификацию. Грохочение производят при помощи сит или грохотов — аппаратов, главной частью которых являются плоские, цилиндрические или конические сита. При грохо-

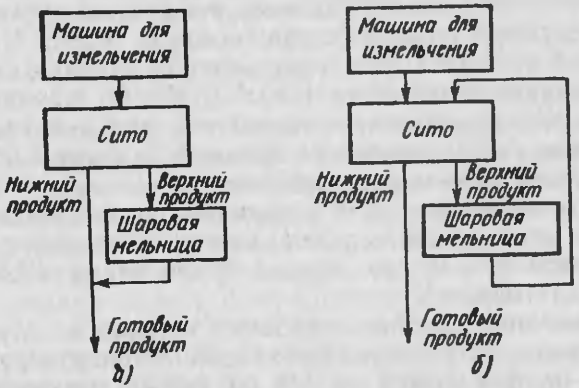



Рис. 2.3. Схемы циклов измельчения материалов:
*а* — открытый; *б* — закрытый

чении мелкие куски, размеры которых меньше размеров отверстий сита, проходят через него, а крупные куски остаются на сите и таким образом отделяются от мелких.

Как правило, тонкое измельчение объединяют с операцией рассева в схему измельчения, которая может осуществляться по открытому или закрытому циклу (рис. 2.3). При работе по открытому циклу верхний продукт рассева идет на переработку в шаровую мельницу, откуда полностью вместе с нижним продуктом рассева поступает в следующую стадию технологического процесса. По закрытому циклу в дальнейшую стадию переработки поступает материал только заданного гранулометрического состава, а более крупные зерна снова возвращаются в помольный агрегат для дальнейшего измельчения.

Для равномерной подачи определенных количеств измельченных материалов в различные технологические реакторы применяют специальные механизмы, называемые *питателями* или *дозаторами*. Известно множество типов и конструкций питателей. Все они работают по принципу либо весового, либо объемного дозирования. Весовую дозировку применяют, как правило, при использовании больших количеств материалов.

## § 2.2. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ

### Общая характеристика чистоты вещества

Понятие химической чистоты материалов, а также способы ее выражения различны и зависят от области применения материалов. Вещество считается достаточно чистым, если содержание примесей в нем меньше того количества, которое мешает использовать это вещество для заданной цели.

В СССР для чистых веществ, использующихся в химической и металлургической практике, в зависимости от степени очистки установлены следующие классификации: «чистый» (марка Ч, содержание примесей от $2 \cdot 10^{-5}$ до 1,0 %), «чистый для анализа» (марка ЧДА, содержание примесей от $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,4 %), «химически чистый» (марка ХЧ, содержание примесей от $5 \cdot 10^{-6}$ до 0,5 %) и «особо чистый» (марка ОСЧ, содержание примесей не более 0,05 %).

Неметаллы и химические соединения предлагается относить к высокочистым веществам, если содержание лимитирующих примесей в них не менее чем на порядок ниже по сравнению с соответствующей маркой ХЧ, на два порядка — для марки ЧДА и на три порядка — для марки Ч.

К высокочистым веществам относятся металлы и полупроводниковые материалы, если содержание каждой из контролируемых примесей в них не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ % (по массе), а также газы, если содержание каждой из контролируемых примесей в них не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ % (объемн.).

Высокочистым веществам в зависимости от количества и суммарной концентрации контролируемых примесей присваивают марки: ВЭЧ («вещества эталонной чистоты») и ОСЧ («особо чистые вещества»).

В веществах марки ВЭЧ лимитируется как общее содержание примесей, так и на более низком уровне содержание некоторых нежелательных примесей. Перед обозначением ВЭЧ пишется число, соответствующее значению общего содержания примесей, а после — два числа через тире: первое показывает количество лимитируемых нежелательных примесей, а второе — отрицательный показатель степени суммы содержаний этих примесей. Например, маркировка 003 ВЭЧ 4—5 означает, что содержание основного вещества составляет 99,997 %, лимитируется содержание четырех примесей и сумма их составляет $n10^{-5}$ %.

В веществах марки ОСЧ на очень низком уровне лимитируется содержание большого числа нежелательных примесей. В обозначении марки после букв ОСЧ приводятся два числа через тире: первое показывает, сколько примесей лимитируется в данном особо чистом веществе, а второе — отрицательный показатель степени суммы содержания этих примесей. Например, для особо чистого $SiO_2$ нормируется десять примесей (Al, B, Fe, Ca, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb),

причем общее содержание их не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ % (по массе). Марку такого вещества обозначают ОСЧ 10—5.

При составлении обозначений марок обеих категорий не учитываются примеси, отраженные в соответствующем ГОСТе или ТУ, если они нормируются в тех же количествах. Кроме того, рекомендуется округлять значащие цифры суммы содержания примесей до единиц с нулями (в большую сторону, если она равна или больше пяти, и в меньшую сторону, если она меньше пяти).

В зарубежной литературе принято квалифицировать вещества по чистоте числом ($n$) атомов (молекул) примесей, приходящихся на 1000 атомов (молекул) основного вещества, что обозначается $n$ ‰ (*n promille*); $10^6$ атомов (молекул) основного вещества — *n ppm* (*n parts per million*); $10^9$ атомов (молекул) основного вещества — *n ppb* (*n parts per billion*). Так, материал с концентрацией примеси 1 *ppm* содержит 1 атом примеси на $10^6$ атомов основного компонента, что составляет концентрацию $10^{-6}$ атомной доли или $10^{-4}$ % ат.

Кроме такой квалификации для обозначения веществ высокой степени чистоты используют символ N и различают вещества по качеству цифровыми индексами. Цифра, стоящая перед N, означает полное количество «девяток» в числе, выражающем концентрацию основного компонента в процентах (обычно по массе), а цифра, стоящая после N, является последней цифрой в данном числе. Обозначение степени чистоты знаком 5N8 соответствует содержанию основного вещества 99,9998 %; 2N 5—99,5 %; 3N 3—99,93 % и т. д. Если при получении особо чистого вещества использовался метод зонной плавки, то к обозначению степени чистоты этого вещества добавляется буква Z, например символ 6N(Z) соответствует чистоте продукта 99,9999 %.

Более определенным и точным является указание содержания каждой контролируемой примеси. Так говорят о материалах, содержащих $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-5}$ % (по массе) той или иной примеси, либо указывают число атомов примеси, содержащихся в одном кубическом метре (или сантиметре) материала, например $10^{17}$, $10^{24}$ ат/м$^3$,

## Общая характеристика процессов разделения и очистки

В основе всех способов глубокой очистки диэлектрических и полупроводниковых материалов и их компонентов используется различие в химических, физических и физико-химических свойствах разделяемых компонентов. Отсюда следует, что при существенном различии в свойствах компонентов разделение может осуществляться относительно легко и, наоборот, проблема очистки становится сложной в том случае, если очищаемый материал и примесь очень близки по своим физико-химическим характеристикам.

Разработано значительное количество процессов разделения и очистки веществ, в том числе полупроводниковых и диэлектриче-

-ских материалов и их компонентов, однако еще нет единой и четкой классификации этих процессов, что затрудняет выбор оптимального процесса в каждом конкретном случае.

Наибольшее распространение получила классификация процессов разделения и очистки, основанная на делении их по физико-химическим свойствам вещества, используемым для разделения компонентов. Классификация основных процессов разделения и очистки материалов полупроводниковых и диэлектрических фаз имеет следующий вид:

1. Процессы, основанные на сорбции. Включают в себя адсорбционные процессы, процессы ионного обмена и хроматографии.
2. Процессы, связанные с экстракцией, в основном жидкостной.
3. Кристаллизационные процессы.
4. Процессы, связанные с перегонкой через газовую фазу. Включают в себя процессы сублимации, дистилляции, ректификации, а также процессы химического транспорта.
5. Процессы, основанные на электролизе.
6. Процессы, основанные на различии коэффициентов диффузии.
7. Процессы избирательного осаждения, окисления и восстановления.

В последующих параграфах на основе этой классификации рассматриваются физико-химические основы процессов разделения и очистки, которые нашли широкое применение в технологии полупроводниковых и диэлектрических материалов.

Выбор наиболее эффективного метода (или сочетания методов) для очистки каждого индивидуального материала производят исходя из конкретных физико-химических свойств этого материала и его соединений. Так, если очищаемый материал (кремний) при приемлемых температурах очистки имеет недостаточно высокое давление паров, чтобы можно было эффективно осуществить дистилляционный процесс, то в этом случае материал переводят в его легколетучие соединения (например, $SiCl_4$), которые после осуществления дистилляционной очистки восстанавливают обратно до исходного материала (кремния).

В общем случае очистку полупроводниковых и диэлектрических материалов и их компонентов обычно ведут в две стадии. На первой стадии компоненты этих материалов переводят в промежуточные химические соединения и производят их очистку, используя практически все процессы, представленные в классификации. На второй стадии производят восстановление компонентов из промежуточных соединений с последующей их очисткой. Применяют способы, основанные на тех же процессах, эффективность которых в отдельных случаях резко возрастает при работе с более чистыми компонентами. Способ выбирается исходя из физико-химических свойств компонента, качества получаемого материала и производительности процесса. Часто, особенно при разделении и очистке компонентов с близкими физико-химическими свойствами (например, редкоземель-

ные металлы), использование одного из методов как на первой, так и на второй стадиях оказывается недостаточным и процесс разделения и очистки производят на основе сочетания различных методов.

Следует подчеркнуть, что процессы разделения и очистки веществ нельзя рассматривать отвлеченно от экономических факторов. Повышение степени чистоты веществ требует значительных затрат энергии и средств на очистку, которые переносятся на стоимость конечного продукта. Эти факторы могут накладывать ограничения на саму задачу и предел очистки данного вещества.

## Сорбционные процессы

Под сорбцией в общем случае понимают процессы поверхностного (адсорбция) и объемного (абсорция) поглощения вещества на границе раздела двух фаз: твердой и жидкой, твердой и газообразной, жидкой и газообразной.

Сорбционные процессы играют важную роль в современной технологии полупроводников и диэлектриков, поскольку позволяют разделять вещества с очень близкими физико-химическими свойствами (редкоземельные элементы, такие металлы, как цирконий и гафний, и т. д.).

Наибольшее применение в технологии полупроводников и диэлектриков получили процессы разделения и очистки, основанные на поглощении твердыми сорбентами веществ, растворенных в жидких фазах. Это в основном процессы адсорбции, ионного обмена и хроматографии.

Сущность адсорбции. Адсорбционная система состоит из *адсорбента* — вещества, на поверхности которого происходит поглощение, и *адсорбата* — вещества, молекулы которого поглощаются. По природе процессов адсорбцию делят на физическую и химическую.

При *физической адсорбции* молекулы адсорбата не вступают в химическое взаимодействие с адсорбентом и, таким образом, сохраняют свою индивидуальность на поверхности поглотителя; адсорбция в этом случае обусловлена действием сил Ван-дер-Ваальса. При *химической адсорбции* (*хемосорбции*) адсорбируемые молекулы вступают в химическую реакцию с адсорбентом с образованием на поверхности химических соединений.

Обратный процесс — удаление молекул с поверхности адсорбента — называется *десорбцией*. Физическая адсорбция в отличие от хемосорбции обратима. Процесс десорбции также может использоваться как метод очистки.

Адсорбция является избирательным процессом т. е. на поверхности абсорбента поглощаются только те вещества, которые понижают свободную энергию поверхностного слоя или, другими словами, понижают поверхностное натяжение относительно окружающей среды. Таким образом, используя различную адсорбционную спо-

собность веществ, находящихся, например, в растворе, можно осуществить их разделение и очистку, поглотив одно из них адсорбентом и оставив другое в растворе.

Количественной характеристикой адсорбционной системы является изотерма адсорбции (рис. 2.4). Она выражает связь между концентрацией вещества ($C$) в растворе и его количеством ($C_s$), поглощенным единицей поверхности адсорбента при постоянной температуре в условиях равновесия. Как следует из представленной зависимости (рис. 2.4), повышение концентрации вещества в растворе приводит к увеличению количества его в адсорбированном состоянии. На начальном участке изотермы (участок *I*) эта связь прямо пропорциональная, но при дальнейшем увеличении концентрации вещества во внешней фазе зависимость становится более пологой (участок *II*) и при больших концентрациях изотерма стремится к асимптоте $C_{s0}$ (участок *III*). Характер изотермы обусловлен постепенным насыщением поверхности адсорбента поглощаемым веществом.

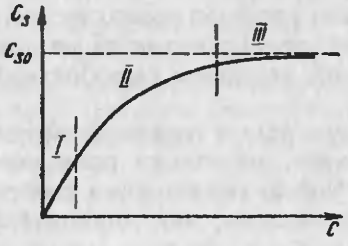


Рис. 2.4. Изотерма адсорбции

При рассмотрении адсорбции примесей наибольший интерес представляет начальный участок изотермы (область малых концентраций адсорбата), а для адсорбции основного компонента — весь ход изотермы вплоть до состояния насыщения.

Второй количественной характеристикой адсорбционного процесса, характеризующей температурную зависимость и механизм адсорбционного равновесия, является теплота адсорбции. При физической адсорбции ее величина близка к теплоте конденсации и составляет 4—20 МДж/кмоль для простых молекул и 40—80 МДж/кмоль для сложных молекул; при химической адсорбции теплота хемисорбции сопоставима с теплотой химической реакции (40—400 МДж/кмоль).

К наиболее распространенным на практике типам сорбентов можно отнести силикагели, активированные угли, а также различные виды сильно пористых или высокодисперсных алюминосиликатов.

*Силикагель* представляет собой высушенный гель кремниевой кислоты, имеет глобулярную структуру, сформированную из сросшихся и контактирующих между собой сферических частиц. Силикагели имеют развитую систему пор, форма и размеры которых зависят от размеров и плотности упаковки сферических частиц, поверхность которых составляет внутреннюю поверхность пор. Удельная поверхность этих пор в зависимости от технологии изготовления силикагелей может лежать в пределах $(3 \div 7) \cdot 10^5$ м$^2$/кг.

Силикагель — гетерополярный сорбент, который хорошо поглощает полярные и значительно менее неполярные вещества и известен прежде всего как эффективный осушитель. Кроме того, он хорошо сорбирует пары многих полярных органических веществ, сероводород, аммиак, сернистый газ, вследствие чего его применяют для очистки и извлечения различных газов и паров. Силикагель проявляет высокую адсорбционную активность к веществам различной химической природы, в частности наблюдается эффективная адсорбция полярных примесей из неполярных растворов. Примером является очистка неполярных $SiCl_4$ и $GeCl_4$ от микропримесей хлоридов металлов.

*Активированные угли* имеют кристаллическое строение, у них обнаружена структура графита с характерной слоистой решеткой из шестичленных углеродных колец. Активированные угли состоят из плотных кристаллических агрегатов, формирующих развитую систему пор. Характер пористости связан со структурой агрегатов, а их адсорбционная способность — с размерами ее элементов — кристаллитов. Удельная поверхность активированных углей достигает $(4 \div 9) \cdot 10^5$ м²/кг и отличается крайне высокой энергетической неоднородностью. Особо активными центрами на поверхности являются ребра и углы кристаллитов. Активированные угли, так же как и силикагели, широко применяются на конечной стадии очистки от примесей, в частности хлоридов компонентов полупроводниковых и диэлектрических материалов.

Сущность ионного обмена. Ионный обмен представляет собой обратимый взаимообмен ионов с одноименными зарядами, протекающий между жидким раствором и твердым нерастворимым веществом, находящимся в контакте с этим раствором.

Твердое вещество, осуществляющее обмен ионов, называют *ионитом* или *ионообменником*, причем если обмен происходит только положительными ионами, то ионит является катионным ионообменником — *катионитом*, если же обмен осуществляется отрицательными ионами, то это анионный ионообменник, т. е. анионит. Амфотерные иониты способны одновременно осуществлять катионный и анионный обмен.

Ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: в обмен на каждый эквивалент одного иона, поглощенного из раствора, ионит отдает в раствор один эквивалент другого иона с зарядом того же знака. В этом заключается основное отличие ионного обмена от процесса адсорбции. При адсорбции, как было сказано выше, адсорбент только поглощает растворенное вещество, не отдавая в раствор никакого другого вещества. На практике же ионный обмен, как правило, всегда сопровождается адсорбцией, а с другой стороны, большая часть адсорбентов (например, оксид алюминия, активированный уголь и т. д.) могут проявлять себя как иониты.

Используя иониты, можно осуществлять почти полное извлечение определенного типа ионов из раствора, для этого очищаемый

раствор пропускают через реакционную ионообменную колонку, заполненную зернами ионита.

Приведем примеры реакций ионного обмена.

Типичная реакция катионного обмена с извлечением ионов кальция из раствора имеет вид

$$2NaX + CaCl_2 \rightleftarrows CaX_2 + 2NaCl$$

(твердые фазы здесь и далее подчеркнуты; $X$ — фиксированная группа ионита).

Как видно из реакции, пропускание раствора через слой твердого ионита NaX будет сопровождаться поглощением из раствора ионов $Ca^{2+}$ в обмен на ионы $Na^{1+}$, переходящие в раствор.

Типичным примером реакции анионного обмена может быть реакция извлечения иона $(SO_4)^{2-}$ из раствора

$$2XCl + Na_2SO_4 \rightleftarrows X_2SO_4 + 2NaCl$$

Примером одновременного осуществления катионного и анионного обмена с использованием амфотерных ионитов является реакция

$$HX_2OH + KCl \rightleftarrows KX_2Cl + H_2O$$

имеющая место при получении деионизованной воды, когда ионит обменивает катионы примесей воды на ионы водорода, а анионы — на гидроксильные ионы.

Рассмотрим схематически строение ионита и механизм ионного обмена. Ионит состоит из каркаса (матрицы), обладающего положительным или отрицательным зарядом, обусловленным расположенными в нем так называемыми фиксированными ионами (рис. 2.5). Заряд фиксированных ионов компенсируется зарядом подвижных ионов противоположного знака, расположенных внутри пор каркаса и называемых *противоионами*.

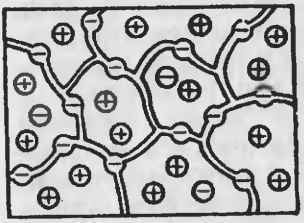



Рис. 2.5. Схематическое изображение структуры ионита: *1* — матрица с фиксированными ионами; *2* — противоионы; *3* — коионы

Поскольку противоионы подвижны внутри пор каркаса, они могут быть заменены другими ионами того же знака, поступающими в поры из окружающего ионит раствора. При этом из раствора вместе с противоионами в поры ионита поступают и подвижные ионы того же знака, что и заряд каркаса, называемые *коионами*. В соответствии с этим содержание противоионов в ионите определяется не только плотностью заряда каркаса, но и содержанием коионов, согласно условию электронейтральности.

Таким образом, ионный обмен, по существу, заключается в распределении противоионов между ионитом и раствором, в связи с чем приведенные выше реакции ионного обмена можно представить в следующем виде:

$$2Na^{1+} + Ca^{2+} \rightleftarrows Ca^{2+} + 2Na^{1+}$$

и

$$2Cl^{1-} + SO_4^{-2} \rightleftarrows SO_4^{-2} + 2Cl^{1-}$$

Вследствие того что силы электростатического взаимодействия между заряженным каркасом и различными сортами противоионов неодинаковы и, кроме того, различаются размеры последних, большие противоионы вообще не могут проникать в тонкопористые иониты. Это и определяет селективность разных типов ионитов, которая позволяет извлекать из раствора определенные типы ионов, оставляя концентрацию других ионов на неизменном уровне. Однако необходимо учитывать, что ионный обмен в указанных системах не единственно возможный процесс, ему может сопутствовать, как мы уже отмечали, адсорбция растворителя и растворенного вещества, а это может изменить общую концентрацию ионов в ионите и в растворе.

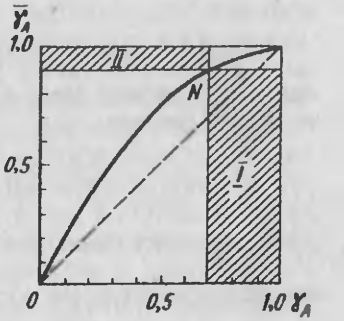



Рис. 2.6. Схематическое изображение изотермы ионного обмена ($\gamma_A$ — эквивалентная доля ионов $A$ в растворе; $\bar{\gamma}_A$ — эквивалентная доля ионов $A$ в ионите)

Ионный обмен, протекающий по уравнению

$$A^{1+} + B^{1+} \rightleftarrows B^{1+} + A^{1+},$$

является строго стехиометрическим процессом. Если определенное количество противоионов $A$ покидает ионит, то на нем остается избыточный отрицательный заряд, который для сохранения электронейтральности компенсируется положением строго эквивалентного количества противоионов $B$. Таким образом, процесс обмена ионов сам по себе не изменяет общую концентрацию ионов (в эквивалентах) как в растворе, так и в ионите.

Состояние ионообменного равновесия зависит от свойств ионитов и электролитов, находящихся в растворе, их количества, концентрации раствора и температуры.

Графической характеристикой процесса ионного обмена при постоянной температуре является линия равновесия или изотерма ионообмена (рис. 2.6), которая выражает зависимость эквивалентной доли $\bar{\gamma}_A$ противоиона $A$ в ионите от его эквивалентной доли $\gamma_A$ в растворе. Или другими словами, изотерма ионообмена показывает, в какой степени соотношение концентраций конкурирующих ионов $A$ и $B$ в ионите отклоняется от этого же соотношения в растворе. Если рассмотреть ионит, не обладающий никакой избирательностью по отношению к ионам $A$ сравнительно с ионами $B$, то отношение $A$ и $B$ в ионите будет тем же, что и в растворе. То же можно сказать и об эквимолярных долях. В соответствии с этим изотерма обмена для такого ионита будет прямой, расположенной под углом 45° к оси абсцисс (пунктирная прямая на рис. 2.6).

Так как в реальных системах ионит всегда предпочтительнее поглощает одни ионы, чем другие, то селективность ионита по отношению, например, к иону $A$ будет характеризоваться кривой с положительной кривизной, лежащей выше диагонали.

Очевидно, чем больше кривизна изотермы ионообмена, тем больше селективность ионита по отношению к противоионам $A$.

Для оценки эффективности работы ионита и характеристики его избирательности вводят *коэффициент разделения*, который количественно показывает способность ионита к разделению противоионов $A$ и $B$.

Коэффициент разделения $K_B^A$ представляет собой частное от деления отношений эквивалентных долей противоионов $A$ и $B$ в ионите и в растворе:

$$K_B^A = \frac{\bar{\gamma}_A}{\gamma_A} : \frac{\bar{\gamma}_B}{\gamma_B} = \frac{\bar{\gamma}_A \gamma_B}{\gamma_A \bar{\gamma}_B}.$$

Если ионит предпочтительнее поглощает ионы $A$, то $K_B^A > 1$, если же предпочтительнее поглощаются ионы $B$, то $K_B^A < 1$. Чем дальше значение $K_B^A$ отстоит от единицы, тем, очевидно, выше селективность.

Между коэффициентом разделения ионита и изотермой ионообмена существует простая связь. Согласно выражению для $K_B^A$ и характеру изотермы, коэффициент разделения при данном составе раствора и ионита определяется отношением площадей двух прямоугольных площадок *I* и *II* под $(\bar{\gamma}_A \gamma_B)$ и над $(\gamma_A \bar{\gamma}_B)$ изотермой, которые сопрягаются с ней в точке $N$, отвечающей заданному составу (рис. 2.6).

Важнейшей физико-химической характеристикой сорбента является его емкость, под которой понимают количественную меру способности сорбента поглощать извлекаемый компонент из раствора. От емкости зависит количество сорбента, необходимого для очистки данного объема раствора.

Емкость сорбентов можно отнести к единице массы сорбента (массовая емкость) или к единице объема (объемная емкость). Часто ее выражают в миллиэквивалентах на килограмм сухого сорбента (мэкв/кг) или в килограммах адсорбированного вещества на 1 м$^3$ или 1 кг сорбента.

Свойства ионитов обнаруживают многие природные и синтетические вещества важнейшие из них — иониты на основе синтетических смол и углей, а также некоторые минеральные иониты (к которым относятся различные алюмосиликаты, оксиды и т. д.).

Значительные различия в поведении ионитов (способность к тому или иному виду ионообмена) обусловливаются особенностями их структуры и природой.

Поскольку процесс ионного обмена является обратимым, то порцию ионита обычно используют многократно. Как только наступает насыщение ионита ионами $B$, операцию ионного обмена заканчивают, а ионит регенерируют, промывая его раствором, который удаляет адсорбированные ионы $B$ и обменивает их на ионы $A$, ранее перешедшие из ионита в очищаемый раствор. Насыщенный ионами $A$ ионит вновь пригоден для использования.

При получении чистых полупроводниковых и диэлектрических материалов и их компонентов ионный обмен может быть применен в следующих случаях: для глубокой очистки раствора соли очищаемого элемента от примесей (в этом случае раствор после промывки ионита отбрасывают); для разделения двух элементов, из которых один остается в растворе, а второй адсорбируется ионитом (в этом случае и основной раствор, и раствор после промывки ионита являются ценными); для концентрирования ценного элемента в ионите, извлекаемом из большой массы слабого раствора (в этом случае ценным является раствор после промывки ионита, а исходный раствор отбрасывают); для глубокой очистки воды, широко используемой в технологии полупроводниковых материалов и приборов.

Хроматография. Хроматография получила свое название от греческих слов «хромас» (цвет) и «графо» (пишу), что буквально означает «цветопись». Впервые этот метод применил русский ботаник М. С. Цвет в 1903 г. для разделения окрашивающих пигментов растений, что привело к названию «хроматография».

Хроматография в настоящее время широко применяется для глубокого разделения и очистки веществ, причем разрешающая способность хроматографического метода разделения сделала возможным появление новой марки чистоты — «хроматографически чистый».

Все хроматографические методы основаны на различии в сорбируемости компонентов разделяемой смеси на сорбенте. Это приводит к различной скорости перемещения компонентов разделяемой смеси при движении ее через пористую сорбционную среду. Таким образом, обязательным условием разделения является избирательность и обратимость процесса сорбции компонентов смеси. Скорость передвижения каждого компонента смеси обратно пропорциональна степени сорбции. В результате различной скорости перемещения компонентов смесь делится на ряд полос и зон, образуя *хроматограмму*. Разделенные компоненты затем механически отделяют друг от друга.

Хроматографическим методом можно назвать такой метод разделения, при котором разделяемые компоненты распределяются между двумя фазами — неподвижным слоем твердого поглотителя, обладающего сильно развитой поверхностью, и потоком жидкого раствора или газовой смеси, как бы фильтрующимся через неподвижный слой.

Таблица 2.1

| Агрегатные состояния разделяемой смеси и поглотителя | Виды хроматографического метода | | | |
|---|---|---|---|---|
| | жидкостно-адсорбционная | газо-адсорбционная | жидкостно-распределительная | газо-жидкостная |
| Неподвижный слой | Твердое тело | Твердое тело | Жидкий поглотитель на твердом носителе | |
| Подвижной слой | Жидкость | Газовая смесь | Жидкость | Газовая смесь |

По агрегатным состояниям разделяемой смеси и поглотителя различные хроматографические методы можно разделить на четыре вида (табл. 2.1).

Процессы хроматографического разделения существенно различаются по форме осуществления. Рассмотрим основные методы разделения применительно только к жидкостно-адсорбционной хроматографии, хотя они могут относиться и к другим видам.

Основными методами жидкостно-адсорбционной хроматографии являются проявительный, вытеснительный и фронтальный. Рассмотрим их на примере разделения смеси, состоящей из двух компонентов $A$ и $B$, причем вещество $B$ адсорбируется сильнее, чем вещество $A$.

*Проявительный метод* (*элюэнтный*, или *метод промывания*) состоит в том, что в верхнюю часть колонки с адсорбентом вводят разделяемую смесь $A + B$, которая тут же адсорбируется. Затем через колонку пропускают жидкость (проявитель $E$), адсорбирующуюся слабее обоих компонентов смеси $A$ и $B$. Проходя через слой, содержащий адсорбированные компоненты $A$ и $B$, проявитель будет вымывать постепенно из него оба компонента, но преимущественно компонент $A$, поскольку он адсорбируется слабее. В результате через некоторое время будет наблюдаться разделение компонентов $A$ и $B$ по различным зонам адсорбции (рис. 2.7, *а*). В конце концов компоненты $A$ и $B$ выводятся из колонки промывающей жидкостью порциями, разделенными одна от другой чистым проявителем.

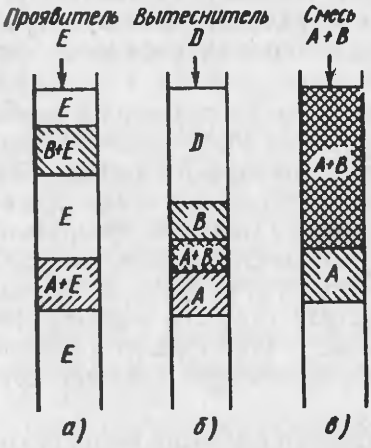



Рис. 2.7. Схематическое распределение компонентов разделяемой смеси $A+B$ в колонках трех методов хроматографии:

*а* — проявительный; *б* — вытеснительный; *в* — фронтальный

*Вытеснительный метод (вытеснительное проявление)* отличается от предыдущего тем, что в качестве промывающей применяется жидкость (вытеснитель *D*), которая адсорбируется сильнее, чем компоненты *A* и *B*. Вследствие этого происходит вытеснение жидкостью обоих компонентов, *A* и *B*, с адсорбента, причем компонент *A* вытесняется быстрее. Это приводит к разделению компонентов (рис. 2.7, *б*), причем наряду с зонами, содержащими компоненты *A* и *B* в отдельности, будет существовать и промежуточная зона, где они содержатся оба. При дальнейшем проведении процесса вытеснения некоторую часть компонентов на выходе из колонки можно получить в чистом виде, но некоторая часть так и останется в смеси.

*Фронтальный метод* заключается в пропускании через колонку только разделяемой смеси. Вследствие меньшей адсорбции компонента *A* в колонке достигается распределение компонентов, показанное на рис. 2.7, *в*. Такой метод дает возможность получить в чистом виде некоторое количество только слабо адсорбируемого компонента *A*.

Хроматографические методы разделения могут быть основаны не только на процессах адсорбции. В зависимости от процесса, лежащего в основе метода, можно выделить следующие четыре основных метода хроматографического разделения смесей.

*Адсорбционный хроматографический метод*, описанный в рассмотренных выше примерах. В качестве адсорбентов в этом методе применяют активированные угли, силикагель, активный оксид алюминия и др.

*Распределительный хроматографический метод*, основанный на применении жидкого поглотителя (на твердом носителе) и благоприятных коэффициентах распределения выделяемого вещества между исходной смесью и жидким поглотителем. Элементарным актом распределительной хроматографии является жидкостная экстракция.

*Ионообменный хроматографический метод*, основанный на процессе ионного обмена с использованием в качестве стационарной фазы ионообменных смол. Процесс разделения в этом методе обусловливается различием коэффициентов разделения компонентов смеси.

*Осадочный хроматографический метод*, основанный на использовании в качестве поглотителей (на твердом носителе) веществ, образующих с некоторыми компонентами исходной смеси труднорастворимые осадки. Разделение в этом методе чаще всего основывается на различной растворимости получающихся соединений.

Хроматографический метод разделения нашел широкое применение для разделения сложных смесей на компоненты, для выделения нужных веществ из весьма разбавленных растворов, для разделения близких по свойствам ионов (например, редкоземельных металлов) и т. д.

## Процессы жидкостной экстракции

Экстракция в общем случае является процессом избирательного извлечения вещества в жидкую фазу. Извлечение при этом может производиться из смесей в газообразной, жидкой или твердой фазах.

Для каждого из видов экстракции существует свое название. Экстракцию газа жидкостью называют *абсорбцией*, твердых веществ жидкими — *выщелачиванием*, экстракцию растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую — *жидкостной экстракцией* или просто *экстракцией*.

Таким образом, при жидкостной экстракции происходит процесс извлечения растворенного вещества из одного жидкого растворителя с помощью другого жидкого растворителя, при этом необходимо, чтобы растворители практически не смешивались друг с другом.

В технологии полупроводников и диэлектриков в качестве жидкости, из которой проводят экстракцию растворенного вещества, чаще всего используют воду. В качестве жидкости, называемой *экстрагентом*, с помощью которой производят экстрагирование, используют жидкости органического происхождения. Обычно под экстрагентом понимают не только чистый растворитель, но и растворитель, включающий в свой состав *реагент* (компонент, который может химически реагировать с извлекаемым веществом) и *разбавитель* (вводимый для уменьшения вязкости растворителя).

Часто в состав водного растворителя, из которого экстрагируют растворенное вещество, вводят *высаливатель* — вещество (в виде соли или кислоты), имеющее одноименный ион с экстрагируемым соединением и вследствие этого уменьшающее его растворимость, что тем самым приводит к повышению степени его извлечения из водного раствора.

Жидкостная экстракция имеет очень большое применение в технологии полупроводников и диэлектриков. С ее помощью могут быть решены следующие задачи: разделение смеси двух веществ с концентрированием каждого из них в разных растворителях (например, водном и органическом); экстрагирование основного компонента смеси в органический растворитель и оставление примеси в водном растворе или, наоборот, экстрагирование примеси в органический растворитель и оставление компонента в водном растворе.

Принцип экстракционного разделения. Суть процесса экстракционного разделения может быть рассмотрена с помощью трехкомпонентной диаграммы состояния, приведенной на рис. 2.8. Для разделения смеси полностью смешивающихся жидкостей $A$ и $C$ состава $F$ к ним добавляется растворитель (экстрагент) $B$, не полностью смешивающийся со смесью и способный избирательно растворять (экстрагировать) один из компонентов, в нашем случае $C$.

При этом точка, отвечающая общему составу тройной системы, перемещается по прямой $FB$. Для рассматриваемого случая соотношения между количествами смеси и экстрагента состав образующейся тройной системы соответствует точке $M$. Состав же гетерогенных фаз, образующихся в результате расслоения тройной системы, определяется относительным положением коноды $PQ$, проведенной через точку $M$. Фаза $Q$ имеет высокое содержание растворителя и называется *фазой экстракта или фазой растворителя*. Фаза $P$ с низким содержанием растворителя называется *фазой рафината* или *фазой остатка*.

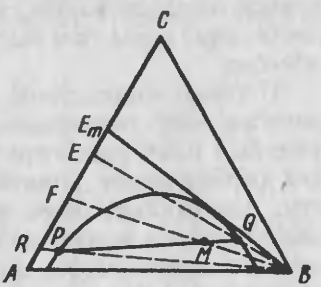


Рис. 2.8. Состав и количество продуктов, получаемых при одноступенчатой экстракции

Разделяя фазы $Q$ и $P$ и извлекая из них растворитель (дистилляцией или промывкой), получают соответственно экстракт и рафинат, свободные от растворителя, составов $E$ и $R$. По сравнению с исходной смесью $F$ смесь $E$ имеет более высокое, а смесь $R$ — более низкое содержание компонента $C$. Дальнейшим добавлением экстрагента к рафинату $R$ получают (после разделения фаз и удаления экстрагента) новый рафинат с еще более низким содержанием $C$ и т. д. Таким путем из исходной смеси $F$, проводя многоступенчатую (периодическую) экстракцию, можно получить компонент $A$ почти любой степени чистоты.

Что касается получения компонента $C$ из экстракта, то максимально достижимая степень чистоты этого компонента в данном многоступенчатом процессе определяется положением точки $E_m$, получаемой в результате пересечения касательной, проведенной из точки $B$ к бинодальной кривой, и линии $AC$. Для еще большего повышения чистоты компонента $C$ экстракт дополнительно обрабатывают так называемым промывным раствором, который обладает свойством хорошо растворять загрязняющий компонент $A$, но не растворяет $C$.

Исходя из проведенного рассмотрения видим, что результаты экстракционного процесса зависят от размеров области расслоения и от наклона коноды, определяющего значение коэффициента распределения. Эти факторы, в свою очередь, зависят от температуры и природы растворителя (экстрагента). Выбор условий экстракции с учетом этих факторов позволяет добиться высокой эффективности процессов извлечения, разделения и очистки.

Особенности практического осуществления жидкостной экстракции. Разделяемая смесь компонентов $A$ и $C$ и экстрагент $B$ не полностью смешиваются друг с другом и характеризуются заметной разницей в плотности. Поэто-

му при их перемешивании жидкости диспергируются, а при отстаивании отделяются друг от друга в виде слоев (расслаиваются).

Лимитирующей стадией процесса экстракции является, как правило, диффузия экстрагируемого вещества при смешивании разделяемой смеси и экстрагента, поэтому процесс жидкостной экстракции целесообразно проводить при интенсивном перемешивании, значительно ускоряющем диффузионный перенос в соприкасающихся фазах. Кроме того, скорость экстракции возрастает с увеличением площади контакта между фазами; чем меньше размер капель дисперсной фазы, тем быстрее устанавливается экстракционное равновесие.

Процесс жидкостной экстракции может осуществляться периодически или непрерывно. Периодический процесс схематически уже был нами рассмотрен. В производственных условиях он находит ограниченное применение вследствие малой производительности. Значительно шире используется непрерывный процесс. Здесь массопередача между исходным раствором $F$ и экстрагентом $B$ происходит в смесителях, а разделение фаз экстракта и рафината — в отстойниках. При этом в первый смеситель непрерывно вводятся исходный раствор $F$ и экстрагент $B$, где они интенсивно перемешиваются. Образующаяся гетерогенная смесь непрерывно передается в первый отстойник, в котором происходит разделение фаз, причем фаза рафината далее поступает во второй смеситель, куда также непрерывно поступают и новые порции экстрагента. Гетерогенная смесь, образующаяся во втором смесителе, непрерывно передается во второй отстойник и т. д. Конечная фаза рафината из последнего отстойника передается в дистилляционную колонну для удаления экстрагента и получения чистого рафината $R$.

### Кристаллизационные процессы

*Кристаллизацией* называется переход вещества из жидкого в твердое кристаллическое состояние. Кристаллизационные методы очистки основаны на различии растворимости примеси в жидкой и твердой фазах.

В настоящее время кристаллизация из расплавов широко используется для очистки полупроводниковых и диэлектрических материалов. Этот метод, как правило, применяется на конечной стадии технологического процесса очистки веществ. При этом наряду с высокой степенью очистки материала от примесей достигается и необходимое совершенство кристаллической структуры (физическая чистота), т. е. материал получают в виде высокочистого монокристалла.

Для постановки процессов кристаллизационной очистки вещества необходнмо знание *фазовой диаграммы* состояния вещества с присутствующими в нем примесями. Однако общее изучение процессов плавления и затвердевания уже в трехкомпонентных систе-

мах в ряде случаев вызывает серьезные трудности и осложняет организацию процесса очистки. Так как кристаллизационные методы применяются на конечной стадии процесса очистки, то содержание остаточных примесей в очищаемом веществе настолько мало́, что их взаимное влияние, или взаимодействие между собой в среде основного материала, практически отсутствует. Это позволяет при описании кристаллизационных методов очистки заменить одну сложную многокомпонентную систему совокупностью фазовых диаграмм бинарных систем: основной компонент — примесь. Поэтому имеется




Рис. 2.9. Важнейшие типы фазовых диаграмм:

*а* — диаграмма состояния непрерывных твердых и жидких растворов; *б* — эвтектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов α и β; *в* — дистектическая диаграмма состояния с областями твердых растворов (состоит как бы из двух эвтектических диаграмм состояния с областями твердых растворов при наличии одной дистектической точки)

полное основание ограничить общее рассмотрение основных принципов кристаллизационных методов очистки рассмотрением двухкомпонентных систем.

Диаграммы плавления — затвердевания бинарных систем весьма разнообразны. На рис. 2.9 представлено несколько типов важнейших фазовых диаграмм, с которыми чаще всего приходится иметь дело в технологии полупроводниковых и диэлектрических материалов. Для небольших концентраций примеси в веществе можно несколько упростить вид представленных фазовых диаграмм. Действительно, в области малых концентраций примеси, т. е. в углу фазовой диаграммы, примыкающей к точке плавления чистого компонента, различие между разными типами фазовых диаграмм пропадает. В результате этого при описании процессов кристаллизационной очистки все многообразие фазовых диаграмм можно свести к двум отрезкам, касательным к линиям ликвидуса и солидуса в точке плавления основного компонента (рис. 2.10). Эти отрезки направлены вниз, если примесь понижает температуру плавления раствора, и вверх, если она ее повышает.

Принцип очистки кристаллизацией. Рассмотрим процессы, происходящие при кристаллизации разбавленного раствора в бинарной системе, описываемой участком фазовой

диаграммы, когда примесь понижает температуру плавления раствора. Воспользуемся представлением участка фазовой диаграммы в виде прямых, практически совпадающих при малых концентрациях примеси с кривыми ликвидуса и солидуса. Пусть у нас имеется расплав компонента $A$ с концентрацией примеси $B$, равной $C_0$, при температуре $T_0$ (рис. 2.11).

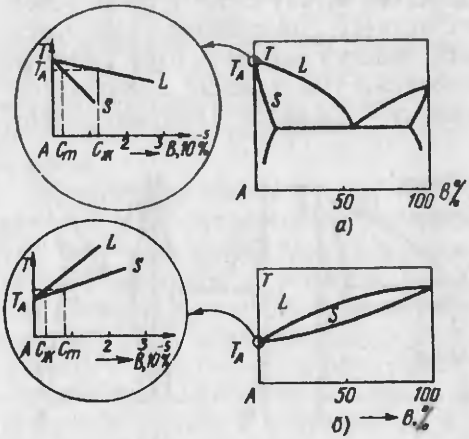



Рис. 2.10. Представление участков фазовых диаграмм двух типов вблизи точки плавления основного компонента двумя отрезками прямых, касательных к кривым солидуса $S$ и ликвидуса $L$ в точке плавления основного компонента $T_A$:
*а* — примесь, понижающая температуру плавления; *б* — примесь, повышающая температуру плавления

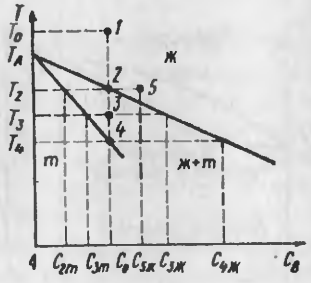



Рис. 2.11. Распределение примеси между жидкой и твердой фазами при кристаллизации разбавленного раствора компонента $B$ в $A$

Исходное состояние системы, таким образом, характеризуется фигуративной точкой *1* с координатами $C_0$ и $T_0$.

При снижении температуры фигуративная точка начинает вычерчивать вертикальную траекторию, описывающую последовательные состояния системы. Точка *2*, отвечающая месту пересечения вертикальной траектории с линией ликвидуса, определяет температуру начала кристаллизации твердого раствора. При этой температуре образуется твердая фаза состава $C_{т_2}$, определяемого местом пересечения температуры начала кристаллизации, задаваемой точкой *2*, с линией солидуса.

При дальнейшем понижении температуры вплоть до конца кристаллизации состояние системы характеризуется двумя точками. Это отвечает одновременному наличию в системе двух находящихся между собой в равновесии фаз. Одна из точек, характеризующих состояние системы, расположена на кривой солидуса и дает состав твердой фазы, другая точка — на кривой ликвидуса и дает состав жидкой фазы. Интервал плавления определяется местами пересечения вертикали $C_0$ с линиями солидуса и ликвидуса. При достижении температуры, соответствующей точке *4*, жидкая фаза полностью

исчезнет, система опять станет однофазной, а состав твердой фазы должен совпадать с исходным составом жидкости $C_0$. При дальнейшем понижении температуры состав твердой фазы меняться не будет. С повышением температуры система пройдет ту же последовательность состояний, но в обратном порядке.

Проведенное рассмотрение показывает, что закристаллизовавшийся слиток должен иметь состав, равный исходному (если производили перекристаллизацию) и ничем не отличающийся от состава расплава в однофазной области. Соответственно этому и не должно возникать никаких закономерных неоднородностей состава в кристаллизирующемся материале, однако на самом деле такие неоднородности всегда возникают. Такое несоответствие объясняется использованием термодинамического подхода к анализу процесса кристаллизации. Действительно, линии фазовой диаграммы — это линии фазового равновесия в системе. По ним определяют составы и относительные количества равновесных между собой в интервале фазовых превращений кристалла и расплава. Все выводы, которые могут быть сделаны из предыдущих рассуждений, основываются на неявном предположении, что в каждый данный момент система находится в равновесном состоянии, т. е. при неизменных внешних условиях предоставленная самой себе система уже не будет изменяться. В то же время в рассматриваемом процессе кристаллизации происходит непрерывное изменение температуры. Для того чтобы в этих условиях система успевала приходить в новое состояние равновесия, необходимо изменение температуры производить бесконечно медленно, т. е. осуществлять квазистатический процесс.

В реальной системе равновесие, отвечающее новым внешним условиям (температуре), устанавливается с помощью процессов, механизмы которых связаны с диффузией компонентов в жидкой и твердой фазах. Коэффициенты диффузии в жидкой фазе на несколько порядков больше, чем в твердой. Например, коэффициент диффузии индия в германии при температуре 800 °С равен $2 \cdot 10^{-17}$ м²/с, коэффициенты же диффузии примесей в жидком германии имеют порядок $10^{-9}$ м²/с.

Поэтому скорость установления равновесия в расплаве намного больше, чем в кристалле. Помимо рассмотрения процессов в объемах двух фаз необходимо учитывать и процессы, происходящие на их границе. Как показывают экспериментальные исследования, на границе раздела фаз скорость установления равновесия не меньше таковой в жидкости и намного превышает соответствующую скорость для твердой фазы.

Практически диффузия в кристалле идет настолько медленно, что в реальных условиях после понижения температуры и кристаллизации некоторого количества вещества процесс перехода к равновесному состоянию останавливается, а твердая фаза остается в неравновесных условиях.

Рассмотрим процесс кристаллизации расплав в реальных условиях, т. е. в условиях пренебрежимо малой диффузии в твердой фазе. Предполагаем, что процесс кристаллизации протекает с такой скоростью, что равновесие в расплаве и на границе раздела фаз успевает непрерывно устанавливаться, а диффузия в твердой фазе идет настолько медленно, что состав внутренних частей кристалла не соответствует равновесному для состава сопряженного расплава при температуре кристаллизации. При этом изменениями в составе твердой фазы вследствие диффузии можно пренебречь.

При понижении температуры расплава до температуры начала кристаллизации (точка *2* на кривой ликвидуса, рис. 2.11) возникает твердая фаза состава $C_{т2}$, более богатая основным компонентом *A*, чем жидкая фаза. Расплав же будет обогащен примесным компонентом *B*. Вследствие этого фигуративная точка сдвинется несколько вправо (точка *5*) по сравнению с точкой *2*, характеризующей исходный расплав. Очевидно, что температура $T_2$ несколько выше температуры начала кристаллизации расплава, характеризуемого точкой *5*. При дальнейшем понижении температуры фигуративная точка *5* вновь достигнет кривой ликвидуса и выделяющиеся теперь слои твердой фазы будут иметь состав, более богатый компонентом *B* по сравнению со слоями, закристаллизовавшимися в первую очередь. При их кристаллизации фигуративная точка опять сдвинется вправо и, таким образом, следующие порции расплава будут кристаллизоваться при более низкой температуре. Так как скорость диффузии в твердой фазе пренебрежимо мала, то по мере роста кристалла вновь нарастающие слои будут все более обогащаться компонентом *B*. Такое же обогащение было и в квазистатическом случае, однако там обогащались не только приграничные слои, но и весь объем твердой фазы. Это приводило к тому, что в конце кристаллизации состав кристалла становился равным составу исходного расплава и в результате перекристаллизации никакой очистки твердой фазы не происходило.

Таким образом, процесс кристаллизации в реальных условиях показывает, что твердая фаза кристаллизуется неоднородно по своему составу. Получающийся при этом кристалл представляет собой гамму твердых растворов с непрерывно меняющимися концентрациями. Это явление называется *сегрегацией*, а соответствующие нарушения постоянства состава называют *сегрегационными*. Как следует из приведенного выше, их происхождение определяется совокупностью двух обстоятельств. Первое — это разница в составах жидкой и твердой фаз, находящихся между собой в равновесии, а второе — замедленность процессов выравнивания (диффузии) в твердой фазе.

В реальных условиях выращивания кристаллов граница раздела фаз передвигается со скоростью от сотых долей до десятков миллиметров в минуту. По сравнению с этими скоростями скорости диффузионного перемещения компонентов внутри твердой фазы пренеб-

режимо малы. Кроме того, при выращивании кристаллов создают такие градиенты температуры, при которых нарастающие слои кристаллов быстро попадают в область пониженных температур, где диффузионные процессы еще более замедлены. Это способствует фиксации неоднородностей состава, возникающих в твердой фазе, и разделению или очистке веществ при кристаллизации.

Если затруднена диффузия в жидкой фазе, то на фронте кристаллизации в ходе процесса будет увеличиваться избыток компонента, которым обеднена образующаяся твердая фаза, и недостаток компонента, которым твердая фаза обогащена. Кристаллизация твердой фазы при этом будет происходить не из основной массы жидкой фазы, а из прилегающего к фронту кристаллизации слоя, что приводит к снижению эффекта разделения или очистки. Таким образом, затрудненность диффузии компонентов в жидком состоянии снижает эффективность разделения или очистки при кристаллизации.

Одним из важнейших факторов эффективной очистки кристаллизацией является проведение процесса в условиях, обеспечивающих монокристалличность получаемого материала. При получении поликристаллического материала фронт кристаллизации состоит из многочисленных выступов, растущих в самых разных направлениях с различной скоростью, что часто приводит к механическому захвату капелек сильно загрязненного расплава, а также к концентрированию примесей вдоль сильно развитых межзеренных границ. Для достижения необходимой степени очистки требуемое число последовательных перекристаллизаций (или число проходов расплавленной зоны вдоль поликристаллического образца) часто должно быть в несколько раз больше, чем в случае, когда очищаемый образец сохраняет монокристалличность.

Для оценки эффективности очистки веществ от примесей кристаллизацией из расплава служит *коэффициент распределения* $K$, представляющий собой отношение концентрации растворенного вещества в твердой фазе к концентрации его в жидкой фазе (расплаве). В зависимости от системы основной компонент — примесь $K$ может быть больше или меньше единицы и изменяется в широких пределах: $10^{-5}$—10. Значение коэффициента распределения зависит от ряда факторов — типа фазовой диаграммы основного компонента и примеси, условий кристаллизации, скорости перемещения фронта кристаллизации, интенсивности перемешивания жидкой фазы (расплава) — и играет большую роль в кристаллизационных способах очистки.

Различают равновесный и эффективный коэффициенты распределения.

С помощью *равновесного* коэффициента распределения характеризуют эффект разделения компонентов смеси в каждый момент равновесия между кристаллом и расплавом. Так как состояния равновесия соприкасающихся твердой и жидкой фаз описываются фазовыми диаграммами, то в общем случае расчет равновесного коэффи-

циента распределения возможен на основе фазовых диаграмм. Так, в случае разбавленных твердых и жидких растворов, описываемых участками фазовых диаграмм (см. рис. 2.10), равновесный коэффициент распределения при заданной температуре $T$ находят как отношение отрезков горизонтальных линий, полученных пересечением изотермы, отвечающей температуре кристаллизации $T$, с линиями ликвидуса $C_{ж}$ и солидуса $C_{т}$:

$$K_0 = C_{т}/C_{ж}.$$

В том случае, если примесь понижает температуру кристаллизации очищаемого вещества (см. рис. 2.10, *а*), равновесный коэффициент распределения будет меньше единицы ($C_{т}<C_{ж}$), а если примесь повышает температуру кристаллизации (см. рис. 2.10, *б*), то равновесный коэффициент распределения будет больше единицы ($C_{т}>C_{ж}$).

Если ликвидус и солидус диаграммы состояния прямолинейны, то из подобия прямоугольных треугольников, построенных на отрезках $C_{т}$ и $C_{ж}$ при разных температурах кристаллизации (рис. 2.11), нетрудно видеть, что равновесный коэффициент распределения не зависит от концентрации и температуры. Однако при более высоких концентрациях второго компонента (примеси), когда твердый и жидкий растворы нельзя считать разбавленными, а линии ликвидуса и солидуса — заменять на прямые, равновесный коэффициент распределения уже не будет постоянной величиной и будет зависеть от концентрации примеси.

Точный расчет равновесного коэффициента распределения на основе фазовых диаграмм часто затруднен, поскольку во многих случаях имеющиеся фазовые диаграммы недостаточно точны в областях малых концентраций примеси. Поэтому чаще фазовые диаграммы используют для примерной оценки коэффициента распределения, т. е. будет ли он меньше, больше или близок к единице, что позволяет принципиально оценить поведение примеси в условиях очистки вещества кристаллизационными методами.

Таким образом, коэффициент распределения, получаемый из фазовых диаграмм, относится к условиям равновесия соприкасающихся твердых и жидких фаз. Эти условия, как правило, выполняются при достаточно малых скоростях направленной кристаллизации расплава. В этом случае концентрация примеси, растворенная в расплаве $C_{ж}$, одинакова во всем его объеме (рис. 2.12, *а*), а ее концентрация в закристаллизовавшейся части равна

$$C_{т} = K_0 C_{ж}.$$

В реальных условиях фронт кристаллизации движется со скоростью, большей скорости диффузии примеси в расплаве, в результате чего впереди фронта кристаллизации образуется слой расплава с эффективной толщиной $\delta$, обогащенный примесью, если $K_0<1$ (рис. 2.12, *б*), и обедненный примесью, если $K_0>1$ (рис. 2.12, *б*).

В этих условиях содержание примеси в закристаллизовавшемся участке $C_т$ будет определяться концентрацией примеси в расплаве у фронта кристаллизации $(C_ж)_0$. Так как величина $(C_ж)_0$, как правило, неизвестна, то в этих неравновесных условиях связь между концентрациями примеси в твердой $(C_т)$ и жидкой $(C_ж)$ фазах осуществляют с помощью *эффективного* коэффициента распределения

$$K = C_т/C_ж. \qquad (2.1)$$

При диффузионном характере массопереноса примеси в слое δ связь между эффективным коэффициентом распределения и равновесным имеет вид

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)\, e^{-v\delta/D}}, \qquad (2.2)$$

вывод которого приводится в § 5.2. В уравнении (2.2) $\Delta = v\delta/D$ — безразмерная величина, называемая приведенной скоростью кристаллизации; $v$ — скорость кристаллизации; $D$ — коэффициент диффузии примеси в расплаве.

Таким образом, при наличии всех этих величин и равновесного коэффициента распределения может быть рассчитано значение $K$.

На рис. 2.13 представлена зависимость эффективного коэффициента распределения от величины Δ для различных систем основной компонент — примесь. Из построенных зависимостей видно, что увеличение приведенной скорости кристаллизации Δ смещает эффективный коэффициент распределения в сторону единицы независимо от значения равновесного коэффициента распределения. И наоборот, уменьшение Δ приближает $K$ к значению $K_0$. Отсюда для

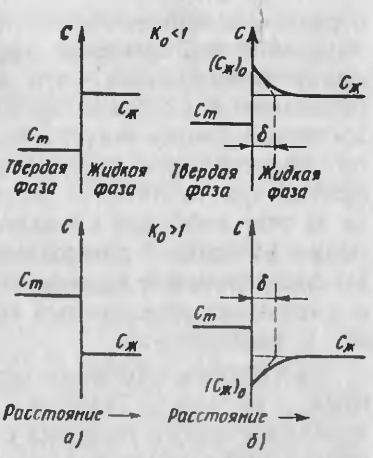



Рис. 2.12. Схематическое изображение распределения примесей на границе раздела твердой и жидкой фаз при различных условиях кристаллизации:

*а* — в равновесных условиях (скорость кристаллизации бесконечно мала); *б* — в неравновесных условиях (скорость кристаллизации имеет конечное значение)

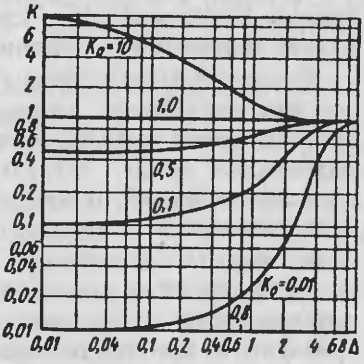



Рис. 2.13. Графики зависимости эффективного коэффициента распределения примеси $K$ от приведенной скорости роста

повышения эффективности процесса очистки необходимо предельно приблизить значение эффективного коэффициента распределения к равновесному, что может быть достигнуто уменьшением приведенной скорости кристаллизации. Этого же эффекта можно достичь, проводя очистку кристаллизацией в условиях интенсивного перемешивания жидкой фазы. В этом случае отвод примеси от фронта кристаллизации (случай $K_0<1$) в основном осуществляется не за счет диффузии в жидкой фазе, а за счет конвекции, что существенно уменьшает содержание примеси на фронте кристаллизации по сравнению с ее содержанием, получаемым без перемешивания, и уменьшает эффективный коэффициент распределения, приближая его к равновесному.

Рассмотрим сущность основных методов очистки кристаллизацией. Как уже указывалось, они применяются на конечной стадии технологического процесса очистки и предусматривают достижения предельной физической и химической чистоты (степени которых взаимосвязаны между собой) получаемого материала. Для решения этой задачи кристаллизация должна начинаться в строго заданных местах и происходить в определенных направлениях. Такая кристаллизация называется направленной.

Локализацию места и направления кристаллизации на практике осуществляют заданием градиента внешнего параметра, вызывающего кристаллизацию. Чаще всего в качестве такого параметра выступает температура, т. е. задается градиент температуры, обеспечивающей направленный отвод теплоты и направленное продвижение фронта кристаллизации. Существующая довольно обширная по конструктивному оформлению группа методов направленной кристаллизации может быть сведена к трем основным (см. § 4.2): вытягиванию кристаллов из расплава (впервые предложено Чохральским), нормальной направленной кристаллизации (впервые предложено Бриджменом) и зонной перекристаллизации, или зонной плавке (впервые предложено Пфанном).

*В методе вытягивания кристаллов из расплава* (см. рис. 4.4) в расплав опускается затравка в виде небольшого монокристалла, которую затем в большинстве разновидностей метода непрерывно перемещают вверх. Затравка увлекает за собой жидкий столбик расплава, который, попадая в зону более низкой температуры, непрерывно кристаллизуется.

*В методе нормальной направленной кристаллизации* (см. рис. 4.3) вещество расплавляют в тигле заданной формы, который затем медленно охлаждают с одного конца, осуществляя отсюда направленную кристаллизацию.

При *зонной плавке* в слитке вещества расплавляют только небольшую зону, которую перемещают вдоль образца (см. рис. 4.6). По мере ее направленного продвижения впереди зоны происходит плавление вещества, а позади его — кристаллизация.

Степень очистки вещества и распределение концентраций примесей в каждом из рассмотренных вариантов отличаются и являются характеристиками метода. Более подробно особенности технологии получения монокристаллов и распределение примесей в них будет рассмотрено в гл. 4 и 5. Однако же отметим, что зонная плавка в настоящее время стала одним из наиболее распространенных кристаллизационных методов, применяемых для глубокой очистки многих материалов.

## Процессы перегонки через газовую фазу

Процессы перегонки через газовую фазу лежат в основе очистки простых веществ (элементов) и химических соединений, обладающих высокой упругостью паров, например, фосфора, сурьмы, серы, магния, кальция, цинка, жидких хлоридов элементов (например, $GeCl_4$, $TiCl_4$, $SiCl_4$), промежуточных продуктов в производстве полупроводниковых и диэлектрических материалов в форме летучих соединений (низших галогенидов) и т. д.

Разделение и очистка веществ сублимацией и дистилляцией. *Сублимация* (возгонка) представляет собой процесс непосредственного перехода вещества из твердого состояния в парообразное. Сублимация как метод разделения и очистки возможна для тех веществ, которые, будучи нагреты до температуры ниже точки плавления, характеризуются достаточно высокими давлениями паров. При наличии в веществе набора примесей более летучие по сравнению с основным веществом примеси могут быть отогнаны при низкой температуре, а примеси менее летучие — сосредоточены в остатке после возгонки основного компонента.

*Дистилляция* представляет собой процесс разделения жидкого раствора на его составные части, характеризующиеся различием в давлениях паров, путем их испарения и последующей конденсаций образовавшихся паров.

Рассмотрим основы разделения и очистки веществ испарением и конденсацией на примере двойной системы, состоящей из компонентов $A$ и $B$, образующих непрерывный ряд твердых и жидких растворов.

Если компоненты $A$ и $B$ очень близки между собой по составу, величине, строению молекул, а следовательно, и по свойствам и, кроме того, не образуют между собой соединений и не ассоциированы, то парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над раствором при постоянной температуре будет пропорционально мольной доле его в растворе, т. е.

$$P_A = N_A P_A^0, \tag{2.3}$$

$$P_B = N_B P_B^0, \tag{2.4}$$

где $P_A$ и $P_B$ — парциальные давления паров компонентов $A$ и $B$ над раствором; $N_A$ и $N_B$ — их мольные доли в растворе; $P^0_A$ и $P^0_B$ — давления паров чистых компонентов $A$ и $B$. Общее давление пара $P_{AB}$, равновесного с раствором, будет

$$P_{AB} = N_A P^0_A + N_B P^0_B.$$

Так как $N_A = 1 - N_B$, то из (2.3) и (2.4) получаем

$$(P^0_A - P_A)/P^0_A = N_B;$$

$$P_{AB} = P^0_A + N_B (P^0_B - P^0_A). \qquad (2.5)$$

Приведенные соотношения являются линейными функциями относительно мольных долей, и им соответствуют прямые линии на диаграмме, выражающей зависимость общего и парциальных давлений пара от состава при постоянной температуре (рис. 2.14, *а*).

Выражение (2.5) отражает *закон Рауля*, сформулированный для идеальных систем: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя $A$ численно равно мольной доле растворенного в нем вещества $B$, и наоборот.

Идеальные растворы в практике наблюдаются относительно редко, и их образование не сопровождается тепловым эффектом или

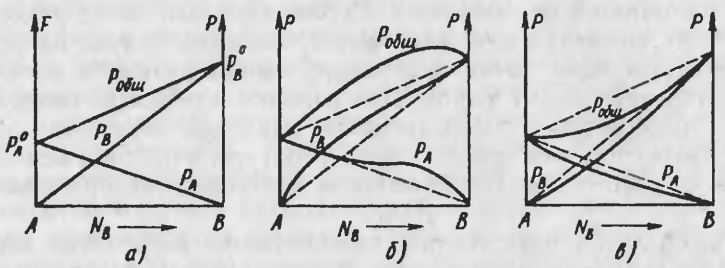



Рис. 2.14. Графики зависимостей общего и парциального давлений пара от состава в двухкомпонентных системах:
*а* — идеальная система; *б* — система с положительным отклонением от закона Рауля; *в* — система с отрицательным отклонением от закона Рауля (температура постоянна)

изменением объёма. Для реальных растворов наблюдается отклонение от линейной зависимости между давлением пара раствора и его составом (рис. 2.14, *б*, *в*).

Различают растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля. При положительных отклонениях давление паров обоих компонентов над растворами и их сумма в действительности больше, чем это следует из закона Рауля (рис. 2.14, *б*, пунктирные линии). Такие растворы, как правило, образуются с поглощением теплоты и увеличением объема, что термодинамически и обусловливает такое отклонение. При отрицательных отклонениях от закона Рауля действительные давления паров меньше

вычисленных по закону Рауля (рис. 2.14, *в*), и образование таких растворов, как правило, сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема.

Рассмотрим зависимость между составом пара над раствором и составом самого раствора. В общем случае относительное содержание компонентов раствора в парах будет отличаться от их относительного содержания в растворе. Только в идеальной системе, компоненты которой обладают одинаковым давлением пара в чистом состоянии, соотношения компонентов в паре над раствором и в растворе равны. Во всех остальных идеальных системах в паровой фазе по сравнению с раствором всегда преобладает тот из компонентов, который имеет большее давление пара в чистом виде. На рис. 2.15 пунктиром показано семейство типичных кривых, выражающих зависимость состава пара от состава раствора при постоянной температуре в различных идеальных системах в том случае, если более летучим является компонент *В*. Линейная зависимость (диагональ квадрата) соответствует случаю, когда составы пара и раствора равны между собой. Отклонение от линейной зависимости тем больше, чем больше разница в давлении пара компонентов раствора в чистом состоянии. При изменении температуры положение кривых может несколько изменяться, но изменения незначительны.

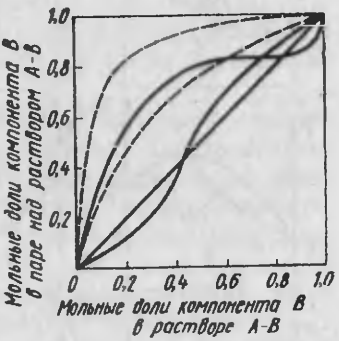



Рис. 2.15. Графики зависимостей состава пара от состава раствора в различных системах

В реальных системах, т. е. системах, не подчиняющихся закону Рауля, зависимость состава пара от состава раствора выражается более сложными кривыми. Некоторые типичные из них показаны на рис. 2.15 сплошными линиями. Положительные отклонения от закона Рауля обусловливают образование вогнутости в верхней части кривых, а отрицательные — в нижней части. При значительных отклонениях в системе от закона Рауля отклонения кривых от идеальных могут быть настолько велики, что нередко наблюдаются пересечения кривых с диагональю квадрата.

Зависимость состава пара от состава раствора и общего давления в системе характеризуется законами, открытыми Д. П. Коновало́вым. Основное содержание этих законов можно проиллюстрировать на диаграммах состояния в координатах температура кипения — состав раствора и давление пара — состав раствора.

На рис. 2.16 приведены три типичные диаграммы состояния. На каждой из них принято строить две кривые, одна из которых связывает параметры состояния с составом пара, а другая — с составом жидкой фазы. Характерно, что на диаграммах температура

кипения — состав раствора нижняя кривая относится к составам жидкости, а верхняя — к составам пара. На диаграммах же давление пара — состав раствора расположение кривых обратное. Системы, обладающие минимумом кривых температур кипения, характеризуются максимумом на кривых давления пара, и наоборот. Точки максимума или минимума отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного им пара (второй закон Коновалова). Растворы, отвечающие этим точкам, называются *азеотропными* или нераздельно (постоянно) кипящими растворами.

Системы, описываемые различными типами фазовых диаграмм, неодинаково ведут себя при дистилляции.

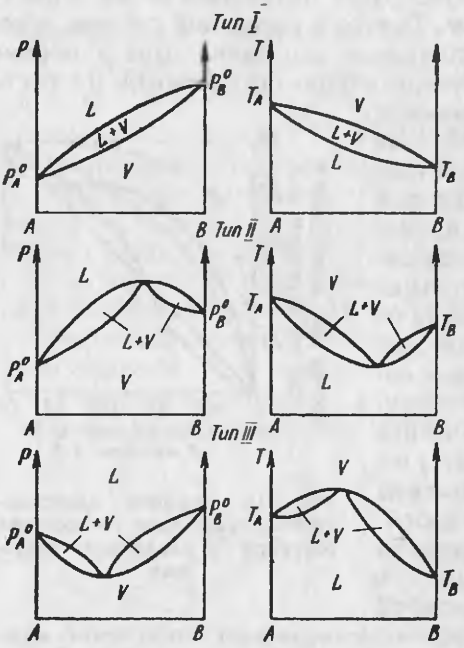



Рис. 2.16. Диаграммы состояния состав—давление пара $P$ и состав—температура кипения $T$ для различных типов систем жидкость $L$ — пар $V$

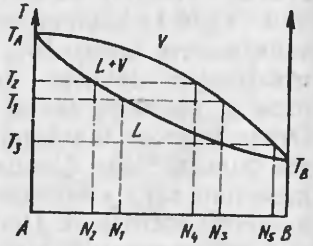



Рис. 2.17. Схематическое изображение изменений в составах раствора и пара при дистилляции

Рассмотрим вначале простейшую систему, относящуюся к первому из трех типов (рис. 2.17). Буквой $B$ будем обозначать компонент, обладащий более низкой температурой кипения. Если нагреть раствор состава $N_1$, то кипение его начнется тогда, когда будет достигнута температура $T_1$. Пар, равновесный с этим раствором, обладает составом $N_3$, который богаче компонентом $B$, чем раствор (первый закон Коновалова). После испарения некоторого количества раствора оставшаяся часть его становится богатой компонентом $A$ и имеет состав, например, $N_2$. Раствор этого состава закипит, когда температура его поднимется до $T_2$. Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, обладает составом, который тоже богаче компонентом $B$, чем раствор. По мере испарения остаток раствора обогащается компонентом $A$ и температура кипения соответственно по-

вышается. В конце концов в результате испарения в остатке будет содержаться практически чистый компонент $A$ и температура кипения достигнет $T_A$.

Если пар, выделившийся из раствора при температуре $T_1$ состава $N_3$, сконденсировать и полученный конденсат подвергнуть дистилляции, то он уже будет кипеть при температуре $T_3$ и образующийся пар будет иметь состав $N_5$, т. е. станет богаче компонентом $B$. Повторяя такой процесс конденсации и дистилляции, можно в конце концов достигнуть того, что выделяющийся пар будет представлять собой практически чистый компонент $B$. Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что в системах этого типа любую двойную смесь можно разделить путем дистилляции на чистые компоненты.

В системах же второго или третьего типов разделение растворов на чистые компоненты таким путем невозможно. Действительно, проведя аналогичное рассмотрение процесса дистилляции системы, принадлежащей ко второму или третьему типу, можно показать, что эти системы разделяются на один из четырех чистых компонентов и соответствующий азеотроп.

Азеотроп же не разделяется на компоненты при испарении, и для этого применяют другие методы (экстракция, кристаллизация и др.). Азеотропные растворы встречаются во многих практически важных системах: хлористый водород — вода, азотная кислота — вода, этиловый спирт — вода, сероуглерод — ацетон и др.

Для количественной характеристики процессов разделения или очистки при дистилляции пользуются коэффициентом распределения

$$K = N'/N,$$

где $N'$ и $N$ — мольные доли компонентов в паре и растворе соответственно.

Для рассматриваемой двухкомпонентной системы $K_A = N'_A/N_A$; $K_B = N'_B/N_B$.

Оценку эффективности перераспределения основного компонента и примеси между паровой и жидкой фазой при глубокой очистке вещества дистилляцией производят также с помощью *коэффициента разделения*

$$K_p = \frac{N'_A}{N_A} \Big/ \frac{N'_B}{N_B} = \frac{K_A}{K_B}.$$

Легко показать, что для идеальных растворов (подчиняющихся закону Рауля) коэффициент разделения не зависит от состава и может быть представлен как

$$K_{рид} = P^0_A/P^0_B$$

— *коэффициент относительной летучести.*

В случае реальных растворов коэффициент разделения (относительной летучести) преобретает вид

$$K_p = (P_A^0/P_B^0)(\gamma_A/\gamma_B), \qquad (2.6)$$

где $\gamma_A$ и $\gamma_B$ — коэффициенты активности компонентов $A$ и $B$, характеризующие степень отклонения свойств раствора от идеального и определяемые из отношения $\gamma=(P/P^0)(1/N)$.

В области малых концентраций примесного компонента для основного компонента, как правило, $\gamma\to1$. Так, например, при очистке $A$ от следов $B$ $\gamma_A\to1$ и (2.6) приобретает вид

$$K_p = (P_A^0/P_B^0)(1/\gamma_B) = K_{p\ ил}(1/\gamma_B),$$

т. е. процесс очистки в области малых концентраций примеси в значительной мере определяется коэффициентом активности примеси или, что то же самое, характером и величиной отклонения раствора от идеальности.

В табл. 2.2 приведены коэффициенты разделения (относительной летучести) в некоторых бинарных системах в области малых концентраций примеси, из которой видно, что значения коэффициентов разделения во всех системах, за исключением смеси $CH_3SiCl_3$ — $PCl_3$, в области микроконцентраций примеси достаточно отличаются от единицы, а это говорит о потенциальной возможности очистки данных продуктов от указанных примесей дистилляцией. На эффективность и качество процессов разделения и очистки веществ сублимацией — дистилляцией влияет целый ряд факторов. Наиболее важными из них являются примесный состав очищаемого вещества, величина поверхностей испарения и возгонки, температура вещества и конденсатора, давление и состав газов в аппарате для дистилляции или сублимации.

Таблица 2.2

| Система (основной компонент — примесь) | Значение $K_p$ |
|---|---|
| $SiHCl_3$ — $PCl_3$ | 4,47 |
| $SiHCl_3$ — $CCl_4$ | 2,65 |
| $SiHCl_3$ — $TiCl_4$ | 3,10 |
| $SiHCl_3$ — $SnCl_4$ | 11,00 |
| $SiHCl_3$ — $CHCl_3$ | 5,25 |
| $SiHCl_3$ — $C_2H_5OOCCH_3$ | 4,48 |
| $SiCl_4$ — $PCl_3$ | 1,64 |
| $SiHCl_3$ — $PCl_3$ | 4,72 |
| $CH_3SiCl_3$ — $PCl_3$ | 1,14 |
| $GeCl_4$ — $PCl_3$ | 0,34 |

В зависимости от относительных летучестей основного компонента и примесей примеси более летучие, чем основное вещество, могут быть отогнаны при низкой температуре, а примеси менее летучие — сосредоточены в остатке при отгонке основного компонента при более высоких температурах.

Так как процессы испарения и возгонки происходят с поверхности, то для обеспечения большой скорости процессов необходимо

создавать возможно более развитую поверхность у разделяемого вещества.

Большую роль в разделении и очистке играют процессы обмена в веществе и в газовой фазе. Например, при отгонке более легколетучего основного компонента дистилляцией концентрация примесей в остающейся жидкой фазе (вследствие хорошей диффузии или конвекции в ней) равномерна, они не накапливаются в поверхностном слое, поэтому возможно более глубокое (чем при сублимации) извлечение основного компонента без опасности загрязнения примесями конденсата (дистиллята). Массообмен в газовой фазе зависит от тепловых режимов испарителя и конденсатора, а также от давления и вида остаточных газов. Разделение компонентов, сильно отличающихся давлением паров, не представляет, очевидно, особых трудностей и позволяет сравнительно просто получить чистый основной компонент. Если же их давления близки, то очистка основного компонента при перегонке возможна лишь при определенной температуре поверхности конденсатора, при которой скорости конденсации и возгонки (испарения) для данной примеси будут равны. При наличии спектра примесей это условие, очевидно, не будет выполняться одновременно для всех примесей. Кроме того, чистота дистиллята (сублимата) в этом процессе во многом определяется и плотностью потока пара, падающего на поверхность конденсации. При больших плотностях потока испарение примеси с поверхности конденсации будет затруднено непрерывно осаждающимися слоями основного компонента.

Остаточные газы могут иметь двоякое влияние на процессы разделения и очистки. Нейтральные газы в основном только замедляют процесс испарения, уменьшая скорость диффузии паров в направлении конденсатора. В связи с этим дистилляцию (или сублимацию) стремятся проводить в глубоком вакууме, так как в этом случае приемлемые для практики скорости испарения (возгонки) достигаются при относительно невысоких температурах. Химически активные газы могут влиять на коэффициенты активности компонентов в растворе, например, за счет комплексообразования и тем самым как повышать, так и понижать эффективность процесса перегонки. Так, эффективность очистки дистилляцией $CH_3SiCl_3$ от примеси $PCl_3$, имеющей невысокий коэффициент разделения, равный 1,14 (см. табл. 2.2), может быть существенно повышена путем снижения летучести $PCl_3$ за счет окисления его до $POCl_3$ озоном. Обычно для повышения эффективности очистки применяется водород: он восстанавливает многие оксиды, сульфиды, селениды, галогениды. Восстановленные примеси испаряются из раствора, а кислород, сера, селен и галогены удаляются в форме соединений с водородом. Влажный водород применяется для удаления бора из расплава кремния путем образования летучего гидрида $BH_3$.

Повторное проведение процессов как дистилляции, так и сублимации позволяет с помощью этих методов добиваться высоких сте-

пеней разделения и очистки веществ. Существенного повышения эффективности и глубины очистки можно достичь в непрерывных процессах, где акты разделения воспроизводятся многократно. В настоящее время техническая реализация непрерывного процесса, пригодного для использования в промышленности, осуществлена только для метода дистилляции. Такой процесс разделения и очистки, проводимый непрерывно и противоточно, в котором операции дистилляции и конденсации отдельных фракций многократно повторяются, называют *ректификацией*, а аппарат, в котором осуществляется процесс,— *ректификационной колонной*.

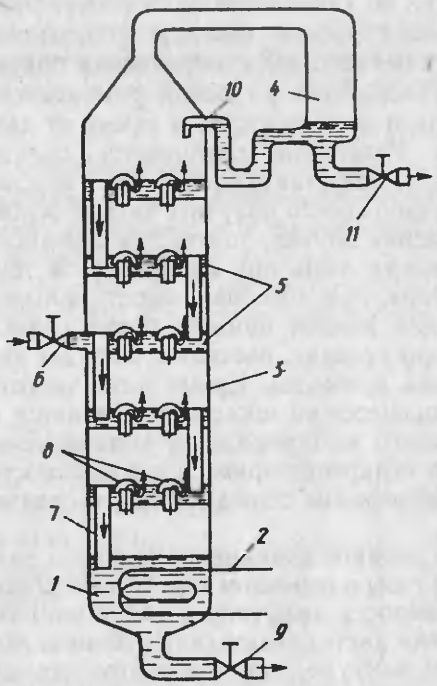



Рис. 2.18. Схема ректификационной установки

Эффективность ректификации может быть проиллюстрирована следующим примером. Дистилляция может успешно разделить два компонента жидкой смеси (не образующих азеотропных смесей), если температуры их кипения отличаются больше чем на 50 °С. Ректификация же позволяет отделить один от другого компоненты с весьма близкими температурами кипения — с разностью между ними всего лишь в 0,5 °С, а в отдельных случаях — до 0,05 °С.

Вместе с этим ректификация является одним из наиболее производительных процессов разделения. Кроме того, она сравнительно несложна, аппаратура ее компактна, процесс непрерывен, почти полностью отсутствуют потери. Все это обусловило широкое применение ректификации в промышленности для получения чистых компонентов (перегонкой их в виде простых веществ или летучих соединений) полупроводников и диэлектриков, в частности для очистки $SiCl_4$, $TiCl_4$, $CCl_4$, $GeCl_4$, $CH_3SiCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, $BBr_3$, серы, селена, фосфора, разделения соединений циркония и гафния и т. д.

На рис. 2.18 представлена принципиальная схема ректификационной установки. Основными частями установки являются куб (котел) *1*, снабженный нагревателем *2*, ректификационная колонна *3* и конденсатор *4*.

Ректификационная колонна имеет ряд горизонтальных полок (тарелок) *5*. Раствор, подлежащий ректификации и предварительно подогретый, подается через кран *6* на одну из средних тарелок, заполняет ее и стекает через перелив по трубе *7* на тарелку, расположенную ниже. Через патрубки *8* происходит пробулькивание поднимающихся снизу вверх паров. Колпачки на патрубках способствуют обеспечению хорошего контакта пара с раствором на тарелках. С помощью дополнительных нагревателей вдоль колонны задается градиент температуры от наивысшей в кубе до наинизшей в конденсаторе, который обеспечивает противоток пара и раствора и непрерывный массо- и теплообмен между ними. В результате этого из верхней части колонны выходят пары, представляющие собой чистый, более летучий компонент, а в куб стекает жидкость, представляющая собой чистый, менее летучий компонент. Поступающие в конденсатор *4* пары более летучего компонента конденсируются, причем часть конденсата, называемого *флегмой*, подается через трубу *10* на верхнюю тарелку колонны для обеспечения нормальной работы верхней части ее. Отбор продуктов из конденсатора и куба производится через краны *11* и *9* соответственно.

Тарельчатые ректификационные колонны могут различаться по конструкции тарелок, способу подачи и отбора продуктов и т. д. Широкое применение получили колонны без тарелок, заполненные различного рода насадками в виде металлических или керамических спиралей, колец или других тел, имеющих большую и постоянно освежаемую поверхность соприкосновения стекающего раствора с поднимающимися парами и обеспечивающих более эффективный массо- и теплообмен встречных потоков. Чем длиннее разделительная колонна и интенсивнее массо- и теплообмен в ней, тем больший наблюдается эффект разделения или очистки.

Очистка веществ с помощью химических транспортных реакций. *Химическими транспортными реакциями* (реакциями переноса) называют обратимые гетерогенные реакции с участием газовой фазы, приводящие к образованию промежуточных газообразных продуктов, с помощью которых можно осуществить транспорт (перенос) вещества между двумя реакционными зонами с различными давлениями и температурами. Обычно для осуществления транспортных реакций используют системы с разностью температур.

В ряде случаев применение методов сублимации и дистилляции с целью глубокого разделения или очистки полупроводниковых и диэлектрических материалов оказывается неэффективным вследствие недостаточной упругости их паров при приемлемых технологических температурах. Эффективность процессов в этом случае можно существенно повысить, переводя основное вещество в химическое соединение, более летучее, чем примеси или другие компоненты. Это дает возможность при последующем разложении легколетучего соединения получить очищенный продукт, причем обычно значи-

тельно более чистый, чем после сублимации или дистилляции, если они и осуществимы. В качестве примера рассмотрим перенос кремния в виде дигалогенида.

Обработка кремния тетрахлоридом при температуре $T_1 = 1300$ °С приводит к образованию промежуточного газообразного соединения $SiCl_2$, т. е.

$$Si_{(т)} + SiCl_{4(г)} \xrightarrow{T_1} 2SiCl_{2(г)}$$

которое переносится в холодный конец реактора, где при температуре $T_2 = 1100$ °С выделяется кремний по реакции

$$2SiCl_{2(г)} \xrightarrow{T_2} SiCl_{4(г)} + Si_{(т)}$$

Приведенные реакции являются обратимыми и могут быть записаны как

$$Si_{(т)} + SiCl_{4(г)} \rightleftarrows 2SiCl_{2(г)}$$

Таким образом, помимо подвергаемого очистке вещества в транспортной реакции обязательно участвует специальный реагент (в приведенном примере тетрахлорид кремния), а иногда инертный газ, потоком которого переносят реагент и промежуточный газообразный продукт.

Уравнение транспортной реакции в общем виде может быть представлено так:

$$mA_{(тж)} + nB_{(г)} \rightleftarrows pC_{(г)},$$

где $A$ — очищаемое вещество, которое в условиях опыта может быть в твердой или жидкой фазе; $B$ — газообразный реагент, образующий с компонентом $A$ газообразное промежуточное соединение $C$.

Направление протекания этой реакции на практике, как правило, задают разностью температур между зонами в реакционном объеме. Результатом этого явится перегонка или транспорт очищаемого вещества из одной части аппарата в другую с помощью химической реакции. Эффективность и направление переноса определяются изменением свободной энергии в ходе реакции $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где $\Delta H$ и $\Delta S$ — изменения энтальпии и энтропии соответственно в ходе реакции при температуре $T$. Если $\Delta S$ мало, то направление переноса определяется только знаком $\Delta H$. При экзотермических реакциях перенос осуществляется в направлении от низкой к высокой температуре, а при эндотермических — от высокой к низкой температуре. Если же, например, при положительном значении $\Delta H$ изменение энтропии $\Delta S$ имеет большое положительное значение и определяет, таким образом, знак $\Delta G$, то перенос будет происходить в область низких температур; при достаточно большом отрицательном значении $\Delta S$ перенос происходит в области больших температур.

Необходимо также отметить, что $\Delta G$ зависит не только от температуры, но и определяется парциальными давлениями газообразных компонентов реакции, меняя величину которых можно также управлять направлением переноса. Однако на практике направление переноса значительно проще задавать с помощью температуры. Согласно классификации А. И. Беляева, важнейшие химические транспортные реакции можно разделить на три типа:

1. *Эндотермические обратимые реакции с вытеснением (восстановлением) транспортируемого элемента* из его парообразного соединения более активным элементом. В общем виде такая химическая транспортная реакция может быть представлена уравнением

$$A_{(тж)} + A' X_{(г)} \underset{T_2}{\overset{T_1}{\rightleftarrows}} AX_{(г)} + A'_{(г)},$$

где $A$ — малолетучее транспортируемое вещество; $A'X$ — соединение более активного элемента; $T_1$, $T_2$ — температуры рабочих зон реактора ($T_1 > T_2$).

В качестве активного элемента наиболее часто используются водород, натрий, магний, кальций, цинк, олово, алюминий, некоторые редкоземельные металлы, а также многие соединения, например оксид углерода, углеводороды, гидриды металлов и др.

Примером применения реакций этого типа может служить метод очистки титана при взаимодействии его с парами хлористого натрия в вакууме:

$$Ti_{(т)} + 4NaCl_{(г)} \underset{800°C}{\overset{140°C}{\rightleftarrows}} TiCl_{4(г)} + 4Na_{(г)}$$

В этом методе важно то, что, например, при температуре реакции 1400 °С количество перегнанного титана в 500 раз превышает его количество, которое получилось бы в результате очистки титана сублимацией при той же температуре.

Среди других примеров применения реакций этого типа могут служить методы очистки кремния

$$Si_{(т)} + 4HCl_{(г)} \underset{1100-1200°C}{\overset{500-800°C}{\rightleftarrows}} SiCl_{4(г)} + 2H_{2(г)}$$

или

$$Si_{(т)} + 3HCl_{(г)} \underset{1050°C}{\overset{300-400°C}{\rightleftarrows}} SiHCl_{3(г)} + H_{2(г)}$$

2. *Реакции образования соединений пониженной валентности* (субсоединений) с их последующим диспропорционированием. Этот тип химических транспортных реакций в общем виде может быть представлен уравнением

$$A_{(тж)} + AX_{(г)} \underset{T_2}{\overset{T_1}{\rightleftarrows}} A_2X_{(г)},$$

где $X$ — элемент, образующий субсоединения с очищаемым веществом $A$. В качестве этого элемента чаще всего используются галогены, а также кислород, сера, селен и др. Образование субсоединений с последующим их диспропорционированием используется для очистки алюминия, бора, кремния, цинка, галлия, германия, висмута, сурьмы и др. Реакции можно проводить в атмосфере инертного газа или же в вакууме. В качестве конкретного примера приведем реакции очистки алюминия

$$2Al_{(ж)} + AlCl_{3(г)} \underset{800\,^\circ C}{\overset{1200\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 3AlCl_{(г)}$$

кремния

$$Si_{(т)} + SiBr_{4(г)} \underset{850\,^\circ C}{\overset{1300\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2SiBr_{2(г)}$$

и германия

$$Ge_{(т)} + GeI_{4(г)} \underset{400\,^\circ C}{\overset{600\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2GeI_{2(г)}$$

3. *Реакции синтеза и термической диссоциации летучих соединений.* Третий тип химических транспортных реакций в общем виде может быть представлен в виде уравнения

$$A_{(т)} + nX_{(г)} \underset{T_1}{\overset{T_2}{\rightleftharpoons}} AX_{n(г)},$$

причем, как правило, $T_2 < T_1$. В данном случае очищаемый компонент перегоняется из более холодной зоны в более горячую. Как уже отмечалось ранее, это обусловлено тем, что реакция образования летучего соединения — переносчика $AX_n$ — сопровождается положительным тепловым эффектом.

В настоящее время с помощью химических транспортных реакций этого типа получено довольно много чистых элементов, среди которых титан, цирконий, гафний, тантал, ниобий, кремний, германий, ванадий и др. В качестве реагента $X$ чаще всего используются водород, галогены, а среди них — иод.

В качестве примеров осуществления перегонки с помощью химических транспортных реакций синтеза и термической диссоциации летучих соединений могут быть приведены процессы очистки кремния

$$Si_{(т)} + 2H_{2(г)} \rightleftarrows SiH_{4(г)} \text{ (гидридный метод)},$$

$$Si_{(т)} + 2I_{2(г)} \rightleftarrows SiI_{4(г)} \text{ (иодитный метод)},$$

германия

$$Ge_{(т)} + 2Cl_{2(г)} \rightleftarrows GeCl_{4(г)}$$

циркония

$$Zr_{(т)} + 2I_{2(г)} \rightleftarrows ZrI_{4(г)}$$

сульфида кадмия

$$CdS_{(т)} + I_{2(г)} \rightleftarrows CdI_{2(г)} + \frac{1}{2} S_{2(г)}$$

Проведенное рассмотрение различных типов химических транспортных реакций показывает, что по внешним признакам они напоминают процессы сублимации и дистилляции. Принципиально же они отличаются тем, что перенос вещества здесь осуществляется не за счет транспорта собственных паров, а за счет паров более летучих промежуточных соединений. Вместе с тем при переносе, например, бинарного или более сложного соединения только один из его компонентов может переноситься за счет обратимой газотранспортной реакции, другие же компоненты могут переноситься в свободном состоянии, например перенос CdS.

Аналогичные реакции могут быть записаны и для переноса GaAS, GaP и т. д.

Кроме того, если при обычной дистилляции (или сублимации) вещество всегда переносится из горячей в более холодную зону, то путем химических транспортных реакций, как было показано выше, перенос может осуществляться также и из низкотемпературной зоны в высокотемпературную.

Поскольку процесс переноса очищаемого вещества состоит из трех последовательных этапов: гетерогенной реакции газообразного реагента с веществом источника, перемещения газообразных соединений от источника к зоне осаждения и гетерогенной реакции, в результате которой выделяется переносимое вещество,— скорость массопереноса может быть ограничена любым из них. В большинстве практических случаев скорость массопереноса газотранспортными реакциями лимитируется процессами перемещения газа между зонами реакций.

В практике использования химических транспортных реакций для глубокой очистки вещества наиболее часто очищаемый компонент и примеси образуют гомогенную фазу (твердый или жидкий раствор) и одновременно подвергаются транспорту, например, с помощью химических реакций

$$aA_{(тж)} + bB_{(г)} \rightleftarrows cC_{(г)}$$

$$a' A'_{(тж)} + b' B_{(г)} \rightleftarrows C' c'_{(г)},$$

в которых $A$ — основное вещество; $A'$ — примесь; $B$ — химический реагент; $cC'$ — продукты реакций; $a$, $a'$, $b$, $b'$, $c$, $c'$ — стехиометрические коэффициенты. Здесь, так же как в процессах сублимации, скорость процесса выравнивания концентраций компонентов ($A$, $A'$) в твердой фазе посредством диффузии обычно мала по сравнению со скоростью переноса, и в равновесии с газовой фазой будет находиться

только поверхностный слой исходного вещества. Однако увеличивая поверхность твердой фазы, повышая ее температуру и уменьшая скорость транспорта за счет введения малых концентраций реагента можно добиться равновесия газовой фазы с объемом вещества. Быстрое выравнивание концентраций макро- и микрокомпонентов в процессе транспорта, в результате чего вещество и газовая фаза находятся в равновесии, достигается только в системах с жидким исходным продуктом (так же, как и в процессах дистилляции).

Для оценки степени очистки вещества используют *равновесный коэффициент разделения* $K_р$, представляющий собой отношение относительной концентрации примеси в продуктах реакций к относительной концентрации примеси в равновесном с продуктами реакций исходном веществе:

$$K_р = \frac{N^*}{1-N^*} \Big/ \frac{N}{1-N},$$

где $N^*$ — мольная (атомная) доля примеси в продуктах реакций; $N$ — мольная (атомная) доля примеси в равновесном с продуктами реакций исходном веществе. Коэффициент разделения характеризует эффективность разделения с помощью данной химической реакции. Чем больше $K_р$ отличается от единицы, тем выше эффективность разделения. Если $K_р=1$, то разделение отсутствует. Так как при глубокой очистке веществ $N \ll 1$ и $N^* \ll 1$, то выражение для $K_р$ упрощается: $K_р \simeq N^*/N$,
или

$$K_р \simeq \frac{C_C \cdot C_A}{C_A \cdot C_C},$$

где $C$ — концентрация.

Химические транспортные реакции различают по характеру осуществления, по направлению транспорта перегоняемого вещества (перенос в холодную или горячую зону), по способу выделения перегоняемого элемента из парообразного соединения — переносчика (вытеснением, диспропорционированием, термическим разложением), по способу транспортировки (молекулярной или конвективной диффузией), по форме процесса (замкнутая, разомкнутая) и т. д.

Схемы осуществления процессов очистки веществ с помощью химических транспортных реакций приведены на рис. 2.19.

В большинстве случаев реакторы, в которых проводят процессы, изготовляются из особо чистого кварцевого стекла, плавленого (прозрачного) корунда $Al_2O_3$, стеклоуглерода и карбида кремния.

Если вещество в процессе очистки находится в твердой фазе, то в реактор его загружают в мелкодисперсном состоянии, с тем чтобы увеличить отношение площади поверхности твердой фазы к ее объему и тем самым увеличить эффективность очистки.

В этом случае заполнение реактора веществом требует большой аккуратности, так как ничтожные количества поверхностных загряз-

нений могут привести к получению низкокачественного продукта с очень небольшим выходом.

Существенную роль играет чистота реагента или транспортирующего газа: они и их примеси в ряде случаев легко внедряются в образующуюся твердую фазу и тем самым снижают эффективность всего процесса очистки. Поэтому рекомендуется реагент и газ-носитель перед использованием подвергать специальной очистке. Кроме того, стараются уменьшить количество газа-носителя, вводимого в процесс, а в качестве транспортирующего агента применять такие газы, которые входят в состав исходной твердой фазы. Например, для транспорта применяется $SiCl_4$ и т. д.

Скорость транспорта очищаемого вещества из одной зоны в другую определяется механизмом переноса. Перенос может быть осуществлен молекулярной или конвективной диффузией газа-реагента и продуктов реакции, а также потоком газа-реагента с продуктами реакции. Весьма распространен вариант, когда через систему продувают инертный газ, насыщая его предварительно парами реагента. Однако при глубокой очистке этот вариант обладает недостатком: требует высокой чистоты реагента, так как при продувании через систему больших количеств реагента даже с ничтожным содержанием примесей будет происходить существенное загрязнение очищаемого продукта. Для частичного устранения этого недостатка создают замкнутую систему. В этом случае выделяющийся в зоне обратной реакции реагент вновь перекачивают в первую зону (рис. 2.19, *б*) и, таким образом, общее количество введенного в систему реагента может быть уменьшено.

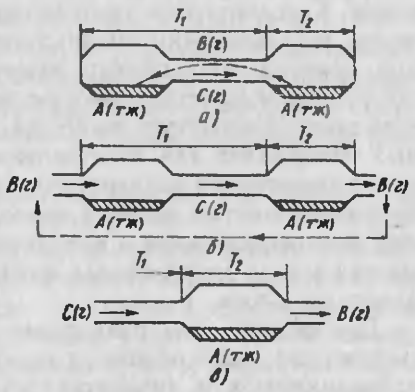



Рис. 2.19. Схемы осуществления процессов очистки веществ с помощью химических транспортных реакций $mA_{(тж)} + nB_{(г)} \rightleftarrows pC_{(г)}$:

*а* — процесс замкнутый, перенос осуществляется молекулярной или конвективной диффузией без принудительного потока; *б* — процесс замкнутый, транспорт осуществляется принудительно потоком газа-реагента либо газа-носителя; *в* — процесс разомкнутый, синтез и очистка летучего соединения очищаемого вещества проводятся вне реактора, транспорт осуществляется принудительно потоком реагента либо газа—носителя

Широкое распространение в технологии полупроводников и диэлектриков получили открытые процессы (рис. 2.19, *в*), в которых синтез легколетучего соединения транспортируемого элемента производят вне реакционного объема. В этом случае синтезированный продукт подвергают предварительной очистке вне объема, применяя методы экстракции, ректификации, кристаллизации и т. д. Пары очищенного соединения подают затем в реакционный объем, где при

высокой температуре производят их разложение либо восстановление. Такие процессы широко применяются для получения чистых полупроводников и диэлектриков в промышленном масштабе.

Изложенное выше показывает, что метод очистки вещества с помощью химических транспортных реакций представляет собой одноступенчатый процесс разделения, и поэтому он эффективен только при очистке веществ от таких примесей, которые значительно отличаются по своим физико-химическим свойствам от основного компонента. К недостаткам этого метода следует отнести также необходимость использования высоких температур, предварительной глубокой очистки транспортирующего агента, возможность внедрения последнего в кристаллическую решетку очищаемого в процессе химического транспорта вещества, трудность выбора конструкционных материалов для изготовления аппаратуры. С другой стороны, метод химических транспортных реакций наряду с решением задачи получения чистых веществ позволяет осуществлять синтез соединений полупроводников и диэлектриков, а также получать чистые вещества в виде совершенных монокристаллов и тонких монокристаллических слоев.

**Другие процессы разделения и очистки веществ.** Помимо рассмотренных выше основных процессов разделения и очистки полупроводниковых и диэлектрических материалов и их компонентов перспективными применительно к задаче глубокой очистки веществ являются и другие процессы разделения, основанные на различии определенных физико-химических свойств разделяемых веществ: электрохимические процессы разделения в силовых полях — центробежном, электрическом, магнитном, разделение диффузией, термодиффузией и др.

Рассмотрим коротко некоторые из этих процессов. Электрохимические процессы разделения и очистки. Из всего многообразия этих методов основными для очистки полупроводников, диэлектриков и их компонентов являются очистка электролизом, анодным растворением и электродиализом.

Все электрохимические методы очистки осуществляются путем проведения окислительно-восстановительных процессов на погружаемых в электролит электродах при прохождении через электролит электрического тока.

При очистке вещества *электролизом* исходный материал загружается в электролит в виде анодов, которые в процессе электролиза растворяются, и очищенный материал собирается на катодах. На поверхности анода протекает реакция окисления $A \rightarrow A^{n+} + ne$ с переходом иона вещества ($A^{n+}$ в раствор и электрона $e$ по замкнутой внешней цепи на катод; на катоде идет реакция восстановления $A^{n+} + ne \rightarrow A$, в результате которой происходит выделение вещества $A$ на катоде.

Описанные процессы позволяют добиться глубокой степени очистки веществ, однако для успешного протекания процесса необ-

ходимо свести к минимуму возможные побочные процессы, особенно связанные с участием примесей. Необходимо, чтобы при электролизе осаждение примесей с основным компонентом на катоде было сведено к минимуму. При этом примеси будут либо накапливаться в электролите, либо непрерывно удаляться из него. Чистота катодного осадка зависит от многих факторов, главными из которых являются равновесные электродные потенциалы основного компонента и примесей, химический состав электролита, плотность протекающего через него тока, форма вхождения примеси в очищаемое вещество (твердый раствор, образование химических соединений с основным компонентом, образование механической смеси с основным компонентом), структура катодного осадка (амфорная, поликристаллическая, монокристаллическая), кинетика электрохимической реакции.

В ряде случаев большой эффективности очистки удается достичь при *анодном растворении (анодном рафинировании)*. В этом случае очищаемое вещество также используется в качестве анода, а электролиз приводит к переходу примесей из анода в электролит и к скоплению их в дальнейшем на катоде. Примерами такого процесса могут служить очистка галлия от цинка в кислом электролите, очистка алюминия и магния от кремния, железа, меди и цинка, а также электролитическое рафинирование олова, свинца, бериллия, титана, циркония, ниобия и др.

Селективность извлечения катионов из электролита можно существенно повысить используя ртутный катод (амальгамный электрохимический процесс). Особенность *амальгамной электрохимии* заключается не только в селективном переходе ионов элементов из раствора в ртутный электрод, но и в селективном извлечении тех же элементов из полученного амальгамного электрода. Селективность этих процессов связана, с одной стороны, с различием в величинах электродных потенциалов при выделении элементов на ртутном катоде и при анодном окислении амальгам, а с другой стороны, с различной растворимостью элементов в ртути. Применение амальгамного электрохимического процесса как метода очистки целесообразно только для таких соединений, элементы которых хорошо растворимы ($>0{,}4$ %) в ртути. Применение жидких амальгамных анодов и катодов увеличивает эффективность удаления примесей из подвергаемого очистке основного металла. В частности, амальгамное рафинирование индия позволяет получить более чистые соединения этого металла, особенно по содержанию таких примесей, как Al, Fe, Cu, Pb, Bi, Si, Mn, чем зонная плавка индия.

Амальгамный электрохимический процесс глубокой очистки веществ имеет определенные преимущества (по высокой кратности очистки и более высокой производительности) перед кристаллизацией, вакуумной дистилляцией и другими методами очистки веществ. Недостатками амальгамного электрохимического процесса являются присутствие в конечном продукте примеси ртути, концентрация ко-

торой может достигать 0,003 %, использование вспомогательных реагентов, воды и ртути высокой степени чистоты. Так, для получения вещества с суммарным содержанием примесей порядка $1 \cdot 10^{-8}$ % требуются реагенты, вода и ртуть с суммарным содержанием примесей порядка $1 \cdot 10^{-10}$—$1 \cdot 10^{-9}$ %.

Глубокой очистки при электролизе можно достичь путем тщательного отделения анодного и катодного пространства от средней камеры электростатической ванны, которое осуществляют с помощью полупроницаемых перегородок (мембран), избирательно пропускающих к аноду и катоду только определенные типы ионов. При наложении электрического поля диффузия ионов через полупроницаемые перегородки ускоряется, что увеличивает скорость и степень очистки средней камеры электролитической ванны. Эту разновидность электролиза называют *электродиализом*. При электродиализе в среднюю камеру загружают суспензию очищаемого вещества (как правило, слабо диссоциирующего) в воде, а в боковые — чистую воду и электроды. При приложении разности потенциалов к положительно заряженному электроду из средней камеры ванны через мембрану проникают анионы примесей, а к отрицательно заряженному — катионы примесей. По мере накопления их в боковых камерах растворы сливают, а камеры вновь заполняют чистой водой. Это способствует более быстрому удалению примесей электролитов из средней камеры, а также предотвращает процесс обратной диффузии примесей по мере накопления их в боковых камерах.

Применением электродиализа возможна глубокая очистка от примесей таких соединений, как $SiO_2$, $TiO_2$, MgO, ZnS и др., а также извлечение германия из тонкодисперсных материалов (зола, сажа, пыль) после обработки их, например, соляной кислотой.

Разделение и очистка в центробежном поле. Если расплав вещества совершает движение в центрифуге, то в нем происходит перераспределение примесей в результате действия на них центробежной силы. Атомы или молекулы примесных соединений, более тяжелые, чем атомы (молекулы) основного вещества, сосредоточиваются в периферийных частях расплава, более легкие примеси — в частях расплава, расположенных ближе к центру вращения. Проводя кристаллизацию, например расплав лития в центрифуге, вращающейся со скоростью 50 $с^{-1}$, добиваются очистки основной части слитка лития от примесей примерно на два порядка.

Разделение в скрещенных электрическом и магнитном полях. Современные промышленные масс-сепараторы обладают достаточно высокой разрешающей способностью (по отношению массы иона к его заряду), что позволяет успешно проводить разделение изотопов. Отсюда следует, что этим методом разделения может быть достигнута максимальная степень чистоты. Масс-сепараторы в настоящее время все шире используются для контролированного получения чистых тонких слоев полупроводников и диэлектриков.

**Разделение диффузией и термодиффузией.** Для разделения и очистки газообразных веществ может быть использовано различие в скоростях их диффузии через полупроницаемые (пористые) перегородки, вследствие чего по одну сторону перегородки концентрируются газы, обладающие большей скоростью диффузии, а по другую — меньшей. Многократное повторение этого процесса в камере, разделенной большим числом пористых перегородок, позволяет достигнуть высокой степени разделения газов.

Разделение газовых смесей может быть также успешно осуществлено с помощью термической диффузии. Если вдоль сосуда с газовой смесью создать перепад температур, то это приведет к различию между составами смеси в горячей и холодной частях сосуда. В горячей части смесь содержит большее количество компонента, обладающего меньшей молекулярной массой. Различие в составах смесей в горячей и холодной частях сосуда будет тем значительнее, чем больше задан перепад температур между ними.

Процессы диффузии через полупроницаемые перегородки и термодиффузии чрезвычайно чувствительны к различию между массами молекул в газовой смеси, что позволило успешно использовать эти процессы для разработки методов разделения изотопов в форме их газообразных соединений.

ГЛАВА 3

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

## § 3.1. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ И СТЕКЛОВАНИЕ

Процессы кристаллизации представляют собой фазовые превращения первого рода, в результате которых происходит переход атомов (или молекул вещества) из состояния с полностью или частично неупорядоченной конфигурацией (пар, жидкость) в состояние со строгой упорядоченностью.

Движущей силой любого фазового превращения, в том числе кристаллизации, является стремление системы к уменьшению ее свободной энергии. Кристаллизация происходит только в системах с пересыщением (переохлаждением), т. е. находящихся в метастабильном состоянии. При этом кристаллизация (например, при затвердевании расплава или конденсации пара) обычно не протекает однородно во всем объеме метастабильной фазы. В начале процесса в разных местах исходной фазы образуются центры кристаллизации, которые затем разрастаются благодаря процессам тепло- и массопередачи. Создание пересыщения (переохлаждения) для кристаллизации исходной фазы необходимо для сообщения системе дополнительной энергии, требуемой для образования поверхности зародышей новой фазы.

Механизм образования зародышей новой фазы может быть *гомогенным*, когда в исходной фазе отсутствуют какие-либо твердые частицы или поверхности, стимулирующие образование на них центров, а *гетерогенным*, когда они присутствуют.

Рассмотрим основные параметры, определяющие условия фазового превращения при гомогенном образовании центров кристаллизации.

В различных точках газообразной, жидкой или твердой, молекулярной или атомной системы, находящейся в состоянии теплового равновесия, непрерывно возникают флуктуации, т. е. отклонения различных величин от их наиболее вероятных значений. Флуктуации плотности или концентрации в исходной фазе могут приводить к изменению фазового состояния (например, образование зародышей новой фазы). В этом случае говорят о *гетерофазных флуктуациях*. Когда изменения фазового состояния в результате флуктуаций не происходит, их называют *гомофазными*.

Возникновение гетерофазных флуктуаций сопровождается изменением свободной энергии системы не только вследствие различия

энергий частиц в различных состояниях (свойственно и гомофазным флуктуациям), но также и за счет образования поверхности раздела $s$.

Для иллюстрации главных особенностей процесса зарождения рассмотрим сначала для простоты зарождение жидких капель из пересыщенного пара. Предположим, что к очень маленьким капелькам применим термодинамический подход и что их поверхности имеют резкую границу.

Возникновение небольшой капли радиусом $r$ при давлении пересыщенного пара $P$ (характеризующегося равновесным давлением $P_0$ при температуре $T$) сопровождается изменением свободной энергии системы $\Delta G$, состоящей из двух составляющих:

$$\Delta G = \Delta G_{об} + \Delta G_{пов}, \tag{3.1}$$

где $\Delta G_{об}$ — изменение свободной энергии пара при его конденсации; $\Delta G_{пов}$ — изменение свободной энергии за счет работы, затраченной на образование поверхности раздела жидкость — пар.

Исходя из изменения молярной свободной энергии идеального газа при его изотермическом сжатии

$$-RT \ln \frac{P}{P_0}, \tag{3.1а}$$

для сферической капли радиуса $r$ получаем

$$\Delta G_{об} = -\frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{V} RT \ln \frac{P}{P_0}, \tag{3.2}$$

где $R$ — универсальная газовая постоянная; $V$ — мольный объем жидкости.

Вклад $\Delta G_{пов}$ для сферического зародыша составляет

$$\Delta G_{пов} = 4\pi r^2 \gamma_{жп}, \tag{3.3}$$

где $\gamma_{жп}$ — удельная свободная энергия поверхности раздела жидкость — пар.

Подставляя (3.2) и (3.3) в (3.1), получаем

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{V} RT \ln \frac{P}{P_0} + 4\pi r^2 \gamma_{жп}. \tag{3.4}$$

Анализ выражения (3.4) показывает (рис. 3.1), что при малых $r$ преобладает второе слагаемое и $\Delta G$ положительна; при больших $r$ основную роль играет первое слагаемое и тогда $\Delta G$ отрицательна. Из условия максимума (3.4) относительно $r$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = -\frac{4\pi r^2}{V} RT \ln \frac{P}{P_0} + 8\pi r \gamma_{жп}, \tag{3.5}$$

откуда критический радиус $r_{кр}$ равен

$$r_{кр} = \frac{2\gamma_{жп} V}{RT \ln \frac{P}{P_0}}. \qquad (3.6)$$

Подставляя (3.6) в (3.4), получаем изменение свободной энергии, сопровождающее образование капельки критического размера, т. е. энергию активации зарождения

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi V^2 \gamma_{жп}^3}{3\left[RT \ln \frac{P}{P_0}\right]^2}. \qquad (3.7)$$

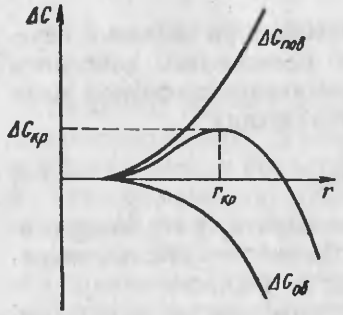



Рис. 3.1. График зависимости изменения свободной энергии системы от радиуса зародыша новой фазы

Используя (3.6) и (3.3), нетрудно показать, что $\Delta G_{кр}$ составляет $^1/_3$ от работы образования поверхности зародыша критического размера.

Из выражений (3.4) и (3.6) следует, что капелька размером $r < r_{кр}$, возникшая в результате гетерофазных флуктуаций, будет проявлять тенденцию к испарению, а размером $r > r_{кр}$ — к росту, поскольку в любом из этих случаев свободная энергия $\Delta G$ будет уменьшаться.

Капельки радиусом меньше критического (или в общем случае участки новой фазы размером меньше критического) называют *зародышами*, а больше критического — *центрами новой фазы* (или в случае кристаллизации — центрами кристаллизации).

Если $P/P_0 \leqslant 1$, то $\Delta G$ возрастает с увеличением $r$ и капельки любых размеров, возникающие в результате гетерофазных флуктуаций, будут проявлять тенденцию к испарению.

Таким образом, зародыш новой фазы может появиться и расти только в условиях, когда свободная энергия вещества в новой фазе меньше свободной энергии того же вещества в исходной фазе: паровой, растворе или расплаве. Поскольку свободная энергия не может быть непосредственно измерена, для определения условий образования зародышей и их дальнейшего роста пользуются понятиями *пересыщения* и *переохлаждения*. Для зарождения и роста кристаллов необходимо, чтобы исходная фаза была пересыщена или переохлаждена по отношению к возникающей в ней твердой фазе. При данной температуре газовую фазу называют пересыщенной, если ее давление $P$ превышает давление $P_0$ насыщенных паров жидкой или твердой фазы. Пересыщение при этом выражается одним из следующих способов:

$\Delta P = P - P_0$ — *абсолютное пересыщение* (величина его зависит, очевидно, от выбранных единиц давления);

$\sigma = \Delta P / P_0$ — *относительное пересыщение* (часто выражаемое в процентах);

$\alpha = P / P_0$ — *коэффициент пересыщения.*

Пересыщение можно также характеризовать величиной $\delta = \ln \frac{P}{P_0}$, которая, будучи помноженной на энергетический коэффициент $kT$, дает разность свободных энергий атома или молекулы в двух фазах (или разность химических потенциалов двух фаз $\Delta\mu$):

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_0}.$$

Для растворов (жидких и твердых) пересыщение выражают аналогичным образом:

$\Delta C = C - C_0$ — абсолютное пересыщение;

$\sigma = \Delta C / C_0$ — относительное пересыщение;

$\alpha = C / C_0$ — коэффициент пересыщения ($C$ — концентрация кристаллизуемого компонента в растворе, $C_0$ — его равновесная концентрация при температуре процесса кристаллизации).

Расплавы характеризуются переохлаждением

$$\Delta T = T_{пл} - T,$$

где $T_{пл}$ — температура плавления вещества; $T$ — температура переохлажденного расплава.

Выражение (3.7), полученное для энергии активации образования зародышей критического размера, позволяет далее перейти к расчету скорости зарождения центров новой фазы в газовой фазе в зависимости от пересыщения. Скорость образования центров новой фазы в относительно неустойчивой системе, какой является например пересыщенный пар, равна средней скорости, с которой зародыши критического размера увеличивают свой размер. Предполагая, что концентрация критических зародышей равна $n_{кр}$, определяемой из условия флуктуационного равновесия с метастабильной материнской фазой, выражение для скорости зародышеобразования в единице объема газовой фазы имеет вид

$$I = \omega_{кр} n_{кр}, \qquad (3.8)$$

где $\omega_{кр}$ — частота, с которой критические зародыши захватывают атомные частицы (атомы или молекулы) и становятся закритическими, или центрами новой фазы.

При этом пренебрегают обратной реакцией, в которой закритический зародыш при распаде снова становится критическим, а также реакциями объединения зародышей. Пренебрежение распадом центров новой фазы, вообще говоря, неточно, однако далее возможность таких распадов будет скорректирована. Частота захвата частиц зародышем $\omega$ при гомогенном зародышеобразовании жидких капель может быть представлена в виде произведения площади по-

верхности зародыша критического размера $s_{кр} = 4\pi r_{кр}^2$ на поток частиц из паровой фазы $q = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$ на поверхность зародыша. С учетом этого выражение (3.8) принимает вид

$$I = a_c q s_{кр} n_{кр}, \tag{3.9}$$

где $a_c$ — коэффициент конденсации, равный доле конденсирующихся мономеров от числа ударившихся о поверхность зародыша.

Концентрацию зародышей критического размера $n_{кр}$ найдем, используя сделанное предположение о малости общего числа зародышей, что позволяет ввести представление об их квазиравновесном распределении. Тогда, согласно статистике Больцмана, получаем

$$n_{кр} \approx n_1 \exp[-\Delta G_{кр}/(kT)],$$

где $n_1 = P/(kT)$ концентрация частиц в газовой фазе (атомов или молекул, не входящих в зародыши).

Подставляя в (3.9) выражения для всех величин, входящих в формулу, получаем для скорости зарождения

$$I = \frac{a_c P}{\sqrt{2\pi mkT}} 4\pi r_{кр}^2 n_1 \exp[-\Delta G_{кр}/(kT)]. \tag{3.10}$$

Более точный анализ показывает, что расчет с использованием статистики Больцмана проводить недостаточно корректно, поскольку в процессе зарождения равновесное состояние не достигается. Уточненное выражение для $I$ можно получить, анализируя образование и распад зародышей с помощью ряда бимолекулярных реакций типа

$$A + A_{i-1} \rightleftarrows A_i, \tag{3.11}$$

описывающих процесс образования зародышей в газовой фазе путем последовательного добавления частиц (здесь $A$ — частица, $A_i$ — зародыш, состоящий из $i$ частиц). В результате анализа ряда реакций (3.11) рассчитывают стационарную концентрацию зародышей в условиях необратимого процесса, когда число зародышей критического размера уменьшается как путем их разрастания, так и путем их распада. Выражение для $I$, получаемое в результате этого анализа, отличается от (3.10) на множитель $Z$ — «фактор неравновесности», имеющий вид

$$Z = [\Delta G_{кр}/(3\pi kT i_{кр}^2)]^{1/2}, \tag{3.12}$$

где $i_{кр}$ — число частиц в зародыше критического размера. Оценки показывают, что $Z$ составляет $\sim 10^{-2}$.

Учитывая (3.12), окончательно получаем для скорости гомогенного образования капель из газовой фазы

$$I = s_{кр} a_c q Z n_{кр},$$

или

$$I = 4\pi r_{кр}^2 \frac{a_c P}{\sqrt{2\pi m L T}} \left( \frac{\Delta G_{кр}}{3\pi k T i_{кр}^2} \right)^{1/2} n_1 \exp\left( -\frac{\Delta G_{кр}}{kT} \right). \quad (3.13)$$

Анализ полученного выражения с учетом формул (3.6) и (3.7) показывает, что начиная с некоторого пересыщения наблюдается резкое увеличение скорости зарождения центров новой фазы в зависимости от пересыщения (рис. 3.2). Это пересыщение называют *критическим*.

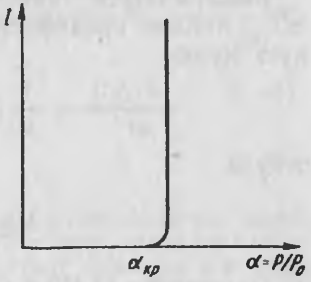



Рис. 3.2. График зависимости скорости зарождения жидких капель в пересыщенном паре от коэффициента пересыщения

Проведенный анализ процесса зарождения жидких капель в пересыщенном паре полностью может быть перенесен и на случай гомогенного образования кристаллических зародышей из пересыщенного пара. Однако в этом случае необходим учет формы кристаллических зародышей. Выражение, получаемое для скорости образования кристаллических зародышей критического размера, немного отличается от (3.13) за счет введения коэффициента — фактора формы, учитывающего форму кристаллического зародыша (в частности, в выражении для $\Delta G_{кр}$). Пример расчета $\Delta G_{кр}$ для зародышей кубической формы будет дан ниже.

Рассмотрим теперь процесс гомогенного зародышеобразования в жидкой фазе.

Образование кристаллических зародышей в переохлажденном расплаве в результате гетерофазных флуктуаций сопровождается изменением свободной энергии, описываемым, так же как и в предыдущем случае, выражением (3.1). Рассмотрим это равенство для случая, когда в расплаве появился зародыш твердой фазы объемом $V'$, площадью поверхности $s$ и с удельной свободной поверхностной энергией границы раздела жидкость — твердое тело, равной $\gamma_{жт}$.

Объемная и поверхностная составляющие свободной энергии в этом случае имеют вид

$$\Delta G_{об} = \frac{V'}{V} (G'_т - G'_ж) \quad (3.14)$$

$$\Delta G_{пов} = s\gamma_{жт}, \quad (3.15)$$

где $G'_т$ и $G'_ж$ — молярная свободная энергия твердой и жидкой фаз. Так как расплав переохлажден, то $G'_т < G'_ж$.

Определим критический размер зародыша $r_{кр}$ и энергию его образования $\Delta G_{кр}$. Будем считать, что форма зародыша остается

неизменной в процессе его роста до значения $r_{кр}$ и заменим $s$ в (3.15) на

$$s = \eta V'^{2/3}, \tag{3.16}$$

где $\eta$ — коэффициент, учитывающий форму зародыша.

Тогда

$$\Delta G = \frac{V'}{V}(G'_т - G'_ж) + \eta\gamma_{жт} V'^{2/3}. \tag{3.17}$$

Максимальное значение изменения свободной энергии, равное $\Delta G_{кр}$, найдем, продифференцировав $\Delta G$ по $V'$ и приравняв производную нулю:

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial V'} = \frac{1}{V}(G'_т - G'_ж) + \frac{2}{3}\eta\gamma_{жт} V'^{-1/3} = 0, \tag{3.18}$$

откуда

$$V'_{кр} = \left[\frac{2}{3}\frac{\eta\gamma_{жт} V}{G'_ж - G'_т}\right]^3. \tag{3.19}$$

Подставляя (3.19) в (3.17), получаем

$$\Delta G_{кр} = \frac{4}{27}\frac{\eta^3\gamma^3_{жт} V^2}{(G'_ж - G'_т)^2}. \tag{3.20}$$

Полученные выражения не дают в явном виде зависимости $r_{кр}$ и $\Delta G_{кр}$ от величины переохлаждения $\Delta T$, равной разности между температурой плавления (равновесной температурой фазового превращения) и фактической температурой кристаллизации $\Delta T = T_{пл} - T$, однако ее можно получить следующим образом.

Изменение молярной свободной энергии $\Delta G$ при образовании твердой фазы из жидкой при температуре равновесного фазового перехода $T_{пл}$ равно

$$\Delta G = \Delta H - T_{пл}\Delta S = 0, \tag{3.21}$$

где $\Delta H$ и $\Delta S$ — изменения молярной энтальпии и энтропии в ходе превращения.

При температуре кристаллизации $T$, отличающейся от $T_{пл}$,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0. \tag{3.22}$$

Пренебрегая слабой температурой зависимостью $\Delta H$ и $\Delta S$ из (3.21) и (3.22), получаем

$$\Delta G = G'_ж - G'_т = \frac{\Delta H \Delta T}{T_{пл}}. \tag{3.23}$$

где $\Delta T$ — переохлаждение.

При анализе процессов теплопереноса, сопровождающих рост кристаллов, вместо $\Delta H$ используют термохимическую характеристику — скрытую молярную теплоту кристаллизации $L$, отличающуюся от $\Delta H$ только знаком (при затвердевании $L$ положительна).

Подставляя (3.23) в (3.19) и (3.20), окончательно получим

$$V'_{кр}=\left[\frac{2}{3}\frac{\eta\gamma_{жт}VT_{пл}}{L\Delta T}\right]^3, \qquad (3.24)$$

$$\Delta G_{кр}=\frac{4}{27}\frac{\eta^3\gamma^3_{жт}V^2T^2_{пл}}{L^2\Delta T^2}. \qquad (3.25)$$

В качестве примера получим выражения для $r_{кр}$ и $\Delta G_{кр}$ в случае образования кристаллических зародышей кубической формы с длиной ребра $a=2r$. Тогда $V'_{кр}=8r^3_{кр}$ и $\eta=6$. Подставляя эти значения в (3.24) и (3.25), получаем

$$r_{кр}=\frac{2\gamma_{жт}VT_{пл}}{L\Delta T}, \qquad (3.26)$$

$$\Delta G_{кр}=\frac{32\gamma^3_{жт}V^2T^2_{пл}}{L^2\Delta T^2}. \qquad (3.27)$$

Таким образом, критический размер зародыша и соответственно энергия его образования тем меньше, чем меньше удельная свободная поверхностная энергия границы раздела жидкость — твердое тело и больше величина переохлаждения.

Используя те же предположения, что и для процесса гомогенного зародышеобразования в газовой фазе, получим формулу для скорости гомогенного образования центров кристаллической фазы в жидкости, но вместо частоты соударения газовых молекул с поверхностью зародышей $qs_{кр}$ в (3.27) должно войти произведение частоты $\nu_1$, с которой атом (или молекула) преодолевает энергетический барьер $U$ на границе между жидкой фазой и кристаллическим зародышем, на число атомов, окружающих зародыш. Частота $\nu_1$ определяется в виде

$$\nu_1=\nu_0\exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

где $\nu_0$ — частота основных колебаний атомов.

С учетом этого скорость образования центров кристаллической фазы в единице объема в общем виде равна

$$I=k\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_{кр}}{kT}\right), \qquad (3.28)$$

где $k$ — слабо меняющаяся с температурой постоянная, аналогичная предэкспоненциальному множителю в выражении (3.13) для скорости гомогенного зародышеобразования в газовой фазе.

Таким образом, как следует из (3.28), вероятность возникновения центра кристаллической фазы, определяемая $\Delta G_{кр}$, растет с с увеличением переохлаждения расплава (рис. 3.3). В то же время с ростом переохлаждения понижается подвижность атомов (или молекул), определяемая $U$, особенно в вязких жидкостях (например, оксидные стекла, органические полимеры), и тем самым замедляется

образование центров кристаллической фазы даже при больших переохлаждениях. Поэтому каждая вязкая жидкость обладает оптимальным переохлаждением, при котором скорость возникновения центров кристаллической фазы максимальна (рис. 3.3). Следовательно, здесь на скорость зарождения существенное влияние помимо термодинамического фактора оказывает и кинетический, который влияет и на линейную скорость роста центров кристаллической фазы (рис. 3.4). При кристаллизации невязких жидкостей (например, расплавы кремния, германия) кинетический фактор играет меньшую роль. В результате этого максимума скорости образования центров

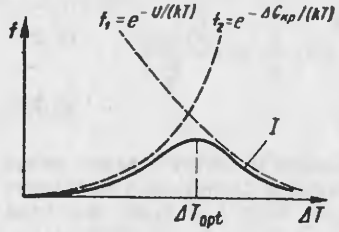



Рис. 3.3. Графики зависимостей от переохлаждения расплава величин, определяющих скорость гомогенного зародышеобразования в жидкой фазе

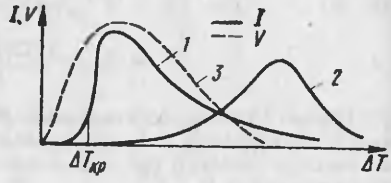



Рис. 3.4. Графики зависимостей скоростей гомогенного образования (*1*, *2*) и роста (*3*) центров кристаллической фазы от переохлаждения:

*1* — для невязких расплавов; *2* — для вязких расплавов; *3* — обобщенная зависимость для вязких и невязких расплавов

может не наблюдаться, и при достижении некоторого критического переохлаждения $\Delta T_{кр}$, когда происходит резкое увеличение скорости образования центров кристаллической фазы, наступает быстрая кристаллизация всего объема жидкости.

Установленные закономерности позволяют формулировать *условия получения из расплавов кристаллических и аморфных твердых тел*. Так, при охлаждении вязких расплавов (например, на основе оксида кремния) в реально используемых пределах изменения переохлаждения $\Delta T$ число образующихся в системе центров кристаллизации мало (рис. 3.4) и, хотя при этом линейная скорость роста центров кристаллической фазы может быть высока, расплав *затвердевает* в виде переохлажденной жидкости. Этот процесс постепенного перехода переохлажденного расплава в стеклообразное состояние в отличие от кристаллизации называется *стеклованием*, а температуру перехода стекла в хрупкое состояние называют *температурой стеклования* $T_g$. В таком аморфном твердом теле, называемом *стеклом*, так же как и в жидкости, отсутствует дальний порядок, но существует ближний порядок расположения частиц на небольшом числе постоянных решетки (например, менее 0,7 нм).

Таблица 3.1

| Вещество | Температура плавления, °С | Вязкость, Па·с | Вещество | Температура плавления, °С | Вязкость, Па·с |
|---|---|---|---|---|---|
| Ge | 937 | $0{,}8\cdot10^{-3}$ | $SiO_2$ | 1722 | $10^6$ |
| Si | 1414 | $0{,}9\cdot10^{-3}$ | $GeO_2$ | 1116 | $7\cdot10^4$ |
| GaAs | 1237 | $1{,}8\cdot10^{-3}$ | $B_2O_3$ | 450 | $10^4$ |
| $H_2O$ | 0 | $2\cdot10^{-3}$ | $As_2O_3$ | 312 | $10^5$ |
| $Al_2O_3$ | 2050 | $60\cdot10^{-3}$ | $BeF_2$ | 550 | $10^5$ |

Создать большие переохлаждения, когда в расплаве начинает появляться заметное количество центров кристаллизации, в стеклующихся системах очень трудно, так как они, как правило, обладают очень низкой теплопроводностью, что затрудняет их объемное охлаждение. Для материалов же, расплавы которых обладают низкой вязкостью, весьма сложно достичь стеклообразного состояния. Это обусловлено трудностью обеспечения за короткий промежуток времени высокого переохлаждения расплава, которое могло бы подавить образование центров кристаллизации и обеспечить получение твердого тела в аморфном состоянии. Для этого требуется проводить процессы охлаждения расплавов со скоростью более $10^5$—$10^6$ град/с. Таким образом, вязкость расплавов является главным, хотя и не единственным, фактором, определяющим их способность переходить в стеклообразное состояние. В виде стекол при понижении температуры отвердевают лишь те переохлажденные жидкости, вязкость которых по мере охлаждения быстро и непрерывно возрастает на много порядков, например до $10^{13}$ Па·с. В табл. 3.1 сравнивается вязкость расплавов некоторых типичных кристаллизующихся и стеклующихся веществ, из которой видно, что вязкость последних на 6—9 порядков выше вязкости первых. Это различие в основном и предопределяет разное поведение их при переохлаждении. Таким образом, переход вещества из расплавленного состояния в твердое при понижении температуры может происходить двумя путями: вещество либо кристаллизуется, либо застывает в виде стекла. *Кристаллизация* расплава происходит при одной фиксированной температуре, и свойства вещества при этом изменяются скачкообразно. *Стеклование* расплава происходит в определенном для каждого вещества интервале температур, при этом свойства вещества с уменьшением температуры изменяются плавно.

Анализ процесса гомогенного зародышеобразования из *пересыщенных жидких растворов* во многом аналогичен анализу зарождения из пересыщенных паров и из переохлажденных расплавов. В частности, радиус критического зародыша имеет вид, аналогичный

(3.6), где вместо коэффициента пересыщения газовой фазы введен коэффициент пересыщения раствора

$$r_{кр} = \frac{2\gamma_{жт} V}{RT \ln \dfrac{C}{C_0}}. \qquad (3.29)$$

В случае фазовых превращений в твердом состоянии (структурные превращения, рекристаллизация и т. д.) в (3.1) необходимо добавить слагаемое $\Delta G_{напр}$, учитывающее затраты энергии на создание поля структурных напряжений при образовании зародыша новой фазы. Это вносит усложнения в расчет $\Delta G_{кр}$ и $r_{кр}$, однако основные закономерности процесса образования зародышей остаются такими же, как и при кристаллизации из расплава, в частности выражение для скорости образования зародышей критического размера имеет вид (3.28). Естественно, вместо $T_{пл}$ в выражении для $\Delta G_{кр}$ и $r_{кр}$ должна входить равновесная температура фазового превращения $T_{равн}$.

Существуют многочисленные уточнения и видоизменения классической теории зародышеобразования, изложенной выше, однако последняя вполне удовлетворительно объясняет большинство полученных до сих пор экспериментальных результатов. Изложенная теория позволяет оценить критические пересыщения и переохлаждения для начала гомогенного образования центров новой фазы. При кристаллизации из расплавов $\Delta T_{кр}$ составляет $0{,}2\ T_{пл}$. В случае конденсации из газовой фазы для начала гомогенного зарождения критический коэффициент пересыщения $\alpha = P/P_0$ составляет величину порядка десяти. Тщательно выполненные специальные эксперименты по гомогенному зарождению подтверждают проведенные оценки. Однако наблюдаемые переохлаждения (пересыщения) при кристаллизации в реальных условиях во многих случаях намного ниже указанных величин. Это связано главным образом с наличием в реальных условиях факторов, снижающих величину составляющей $\Delta G_{пов}$ в изменении свободной энергии при образовании зародыша новой фазы и соответственно уменьшающих энергию активации образования зародыша критического размера $\Delta G_{кр}$ и критическое пересыщение. Уменьшение $\Delta G_{пов}$ может происходить при наличии в системе примесей, уменьшающих удельную свободную поверхностную энергию $\gamma$ зародыша (такие примеси называются поверхностно-активными), при наличии готовых поверхностей раздела за счет присутствия в системе инородных нерастворимых твердых частиц (пыли и др.), на поверхности которых образуются зародыши, и, таким образом, зарождение происходит по гетерогенному механизму. Рассмотрим особенности гетерогенного механизма образования зародышей новой фазы. К гетерогенным фазовым превращениям относится кристаллизация на затравках при выращивании монокристаллов, на подложках при эпитаксиальном росте, на нерастворимых (заряженных и нейтральных) твердых частицах

в газовой и жидкой фазах, на границах различного рода протяженных дефектов при фазовых превращениях в твердом теле и др.

Рассмотрим процесс гетерогенного образования зародышей на примере конденсации пресыщенного пара на гладкую плоскую чистую подложку. Так как свободная поверхностная энергия жидкости изотропна, то зародыш, образующийся на плоской подложке и находящийся в равновесном состоянии, в общем случае будет иметь форму шарового сегмента с радиусом кривизны поверхности $r$ либо

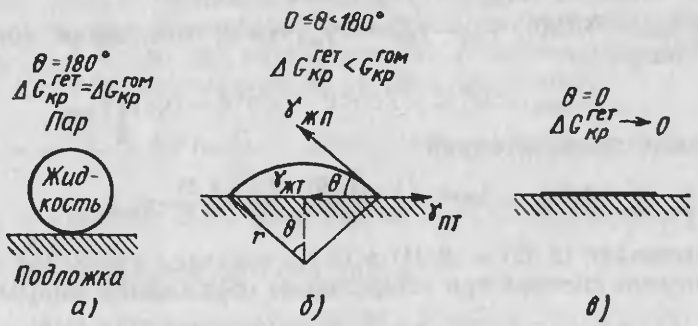



Рис. 3.5. Зависимость формы зародыша жидкой фазы и изменения свободной энергии системы при гетерогенном зарождении от равновесного угла смачивания

форму монослойного диска (рис. 3.5). При этом равновесный угол смачивания θ определяется из условия равновесия натяжений трех поверхностей раздела

$$\gamma_{пт} = \gamma_{жт} + \gamma_{жп} \cos\theta, \qquad (3.30)$$

где $\gamma_{пт}$, $\gamma_{жт}$ и $\gamma_{жп}$ — удельные свободные поверхностные энергии границ раздела пар — твердое, жидкость — твердое и жидкость — пар соответственно.

Изменение свободной энергии при образовании на подложке куполообразного зародыша с радиусом кривизны $r$, так же как и при гомогенном зарождении, можно представить в виде двух составляющих (3.1): и объемной $\Delta G_{об}$, и поверхностной $\Delta G_{пов}$. В данном случае пренебрегаем энергией образования линейного контура зародыша вследствие ее малости. Эта поправка может быть одного порядка с поверхностной составляющей $\Delta G$ только при малых $r_{кр} \approx \approx 10^{-9}$ м. Объемная составляющая $\Delta G$ для зародыша объемом

$$V' = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4} \qquad (3.31)$$

с учетом (3.1а) равна

$$\Delta G_{об} = -\frac{4}{3}\frac{\pi r}{V}\left[\frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4}\right] RT \ln\frac{P}{P_0}. \qquad (3.32)$$

Поверхностная составляющая изменения свободной энергии записывается в виде

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sum_i s_i \gamma_i = s_{\text{жп}} \gamma_{\text{жп}} + s_{\text{жт}} \gamma_{\text{жт}} - s_{\text{пт}} \gamma_{\text{пт}} = 4\pi r^2 \left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right) \gamma_{\text{жп}} +$$

$$+ \pi r^2 \sin^2\theta \gamma_{\text{жт}} - \pi r^2 \sin^2\theta \gamma_{\text{пт}} = 4\pi r^2 \left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right) \gamma_{\text{жп}} +$$

$$+ \pi r^2 \sin^2\theta (\gamma_{\text{жп}} - \gamma_{\text{пт}}). \qquad (3.33)$$

Согласно (3.30), $\gamma_{\text{жт}} - \gamma_{\text{пт}} = -\gamma_{\text{жп}} \cos\theta$, подставляя которое в (3.33) получаем

$$\Delta G_{\text{пов}} = \pi r^2 (2 - 2\cos\theta - \sin^2\theta - \cos\theta) \gamma_{\text{жп}},$$

или после преобразований

$$\Delta G_{\text{пов}} = 4\pi r^2 \frac{(1-\cos\theta)^2 (2+\cos\theta)}{4} \gamma_{\text{жп}}. \qquad (3.34)$$

Подставляя (3.32) и (3.34) в (3.1), получаем изменение свободной энергии системы при гетерогенном образовании зародыша:

$$\Delta G = \left(4\pi r^2 \theta_{\text{жп}} - \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V} RT \ln \frac{P}{P_0}\right) \frac{(1-\cos\theta)^2 (2+\cos\theta)}{4}. \qquad (3.35)$$

Выражение (3.35) отличается от (3.4) для гомогенного образования зародышей только множителем

$$f(\theta) = \frac{(1-\cos\theta)^2 (2+\cos\theta)}{4}, \qquad (3.36)$$

откуда следует, что выражение для $r_{\text{кр}}$ при гетерогенном зарождении будет иметь такой же вид, как и при гомогенном образовании зародышей (3.6), а после подстановки (3.6) в (3.35) с учетом (3.7) получаем

$$\Delta G_{\text{кр}}^{\text{гет}} = \Delta G_{\text{кр}}^{\text{гом}} f(\theta). \qquad (3.37)$$

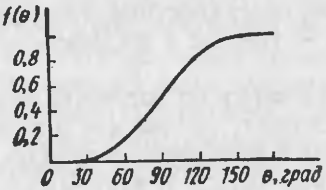



Рис. 3.6. График зависимости фуикции $f(\theta)$ от равновесного угла смачивания $\theta$

На рис. 3.6 показан график изменения $f(\theta)$ от угла $\theta$. Используя этот график, рассмотрим частные случаи.

Случай $\theta = 180°$ (рис. 3.5, *а*) соответствует полной несмачиваемости подложки жидкостью, что возможно, когда взаимодействие между атомами или молекулами этих материалов мало по сравнению с их взаимодействием в жидкости. В этом случае, согласно (3.37), $\Delta G_{\text{кр}}^{\text{гет}} = \Delta G_{\text{кр}}^{\text{гом}}$, т. е. нет никакого энергетического выигрыша и, следовательно, подложка не оказывает каталитического действия на процесс зародышеобразования.

В случае $\theta = 0°$ (рис. 3.5, *в*) новая фаза полностью смачивает подложку и, согласно (3.37), $\Delta G_{\text{кр}}^{\text{гет}} = 0$. Этот случай имеет место,

когда взаимодействие между атомами или молекулами зародыша и подложкой значительно превосходит взаимодействие между атомами или молекулами в зародыше. При этом на подложке будут образовываться двумерные зародыши, равновесной формой которых в простейшем случае является монослойный диск. В этом случае имеется максимальный выигрыш в работе образования зародыша, однако эта работа не может стать равной нулю, как это следует из (3.37), так как при выводе (3.37) пренебрегали работой образования линейного контура зародыша. В данном случае эта работа вносит ощутимый вклад в $\Delta G$ ввиду малости зародыша. Изменение свободной энергии системы при образовании на подложке монослойного диска в процессе конденсации из газовой фазы равно

$$\Delta G = -\frac{\pi r^2 h}{V} RT \ln \frac{P}{P_0} + \pi r^2 (\gamma_{жп} + \gamma_{жт} - \gamma_{пт}) + 2\pi r \varepsilon_{пж}, \quad (3.38)$$

где $\varepsilon_{пж}$ — удельная свободная энергия края моноатомной ступени; $h$ — ее высота.

Из условия максимума $\Delta G$ находим

$$r_{кр} = \frac{\varepsilon_{пж}}{\frac{h}{V} RT \ln \frac{P}{P_0} - (\gamma_{жп} + \gamma_{жт} - \gamma_{пт})}. \quad (3.39)$$

Подставляя (3.39) в (3.38), получаем энергию активации образования на подложке монослойного диска критического размера:

$$\Delta G_{кр} = \frac{\pi \varepsilon_{пж}^2}{\frac{h}{V} RT \ln \frac{P}{P_0} - (\gamma_{жп} + \gamma_{жт} - \gamma_{пт})}. \quad (3.40)$$

Случай $0° \leqslant \theta < 180°$ (рис. 3.5, *б*) всегда энергетически более выгоден, чем случай гомогенного зарождения. Здесь $r_{кр}$ и $\Delta G_{кр}^{гет}$ тем меньше, чем меньше угол $\theta$, и подложка, таким образом, является катализатором процесса зародышеобразования.

До сих пор мы рассматривали образование зародышей на плоской гладкой чистой подложке. В этом случае наибольшую поверхность имеет граница раздела зародыш — исходная фаза или в рассматриваемом примере конденсат — пар (рис. 3.7, *а*) и обусловленное действием подложки уменьшение поверхностной энергии определяется в первую очередь разностью $\gamma_{пт}$—$\gamma_{жт}$ [см. формулу (3.33)]. Если же зародыш развивается в углублении на подложке (рис. 3.7, *б*, *в*), то обычно $s_{жт} \gg s_{жп}$ и тогда даже при малых значениях разности $\gamma_{пт}$—$\gamma_{жт}$ будет значительным уменьшение поверхностной энергии (3.33) и соответственно энергии активации процесса зарождения. Этим и объясняется повышение скорости зародышеобразования на ступенях (макроскопических и моноатомных) по сравнению с гладкой поверхностью, что, в частности, используется для

исследования микроморфологии поверхности кристаллов и эпитаксиальных слоев *декорированием*, т. е. путем осаждения на нее у ступеней контрастных веществ, например золота.

Проведенный анализ гетерогенного образования зародышей новой фазы на примере конденсации жидких капель в своей основе применим и для анализа гетерогенного образования кристаллических зародышей из газовой и жидких фаз. Однако в этом случае, согласно закону Гиббса — Вульфа, равновесная форма зародыша будет полиэдрической и при расчете $\Delta G_{кр}^{гет}$, так же как и при гомогенном зарождении, необходимо учитывать форму кристаллического зародыша. Кроме того, поскольку подложка и зародыш кристал-

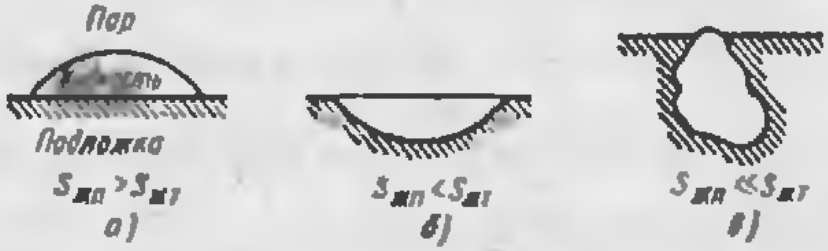



Рис 37. Изменение площади межфазной границы куполообразного зародыша на плоскости *(а)* и в плоскости *(б, в)*

лические, свободная энергия межфазной границы, а вместе с ней и $\Delta G_{кр}^{гет}$, резко анизотропны и имеют локальные минимумы при ориентациях с хорошим соответствием параметров решеток подложки и зародыша. Энергия межфазных границ при наилучших соответствиях параметров решеток значительно меньше, чем, например, энергия на границе раздела кристалл — пар. Обычно при зарождении на инородной подложке аккомодация небольших несоответствий параметров решеток осуществляется за счет деформации подложки, зародыша или их обоих. Если несоответствие, определяемое как относительная разность параметров недеформированных решеток, крайне незначительно, то деформация будет упругой; в этом случае межфазную границу называют *когерентной*.

Для несколько больших несоответствий граница раздела содержит области малого локального несоответствия и области концентрированных деформаций (например, пограничные дислокации) и называется *полукогерентной*. В том случае, когда несоответствие параметров решеток очень велико, граница раздела становится некогерентной и характеризуется большей (относительно изотропной) свободной энергией. Таким образом, в расчете $\Delta G_{кр}^{гет}$ при гетерогенном образовании кристаллических зародышей необходимо учитывать вклад в свободную энергию, обусловленный анизотропной деформацией зародыша и подложки. Как показывают расчеты, увеличение несоответствия параметров приводит к увеличению

$r_{кр}$ и $\Delta G_{кр}^{гет}$ зародыша. При небольших несоответствиях образуются такие зародыши, ориентация которых уменьшает несоответствия параметров решеток, а при очень больших несоответствиях возможно зародышеобразование с другими ориентациями.

Так же как и при гомогенном образовании зародышей, примеси могут существенно влиять на процессы гетерогенного зародышеобразования. Примеси, растворимые в зародыше новой фазы, влияют на объемную и поверхностную составляющие изменения свободной энергии при зародышеобразовании. В результате равновесный краевой угол смачивания, энергия активации образования зародыша и скорость зародышеобразования становятся функциями концентрации примесей. Поверхностно-активные примеси, как правило, понижают свободную поверхностную энергию. В случае гомогенного зародышеобразования сферической капли этот эффект легко учесть, однако при гетерогенном зародышеобразовании на подложке анализ усложняется: приходится рассматривать три границы раздела, на которых может произойти адсорбция. Расчеты и эксперимент показывают, что в некоторых случаях адсорбированная примесь ослабляет связь конденсата с подложкой, а в других — увеличивает ее.

Помимо примесей существенное влияние на процессы гетерогенного образования зародышей оказывают дефекты подложки. Ступени и микрополости не являются единственными каталитическими центрами на поверхности подложки. Экспериментальные данные позволяют считать, что предпочтительными центрами зародышеобразования на подложке могут быть места выхода дислокаций, а также точечных дефектов (примесей, вакансий, заряженных дефектов) на поверхность подложки; причины этого не совсем ясны. Предполагается, что в месте выхода дефекта на поверхность увеличивается энергия связи осаждаемых атомов с подложкой, что приводит к уменьшению энергии активации процесса зародышеобразования.

От свободной энергии образования зародышей новой фазы критического размера перейдем к расчету скорости гетерогенного образования центров новой фазы. Повторим рассуждения, приведенные при анализе гомогенного процесса, тогда выражение для скорости гетерогенного образования зародышей на единице площади $J^{гет}$ по аналогии с (3.8) с учетом фактора неравновесности $Z$ будет иметь вид

$$J^{гет} = Z\omega_{кр}^{гет} n_{кр}^{гет}, \tag{3.41}$$

где концентрация зародышей критического размера $n_{кр}^{гет}$ с концентрацией адсорбированных частиц $n_1$ связана соотношением

$$n_{кр}^{гет} = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{кр}^{гет}}{kT}\right). \tag{3.42}$$

Частотный фактор $\omega_{кр}^{гет}$ зависит от механизмов присоединения частиц к зародышу, среди которых необходимо отметить следующие: присоединение путем прямой конденсации частиц из паровой фазы на поверхность зародыша, присоединение путем поверхностной диффузии адсорбированных частиц и диффузию частиц из подложки. При этом $\omega_{кр}^{гет}$ будет равна сумме частот присоединения по всем этим механизмам. Последний из представленных механизмов присоединения необходимо учитывать, когда образование зародышей происходит на подложке из того же материала, что и зародыш, или при высокой концентрации вещества зародыша в подложке. Для большинства случаев наиболее важны первый и второй механизмы, причем среди них наибольший вклад в $\omega_{кр}^{гет}$ дает поверхностная диффузия. Расчет скорости зарождения $I^{гет}$ в предположении, что присоединение частиц к зародышам определяется поверхностной диффузией, и с учетом десорбции частиц с подложки приводит к выражению

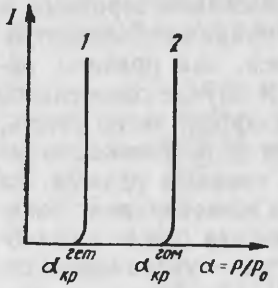



Рис. 3.8. Графики зависимостей скоростей гетерогенного (*1*) и гомогенного (*2*) зарождения центров жидкой фазы от коэффициента пересыщения

$$I^{гет} = kZP \exp\left[\left(\Delta G_{дес} - \Delta G_{диф} - \Delta G_{кр}^{гет}\right) / (kT)\right], \qquad (3.43)$$

где $k$ — величина, слабо меняющаяся с температурой и давлением пара $P$; $\Delta G_{дес}$ — энергия активации десорбции частиц с поверхности подложки; $\Delta G_{диф}$ — энергия активации диффузии частиц по поверхности подложки.

Анализ этого выражения с учетом (3.37) для $\Delta G_{кр}^{гет}$ показывает, что здесь, так же как и при гомогенном зародышеобразовании, существует некоторое критическое пересыщение, начиная с которого $I^{гет}$ резко изменяется от малого до большого значения. Однако при гетерогенном образовании зародышей величина критического пересыщения значительно меньше по сравнению с гомогенным (рис. 3.8). Зависимость скорости гетерогенного зародышеобразования в жидкой фазе от переохлаждения (для невязких жидкостей) имеет аналогичный вид.

Рассмотренная термодинамическая, или капиллярная, теория зародышеобразования вполне удовлетворительно объясняет большинство полученных до сих пор экспериментальных результатов. Эта теория является наиболее понятной и, несмотря на то что она не всегда дает количественную информацию о размерах критических зародышей, она правильно предсказывает ход зависимостей размеров зародышей и скорости зародышеобразования от величины пересыщения, температуры подложки и ее природы. Она неприменима к случаю зародышеобразования при больших пересыщениях,

когда зародыши имеют малый критический размер (состоят из нескольких атомов), так как основные понятия термодинамики при этом теряют смысл. В частности, не имеется достаточных оснований рассматривать свободную энергию образования таких зародышей как сумму объемной и поверхностной составляющих. В настоящее время интенсивно развиваются более совершенные теории зарождения и роста кристаллов, рассматривающие малые зародыши не как континуум, а как агрегаты, состоящие из дискретных частиц. Образование и рост зародышей в этих теориях описывают кинетическими уравнениями неравновесной статистической механики, что позволяет описать нестационарный рост в условиях сколь угодно сильного отступления от равновесия. В рамках этих теорий можно оценить роль ряда процессов, например зарождение на локализованных примесях и точечных дефектах, образование метастабильных структур и т. д.

## § 3.2. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ

**Структура поверхностей раздела.** С точки зрения термодинамики рост образовавшихся флуктуационным путем кристаллических зародышей должен происходить при малых пересыщениях в исходной среде. Однако экспериментальные исследования показывают, что при заданном пересыщении скорость роста грани кристалла (или скорость ее перемещения параллельно самой себе) при прочих равных условиях зависит от атомной структуры ее поверхности. Поверхности граней идеальных кристаллов по своей атомной структуре подразделяются на три типа: сингулярные, вицинальные и несингулярные (диффузные).

Сингулярными называются атомно-гладкие грани, в идеальных условиях не имеющие никаких ступеней (рис. 3.9). Примерами таких поверхностей являются грань (100) у простой кубической решетки или грань (111) у алмазоподобной решетки, т. е. грани, характеризуемые малыми индексами Миллера. Сингулярные грани по сравнению с другими обладают наименьшей свободной поверхностной энергией и наибольшей *ретикулярной плотностью* (плотностью упаковки атомов). На диаграмме Вульфа, графически показывающей изменение свободной поверхностной энергии грани $\gamma$ в зависимости от ее ориентации, сингулярным граням соответствуют острый минимум (рис. 3.10), а первая производная $d\gamma/d\theta$ терпит разрыв.

Вицинальными считаются поверхности с ориентациями в непосредственной близости от сингулярных (см. рис. 3.9). Вицинальные грани, образующие небольшой угол с сингулярными, состоят из больших плоских участков (плато) сингулярных граней, пересекаемых ступенями моноатомной высоты. Вицинальные грани из-за существования ступеней характеризуются более высокой поверхностной энергией, чем сингулярные грани.

Несингулярные грани составляют достаточно большие углы с сингулярными и соответственно имеют уже достаточно высокую концентрацию ступеней (см. рис. 3.9). Эти грани обладают наибольшей свободной поверхностной энергией.

Особенностью сингулярных граней является то, что при высокой температуре они могут терять свою гладкость т. е. становятся несингулярными. По мере повышения температуры увеличивается




Рис. 3.9. Поверхностные структуры граней разных ориентаций в простой кубической решетке

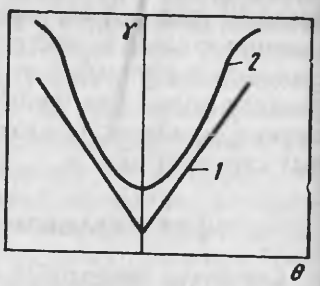



Рис. 3.10. Анизотропия свободной поверхностной энергии кристалла:
*1* — атомно-гладкой поверхности;
*2* — атомно-шероховатой поверхности

поверхностный беспорядок и для граней с низкой свободной поверхностной энергией переход от сингулярности к несингулярности может наступить при температуре более низкой, чем точка плавления объемного кристалла. При переходе от атомно-гладкой к атомно-шероховатой поверхности происходит изменение характера анизотропии свободной поверхностной энергии. Скачок $d\gamma/d\theta$ исчезает, и острый минимум для $\gamma$ заменяется плавным (рис. 3.10, *2*).

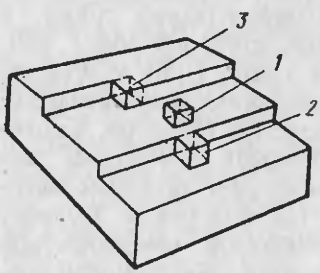



Рис. 3.11. Модель роста атомно-гладкой поверхности

В зависимости от состояния растущей поверхности механизм роста кристаллов может быть послойным и нормальным.

Послойный рост осуществляется на сингулярных и вицинальных поверхностях. Основоположниками теории послойного роста являются Коссель, Странский и Фольмер. Согласно этой теории, атом, попадающий на поверхность растущего кристалла, наиболее прочно связывается в изломе ступени (рис. 3.11, *3*), так как в этой позиции (если в качестве примера рассматривать простую кубическую решетку) связи у атома образуются с тремя из шести

ближайших соседей. В то же время на самой ступени *2* связи образуются лишь с двумя, а на гладкой грани *1* — только с одним из таких соседей. Атом, поступающий из внешней фазы на поверхность кристалла, отдает часть своей энергии решетке и, попадая в поле действия сил связи поверхностных атомов кристалла, переходит в адсорбированное состояние. В обычных условиях роста адсорбированные атомы обладают еще достаточным запасом энергии, чтобы передвигаться по поверхности кристаллов. Прежде чем испариться вновь или присоединиться к кристаллу, атом проходит по поверхности средний миграционный путь $\lambda_s$, составляющий несколько сотен межатомных расстояний. Следовательно, вероятность попадания атома из внешней фазы прямо в изломы на ступеньках чрезвычайно мала, атомы достигают их путем поверхностной диффузии к ступеньке и далее, передвигаясь вдоль них до изломов, встраиваются в кристалл. Когда ряд завершается, атом уже должен присоединиться к ступени, образовав тем самым излом. Зарождение излома требует более высокого пересыщения, поскольку адсорбированный атом на ступени образует связи только с двумя ближайшими соседями. Я. И. Френкель показал, что образование изломов на ступенях не лимитирует скорости их движения, так как вследствие наличия флуктуаций во внешней среде ступени имеют значительное число изломов, количество которых определяется выражением $\exp\left(-\frac{w}{kT}\right)$, где $w$ — энергия, необходимая для образования излома на ступеньке.

Из теоретических оценок следует, что для типичных веществ и температур роста на каждые четыре — десять межатомных расстояний в ступеньке приходится один излом. Такая плотность изломов достаточно велика, чтобы ступень действовала как непрерывный сток для адсорбированных атомов в процессе роста кристалла.

После заполнения мономолекулярного слоя требуются значительно большие пересыщения для зарождения нового слоя путем образования двумерного зародыша. Так, если в обычных условиях роста для движения ступени достаточны пересыщения порядка долей единиц процента, то образование двумерного зародыша будет происходить при пересыщениях порядка десятков процента. Следовательно, согласно теории Косселя — Странского — Фольмера, сингулярные грани должны расти прерывистым образом и для их роста необходимо некоторое критическое пересыщение, которое обеспечило бы образование двумерных зародышей (рис. 3.12).

Опытная проверка изложенной теории Косселя — Странского — Фольмера справедлива при описании процесса роста идеальных кристаллов, не имеющих на поверхности роста дефектов, что в реальных условиях выращивания кристаллов наблюдается очень редко. Тот факт, что кристаллы в большинстве случаев растут с измеримыми скоростями даже при очень малых пересыщениях, привел исследователей к заключению, что такие кристаллы имеют на

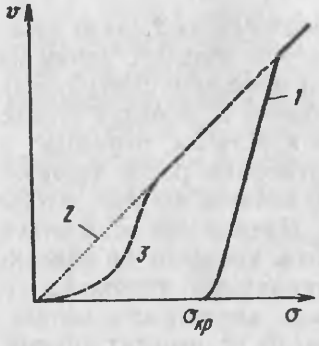



Рис. 3.12. График зависимости нормальной скорости роста грани от пересыщения:
*1* — послойный механизм роста с образованием двумерных зародышей; *2* — нормальный механизм роста на несингулярных гранях; *3* — слонисто-спиральный механизм роста

поверхности роста постоянно действующий источник ступеней, в качестве которого может служить *винтовая дислокация* (дислокация, имеющая ненулевую компоненту вектора Бюргерса, нормальную грани). Действительно, при выходе на поверхность винтовая дислокация дает незарастающую ступень (рис. 3.13) и потребность в двумерных зародышах уже не возникает. Рост кристалла в этом случае возможен уже и при низких пересыщениях.

Процесс роста при помощи винтовых дислокаций аналогичен вышеописанному механизму роста совершенного кристалла со ступенью. На ступени, возникающей благодаря винтовой дислокации, также имеются изломы вследствие существования флуктуаций пересыщения во внешней фазе. Адсорбированные атомы диффундируют к ступени, а затем к изломам, где они встраиваются в решетку кристалла, в результате чего ступень двигается. Так как один конец ступени фиксируется в точке выхода дислокации, то ступень может двигаться только путем вращения вокруг этой точки. При определенном пересыщении каждый участок на прямой ступеньке движется с одинаковой линейной скоростью. Вследствие этого участок ступеньки вблизи дислокации имеет более высокую угловую скорость и за одно и то же время соответственно должен сделать большее число оборотов, чем далеко отстоящие от оси дислокации участки. По мере уменьшения радиуса кривизны участка ступени в области выхода дислокации равновесное давление пара над этим участком будет повышаться, а местное пересыщение пара соответственно понижаться, вследствие чего линейная скорость движения этой части ступени будет замедляться. Спираль закручивается до тех пор, пока радиус кривизны в центре ее не достигнет критического радиуса двумерного зарождения [см. формулу (3.6)]. По достижении стационарного состояния спираль вращается как единое целое вокруг дислокационной точки, при этом форма ее приближенно может быть описана уравнением архимедовой спирали (рис. 3.14).

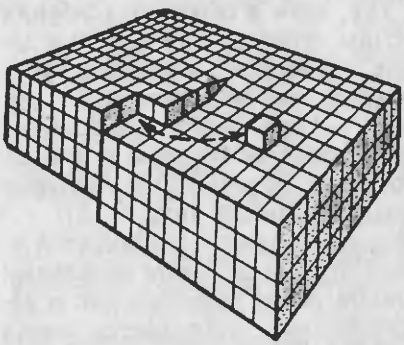


Рис. 3.13. Схема растущей грани кристалла, содержащей выход винтовой дислокации

Нормальный рост кристаллов осуществляется на несингулярных поверхностях. Эти поверхности, будучи атомно-шероховатыми, равномерно покрыты изломами, и присоединение новых частиц происходит на них практически в любом месте; количество изломов не лимитирует скорость кристаллизации, и грани растут перпендикулярно самим себе, т. е. осуществляется нормальный механизм роста. Следовательно, процесс роста несингулярных граней идет непрерывно при любых пересыщениях. Ввиду того что скорость движения ступеней пропорциональна пересыщению и стадия образования зародышей отсутствует, скорость роста несин-

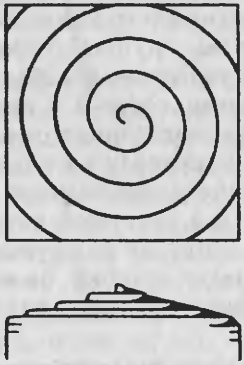


Рис. 3.14. Морфология поверхности роста, обусловленная действием винтовой дислокации

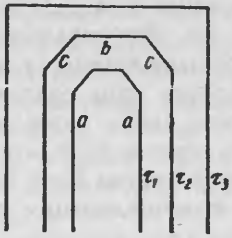



Рис. 3.15. Исчезновение несингулярных граней из огранки кристалла в процессе его роста $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$

гулярных граней кристалла также пропорциональна пересыщению и описывается линейной функцией (уравнением Герца — Кнудсена) (см. рис. 3.12, *2*). Так как концентрация точек роста на несингулярных гранях значительно выше, чем на сингулярных, то и скорость роста несингулярных граней значительно выше. В процессе роста кристалла его несингулярные грани могут исчезнуть или выдвинуться, вследствие этого кристалл часто оказывается покрытым медленно растущими гранями с низкими индексами Миллера, преимущественно сингулярными. Это положение можно пояснить на следующем примере. На рис. 3.15 представлен разрез кристалла, растущего при перемещении граней параллельно самим себе. Грани *a* и *b* являются медленно растущими; грань *c* — несингулярная и соответственно быстро растущая. По мере роста площадь несингулярной грани быстро сокращается и эта грань исчезает из огранки кристалла.

**Поверхностная кинетика роста кристаллов.** Теория слоисто-спирального роста кристаллов впервые была создана применительно к кристаллизации из газовой фазы Бартоном, Кабрерой и Франком,

но она существенна и для роста из разбавленного раствора и из расплава. Рассмотрим основные положения этой теории. Как уже отмечалось, источниками ступеней на растущих сингулярных (или вицинальных) гранях могут являться винтовые дислокации. Ступень, образованная винтовой дислокацией, при встраивании в нее частиц закручивается в спираль, и образующиеся последовательные витки формируют эшелон ступеней. На растущей поверхности при этом возникают пирамиды (см. рис. 3.14), причем концентрация ступеней, образующих эти пирамиды, велика и не зависит от количества винтовых дислокаций, выходящих на поверхность роста.

На поверхности кристалла, контактирующего с питающей средой, присутствуют адсорбированные частицы того вещества, из которого состоит кристалл (атомы, молекулы, группы атомов и т. д.). Адсорбированные частицы совершают тепловые колебания в трех направлениях: в перпендикулярном поверхности и в двух, параллельных ей. Флуктуации энергии при колебаниях первого типа ведут к отрыву частиц от поверхности и переходу их в среду. Колебания второго типа создают условия для диффузионной миграции этих частиц вдоль поверхности. Если над растущей поверхностью создается пересыщение, то начинается диффузия в окружающей среде и адсорбционном слое по направлению к ступени, на которой будет идти кристаллизация до тех пор, пока это пересыщение не исчезнет.

При кристаллизации из *газовой фазы* количество частиц, попадающих на торец ступени роста непосредственно из пара, невелико ввиду небольшой плотности пара и малой поверхности торца. Поэтому основной вклад в рост кристалла в этом случае дает плоский диффузионный поток частиц, адсорбированных на различных участках поверхности. Эти участки обладают большой площадью, и количество частиц, оседающих на них в единицу времени и затем диффундирующих к ступени, значительно. Нормальная скорость роста поверхности по слоисто-спиральному механизму в данном случае определяется выражением

$$V = k_1 \Omega n_0 \nu k_2 e^{-\frac{W}{kT}} \left(\frac{\sigma^2}{\sigma_1}\right) \mathrm{th}\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right), \qquad (3.44)$$

где $k_1$ и $k_2$ — коэффициенты, характеризующие быстроту обмена частицами между адсорбционным слоем и изломами и величину отношения $X_0/\lambda_s$ соответственно ($X_0$ — среднее расстояние между изломами на ступени); $\Omega$ — объем частицы; $n_0$ — поверхностная плотность атомов кристалла; $\nu$ — частота тепловых колебаний частицы; $\sigma$ — пересыщение; $\sigma_1 = (2\pi r_{кр}/\lambda_s)\sigma$ ($r_{кр}$ — радиус критического зародыша, $\lambda_s$ — среднее перемещение частицы в адсорбированном состоянии); $W$ — энергия испарения частицы; $k$ — постоянная Больцмана; $T$ — температура.

Для низких пересыщений ($\sigma \ll \sigma_1$) из (3.44) вытекает параболический закон зависимости скорости роста от пересыщения

$$v = k_1 \Omega n_0 k_2 \nu e^{-\frac{W}{kT}} \frac{\sigma^2}{\sigma_1}. \qquad (3.45)$$

Для больших пересыщений $\sigma \gg \sigma_1$ имеем линейный закон

$$v = k_1 \Omega n_0 \nu k_2 \sigma e^{-\frac{W}{kT}}. \qquad (3.46)$$

Суммарная зависимость скорости роста от пересыщения при слоисто-спиральном росте кристаллов из газовой фазы представлена на рис. 3.12, *3*.

Параболический закон зависимости скорости роста от пересыщения возникает тогда, когда расстояние между ступенями $4\pi r_{кр}$ (согласно уравнению архимедовой спирали) значительно превышает $\lambda_s$. В этом случае диффузионные поля соседних ступеней не перекрываются и соответственно адсорбированные частицы, попадающие на кристаллическую поверхность на расстояниях от ближайшей ступени, значительно больших $\lambda_s$, скорее всего испарятся еще до того, как достигнут ступени; вследствие этого скорость роста оказывается ниже, чем дает линейный закон.

Еще раз отметим, что одна дислокация может обеспечить рост всей кристаллической грани. При наличии на поверхности группы винтовых дислокаций скорость роста кристалла в любом случае все-таки не может превзойти значения, определяемого линейным законом для одиночной дислокации, и не может быть меньше (за редким исключением), чем следует из параболического закона также для одиночной дислокации.

Если при анализе процессов роста кристалла из газовой фазы считается, что питание ступеней (изломов) в основном осуществляется из адсорбционного слоя на сингулярной (вицинальной) грани, а потоком вещества из газовой фазы непосредственно к изломам полностью пренебрегают, то в случае роста кристалла *из раствора* большую роль уже играет перенос вещества объемной диффузией непосредственно из раствора к ступени (изломам). При этом нельзя пренебрегать и питанием ступеней (изломов) посредством поверхностной диффузии адсорбированных частиц на растущей грани. Детальный анализ процессов роста из раствора показывает, что здесь, так же как и в случае роста кристалла из пара, при малых пересыщениях закон скорости роста в зависимости от пересыщения близок к параболическому. В этом случае образующие спираль витки далеки друг от друга, их объемные концентрационные поля не перекрываются и не мешают питанию друг друга. С увеличением $\sigma$ и сближением витков спирали концентрационные поля начинают перекрываться, и при больших пересыщениях зависимость скорости роста кристалла от пересыщения становится близкой к линейной.

Переход от параболического закона к линейному, помимо всего прочего, зависит от толщины диффузионного слоя $\delta$ вблизи поверхности кристалла и, следовательно, от интенсивности перемешивания раствора.

Поверхностная кинетика роста кристалла *из расплава* зависит уже не только от строения фронта кристаллизации, но и от вязкости расплава, которая препятствует росту кристаллов, выращиваемых из вязких расплавов (см. рис. 3.4) (например, кристаллов кварца). Однако для выращивания кристаллов таких веществ используют, как правило, другие методы, например выращивание из растворов (гидротермальный метод в случае получения искусственных монокристаллов кварца). В связи с этим поверхностная кинетика роста кристаллов веществ, выращиваемых на практике из расплава при реальных переохлаждениях, зависит главным образом только от строения фронта кристаллизации.

Атомно-шероховатые поверхности растут по нормальному механизму, плотность центров роста при этом сопоставима с плотностью поверхностных атомов $10^{18}$ м$^{-2}$. Скорость роста поверхности в этом случае пропорциональна переохлаждению на фронте кристаллизации $\Delta T$:

$$v \sim \Delta T. \tag{3.47}$$

Атомно-гладкие поверхности могут расти как по механизму слоистого роста при двумерном зарождении ступеней роста, так и по слоисто-спиральному механизму с участием винтовых дислокаций — источников ступеней роста.

При слоистом росте по механизму двумерного зарождения ступеней скорость роста кристалла из расплава пропорциональна произведению переохлаждения на фронте кристаллизации на экспоненциальную функцию от температуры роста и переохлаждения:

$$v \sim \Delta T \exp\left(-\frac{B}{T\Delta T}\right), \tag{3.48}$$

где $B$=const.

При слоисто-спиральном механизме роста скорость роста и переохлаждение на фронте кристаллизации связаны квадратичным законом

$$v \sim \Delta T^2. \tag{3.49}$$

**Процессы переноса при росте кристаллов.** Как уже отмечалось, рост кристалла представляет собой сложный гетерогенный процесс, в котором образующиеся центры кристаллизации разрастаются благодаря процессу массопереноса, а выделяющаяся при кристаллизации теплота отводится от поверхности раздела фаз. Таким образом, процессы тепло- и массопереноса наряду с кинетическими явлениями на поверхности роста играют определяющую роль в кинетике

кристаллизации. Задачи о тепло- и массопереносе с движущейся границей раздела известны как *задача Стефана*.

Процесс роста кристалла с учетом поверхностной кинетики можно описать совокупностью дифференциальных уравнений тепло- и массопередачи. Строгое аналитическое решение такой системы уравнений крайне затруднено, поэтому часто производят приближенное решение с привлечением представления о *лимитирующей стадии* процесса либо осуществляют моделирование процессов, протекающих при росте кристаллов, часто с привлечением *теории подобия*.

Процессы переноса играют важную, а зачастую и определяющую роль в формообразовании кристалла, в образовании дефектов в кристалле, в процессах легирования кристаллов примесями и т. д.

**Влияние примесей на процессы роста кристаллов.** Влияние примесей на процессы роста кристаллов проявляется весьма многообразно, что значительно затрудняет изучение механизма этого процесса. Значительную роль здесь играют природа примеси, ее концентрация, зарядовое состояние. В одних случаях примеси ускоряют рост кристаллов, в других — замедляют.

Как уже отмечалось в § 3.1, поверхностно-активные примеси, изменяя поверхностную свободную энергию, могут существенно влиять на процесс образования зародышей на растущей грани. Кроме того, образование центров кристаллизации возможно за счет фиксации частиц растущего кристалла у сильно адсорбирующихся на грани примесных атомов или у степеней, образуемых адсорбированными примесными атомами.

Если изломы ступеней растущего кристалла, адсорбируя молекулы примесей, перестают быть активными точками роста (отравляются), то суммарная скорость движения ступеней, а следовательно, и скорость роста кристалла могут уменьшаться. Так, по одной из моделей роста кристалла в присутствии примесей скорость движения ступени снижается, когда среднее расстояние между активными (неотравленными) изломами превосходит среднюю длину диффузионного пробега частицы по поверхности. Примером такой примеси, в частности для кристаллов германия, растущих из газовой фазы, является кислород, который при давлении $10^{-3}$—1 Па снижает скорость роста кристалла на один-два порядка.

Крупные неподвижные частицы примесей, находящиеся на поверхности кристалла, встречаясь с движущейся ступенью, могут закреплять ее, т. е. останавливать ее движение. Незакрепленные части ступени выгибаются и могут соединяться позади частицы примеси (обходят ее) лишь в том случае, когда локальный радиус кривизны ступени $r$ равен или превосходит радиус кривизны критического зародыша $r_{кр}$ в данных условиях. Если непосредственно перед фронтом ступени примесные частицы распределены равномерно со средним промежутком $z > 2r_{кр}$, то ступени могут просачиваться сквозь примесный барьер. Если же $z < 2r_{кр}$, то ступень закрепляется.

При высоких концентрациях примесей на поверхности кристалла, растущего из газовой фазы, может происходить выделение микрокапель жидкой фазы, под которыми скорость роста кристалла локально возрастает на несколько порядков за счет перехода от механизма роста газ—кристалл к механизму роста газ—жидкость—кристалл. Большая эффективность данного механизма роста обусловлена высоким, приближающимся к единице эффективным коэффициентом конденсации частиц на поверхности капли. Примерами такого процесса являются рост из газовой фазы кристаллов германия в присутствии примеси сурьмы или рост кристаллов кремния в присутствии примеси золота.

Существенное влияние примеси на рост кристалла может проявляться и вследствие образования *концентрационного переохлаждения* перед фронтом кристаллизации при выращивании кристаллов из расплава, что подробно рассматривается в гл. 5.

**Морфологическая устойчивость растущего кристалла.** Исследованиями в области неравновесной термодинамики, основоположником которой является Пригожин, показано, что с увеличением отклонения от равновесия в системе возможно спонтанное возникновение последовательного ряда новых упорядоченных структур.

Рост кристаллов, в свою очередь, представляет собой процесс, который может протекать лишь при отклонении системы от равновесия, и, следовательно, в этом случае также возможно образование ряда новых устойчивых форм и структур. Однако теоретическое обоснование образования и роста многообразия различных кристаллических форм (в качестве примера можно указать на разнообразие форм снежинок) в зависимости от условий зарождения и роста кристалла находится еще в стадии развития.

Морфология растущей грани и соответственно форма кристалла определяются как поверхностной кинетикой роста, так и условиями переноса (теплоты и массы) в соприкасающихся фазах (питающей среды и кристалла). С увеличением размеров растущих граней кристалла изменяются условия тепло- и массопередачи, что приводит к неоднородности пересыщения (переохлаждения) у растущей грани и способствует нарушению ее плоской формы. В этих условиях флуктуационное появление на грани небольших искажений (выступов или впадин) будет усиливать неоднородность процессов переноса и еще больше искажать форму растущего кристалла.

Кинетические явления на растущей поверхности выступают в качестве факторов, стабилизирующих плоскую форму грани. Так, выступы, образовавшиеся на сингулярной грани, имеют тенденцию к рассасыванию, а впадины — к зарастанию, так как их боковые поверхности вследствие отклонения от сингулярности растут с большими скоростями.

В результате конкуренции противоположно действующих факторов растущая плоская грань может потерять свою устойчивость

и изометрическая форма кристалла может в дальнейшем развиваться в скелетообразную или дендритную (т. е. превратиться в древовидный кристалл, состоящий из центрального ствола, первичных, вторичных ветвей).

В случае выращивания кристаллов из легированных расплавов или растворов-расплавов может происходить нарушение гладкого фронта кристаллизации вследствие возникновения концентрационного переохлаждения (см. гл. 5).

**Интенсификация процессов роста кристаллов.** С помощью различных внешних воздействий можно значительно интенсифицировать процессы роста кристаллов, повышать степень совершенства их структуры, снижать температуры кристаллизации и управлять процессами легирования. Экспериментальные теоретические исследования в этой области находятся пока на начальном этапе. Однако, учитывая важность этого направления, кратко рассмотрим состояние исследований в этой области.

Считается, что стимулировать ростовые процессы можно с помощью облучения растущего кристалла электромагнитным излучением и воздействием на него электрическим или акустическим полем.

Под действием *электромагнитного излучения* молекулы питающей среды могут переходить в возбужденное (активированное) состояние или распадаться (фотолиз). Так, облучение кристаллов кремния, растущих из газовой фазы, ультрафиолетовыми лучами в диапазоне длин волн $\lambda = 230 \div 370$ нм позволяет снизить температуры процесса и увеличить скорости роста кристаллов в два раза при одновременном повышении структурного совершенства выращиваемых кристаллов. Заметное влияние излучения на процессы роста наблюдается при удельных мощностях излучения 1—10 Вт/см$^2$.

Подбором длины волны излучения можно *селективно* действовать как на систему в целом, так и на отдельные молекулы и даже на отдельные участки или связи молекулы, частоты колебания которых находятся в резонансе с частотой излучения. Применение монохроматических источников света (например, лазеров) позволяет не только повысить эффективность облучения, но также достичь определенной избирательности по отношению к отдельным стадиям процесса или реакциям. Так, например, при выращивании кристаллов кремния в системе $SiCl_4$—$H_2$ при воздействии квантов энергии $h\nu$ возможны следующие фотохимические реакции:

$$SiCl_{4(г)} + h\nu_1 \rightleftarrows SiCl_{2(г)} + Cl_{2(г)}$$

$$H_{2(г)} + h\nu_2 \rightleftarrows 2H_{(г)}$$

$$SiCl_{2(г)} + h\nu_3 \rightleftarrows Si_{(г)} + Cl_{2(г)}$$

$$(SiCl_2)_{адс} + h\nu_4 \rightleftarrows Si_{(т)} + Cl_{2(г)}$$

Поскольку энергии связей исходных молекул различны, следует ожидать, что и диапазоны длин волн излучения, при которых начнут протекать те или иные реакции, также будут различными. Повышение структурного совершенства кристаллов кремния, выращиваемых в этой системе, может быть объяснено тем, что образующийся в результате фотохимической реакции атомарный водород является эффективным раскислителем. Он способствует более совершенному росту кристалла, так как может восстанавливать слои оксидов на поверхности кремния (которые, как правило, благодаря присутствию примеси кислорода в газовой фазе образуются на растущей поверхности, отравляя рост в этих местах).

Кроме того, электромагнитное излучение возбуждает поверхность роста, особенно полупроводников, и вследствие влияния фотоадсорбции и фотокатализа можно добиться пространственной избирательности процессов роста, т. е. локального роста кристалла в месте облучения, что имеет большое значение для микроэлектроники.

Кроме воздействия электромагнитным излучением интенсификация ростовых процессов может осуществляться с помощью электронно-лучевого воздействия, причем в данном случае помимо активации гетерогенных процессов происходит и локальный разогрев растущей грани электронным лучом.

Воздействие *электрического поля* (однородного, острофокусного, переменного) может стимулировать процессы роста за счет интенсификации процессов переноса массы и за счет активации процессов на поверхности роста. При выращивании кристаллов из газовой фазы под действием электрического поля происходит поляризация молекул газовой фазы и хемосорбированного слоя, что, в свою очередь, стимулирует процессы переноса как к растущей грани, так и по ее поверхности. Деформация адсорбированных комплексов в электрическом поле при росте кристалла путем химического осаждения из газовой фазы изменяет энергию активации их распада и тем самым интенсифицирует процесс застройки растущей поверхности, увеличивая скорость ее роста в отдельных случаях до двух порядков.

Внешнее поле сильнее воздействует на перенос тех компонентов, молекулы соединений которых обладают более высоким дипольным моментом. Вследствие этого внешнее поле может изменять коэффициенты распределения компонентов кристаллизуемого вещества, в частности легирующих примесей. При воздействии *неоднородных* электрических полей поляризация молекул (и соответственно влияния поля на процессы переноса и роста) должна быть выше в областях с более высокой напряженностью электрического поля. Наличие на поверхности растущего кристалла морфологических неоднородностей, дефектов, частиц примесей, как правило, приводит к существенному искажению однородности внешнего электрического поля в приповерхностной области кристалла. В результате этого

у изломов, ступеней и других элементов микрорельефа поверхности напряженность электрического поля существенно повышается. Это, с одной стороны, способствует ионизации молекул, участвующих в росте кристалла, а с другой стороны, образующаяся тангенциальная составляющая электрического поля приводит к интенсификации процессов поверхностной и объемной диффузии и соответственно процессов переноса массы в направлении действия поля. Неоднородность поля в приповерхностной области кристалла можно усилить с помощью электродов специальной конфигурации (например, игольчатых).

Существенной стимуляции процессов кристаллизации при действии внешнего электрического поля, например при выращивании кристаллов из газовой фазы, можно достичь, проводя частичную *ионизацию* газовой фазы (например, тлеющим или высокочастотным разрядом). Это еще сильнее интенсифицирует процессы переноса массы в газовой фазе за счет дрейфа ионов в электрическом поле и активирует химические процессы при кристаллизации (за счет разложения компонентов газовой фазы или образования активных комплексов). Кроме того, ионизация газовой фазы увеличивает температуру поверхности подложки (за счет рассеяния энергии ускоренных ионов в приповерхностном слое кристалла) и концентрацию поверхностных точечных дефектов, которые, в свою очередь, могут являться центрами зарождения. Так, при частичной (30 %) ионизации пара кремния и подаче на растущий кристалл кремния ускоряющего напряжения (—10 кВ) возможно выращивание монокристаллических слоев кремния при значительно более низких температурах. Плотность тока при этом составляет 100 мкА/см$^2$.

ГЛАВА 4

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

## § 4.1. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Твердофазные процессы превращения, сопровождающие рост кристаллов из твердой фазы, могут протекать как без изменения симметрии кристаллической решетки (*рекристаллизация*), так и с образованием новых структур с решеткой другой симметрии. Эти разновидности процессов твердофазных превращений часто объединяют общим понятием *перекристаллизации*.

Основные методы получения монокристаллов и эпитаксиальных слоев из твердой фазы: рекристаллизация посредством отжига деформации в твердой фазе и при спекании; перекристаллизация при полиморфных превращениях; перекристаллизация из аморфного состояния и из пересыщенного твердого раствора.

К достоинствам твердофазных методов выращивания кристаллов можно отнести: возможность проводить процессы выращивания при температурах существенно ниже температуры плавления материала, что упрощает технологию получения кристаллов, особенно разлагающихся при плавлении химических соединений; упрощается получение кристаллов необходимого профиля, так как форма растущего кристалла задается заранее, до начала процесса выращивания; вследствие низких температур выращивания и соответственно малых коэффициентов диффузии распределение примесей в выращиваемом кристалле и, что особенно важно в случае выращивания тонких монокристаллических слоев, распределение примесей и в слое и в подложке сохраняются такими же, как и в исходном материале.

Недостаток твердофазных методов выращивания кристаллов заключается в высокой плотности потенциальных центров твердофазной кристаллизации, в трудностях управления зародышеобразованием и соответственно выращивания крупных монокристаллов. Это в основном и сдерживает применение твердофазных методов для получения крупных монокристаллов, в особенности полупроводниковых и диэлектрических материалов. Вследствие этого мы не будем рассматривать эти методы более подробно.

Однако следует отметить, что методы перекристаллизации из аморфного состояния и из пересыщенных твердых растворов нахо-

дят достаточно широкое применение для получения тонких эпитаксиальных слоев в технологии полупроводниковых и микроэлектронных приборов.

## § 4.2. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Все технологические методы выращивания монокристаллов из жидкой фазы можно разделить на две группы: из собственных расплавов и из растворов.

**Выращивание кристаллов из расплавов.** В настоящее время это наиболее распространенный промышленный процесс, так как по сравнению с другими он обладает наивысшей производительностью потому, что в однокомпонентных расплавах, т. е. системах, не содержащих посторонних примесей (либо содержащих их в незначительном количестве), диффузионные процессы в кристаллизующейся среде не являются лимитирующей стадией процесса. Благодаря этому выращивание кристаллов из расплавов в однокомпонентных системах позволяет получить достаточно чистые кристаллы с высокими скоростями роста, более чем в 100 раз превышающими скорости роста кристаллов при выращивании их другими методами. С другой стороны, выращивание кристаллов из расплавов требует использования максимально возможных температур роста, что в ряде случаев может создавать проблемы в контролировании температурных градиентов, необходимых для выращивания кристаллов высокого структурного совершенства. Высокие температуры процесса требуют применения установок большей мощности и способствуют загрязнению расплава, если он содержится в тигле.

Рост из расплава является сравнительно простым процессом применительно к материалам, которые плавятся *конгруэнтно*, т. е. дают расплав того же состава, что и кристалл, а также к материалам, имеющим невысокое давление паров при температуре плавления. В противном случае методика выращивания и аппаратура процесса значительно усложняются.

Для выращивания монокристаллов из расплава используются различные методы. В основе всех их лежит *направленная кристаллизация* расплава, при которой зарождение и рост кристалла при наличии переохлаждения $\Delta T$ в расплаве осуществляются на одной фазовой границе и теплота от фронта кристаллизации отводится преимущественно в одном направлении (рис. 4.1). Это позволяет кристаллизовать расплав в виде одного монокристалла. Методы направленной кристаллизации можно разделить на три группы: расплавляют всю заготовку и затем кристаллизуют ее с одного конца; кристаллизацию расплавленной заготовки осуществляют путем вытягивания из нее монокристалла; последовательно в каждый момент времени расплавляют, а затем кристаллизуют только небольшую зону заготовки. Первую группу методов называют методами нормальной направленной кристаллизации, вторую — мето-

дами вытягивания кристаллов из расплава, третью — методами зонной плавки или зонной перекристаллизации. Рассмотрим основные методы из этих групп.

Методы нормальной направленной кристаллизации расплавов. Общим для всех этих методов является рост кристалла в контакте со стенками контейнера (тигля), содержащего расплав. Создание переохлаждения на фронте кристаллизации и соответственно кристаллизация в этих методах осуществляются перемещением тигля с расплавом относительно нагревателя, создающего тепловое поле с градиентом температуры, либо перемещением нагревателя относительно тигля. Возможно проведение процесса кристаллизации и без механического перемещения тигля или нагревателя, за счет охлаждения тигля с расплавом в тепловом поле с температурным градиентом.

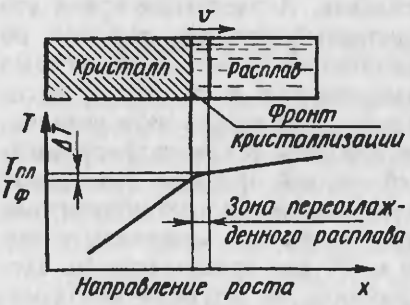



Рис. 4.1. Схема распределения температуры при выращивании кристалла направленной кристаллизацией расплава

Процесс нормальной направленной кристаллизации может проводиться без применения специальной затравки. В этом случае весь кристаллизуемый материал в начале процесса находится в расплавленном состоянии. При охлаждении в области тигля, оказавшейся при температуре ниже температуры плавления вещества, образуется, как правило, несколько центров кристаллизации. С целью увеличения вероятности роста только одного центра кристаллизации используются конструкции тиглей (рис. 4.2), расположенные в тепловом поле как вертикально (рис. 4.2, *а—г*; метод Бриджмена), так и горизонтально (рис. 4.2, *д*).

Для уменьшения объема первоначально кристаллизуемого вещества одному концу тигля придается форма конуса (рис. 4.2, *а*). При охлаждении расплава в этой части тигля за счет уменьшения объема расплава увеличивается вероятность образования одного центра кристаллизации. В случае образования нескольких центров один из них, имеющий наиболее благоприятную ориентацию для роста, подавляет рост всех остальных. Аналогичный результат достигается приданием одному концу тигля формы капилляра (рис. 4.2, *б*, *в*). Возможны и другие конфигурации тиглей, позволяющие обеспечить образование одного центра кристаллизации или в случае образования нескольких подавить рост тех из них, которые имеют менее благоприятную ориентацию (рис. 4.2, *г*).

Применение затравок при выращивании кристаллов методами нормальной направленной кристаллизации представляет большие

трудности. Это связано с недостаточно высокой точностью измерения теплового поля печи и с невозможностью визуального наблюдения затравки из-за непрозрачности материала тигля и стенок рабочей камеры. В результате этого в начальный период процесса может происходить полное расплавление затравки либо исходный материал не полностью расплавляется.

Оборудование для проведения процесса нормальной направленной кристаллизации включает: тигель заданной геометрии, изготовленный из материала, химически стойкого к расплаву и газовой

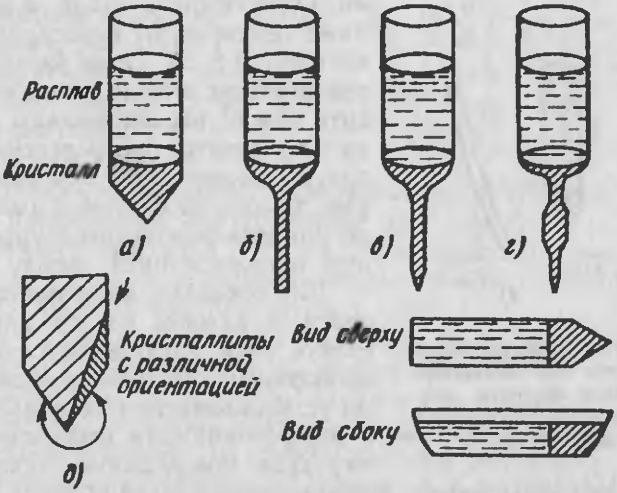



Рис. 4.2. Формы тиглей, применяемые для выращивания кристаллов методом нормальной направленной кристаллизации

атмосфере, в которой проводится процесс кристаллизации; печь, обеспечивающую создание заданного теплого поля; системы регулирования температуры печи и механического перемещения тигля или нагревателя.

Материал тигля не должен смачиваться расплавом. В этом случае возможно извлечение выращенного кристалла без разрушения тигля, а также сводятся к минимуму остаточные деформации и дефекты в нем. Кроме того, тигель должен обладать достаточной термической и механической прочностью. Для изготовления тиглей наиболее часто применяются кварцевое стекло, оксид алюминия, графит, платина, а также оксид бериллия, оксид магния, диоксид циркония, диоксид тория и др.

Для снижения механических напряжений, особенно в кристаллах веществ, смачивающих материал тигля, изготовляются очень тонкостенные «мягкие» контейнеры, например из платины. При

охлаждении такие контейнеры легко деформируются и не создают больших механических напряжений в выращиваемых кристаллах. Для обеспечения необходимой механической прочности конструкции тонкостенный тигель размещается в более толстостенном контейнере.

Выращивание кристаллов методом направленной кристаллизации проводится в печах при различных градиентах температуры. Если процесс проводится при механическом перемещении тигля относительно нагревателя печи или наоборот, то желательно создание изотермических областей с перепадом температуры между ними. Одна область выше, а другая — ниже температуры плавления вещества (рис. 4.3, *а*). Такое распределение температуры в печи позволяет проводить отжиг выращиваемого кристалла. Ступенчатое распределение температуры достигается при использовании двухзонных печей с раздельным регулированием температуры и хорошей теплоизоляцией между зонами.




Рис. 4.3. Распределение температуры в печах для выращивания кристаллов методом нормальной направленной кристаллизации

Для создания изотермической области в каждой из зон внутренние стенки печи изготовляются из теплопроводящего материала. Между зонами устанавливаются тепловые экраны с отверстиями для перемещения тигля. Для уменьшения теплообмена между зонами желательно, чтобы материал тигля обладал меньшей теплопроводностью.

Если выращивание кристаллов производят без механического перемещения тигля за счет общего снижения температуры печи, то распределение температуры должно быть таким, как изображено на рис. 4.3, *б*. Область с максимальной температурой создается в средней части печи, а с минимальной — у ее конца. Понижение температуры приводит к перемещению изотермы роста к средней части печи. Для устранения асимметрии теплового поля печи рекомендуется производить вращение тигля при его опускании.

Метод нормальной направленной кристаллизации имеет важное значение для получения крупных монокристаллов ряда полупроводниковых и диэлектрических материалов. Это обусловлено тем, что размеры кристаллов, получаемых данным методом, в ряде случаев превосходят размеры кристаллов тех же материалов, получаемых другими методами. Кристаллы корунда $Al_2O_3$ выращивают в молибденовых тиглях со скоростью 10 мм/ч при температуре 2037 °С и вакууме $10^{-1}$ Па. Методом вертикальной направленной кристаллизации (методом Бриджмена) с использованием затравки в настоящее время выращивают кристаллы диаметром до 200 мм и длиной

до 300 мм. Плотность дислокаций в таких кристаллах не превышает $10^2$ см$^{-2}$. Методом же горизонтальной нормальной направленной кристаллизации (существенно развитым Х. С. Багдасаровым) получают монокристаллические пластины корунда толщиной 30 мм и площадью 300 × 300 мм$^2$.

Таблица 4.1

| Материал кристалла | Температура плавления, °С | Скорость выращивания, мм/ч | Материал тигля |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 2037 | 10 | Молибден |
| $Y_3Al_5O_{12}$ | 1975 | 2 | » |
| $Gd_3Ga_5O_{12}$ | 1825 | 2 | Иридий |
| $FeAl_2O_4$ | 1790 | 10 | » |
| $VFeO_3$ | 1685 | 2 | Платина |
| $CaF_2$ | 1392 | 1 | Графит |
| LiF | 870 | 3 | Платина |

Основным недостатком рассмотренного метода является трудность получения совершенных кристаллов из-за всегда имеющихся различий в температурных коэффициентах линейного расширения выращиваемого кристалла и тигля. Некоторые примеры материалов, кристаллы которых выращивают методом нормальной направленной кристаллизации, приведены в табл. 4.1.

Методы вытягивания кристаллов из расплавов. Данные методы в настоящее время являются наиболее распространенными при промышленном производстве больших монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами. Принцип метода вытягивания кристаллов из расплавов впервые был предложен Чохральским в 1916 г. Сейчас уже существует значительное количество различных модификаций данного метода, однако всех их объединяют под общим названием *метод Чохральского*.

Суть метода заключается в следующем. Исходный материал (в виде порошка или кусков поликристаллов), прошедший стадию тщательной очистки, загружают в тигель и нагревают до расплавленного состояния. Процесс проводится в герметичной камере в вакууме или в нейтральной (инертной), окислительной или восстановительной атмосфере. Затем затравочный кристалл размером в несколько миллиметров, установленный в охлаждаемый кристаллодержатель и ориентированный в нужном кристаллографическом направлении, погружается в расплав. После частичного оплавления конца затравки и достижения определенного температурного режима начинается вытягивание таким образом, чтобы кристаллизация расплава происходила от затравочного кристалла. Диаметр кристалла регулируют подбором скорости вытягивания или нагревом расплава, а также обоими факторами одновременно.

Рассмотрим основные стадии технологического процесса выращивания монокристалла.

Непосредственно перед началом выращивания кристалла производят выдержку расплава при температуре несколько выше температуры плавления. Такая выдержка необходима для очистки расплава от ряда летучих примесей, которые, испаряясь из расплава, осаждаются на холодных частях камеры. После такой очистки расплава производят прогрев затравки путем выдержки ее над расплавом при возможно более высоких температурах. Эта операция необходима для того, чтобы предотвратить термоудар в момент контакта холодной затравки с поверхностью расплава. Термоудар затравки приводит к существенному увеличению в ней плотности дислокаций, которые прорастают в выращиваемый кристалл, ухудшая его структурное совершенство. Кроме того, качеству затравки уделяют особое внимание, поскольку ее структурное совершенство во многом определяет совершенство выращиваемого кристалла. Затравки вырезают из монокристаллов с минимальной плотностью дислокаций. Поверхностные нарушения, возникшие при вырезке, удаляют химическими травлением и полировкой. Сечение затравки (имеющее форму квадрата или треугольника) должно быть минимальным, поскольку плотность дислокаций, наследуемых выращиваемым монокристаллом, пропорциональна отношению площадей затравки и выращиваемого на ней монокристалла. Кроме того, величина термоудара в затравках малого сечения меньше, чем в затравках большого сечения.

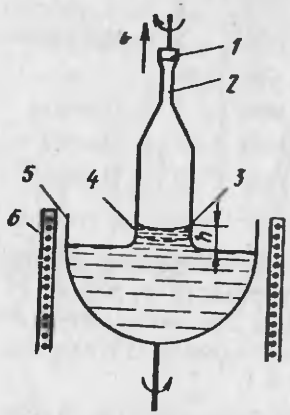



Рис. 4.4. Схема выращивания кристалла методом вытягивания из расплава:

*1* — затравка; *2* — шейка кристалла; *3* — фронт кристаллизации; *4* — переохлажденная область расплава; *5* — тигель; *6* — нагреватель

После перегрева затравки конец ее погружают в перегретый расплав и частично оплавляют с целью удаления поверхностных дефектов и загрязнений. При этом граница раздела расплав — затравка оказывается расположенной над поверхностью расплава (рис. 4.4). Высота расположения границы раздела зависит от степени перегрева расплава и условий теплоотвода от затравки. Высоту цилиндрического столба расплава можно оценить, приравнивая его вес силам поверхностного натяжения, действующим на границе раздела:

$$2\pi r\gamma = h\rho_{ж}\pi r^2 g,$$

где $r$ — радиус столба расплава; $\gamma$ — поверхностное натяжение расплава; $h$ — высота столба расплава (обычно составляет 2—5 мм); $\rho_{ж}$ — плотность расплава; $g$ — ускорение силы тяжести.

При сильном перегреве расплава происходит разрыв столба при

вытягивании; при слишком низкой температуре расплава вокруг затравки образуется область переохлаждения, вследствие чего даже при отсутствии вытягивания будет происходить заметное наращивание кристалла на затравку. Поэтому вытягивание кристалла необходимо начинать при промежуточной между двумя этими случаями температуре, т. е. когда затравка сцеплена с расплавом и рост кристалла еще не происходит.

На начальной стадии вытягивания после оплавления затравки производят формирование *шейки монокристалла*, представляющей собой тонкий и длинный монокристалл. При этом диаметр шейки не должен превышать линейного размера поперечного сечения затравки, а длина должна составлять несколько ее диаметров. Формирование шейки производят с одновременным понижением температуры расплава с большой линейной скоростью и соответственно при больших осевых градиентах температуры. Это приводит к большому 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 наиболее легкого движения дислокаций располагались под возможно большими углами к направлению роста кристалла. Такими плоскостями в решетке алмаза являются плоскости {111}.

После операции формирования шейки осуществляют разращивание монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра слитка, т. е. осуществляют выход на диаметр. На данной стадии технологического процесса для предотвращения возникновения термических напряжений и соответственно предотвращения увеличения плотности дислокаций угол разращивания необходимо делать достаточно малым. После выхода на диаметр условия выращивания кристалла стабилизируются с целью получения монокристаллического слитка постоянного диаметра и высокого структурного совершенства. Ведущая роль на данном этапе принадлежит тепловым условиям процесса, так как они определяют градиенты температуры в кристалле и расплаве, от которых зависят форма фронта кристаллизации, размеры переохлажденной области расплава вблизи фронта кристаллизации, диаметр и скорость роста кристалла, термические напряжения в нем и др. Теплоотдача в данном процессе складывается из теплового потока, поступающего к тиглю от нагревателя, и тепловых потоков, отводимых от расплава и кристалла. Соотношение этих потоков определяет форму изотерм и градиенты температур в выращиваемом монокристалле и расплаве. Существенное влияние на процессы теплоотдачи оказывает характер атмосферы в камере роста. При выращивании кристаллов в вакууме теплоотдача осуществляется только путем излучения. В газовой же среде основную роль в теплоотдаче играют конвекционные процессы.

В этом случае интенсивность теплопередачи возрастает с увеличением давления газа и его теплоемкости. Возрастание тепловых потерь с поверхности вытягиваемого кристалла приводит к возрастанию градиентов температуры в кристалле. Для их уменьшения растущий кристалл экранируют либо подогревают. Градиенты температуры (в основном осевой), кроме того, зависят от скорости кристаллизации вследствие выделения скрытой теплоты кристаллизации. С увеличением скорости выращивания осевой градиент температуры уменьшается.

Величины и соотношение радиального и осевого градиентов температуры обусловливают форму фронта кристаллизации вытягиваемого кристалла, который может быть выпуклым в расплав, плоским и вогнутым в сторону кристалла. Наиболее неблагоприятным для выращивания монокристаллов с низкой плотностью дефектов является вогнутый фронт кристаллизации, а благоприятным — плоский фронт кристаллизации. Поскольку на практике обеспечить его зачастую бывает очень трудно, вытягивание кристаллов проводят при слегка выпуклом фронте кристаллизации.

Под действием градиентов температуры в выращиваемом монокристалле возникают термические напряжения, приводящие к возникновению дислокаций. При этом с увеличением градиентов температуры и соответственно термических напряжений плотность дислокаций в кристалле возрастает.

На процессы роста вытягиваемого кристалла значительное влияние оказывает характер распределения температуры в расплаве. При больших градиентах температуры в расплаве в последнем возникают конвективные потоки от горячих стенок тигля к более холодной центральной части расплава. Это приводит к хаотическим колебаниям температуры и соответственно переохлаждению на фронте кристаллизации, вследствие чего наблюдается хаотическое изменение во времени скорости роста кристалла. Колебания скорости роста, в свою очередь, обусловливают образование различных структурных дефектов и полосчатой неоднородности распределения примесей в выращиваемом кристалле (см. § 5.2). Уменьшить тепловую конвекцию в расплаве можно производя вращение выращиваемого кристалла, уменьшая градиент температуры, а также производя выращивание кристалла в условиях микрогравитации. Условия возникновения тепловой конвекции можно оценить используя теорию подобия. Опытным путем установлено, что интенсиность тепловой конвекции становится заметной, когда произведение критериев Грасгофа Gr и Прандтля Pr, $PrGr > 1700$. Исходя из этого можно создавать условия для подавления тепловой конвекции, что необходимо для выращивания однородных кристаллов.

Уменьшение градиента температуры в расплаве приводит также и к увеличению скорости выращивания кристалла. Это следует из анализа тепловых потоков, сопутствующих росту кристалла.

Тепловой поток, отводимый от растущего кристалла, складывается из теплового потока, поступающего из расплава, и количества теплоты, выделяющейся на границе раздела вследствие кристаллизации. Поток из расплава $Q_р$ пропорционален градиенту температуры в расплаве; теплота кристаллизации $Q_к$ пропорциональна скорости роста массы кристалла (равной произведению линейной скорости роста кристалла $v$ на площадь поперечного сечения $s = \pi d^2/4$ и на плотность кристалла $\rho$) и удельной теплоте кристаллизации $L$. Максимально возможная скорость выращивания кристалла определяется скоростью отвода от него выделяющейся теплоты $Q_0$. Из условия теплового баланса $Q_0 = Q_р + Q_к$. С учетом того, что $Q_к = \frac{\pi d^2}{4} v\rho L$, имеем

$$v = \frac{4}{\pi d^2}\frac{Q_0 - Q_р}{\rho L}; \quad d = 2\left(\frac{Q_0 - Q_р}{\pi v \rho L}\right)^{1/2}.$$

Скорость роста кристалла можно повысить, сводя к минимуму градиент температуры в расплаве и соответственно тепловой поток из него $Q_р$. При постоянной величине теплоотвода от границы раздела фаз $Q_0$ увеличение диаметра растущего кристалла достигается уменьшением скорости вытягивания (при постоянстве температуры расплава, определяемой величиной $Q_р$) либо снижением температуры расплава (при постоянной скорости вытягивания). На практике обычно для управления диаметром кристаллов регулируют температуру расплава, поскольку использование в качестве регулирующего параметра величины $v$ вызывает неоднородность состава кристаллизуемого материал вследствие зависимости эффективных коэффициентов распределения компонентов от скорости кристаллизации. Любые изменения теплового баланса на границе раздела кристалл — расплав нарушают установившиеся условия роста и приводят к изменениям диаметра выращиваемого слитка, а это сопровождается возникновением различных структурных дефектов в кристалле. Для стабилизации условий роста современные установки оснащены автоматизированными системами поддержания температуры нагревателя, непрерывного контроля диаметром выращиваемого слитка, подъема и вращения тигля и кристалла. Управление всеми этими системами и согласование их осуществляется ЭВМ, при этом роль оператора в процессе выращивания кристалла сведена к минимуму.

Процесс выращивания кристалла завершается отрывом его от расплава. Перед отрывом диаметр кристалла плавно уменьшают, создавая обратный конус для того, чтобы предотвратить тепловой удар, приводящий к размножению дислокаций в конечной части кристалла. При отрыве полной площади сечения кристалла от поверхности расплава плотность дислокаций в конечной части слитка может возрасти в 100 раз.

Охлаждение выращенного кристалла производят достаточно медленно для того, чтобы предотвратить образование в нем терми-

ческих напряжений и дислокаций. Для этого после отрыва монокристалл поднимают на небольшое расстояние над расплавом и производят медленное снижение температуры нагревателя.

Для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых и диэлектрических соединений расплав покрывают слоем герметизирующей жидкости (толщиной 10—15 мм), которая препятствует испарению летучего компонента. Вытягивание кристалла производят из-под слоя этой жидкости, над которой дополнительно еще создают повышенное давление инертного газа. Величина этого давления в 1,5—2,5 раза должна превышать равновесное давление пара летучего компонента при температуре плавления соединения. Герметизирующая жидкость должна иметь плотность, меньшую плотности расплава, и не должна реагировать с материалом тигля и расплавом выращиваемого кристалла. Желательно, чтобы она была прозрачной и можно было следить за фронтом кристаллизации растущего кристалла. Например, при выращивании монокристаллов фосфида и арсенида галлия в качестве герметизирующей жидкости используется борный ангидрид $B_2O_3$. Температура начала размягчения его составляет 450 °С, в расплавленном состоянии он достаточно прозрачен.

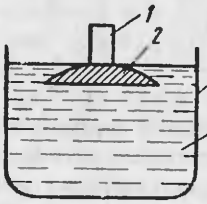



Рис. 4.5. Схема выращивания кристаллов методом Киропулоса: *1* — затравка; *2* — кристалл; *3* — тигель; *4* — расплав

Близким к методу вытягивания кристалла из расплава является выращивание кристаллов *методом Киропулоса* (рис. 4.5). Отличие данного метода заключается в том, что затравка вводится в расплав и далее не вытягивается, а врастает в него за счет того, что изотерма, соответствующая температуре плавления вещества, перемещается в глубь расплава. Это может достигаться охлаждением затравки через кристаллодержатель при снижении температуры расплава. Метод Киропулоса применяется для выращивания кристаллов с большим отношением диаметра к высоте.

Преимущества методов вытягивания кристаллов из расплава по сравнению с методами нормальной направленной кристаллизации следующие. Кристалл растет в свободном пространстве, не испытывая никаких механических воздействий со стороны тигля, при этом размеры растущего кристалла можно достаточно произвольно изменять в пределах конструкции установки. Кроме того, имеется возможность визуально наблюдать за процессом роста вытягиваемого кристалла. Это позволяет сопоставлять результаты исследования получаемых кристаллов с условиями их выращивания и производить оптимизацию технологического процесса.

Масштабы применения метода вытягивания кристаллов из расплава можно проиллюстрировать на примере кремния (мировой выпуск которого превышает 2 тыс. т в год). Непрерывно совершен-

ствуется технологическая аппаратура. Так, если в конце 60-годов емкость тигля для выращивания кристаллов кремния была не более 1 кг, то в настоящее время она превышает 60 кг. За это же время максимальные габариты выращиваемых кристаллов достигли в диаметре 150—300 мм по длине 1,5—2 м. Одновременно совершенствовалась структура выращиваемых кристаллов. Например, кристаллы указанных выше размеров выращиваются практически бездислокационными. Установка для выращивания снабжается высокоточными системами регулировки мощности и температуры. При нагреве до 1500 °С точность поддержания температуры составляет ±0,1 °С. Для контроля диаметра выращиваемого кристалла применяются автоматические системы, основанные на измерении диаметра мениска вблизи фронта кристаллизации, прироста веса выращиваемого кристалла и убыли из тигля массы расплава. Измерение веса тигля с расплавом на современных технологических установках с помощью электронных весов обеспечивает точность измерения до 0,01 г, что позволяет выращивать кристаллы с точностью поддержания диаметра ±0,1 мм.

Методами вытягивания из расплава в настоящее время выращивают монокристаллы большинства полупроводниковых материалов, имеющих не слишком высокие давления паров летучего компонента (как, например, у нитридов полупроводниковых соединений группы $A^{III} B^{V}$). Диэлектрические материалы, монокристаллы которых выращивают вытягиванием из расплава, представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

| Материал | Температура плавления, °С | Скорость роста, мм/ч* | Материал тигля |
|---|---|---|---|
| $MgAl_2O_4$ | 2100 | 6 | Иридий |
| $Y_3Al_5O_{12}$ | 1975 | 2 | » |
| $LiTaO_3$ | 1650 | 10 | » |
| $CaWO_4$ | 1550 | 10 | Родий |
| $MnFe_2O_4$ | 1500 | 5 | Платина |
| $NaBa_2Nb_5O_{15}$ | 1450 | 5 | » |
| $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ | 1406 | 5 | » |
| $LiNbO_3$ | 1238 | 5 | » |
| $ZnWO_4$ | 1200 | 10 | » |
| BaClF | 1008 | 8 | » |
| $Bi_{12}SiO_{20}$ | 900 | 5 | » |
| KCl | 770 | 5 | Платина или фарфор |

* Скорости роста указаны для вытягиваемых кристаллов диаметром 20 мм, кристаллы больших диаметров вытягивают с меньшими скоростями.

Методы зонной плавки. Наряду с широким применением методов зонной плавки для глубокой очистки материалов (см. § 2.2) эти методы являются важными и для выращивания монокристаллов полупроводников и диэлектриков. Одним из достоинств данных методов является возможность одновременно с выращиванием кристаллов достаточно просто осуществлять их однородное легирование (подробнее об этом см. в § 5.2).

На рис. 4.6 схематически показаны простейшие варианты выращивания кристаллов методом зонной плавки. В методе горизонтальной зонной плавки кристаллизуемый материал размещается в тигле. К материалу тигля в данном случае предъявляются те же требования, что и в методе нормальной направленной кристаллизации.

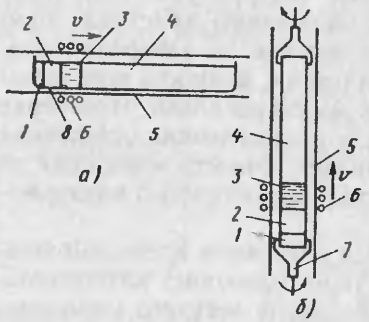



Рис. 4.6. Схема выращивания кристалла методом зонной плавки:

*а* — горизонтальная зонная плавка; *б* — вертикальная бестигельная зонная плавка (*1* — затравка; *2* — кристалл; *3* — расплавленная зона; *4* — исходный материал; *5* — стенки герметичной камеры; *6* — индуктор; *7* — кристаллодержатель; *8* — тигель)

Выращивание кристаллов методами зонной плавки осуществляется с использованием монокристаллической затравки, которая размещается в одном из концов тигля. В начальный момент процесса расплавленная зона создается на границе затравка — исходный материал. При этом производится частичное расплавление монокристаллической затравки. Перемещение расплавленной зоны через исходный материал от затравки к другому концу тигля обеспечивает рост монокристалла. К числу важных достоинств кристаллизации методом зонной плавки относится возможность выращивания кристаллов без использования тиглей — методом плавающей зоны (рис. 4.6, *б*). В этом случае не происходит загрязнения расплава за счет растворения в нем материала тигля, а также в выращиваемом кристалле не возникают дефекты вследствие различия коэффициентов линейного расширения кристалла и стенок тигля. Метод плавающей зоны широко применяется при выращивании особо чистых монокристаллов полупроводников и диэлектриков, а также материалов с высокой температурой плавления, обладающих в расплавленном состоянии высокой реакционной способностью.

В зависимости от удельного электрического сопротивления исходного материала формирование расплавленной зоны осуществляется с помощью высокочастотного нагрева, электронно-лучевого нагрева, сфокусированным излучением источника лучистой энергии. Высокочастотный нагрев более предпочтителен, поскольку он обеспечивает эффективное перемешивание расплава и, следовательно, выравнивание его состава.

Движение зоны вдоль образца осуществляется его перемещением относительно источника нагрева или перемещением источника нагрева относительно образца.

В методе бестигельной зонной плавки расплавленная зона удерживается в образце от выливания силами поверхностного натяжения. Форма ее обусловлена соотношением сил гидростатического давления и поверхностного натяжения расплава. Максимальная высота расплавленной зоны, при которой она еще остается стабильной, тем больше, чем больше величина отношения поверхностного

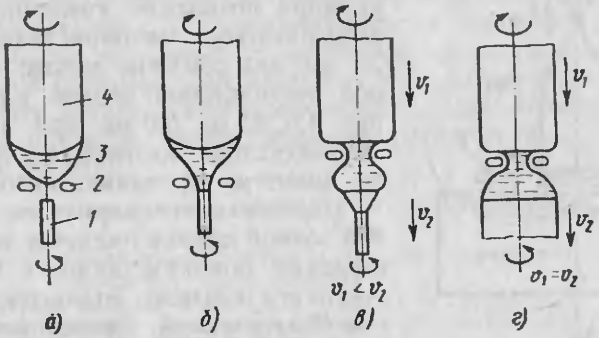



Рис. 4.7. Этапы процесса выращивания кристалла бестигельной зонной плавкой, когда диаметр индуктора меньше диаметра проплавляемого стержня ($v_1$, $v_2$ — скорости движения стержня и затравки соответственно):

*а* — создание капли расплава; *б* — смачивание затравки; *в* — выход на диаметр; *г* — выращивание кристалла постоянного диаметра

натяжения расплава к его плотности. Увеличить высоту и соответственно диаметр расплавленной зоны можно возбуждением в расплаве поддерживающей электродинамической силы, в частности путем пропускания тока через образец, расположенный в магнитном поле. Сила пропорциональна произведению напряженности магнитного поля на ток в расплаве. Поддерживающие силы возникают также в результате взаимодействия приложенного высокочастотного электромагнитного поля с вихревыми токами в расплаве.

Существенно повысить диаметр монокристалла, выращиваемого бестигельной зонной плавкой, можно путем использования индуктора, диаметр которого меньше диаметра проплавляемого стержня. Метод заключается в следующем (рис. 4.7): стержень *4*, который подвергается переплавке, закрепляется в верхнем держателе. Соосно с верхним держателем снизу располагается монокристаллическая затравка *1*. На нижнем конце стержня при помощи индуктора *2* создается капля расплава *3*, которая удерживается на стержне за счет сил поверхностного натяжения. К образовавшейся капле под-

водится затравка до соприкосновения с расплавом и полного ее смачивания. Далее индуктор перемещается относительно стержня вверх, в результате чего под индуктором расплав кристаллизуется на затравку, образуя монокристалл, а над индуктором стержень расплавляется. Верхний и нижний держатели вращаются в противоположных направлениях, что способствует перемешиванию расплава и выращиванию кристалла цилиндрической формы.

Принципы получения бездислокационных монокристаллов такие же, как и при вытягивании монокристаллов из расплава. Применение данного метода в технологии кремния позволило увеличить диаметр выращиваемых монокристаллов от 20—25 мм при обычном методе вертикальной бестигельной зонной плавки (см. рис. 4.6, *б*) до 100 мм при использовании индуктора, диаметр которого меньше диаметра проплавляемого стержня.

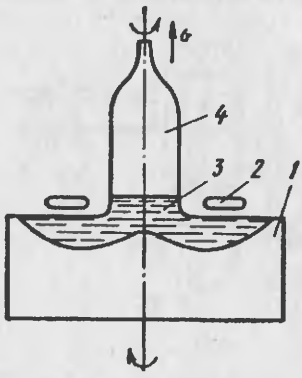



Рис. 4.8. Схема метода бестигельного выращивания кристалла с пьедестала:
*1* — пьедестал; *2* — индуктор; *3* — расплав; *4* — выращиваемый кристалл

Перспективным вариантом бестигельной зонной плавки является метод выращивания монокристаллов с пьедестала (часто его называют *гарнисажным методом Чохральского*). Данный метод заключается в создании расплава на верхнем торце переплавляемого стержня большого диаметра (пьедестала) и вытягивания из него кристалла на затравку (рис. 4.8). По сравнению с бестигельной зонной плавкой в этом случае расплав более устойчив, однако при выращивании кристаллов большого диаметра в данном методе трудно обеспечить необходимую глубину расплава. Кроме того, из-за трудности управления тепловыми полями в данном методе очень сложно управлять фронтом кристаллизации выращиваемого кристалла и вследствие этого выращивать бездислокационные кристаллы. Достоинством этого метода является возможность получения монокристаллов с высокой однородностью распределения примеси по длине и по поперечному сечению (см. § 5.2).

Рассмотренные бестигельные методы выращивания монокристаллов имеют особенно важное значение для тугоплавких полупроводниковых и диэлектрических материалов. В этом случае существенным препятствием при выращивании кристаллов может оказаться химическое взаимодействие расплава с контейнером. Однако при использовании рассмотренных методов часто бывает трудно обеспечить высокую тепловую энергию в зоне, необходимую для плавления тугоплавких материалов. Разогрев веществ до температуры плавления в этом случае может быть обеспечен улучшением подвода тепловой энергии к образцу путем увеличения отношения площади

поверхности расплава к его объему. Это может быть достигнуто созданием на поверхности затравки расплавленного слоя, удерживаемого силами поверхностного натяжения. Одним из вариантов данного метода является расплавление вершины затравочного кристалла в пламени. С помощью нескольких кислородно-водородных грелок на верхнем торце вертикально расположенной затравки, закрепленной на вращающемся штоке, создается тонкий слой расплава (рис. 4.9). Из вибробункера, расположенного над затравкой, на поверхность расплавленного слоя подается поток очень мелких частиц исходного компонента, которые успевают сильно разогреться или даже расплавиться при прохождении через пламя горелки. Затравочный кристалл с образовавшимся в пламени слоем расплава опускают с небольшой скоростью, нижние слои расплава кристаллизуются на затравку, в результате формируется монокристалл. При этом толщина расплава в течение процесса остается примерно постоянной.

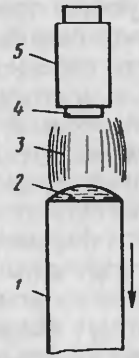



Рис. 4.9. Схема выращивания кристалла методом пламенного плавления (метод Вернейля):
*1* — выращиваемый кристалл; *2* — расплав; *3* — пламя; *4* — трубка для подачи порошка исходного материала и кислорода; *5* — трубка для подачи водорода

Данный метод часто называется *методом Вернейля*, так как был впервые им применен для выращивания монокристаллов сапфира. Метод пламенного плавления применяется для выращивания кристаллов материалов, химически стабильных в условиях пламени; в настоящее время он существенно модифицировался. Так, для выращивания кристаллов материалов, химически неустойчивых в пламени, применяются радиационный и плазменный виды нагрева; для стабилизации потока исходной шихты иногда используется не смесь порошков, а газообразная или жидкая смесь исходных компонентов, например в виде их металлоорганических соединений.

Основными недостатками этого метода являются трудность управления распределением температур вдоль слитка и наличие высоких градиентов температуры вблизи фронта кристаллизации. Это приводит к возникновению в кристаллах высоких остаточных напряжений и соответственно достаточно больших концентраций дефектов. Кроме того, трудно обеспечить постоянство температуры расплава и скорости подачи исходного материала, что приводит к росту кристаллов, неоднородных по составу.

Рассмотренный метод в настоящее время используется для выращивания кристаллов сапфира, рубина, рутила, оксида циркония, оксида иттрия, никелевого феррита и других материалов.

**Выращивание кристаллов из растворов.** Преимуществом методов выращивания кристаллов из растворов является то, что процесс

проводится при значительно более низких температурах, чем кристаллизация из чистых расплавов. Это позволяет выращивать кристаллы веществ, имеющих очень высокую температуру плавления (например, алмаза); соединений, имеющих при температуре плавления очень высокое давление пара компонентов или плавящихся с разложением; кристаллы веществ, имеющих высокую вязкость расплава (например, $SiO_2$); кристаллы низкотемпературных полиморфных модификаций. Кроме того, низкие температуры процесса зачастую позволяют получать более чистые и совершенные по структуре монокристаллы.

В соответствии с этим растворитель должен удовлетворять следующим требованиям: существенно снижать температуру процесса выращивания кристалла и при этом иметь достаточно малое давление собственных паров; не загрязнять выращиваемый кристалл, т. е. иметь малый коэффициент распределения; желательно, чтобы его атомы в кристалле являлись нейтральной примесью. Подобрать растворитель, удовлетворяющий всем сформулированным требованиям, очень трудно. Различают следующие случаи: 1. Растворителем служат вещества, не входящие в состав выращиваемого кристалла (например, вода в случае выращивания кристалла NaCl; KF в случае выращивания кристалла $BaTiO_3$). 2. Растворителем служит один из компонентов выращиваемого соединения (например, Ga в случае выращивания кристаллов GaP). В первом случае выращенные кристаллы содержат в качестве примесей все компоненты растворителя, включая остаточные примеси в нем. Поэтому получаемые кристаллы будут иметь невысокую степень чистоты. Во втором случае, поскольку в растворе отсутствуют посторонние вещества, чистота выращиваемых кристаллов определяется только чистотой компонентов, входящих в состав раствора.

При кристаллизации из раствора процесс роста кристалла складывается из стадий: растворения исходных компонентов; диффузии их через жидкую фазу раствора к фронту кристаллизации; осаждения на фронте кристаллизации; рассеяния теплоты кристаллизации. Если при выращивании монокристаллов из собственного расплава лимитирующей стадией процесса является рассеяние теплоты кристаллизации, то при росте из раствора самый медленный этап, как правило, диффузия растворенного кристаллизующегося вещества к фронту кристаллизации. Из-за этого линейная скорость роста кристаллов из растворов на два-три порядка меньше скорости роста из собственных расплавов (составляет $10^{-3}$—$10^{-2}$ см/ч). Интенсифицируя массоперенос в растворе (например, проводя процесс в условиях конвективной диффузии или электропереноса), можно повысить скорость роста кристаллов, однако при этом может происходить захват частичек раствора растущим кристаллом, в результате чего качество структуры кристаллов будет ухудшаться.

При очень низкой растворимости исходных компонентов в растворителе скорость массопереноса будет очень мала, соответственно

будет мала и скорость роста кристалла (десятые-сотые доли миллиметра в сутки), что часто экономически нецелесообразно. Поэтому для повышения растворимости кристаллизуемого вещества в растворе добавляют компоненты, которые реагируют с этим веществом. Эти компоненты обычно называют *минерализаторами* (комплексообразователями). Минерализатор повышает растворимость благодаря образованию новых ассоциатов растворенного вещества, отличающихся от существующих в чистом растворителе.

Методы выращивания монокристаллов полупроводников и диэлектриков из растворов в основном различают по способу создания пересыщения кристаллизуемого вещества в растворе: испарением растворителя; созданием перепада температур между источником кристаллизуемого вещества и затравкой; кристаллизацией в электрическом поле; медленным охлаждением насыщенного раствора; зонным плавлением при наличии температурного градиента, приложенного ко всему образцу. Первые три метода являются изотермическими, т. е. фронт кристаллизации в течение всего процесса роста кристалла находится при постоянной температуре. Кристаллизация в изотермических условиях позволяет обеспечить лучший контроль параметров выращиваемого кристалла, зависящих от температуры процесса. Так, если коэффициент распределения примесей или компонентов зависит от температуры, то кристаллы, получаемые изотермическими методами, будут более однородными.

Выращивание кристаллов из растворов можно производить без специально вводимых затравок, путем спонтанного образования и роста центров кристаллизации (массовая кристаллизация) или контролируемым ростом на затравке.

В наиболее простом случае, при массовой кристаллизации, пересыщение, необходимое для зарождения и роста кристаллов, создают испарением растворителя либо медленным охлаждением насыщенного раствора. Диапазон скоростей охлаждения в зависимости от объема, концентрации раствора и температуры начала кристаллизации достаточно широк и составляет от десятых долей градуса до нескольких градусов в час. В этом случае вследствие самопроизвольного образования центров роста невозможно контролировать процесс роста индивидуальных кристаллов. В результате при массовой кристаллизации получают сравнительно мелкие кристаллы, сильно различающиеся по размерам и морфологическим особенностям даже в пределах одной партии. Такие кристаллы имеют сравнительно высокую концентрацию дефектов и обладают существенно неоднородным характером распределения примесей. По этим причинам метод массовой кристаллизации не может считаться перспективным для управляемого получения крупных, совершенных и однородных монокристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов. Значительно большие перспективы имеют методы выращивания кристаллов с использованием затравок. Выращивание крупных монокристаллических слитков из растворов на затравках произво-

дится методами, аналогичными кристаллизации из собственных расплавов: нормальной направленной кристаллизацией, вытягиванием из раствора, зонной перекристаллизацией. Однако технологическая аппаратура в этих случаях усложняется устройствами для обеспечения равномерной подачи исходных материалов в зону кристаллизации.

Важнейшим методом выращивания кристаллов из растворов является *метод зонной плавки с градиентом температуры*, впервые предложенный в 1955 г. Пфанном (рис. 4.10). Между затравкой *1* и исходным материалом *3* размещается тонкий слой вещества растворителя *2*. Собранные таким образом компоненты располагаются в печи, температурное распределение в которой имеет вид, изображенный на рис. 4.10, *б*.

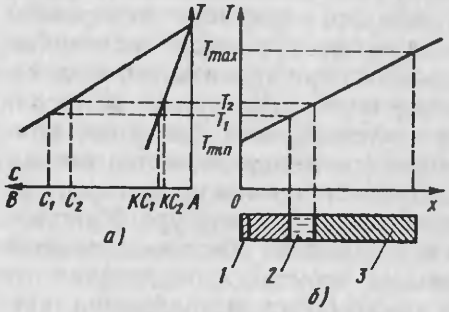



Рис. 4.10. Схема выращивания кристалла зонной плавкой с градиентом температуры:

*а* — участок диаграммы состояния системы *A* (кристаллизуемый материал) — *B* (растворитель); *б* — распределение температуры по длине образца (*1* — затравка материала *A*; *2* — зона жидкого раствора *A*—*B*; *3* — исходный материал *A*)

Максимальная температура $T_{max}$ системы устанавливается меньшей температуры плавления вещества *A*, а минимальная температура $T_{min}$ — выше температуры плавления эвтектики *A*—*B*. Растворитель *B*, находясь в контакте с веществом *A*, образует жидкую фазу, распространяющуюся горизонтально в обоих направлениях. Растворение вещества *A* будет происходить до тех пор, пока границы зоны не достигнут температур $T_1$ и $T_2$, соответствующих состоянию равновесия системы *A*—*B*. При этом равновесная концентрация вещества *A* у правой границы оказывается выше равновесной концентрации у левой границы. В расплавленной зоне устанавливается градиент концентрации вещества *A* и происходит диффузионный перенос его от нагретой к холодной границе зоны. Это, с одной стороны, приводит к образованию пересыщения и процессу кристаллизации у «холодной» границы, а с другой стороны, к образованию ненасыщенного раствора и растворению вещества *A* у «горячей» границы зоны. В результате расплавленная зона под действием градиента температуры перемещается к более нагретому концу образца.

Перемещение расплавленной зоны в поле градиента температуры приводит к изменению в ней концентрации растворителя в соответствии с линией ликвидуса. Количество растворителя *B* в зоне уменьшается также и за счет его растворимости в твердой фазе *A*. Вследствие этого по мере перемещения длина зоны может возрас-

тать или уменьшаться в зависимости от преобладания одного из этих факторов.

Скорость перемещения расплавленной зоны будет тем выше, чем больше градиент температуры ($\partial T/\partial x$) и коэффициент диффузии $D$ компонента $A$ в жидкости и чем меньше наклон линии ликвидуса ($\partial T/\partial C$).

Изменение концентрации растворителя в расплавленной зоне по мере ее перемещения вдоль слитка приводит к изменению состава кристаллизуемого вещества в соответствии с линией солидуса. Выращивание более однородных по составу кристаллов возможно при уменьшении градиента температуры и выборе растворителя $B$, обладающего очень малой растворимостью в твердой фазе $A$. Выращивание однородных кристаллов также возможно и при создании распределения температур (рис. 4.11).

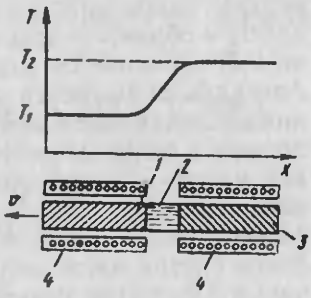



Рис. 4.11. Схема выращивания кристалла зонной плавкой с градиентом температуры при выращивании однородных кристаллов:
*1* — кристалл материала *A*; *2* — зона жидкого раствора *A—B*; *3* — исходный материал *A*; *4* — двухзонная печь

В этом случае перемещение расплавленной зоны вдоль слитка осуществляется при движении нагревателя относительно слитка или наоборот. Так как температура фронта кристаллизации остается постоянной в течение всего процесса, то состав кристаллизуемого вещества $A$ также не изменяется.

Выращивание кристалла в изотермических условиях можно производить и путем *кристаллизации в электрическом поле*, пропуская электрический ток через зону раствора. В этом случае пересыщение раствора на фронте кристаллизации создается за счет электромиграции ионов и за счет эффекта Пельтье. Направление тока через данную систему источник — раствор — подложка выбирается таким, что на границе раздела источник — раствор теплота Пельтье выделяется, а на границе раствор — подложка она поглощается. Под действием теплоты Пельтье происходит растворение слоя источника, толщина которого определяется количеством выделившейся теплоты. В то же время на другой границе раздела температура понижается и раствор становится пересыщенным. Такая кристаллизация в электрическом поле позволяет несколько понизить температуры введения процесса, что является достоинством данного метода.

Так же как и в случае собственных расплавов, выращивание кристаллов методом зонной плавки с температурным градиентом может проводиться в тиглях при горизонтальном движении зоны или бестигельным методом при ее вертикальном перемещении.

На примере выращивания монокристаллов кварца рассмотрим метод выращивания кристаллов на затравках в условиях градиен-

та температур, имеющий важнейшее промышленное значение.

В качестве растворителя кварца в данном методе используется вода. Для увеличения растворимости и соответственно эффективности процесса выращивание кристаллов производят при повышенных температуре и давлении в присутствии минерализатора, в качестве которого чаще всего используется раствор NaOH. Методика выращивания кристаллов кварца в таких *гидротермальных условиях* заключается в следующем: мелкодисперсный порошок исходной шихты α-кварца засыпается на дно реактора—автоклава, в верхней части которого подвешиваются ориентированные соответствующим образом затравки α-кварца. Часть объема автоклава (обычно 0,8) заполняется щелочным раствором, например 0,5 М NaOH. Автоклав размещается в двухзонной печи в вертикальном положении. Нижняя часть автоклава, содержащая исходный порошок, находится в более высокотемпературной области по сравнению с верхней частью — зоной роста. При увеличении температуры до значения, меньшего 374 °С (критическая температура воды), уровень раствора повышается и полностью заполняет рабочий объем. Давление внутри автоклава определяется температурным полем и начальной степенью заполнения его раствором. При температуре нижней зоны 400 °С, верхней зоны 350 °С и давлении в автоклаве 200 МПа скорость роста монокристаллов α-кварца в направлении оси [0001] может достигать 2 мм/сут. Пересыщение у фронта кристаллизации создается за счет конвекционного переноса раствора, насыщенного при температуре 400 °С, в зону роста, где при температуре 350 °С он становится пересыщенным. Данным методом в настоящее время выращивают самые крупные и совершенные монокристаллы кварца.

Выращивание кристаллов различных веществ гидротермальным методом оказывается возможным при выполнении основных требований: 1) выбор растворителя, температуры и давления процесса, при которых достигается достаточная растворимость вещества (как правило, 2—5 %) и сохраняется термодинамическая устойчивость кристалла; 2) для обеспечения эффективной конвекции в автоклаве температурный коэффициент плотности раствора должен быть достаточно большим, чтобы растворение не ограничивало скорости роста кристалла; 3) исходный материал должен быть приготовлен в виде, обеспечивающем отношение полных площадей поверхностей исходной шихты и затравок равным примерно пяти; 4) автоклав (реактор), изготовленный из некорродируемого материала, должен выдерживать рабочие давления и температуры.

При выращивании кристаллов кварца автоклав изготовляется из стали, а для других веществ используются внутренние вкладыши из благородных металлов.

Кроме кварца гидротермальным методом выращиваются крупные кристаллы других соединений, таких, как сапфир, рубин, оксид цинка, иттрий — железистый гранат и др.

Рассмотренные принципы и методы выращивания кристаллов из растворов широко используются в технологии полупроводниковых приборов для получения эпитаксиальных слоев.

## § 4.3. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Выращивание кристаллов из газовой фазы осуществляют несколькими методами, которые условно можно объединить в две группы: методы, основанные на чисто физической конденсации, и методы, предполагающие участие химической реакции, продуктом которой является кристаллизуемое вещество. В первой группе важнейшим является метод, основанный на процессе сублимации — конденсации, а вторая группа основана на методах химического синтеза в зоне кристаллизации за счет разложения (или восстановления) газообразных химических соединений и химического транспорта.

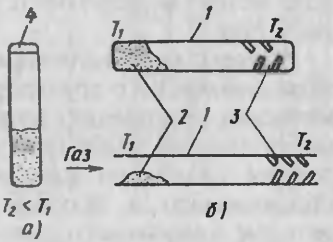



Рис. 4.12. Схемы замкнутых и проточных систем для выращивания кристаллов из газовой фазы:

*а* — замкнутая система; *б* — проточная система (*1* — контейнер; *2* — исходное вещество (шихта); *3* — зона массовой кристаллизации; *4* — монокристаллическая затравка)

Среди монокристаллов важнейших материалов электронной техники, получаемых газофазными методами, в первую очередь следует назвать соединения $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и карбид кремния.

Выращивание кристаллов из газовой фазы, как и из жидких растворов, можно производить при сравнительно низких температурах, существенно ниже температуры плавления материала. Методами выращивания кристаллов из газовой фазы можно получать кристаллы практически любых веществ, однако наибольшую важность эти методы имеют при получении монокристаллов тугоплавких материалов, инконгруэнтно плавящихся соединений, а также веществ, склонных к полиморфизму, когда необходимо получить кристаллы низкотемпературной полиморфной модификации.

Кристаллизацию методом сублимации — конденсации применяют для выращивания кристаллов веществ, обладающих достаточно высоким давлением пара ниже температуры плавления, а также в тех случаях, когда кристаллы этих материалов сложно вырастить другими газофазными методами (например, вследствие высокой реакционной способности химических соединений). Выращивание кристаллов методом сублимации — конденсации проводят в замкнутых (в некоторых случаях «квазизамкнутых») или проточных системах (рис. 4.12).

Замкнутая система проще всего может быть создана в отпаянной кварцевой ампуле. Для тугоплавких веществ могут быть использова-

ны запаянные тигли из корунда или тугоплавких металлов, но в ряде случаев эти материалы не могут быть использованы для создания тиглей из-за химического взаимодействия с компонентами кристаллизующегося вещества. Тогда тигли делают из других материалов (например, графита, стеклоуглерода) негерметичными, но так, чтобы скоростью утечки паров из тигля можно было пренебречь. Такие системы называют *квазизамкнутыми*.

В зависимости от газовой среды массопередача в замкнутых системах осуществляется молекулярными пучками (в вакууме) либо молекулярной или конвективной диффузией.

При выращивании кристаллов в проточных системах пары исходного вещества переносятся в зону кристаллизации потоком инертного газа.

Методы кристаллизации с участием химической реакции (методы химического транспорта и разложения или восстановления химических соединений) применяют для выращивания кристаллов веществ с малой величиной давления собственных паров ниже температуры плавления или веществ, существенно нарушающих свою стехиометрию в процессе сублимации. Выращивание кристаллов методом химического транспорта производят в замкнутых или квазизамкнутых системах; методом разложения (или восстановления) газообразных химических соединений — в проточных системах.

Во всех методах выращивания кристаллов из газовой фазы можно производить как при спонтанном образовании центров кристаллизации (например, на стенках реактора), так и при использовании затравок (рис. 4.12). При спонтанной кристаллизации размеры получаемых кристаллов с точки зрения их промышленного использования невелики. Это обусловлено малыми скоростями роста кристаллов из газовой фазы (десятые-сотые доли миллиметра в час), трудностями управления зарождением кристаллов (особенно при массовой кристаллизации), сложностями стабилизации условий выращивания в течение длительного времени и др. В отсутствие затравок в зависимости от условий кристаллизации (пересыщения, примесей, газодинамики) образуются игольчатые кристаллы, пластинчатые или поликристаллические сростки. Одной из разновидностей игольчатых кристаллов являются тонкие гибкие «усы», для которых характерно соотношение длины и толщины порядка 1000. Однако практическое применение таких кристаллов в электронной технике носит пока эпизодический характер. Это связано с тем, что в условиях массовой кристаллизации невозможно строго контролировать условия роста и морфологию индивидуальных кристаллов, а отсюда — большие различия одновременно выросших кристаллов по геометрическим размерам, по степени совершенства структуры, а также по содержанию примесей.

В ряде случаев, используя беззатравочную кристаллизацию, удается получать достаточно крупные монокристаллы (рис. 4.13). Вещество, подлежащее переклисталлизации через газовую фазу (суб-

лимацией — конденсацией или с помощью обратимых химических транспортных реакций), помещают (совместно с реагентом-переносчиком) в кварцевую ампулу, верхняя часть которой оттянута в виде конуса. В конусе принимают меры для обеспечения преимущественного роста одного из нескольких спонтанно образующихся зародышей кристаллизации. Ампулу затем протягивают через печь с температурным градиентом, при этом конус вводят первым в зону наиболее высокой температуры, а это очищает внутреннюю поверхность ампулы за счет уноса основной части кристаллических зародышей, находившихся на стенках, например в виде пыли исходной загрузки. При дальнейшем перемещении ампулы в зону наивысшей температуры попадает нижний конец ампулы, при этом конус оказывается менее нагретым. В это время начинается процесс сублимации — конденсации или химического переноса с осаждением вещества в верхней части ампулы. Острый конус ампулы способствует росту кристалла лишь от одного из возникших зародышей кристаллизации. Другие кристаллические зерна выклиниваются. Этим методом в ряде случаев удается вырастить достаточно крупные монокристаллы, однако трудности выращивания кристаллов с заданной ориентацией затрудняют его широкое использование.

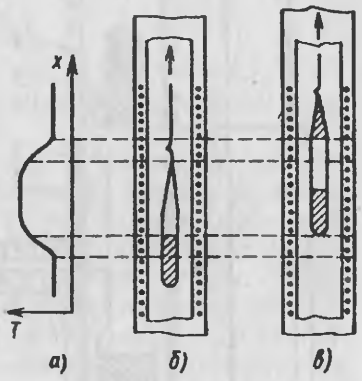



Рис. 4.13. Выращивание кристалла с использованием химической транспортной реакции в ампуле, подвешенной в печи с проволочным нагревательным элементом:

*а* — температурный профиль по высоте печи; *б* — положение ампулы в начале вытягивания; *в* — дальнейшая стадия процесса

Контролируемое осаждение пара на затравочный кристалл позволяет осуществить выращивание достаточно крупных (до 100 мм в диаметре) кристаллов с контролируемым химическим составом и стехиометрией. Схему процесса, позволяющую регулировать в процессе роста стехиометрию монокристаллов химических соединений, рассмотрим на примере получения монокристаллов селенида ртути HgSe (рис. 4.14). Исходную загрузку поликристаллического материала загружают в тигель *1* кварцевой ампулы *2*. В верхней части ампулы помещается монокристаллическая затравка *3*. Нагрев ампулы до температуры сублимации соединения производится в печи *4*. Температурный режим на поверхности затравки задается разностью температур печей *4* и *5*, которые, перемещаясь, создают необходимый температурный градиент на границе кристалла и паровой фазы. В кварцевый отросток *6* помещают лодочку *7* с ртутью или селеном. Регулируя температуру печи *8*, создают необходимый состав паровой фазы внутри ампулы *2*. Скорость роста и качество

получаемых таким образом монокристаллов зависят от разности температур затравки $T_1$ и источника паровой фазы $T_2$, а также от скорости перемещения печей. Состав и стехиометрию получаемого монокристалла можно изменять регулировкой температуры $T_3$. Монокристаллы селенида ртути с концентрацией носителей заряда $10^{17}$ см$^{-3}$ получают при следующих условиях: $T_1 = 230 \div 260$ °C, $T_2 = 300 \div 330$ °C, $T_3 = 250 \div 350$ °C.

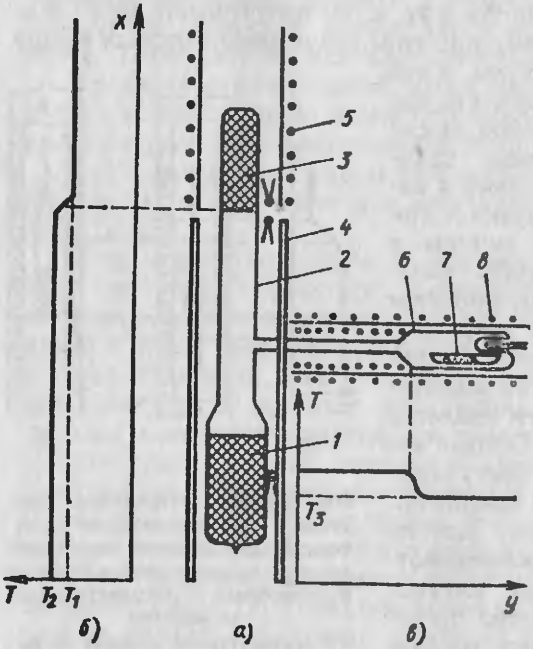



Рис. 4.14. Установка для выращивания монокристаллов из паровой фазы (*а*) и температурные профили печей (*б*, *в*):

*1* — кварцевый тигель; *2* — кварцевая ампула; *3* — затравка; *4*, *5* — печи; *6* — кварцевая трубка; *7* — лодочка с летучим компонентом; *8* — нагреватель для регулировки давления паров летучего компонента

Хотя скорости кристаллизации вещества из газовой фазы могут быть такими же, как и при кристаллизации из расплава, однако в реальных условиях процесс кристаллизации ограничен скоростью процесса массопереноса в газовой фазе. Обычно скорость роста монокристаллов из газовой фазы составляет $10^{-2}$—1 мм/ч, что на несколько порядков ниже, чем при вытягивании кристаллов из расплава, например по методу Чохральского. Это связано с тем, что при газофазном процессе концентрация переносимого вещества в потоке в $10^4$—$10^6$ раз меньше, чем концентрация в конденсированной фазе — расплаве. Таким образом, 1 см$^3$ вещества растущего кристалла доставляется в виде газа, эквивалентный объем которого достигает $10^4$—$10^6$ см$^3$.

Увеличивая плотность газовой фазы за счет увеличения давления, вообще говоря, можно повысить скорость массопереноса, но при этом следует иметь в виду следующие особенности, которые рассмотрим на примере метода сублимации.

Массоперенос компонентов от источника пара к растущему кристаллу в полости роста радиуса $r_0$ осуществляется конвективной и молекулярной диффузией. Решение уравнения Навье — Стокса для цилиндрической ампулы радиуса $r_0$ (см. ниже пример 4.1), в которой вследствие градиента температуры $dT/dx$ существует градиент пар-

циального давления $dP_i/dx$, дает следующее выражение для объемного потока:

$$J_i = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} r_0^4,$$

где $\mu$ — вязкость газовой фазы.

Массоперенос $i$-го компонента вследствие молекулярной диффузии равен

$$J_i = -\pi \frac{D_i}{P} \frac{dP_i}{dx} r_0^2,$$

где $D_i$ — коэффициент диффузии $i$-го компонента в газовой фазе; $P$ — общее давление в полости роста.

Из приведенных выражений видно, что в отличие от конвекции скорость диффузии обратно пропорциональна общему давлению в системе. В зависимости от соотношения конвективной и диффузионной составляющих потока в процессе выращивания кристаллов могут иметь место следующие лимитирующие стадии процесса. При низких давлениях ($P < 10^2$ Па) массоперенос идет в режиме молекулярного пучка и его скорость велика. Лимитирующей стадией процесса будет гетерогенная реакция диссоциативной сублимации на источнике паров или гетерогенная реакция вхождения компонентов в растущий кристалл (поверхностная кинетика). По мере увеличения давления массоперенос из режима молекулярного потока переходит в режим молекулярной диффузии, которая и становится лимитирующей стадией процесса роста. При еще более высоких давлениях скорость переноса вещества в газовой фазе может определяться комбинацией конвекции и диффузии, что может приводить к повышению скорости массопереноса из-за конвекции. Следует отметить сильную зависимость скорости конвективного массопереноса от радиуса полости роста $r^4$. В обычных экспериментальных условиях скорость естественной конвекции составляет $\sim 10$ см/с. Дальнейшее повышение давления в ампуле может приводить к неконтролируемому зародышеобразованию кристаллов, и появляется опасность взрыва ампулы. Возможным средством значительного повышения скорости роста кристаллов из газовой фазы может быть использование принудительной конвекции (протока) газа-носителя в открытых системах, однако в реальных высокотемпературных процессах выращивания монокристаллов прежде всего интенсифицирует процесс естественной конвекции. Для этого следует использовать ампулы большего диаметра. Это позволяет сдвинуть область конвективного переноса в сторону более низких давлений, так как скорость газового потока увеличивается пропорционально четвертой степени радиуса трубы.

При выращивании кристаллов из паровой фазы предельная скорость роста может ограничиваться явлением концентрационного переохлаждения пара, аналогичным концентрационному переох-

лаждению многокомпонентных расплавов (см. § 5.2), которое приводит к ячеистому или дендритному росту. При конденсации, например, однокомпонентного пара стабильность поверхности раздела кристалл—пар определяется соотношением между парциальным давлением конденсирующегося вещества $P$ и давлением насыщенного пара $P_0$ в области, примыкающей к поверхности раздела (рис. 4.15). Рост кристалла происходит при наличии температурного градиента и связанного с ним градиента $P_0$ для значений $x \geqslant 0$. При этом конденсация приводит к градиенту значений $P$. Предполагается, что на поверхности раздела фаз $P = P_0$. Поверхность раздела будет стабильной, если $P < P_0$ для $x > 0$, и нестабильной, если $P > P_0$. Из рисунков следует, что стабильный рост происходит при условии, если $dP_0/dx \geqslant dP/dx$ при $x = 0$.

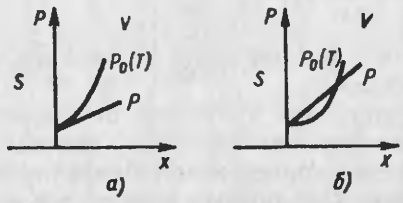



Рис. 4.15. Условия существования стабильной (*а*) и нестабильной (*б*) поверхности раздела фаз при росте кристалла из газовой фазы

На примере CdS — представителя важнейшего класса полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ — рассмотрим модель процесса массопереноса с учетом конвективной и молекулярной диффузии при выращивании кристаллов методом диссоциативной сублимации.

В общем случае реакция диссоциативной сублимации соединения $AB_n$ имеет вид

$$AB_{n(т)} \rightleftarrows A_{(г)} + \frac{n}{m} B_{m(г)} \qquad (4.1)$$

В частности, для CdS она сводится к

$$CdS_{(т)} \rightleftarrows Cd_{(г)} + \frac{1}{2} S_{2(г)} \qquad (4.2)$$

Система для роста кристаллов с хорошим приближением может считаться одномерной. Поверхность роста кристалла имеет координату $x = 0$, а источник паров $x = l$. Параметрами системы, подлежащими контролю, являются: температура источника паров $T_l$ при $x = l$; соотношение парциальных явлений компонентов $\alpha(l)$ при $x = l$

$$\alpha(l) = P_A(l)/P_{B_m}(l); \qquad (4.3)$$

градиент температуры $dT/dx$ вблизи $x = 0$ (поверхности роста); скорость массопереноса $J$.

Конвективные составляющие потоков компонентов выражают как

$$J_{1A} = wP_A/(RT), \; J_{1B} = mwP_{B_m}/(RT), \qquad (4.4)$$

где $w$ — средняя линейная скорость движения газового потока как целого; $P_A$ и $P_{B_m}$ — парциальные давления паров компонентов $A$ и $B_m$.

Диффузионные составляющие потоков имеют вид

$$J_{2A} = -D_A \frac{dN_A}{dx}, \quad J_{2B} = -mD_B \frac{dN_{B_m}}{dx}, \tag{4.5}$$

где $D_i$ — коэффициенты диффузии компонентов $A$ и $B$; $N_i$ — молярные концентрации.

Молярные концентрации компонентов удобно выражать через парциальные давления:

$$J_{2i} = -D_i \frac{dN_i}{dx} = -\frac{D_i}{RT}\frac{dP_i}{dx} - \frac{D_i P_i}{RT^2}\frac{dT}{dx} \simeq -\frac{D_i}{RT}\frac{dP_i}{dx}. \tag{4.6}$$

Справедливость приведенного приближения обусловлена тем, что в условиях высоких температур и малых градиентов температуры, при которых выращивают кристаллы, множители $P_i/(RT^2)$ и $dT/dx$ малы.

Суммируя (4.4) и (4.6), получаем выражения для общего потока каждого компонента:

$$J_A = \frac{wP_A}{RT} - \frac{D_A}{RT}\frac{dP_A}{dx},$$

$$J_B = \frac{mwP_{B_m}}{RT} - \frac{mD_B}{RT}\frac{dP_{B_m}}{dx}. \tag{4.7}$$

В (4.7) пренебрегают термодиффузионной составляющей потока, так как обычно в реальных условиях роста кристаллов разность температур $\Delta T$ в системе мала, а молярные массы $A$ и $B$ не очень малы. В системах, содержащих, например, водород, термодиффузионный поток может давать заметный вклад в общий поток.

Проведя интегрирование этих выражений и исключая постоянные интегрирования с помощью граничных условий

$$P_A = P_A(l) \text{ и } P_{B_m} = P_{B_m}(l) \text{ при } x = l, \tag{4.8}$$

получаем выражение для парциальных давлений компонентов, выраженные через расстояние до источника $l$ и дрейфовую скорость $w$:

$$P_A(x) = P_A(l)\exp(x-l)\frac{w}{D_A} - J_A\frac{RT}{w}\left[\exp(x-l)\frac{w}{D_A} - 1\right], \tag{4.9}$$

$$P_{B_m}(x) = P_{B_m}(l)\exp(x-l)\frac{w}{D_B} - J_B\frac{RT}{mw}\left[\exp(x-l)\frac{w}{D_B} - 1\right].$$

Эти выражения позволяют определить парциальные давления паров компонентов в любой точке $x$ в зависимости от потока и других параметров, все из которых определяемы, за исключени

Параметр $w$ из (4.9) может быть исключен, если воспользоваться следующими условиями:

а) вследствие малой разности температур между концами полости роста разность давления между ними $\Delta P$ также мала, в практических случаях ею можно пренебречь (за исключением расчета $w$) и считать общее давление в полости роста $P$ постоянным; тогда

$$P_T = P_A(x) + P_{B_m}(x) = \text{const}. \tag{4.10}$$

В этом случае бинарные коэффициенты диффузии $D_A$ и $D_B$ будут равны и после подстановки (4.9) в (4.10) получаем

$$P_T = (J_A + J_B/m)\frac{RT}{w}; \tag{4.11}$$

б) исходя из стехиометрии реакции диссоциации (4.1) найдем

$$J_A = J_{B_m} = \frac{1}{m} J_B = J; \tag{4.12}$$

в) связь стехиометрии твердого тела с молярным составом газовой фазы определяется фактором

$$s = 1 + \frac{n}{m}. \tag{4.13}$$

В итоге парциальные давления компонентов $A$ и $B$ как функции расстояний между источником и растущим кристаллом описываются выражениями

$$P_A(x) = \left[P_A(l) - \frac{P_T}{s}\right] \exp\{(x-l)\,JRTs/(P_T D)\} + P_T/s; \tag{4.14}$$

$$P_{B_m}(x) = [P_{B_m}(l) - nP_T/(ms)] \exp\{(x-l)\,JRTs/(P_T D)\} + nP_T/(ms).$$

Графическое изображение изменения парциальных давлений кадмия и серы, а также фактора нестехиометрии $\alpha$ вдоль ампулы при различных переохлаждениях $\Delta T$ представлены на рис. 4.16, 4.17.

Парциальные давления $P_A$ и $P_{B_m}$ в любой точке $x$ связаны между собой константой равновесия

$$K_T(x) = \frac{P_A(x)\,[P_{B_m}(x)]^{n/m}}{a_{AB_n}(x)} = \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT(x)} + \frac{\Delta S}{R}\right], \tag{4.15}$$

где $a_{AB_n}(x)$ — активность твердой фазы $AB_n$.

В запаянной ампуле (замкнутая система) источник при $x = l$ находится в твердом состоянии, и поэтому активность $a_{AB_n}(x) = 1$. В проточной системе в зону источника (т. е. при $x = l$) можно ввести газы с разными факторами стехиометричности $\alpha\,(l)$. Увеличение парциальных давлений приводит к условию $a_{AB_n}\,(l) > 1$ и делает возможным конденсацию соединения $AB_n$ в твердом состоянии, если

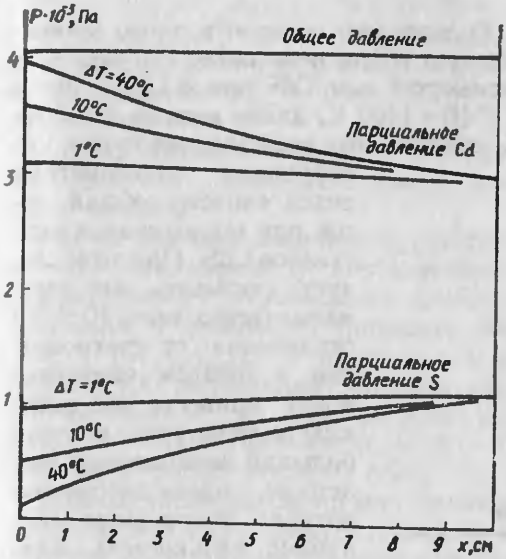



Рис. 4.16. Рассчитанные значения парциальных давлений компонентов нестехиометрического CdS в зависимости от расстояния до источника для разных $\Delta T$

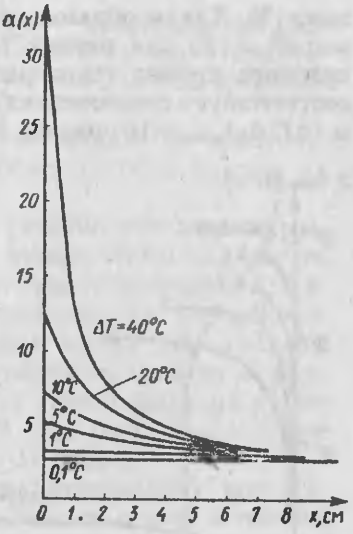



Рис. 4.17. Фактор стехиометричности $\alpha(x)$ для CdS в зависимости от расстояния до источника при разных значениях $\Delta T$

будет превзойдено критическое пересыщение. И для замкнутой, и для проточной системы при $x=0$ активность $a_{AB_n}=1$.

Подставляя в (4.15) выражения (4.14) и активности $a_{AB_n}=1$ у поверхности роста кристалла $x=0$, получаем

$$a_{AB_n}=\frac{\left\{\left[P_A(l)-\frac{P_T}{s}\right]\exp\left(-\frac{lJRTs}{P_T D}\right)+\frac{P_T}{s}\right\}\times}{\exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}+\right.}$$

$$\frac{\times\left\{\left[P_{B_m}(l)-\frac{nP_T}{ms}\right]\exp\left(-\frac{lJRTs}{P_T D}\right)+\frac{nP_T}{sm}\right\}^{n/m}}{\left.+\frac{\Delta S}{R}\right]}=1. \quad (4.16)$$

Отметим, что допущение $a_{AB_n}=1$ при $x=0$ предполагает существование равновесия между растущим кристаллом и прилежащим к нему паром, т. е. предполагается отсутствие активационных ограничений роста кристалла, что не всегда выполняется.

Полученное выражение (4.16) позволяет рассчитать общий поток в зависимости от температуры поверхности растущего кристалла $T$, если известны фактор стехиометричности $\alpha(l)$ и температура источ-

ника $T_l$. Таким образом, (4.16) позволяет построить серию зависимостей $J(T)$ для разных $T(l)$ и $\alpha(l)$ на источнике. На рис. 4.18 приведен пример таких зависимостей для CdS при $\alpha(l)>2$ ($\alpha=2$ соответствует стехиометрии), $T(l)=1400$ К, длине ампулы $l=10$ см и $(dT/dx)_{x=0}=10$ град/см. Из приведенных зависимостей видно, что нарушение стехиометрии резко снижает общий поток при выращивании кристаллов CdS. При этом следует учитывать, что даже малые (всего лишь $10^{-4}$ %) отклонения от стехиометрии в твердом источнике могут привести при высоких температурах к очень большим парциальным давлениям, преимущественно летучих компонентов (например, халькогена). Аналогично, адсорбция или примеси могут резко снизить парциальные давления других компонентов. По этим причинам в реальных условиях роста кристаллов фактор стехиометричности может достигать значения $\alpha > 1000$. Отсюда можно сделать вывод, что избыток одного из компонентов может действовать как инертное вещество, лимитирующее диффузию другого компонента.

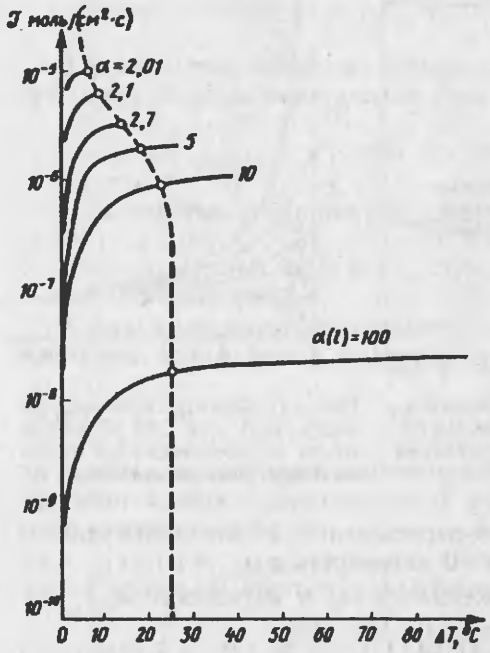



Рис. 4.18. Рассчитанные значения скорости массопереноса $J$ для CdS в зависимости от $\Delta T$ при разных значениях фактора стехиометричности $\alpha$ источника, содержащего избыток серы

В качестве термодинамического критерия устойчивости растущей поверхности бинарного соединения $AB_n$ можно выбрать снижение активности $a_{AB_n}$ с увеличением расстояния $x$ вблизи фронта кристаллизации, т. е. $da_{AB_n}/dx_{x=0} \leqslant 0$.

При этом условии в газовой фазе вблизи растущего кристалла концентрационное переохлаждение развиться не может. Применяя данное условие к (4.16), получаем

$$\left(\frac{da_{AB_n}}{dx}\right)_{x=0} = \left\{\left[\frac{1}{P_A(0)} - \frac{n}{mP_{B_m}(0)}\right]\left(P_A(l) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{P_T}{s}\right) J_{кр} RTs \exp\left[\left(-J_{кр}\frac{RTsl}{P_T D}\right) + \frac{\Delta H}{RT^2}\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0}\right]\right\} = 0. \quad (4.17)$$

Формула (4.17) позволяет рассчитать $J_{кр}$ — максимальную скорость роста, при которой плоский фронт кристаллизации еще устойчив; значения $J_{кр}$ в зависимости от $\Delta T$ и $\alpha$ для CdS представлены на рис. 4.18.

Анализ выражения (4.17) рекомендуется сделать на практических занятиях. Здесь же приведем наиболее важные выводы из такого анализа.

Так же как и $J$, величина $J_{кр}$ сильно уменьшается по мере возрастания отклонений от стехиометрии; помимо этого, $J_{кр}$ почти линейно убывает с увеличением длины ампулы и довольно нечувствительна к изменению градиента температуры на поверхности раздела $(dT/dx)_{x=0}$, за исключением очень малых ($<1$ град/см) градиентов, при которых эта величина резко снижается; $J_{кр}$ нечувствительна к $\Delta H$, хотя при изменениях этого параметра в пределах 120—400 кДж/моль (при $\Delta S=176$ Дж/(град·моль) общее давление в ампуле меняется более чем на 10 порядков.

Подводя итог рассмотрению процессов выращивания кристаллов из газовой фазы, следует подчеркнуть, что для одного и того же вещества рост кристаллов может осуществляться в определенном диапазоне температур, причем при каждой температуре скоростью роста можно варьировать путем изменения $\Delta T$ и механизма массопереноса. Это позволяет иметь достаточно широкий диапазон технологических условий получения монокристаллов. Однако необходимо иметь в виду, что при изменении температуры выращивания и скорости роста кристаллов могут реализовываться условия, когда газовая фаза находится в равновесии с объемом растущего кристалла (это будет, если скорость роста $v$ будет много меньше скорости самодиффузии $v_д$ компонентов кристалла) и когда такого равновесия нет (в случае $v>v_д$). В первом случае стехиометрия кристалла (и соответственно концентрация собственных точечных дефектов) будут определяться термодинамическими условиями ведения процесса (температурой, парциальными давлениями компонентов в газовой фазе) и не будут зависеть от кинетики роста и кристаллографического направления роста кристалла. Во втором случае они будут уже определяться адсорбционными и кинетическими условиями на поверхности роста и зависеть от скорости роста и кристаллографической ориентации растущей грани. В случае же полигранного роста в кристалле будет наблюдаться секториальный характер распределения основных компонентов, собственных точечных дефектов и легирующих примесей. Учет отмеченных особенностей процессов роста кристаллов из газовой фазы позволяет осуществлять более гибкое управление технологией получения монокристаллов с требуемыми свойствами.

**Пример.** Оценить вклад в массоперенос конвективного (вязкого) течения пара при выращивании кристаллов сульфида кадмия методом сублимация. Условия выращивания кристаллов: средняя температура 1400 К; разность температур между источником пара и кристаллом $\Delta T = 30$ К;

суммарное давление паров компонентов $P = 4 \cdot 10^3$ Па; вязкость паровой фазы $\mu = 7 \cdot 10^{-5}$ Па·с; радиус $r_0$ и длина $l$ цилиндрической полости роста 1 и 10 см соответственно; объемная скорость потока пара $J = 10^{-6}$ моль/(см$^2$·с), соответствующая скорости роста кристалла 1 мм/ч.

Р е ш е н и е. Оценочную формулу получим на основе решения стационарного уравнения Навье — Стокса для цилиндрической полости роста радиуса $r_0$, ось которой совпадает с направлением оси $x$. Уравнения Навье — Стокса для такой осесимметричной задачи сводятся к

$$\frac{dP}{dx} = \mu \left( \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \right).$$

Переходя к цилиндрической системе координат и считая, что градиент давления пара не зависит от радиальной координаты $r$, после интегрирования получаем

$$w_x(r) = -\frac{1}{4\mu} \frac{dP}{dx} (r_0^2 - r^2).$$

Таким образом, скорость потока вдоль оси $x$ имеет параболическую зависимость от расстояния $r$ от оси. Пренебрегая влиянием входа и выхода полости роста на трансформацию потока, получим выражение для усредненного объемного потока пара $J$:

$$J = \frac{\pi}{2} r_0^2 w_{x\max} = \frac{\pi r_0^4}{8\mu l} (P(l) - P(0)),$$

где $w_{x\max}$ — максимальная скорость потока на оси полости роста при $r = 0$; $l$ — общая длина полости; $P(l) - P(0)$ — разность давлений пара между входом и выходом трубки. Полученное выражение носит название *формулы Пуазейля*.

Подставляя в эту формулу условия выращивания кристаллов, получаем, что вязкий поток паровой фазы, обеспечивающий наблюдаемую скорость роста кристаллов, возникает при очень маленькой разности давлений пара между источником и подложкой, составляющей $\Delta P = 3 \cdot 10^{-3}$ Па. Эта разность давлений меньше той, которая возникает при разности температур 30 К. Отсюда следует, что в рассматриваемых условиях выращивания кристаллов при анализе массопереноса помимо молекулярной диффузии необходимо учитывать и конвективное движение пара.

## § 4.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОФИЛЬНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

**Основные принципы формообразования.** Выращиваемые различными методами монокристаллы в большинстве случаев не соответствуют размерам и форме тех изделий, для которых они предназначаются. Объясняется это тем, что рассмотренные ранее способы выращивания не позволяют управлять геометрией кристалла в тех пределах, в каких это требуется. Профилирование в процессе выращивания является актуальной задачей при получении кристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов. К профилированию относятся методы выращивания кристаллов, позволяющие наряду с достижением заданных структурных и электрофизических свойств обеспечить получение кристаллов наиболее рациональной геометрической формы для изготовления на их основе соответствующих приборов.

Выращивание профилированных кристаллов полупроводников и диэлектриков производится с целью:

1. Снижения потерь, особенно дорогостоящих дефицитных материалов при резке их на заготовки для изготовления приборов и шлифовке (особенно актуальной для ряда полупроводниковых материалов). При механической обработке кристаллов полупроводников, выращенных методом вытягивания из расплава, направленной кристаллизацией, потери составляют 70—90 %.

2. Снижения трудоемкости механической обработки кристаллов. Особенно для кристаллов, трудно обрабатываемых материалов, обладающих высокой твердостью.

3. Получения кристаллов с заданными электрофизическими и геометрическими параметрами исходя из требований, предъявляемых к приборам, изготовляемым на их основе. Например, при изготовлении ряда приборов и устройств требуются кристаллы определенной геометрической формы: диски большого диаметра для изготовления линз (для инфракрасной оптики), цилиндрические слитки для изготовления некоторых типов водоохлаждаемых силовых диодов, нитевидные и ленточные кристаллы для тензодатчиков и др. Следует иметь в виду, что профилирование кристаллов тесным образом связано с их электрофизическими и структурными свойствами, поэтому при использовании таких кристаллов необходимо учитывать их специфические свойства.

4. Создания условий для автоматизации и разработки непрерывных процессов производства как материалов, так и приборов на их основе. Этому способствуют заданная форма выращиваемых кристаллов, воспроизводимость размеров, сокращение числа операций, связанных с обработкой материала, возможность формирования областей легированных различными примесями в процессе выращивания профилированных кристаллов.

5. Рассмотрения областей применения материала вследствие более рационального его расходования и в результате проявления новых свойств в профилированных кристаллах.

Выращивание профилированных кристаллов возможно при использовании различных физико-химических факторов, определяющих формирование кристаллизующегося вещества: механического ограничения при росте кристалла, анизотропии скорости кристаллизации, влияния капиллярных сил и тепловых полей на процесс кристаллизации. Профилированные кристаллы можно выращивать кристаллизацией при твердофазных превращениях, из расплавов, жидких растворов и из газовой фазы. Следует отметить, что кристаллизация полупроводников и диэлектриков в процессе твердофазных превращений осложняется низкой пластичностью материала и малой подвижностью атомов в решетке. Ввиду этого методы профилирования полупроводниковых и диэлектрических материалов, основанные на твердофазных превращениях, не находят широкого применения. Для них не удается применить метод литья расплава

в формы. Этим методом практически невозможно обеспечить получение достаточно больших объемных или пластинчатых заготовок с высоким совершенством кристаллической структуры и однородным распределением легирующей примеси по объему кристалла.

Тонкие многометровые дендритные ленты германия и некоторых других материалов могут быть выращены из переохлажденных расплавов. Однако низкое совершенство кристаллической структуры и неконтролируемость распределения легирующих примесей не позволяют в промышленных масштабах использовать дендритные ленты для изготовления приборов.

Выращивание кристаллов в форме пластинок или игл может осуществляться из жидких растворов и из газовой фазы. Профилирование кристаллов осуществляется вследствие анизотропии скоростей роста в различных кристаллографических направлениях. Основными недостатками данного метода, значительно ограничивающими его применение, являются неконтролируемость образования центров кристаллизации (процесс осуществляется без затравок), разброс геометрических и физических параметров, малый размер отдельных кристаллов.

Эпитаксиальное выращивание пленок из газовой и жидкой фаз является процессом профилированной кристаллизации тонких кристаллических слоев на монокристаллических подложках. Технология выращивания тонких эпитаксиальных слоев широко применяется в технике изготовления различных полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Выращивание профилированных кристаллов формообразованием мениска расплава было впервые предложено советским ученым А. В. Степановым в 1938 г. Данный способ формирования *(способ Степанова)* применяется для выращивания монокристаллов в форме лент, пластин и др. Этот метод наряду с эпитаксиальным наращиванием представляет наибольший технический интерес.

Принцип формирования профилированных кристаллов сформулирован следующим образом: форма или элемент формы, которую желательно получить, создается в жидкой фазе за счет различных эффектов, позволяющих жидкости сохранить форму; сформированный так, объем жидкости переводят в твердое состояние в результате подбора определенных условий кристаллизации. Степановым было предложено формировать мениск с помощью специальных формообразователей, размещаемых в расплаве таким образом, чтобы мениск расплава выступал над отверстием в поплавке, находящемся на поверхности расплава и изготовленном из материала, не стачиваемого расплавом. Формообразование мениска может осуществляться также с помощью высокочастотного электромагнитного поля.

Формирующее устройство в общем случае позволяет управлять геометрией и тепловыми полями расплава, примыкающего к области кристаллизации вытягиваемого кристалла. Кроме того, фор-

мообразователь позволяет в некоторых пределах управлять распределением примесей в кристалле.

Формообразователь характеризуется физическими свойствами материала, из которого он изготовлен (смачиваемость расплавом выращиваемого кристалла, плотность, теплопроводность, теплоемкость) и геометрическими размерами формообразующего отверстия.

Форма поперечного сечения выращиваемого кристалла определяется тепловыми и капиллярными условиями процесса (рис. 4.19). Кристаллизация в стационарных условиях осуществляется только при значении угла $\varphi = 0$. Предельное значения угла $\varphi$ определяются углом смачивания $\theta_0$ на границе твердой и жидкой фаз (для Ge $\theta_0 = 45°$, для Si $\theta_0 = 60°$):

$$-\pi/2 + \theta_0 \leqslant \varphi \leqslant \theta_0. \qquad (4.18)$$

При соблюдении условия (4.18) и при достаточно медленном росте кристалла форма мениска, соответствующая минимуму энергии системы, определяется уравнением Лапласа

$$P/\gamma = 1/r + 1/r_1, \qquad (4.19)$$

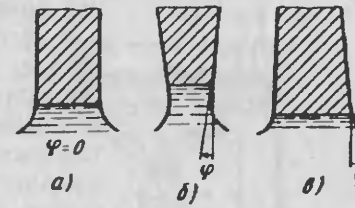



Рис. 4.19. Форма мениска расплава и изменение контактного угла при вытягивании кристалла из расплава:

*а* — стационарный рост, $\varphi = 0$; *б* — сужение кристалла, $\varphi < 0$; *в* — расширение кристалла, $\varphi > 0$

где $P$ — давление на мениск в данной точке; $\gamma$ — поверхностное натяжение расплава; $r$, $r_1$ — главные радиусы кривизны мениска.

Решение (4.19) показывает, что при условиях стационарной кристаллизации ($\varphi = 0$) высота мениска $h$ связана с радиусом кривизны периметра фронта кристаллизации $r_0$ соотношениями

$$h = 2r_0 \text{ при } r_0 \ll \alpha/4;$$

$$h = \alpha\left(1 - \frac{\alpha}{4r_0}\right) \text{ при } r_0 \gg \alpha/4, \qquad (4.20)$$

где $\alpha = \sqrt{\frac{2\rho g}{\gamma}}$ — капиллярная постоянная; $\rho$ — плотность расплава; $g$ — ускорение силы тяжести.

При кристаллизации слитка круглого сечения $r_0$ — величина постоянная, а $h$ одинакова для всех точек фронта кристаллизации.

При выращивании кристалла в форме тонкой пластины высота мениска, примыкающего к плоской грани кристалла, $h = \alpha$ (так как $r_0 = \infty$) и у краев пластины $h = 2r_0$. Возникающие при этом неблагоприятные капиллярные условия на краях тонкой пластины могут быть исключены, если использовать профиль с утолщенными краями (сечение в форме гантели). При этом можно выращивать кристаллические пластины или ленты различной толщины и ширины, обеспечивая при этом плоскостность фронта кристаллизации.

Общее решение капиллярной задачи дает возможность определять максимальную высоту и форму поверхности столба жидкости и условия стабильности геометрических размеров растущего кристалла при изменении положения фронта кристаллизации, обусловленного колебаниями температуры.

Основным отличием способа Степанова от выращивания кристаллов методом вытягивания из расплава является использование формообразователя для управления капиллярными условиями кристаллизации. Кроме того, формообразователь выравнивает тепловое поле расплава вблизи области кристаллизации, экранирует тепловое поле расплава в тигле от теплового поля в области кристаллизации и в растущем кристалле, уменьшая, таким образом, колебания температуры вблизи фронта кристаллизации; обеспечивает создание заданной симметрии теплового поля, что существенно при выращивании кристаллов различной ориентации; влияет на распределение дислокаций и примесей в выращиваемом кристалле.

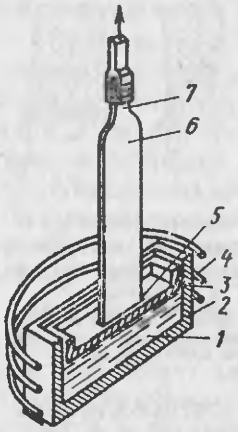



Рис. 4.20. Схематическое изображение устройства для вытягивания монокристаллов в виде пластин: *1* — расплав; *2* — тигель; *3* — графитовый поплавок; *4* — высокочастотный индуктор; *5* — щель; *6* — монокристаллическая пластина; *7* — затравка

**Особенности технологии выращивания профилированных кристаллов способом Степанова.** Схематическое изображение простейшего устройства, используемого для выращивания кристаллов способом Степанова в форме тонких пластин, представлено на рис. 4.20. Конструкция формообразователя выполнена в виде поплавка, изготовленного из графита с прорезью в виде щели. Щель формообразователя располагается ниже уровня расплава в тигле на расстоянии от поверхности, равном 8—9 мм, что обеспечивает поступление расплава в щель под давлением. Форма щели и ее глубина оказывают сильное влияние на устойчивость процесса кристаллизации. Как отмечалось выше, наиболее удобной для уменьшения кривизны поверхности столба расплава на краях ленты является форма щели в виде «гантели». При этом происходит рост ленты с утолщенными краями. Ширина и толщина ленты могут изменяться в широких пределах. Так, например, при выращивании кристаллов в форме лент толщиной 0,27 мм и шириной 22 мм диаметр утолщений по краям ленты составляет приблизительно 3 мм.

Скорость роста профилированных кристаллов по способу Степанова может составлять 1—10 мм/мин. Важной особенностью выращивания кристаллов этим способом является то, что кристаллизация расплава происходит в условиях отсутствия контакта растуще-

го кристалла с краями щели. На плоской части ленты зазор составляет 10—20 мкм и у утолщенных краев — 50—100 мкм. Выращивание кристаллов в форме лент возможно при других конструктивных оформлениях. На рис. 4.21 изображена схема выращивания ленточного монокристалла из фасонной лунки поплавка, изготовленного из кварца, в которую расплав поступает из тигля через капилляр. Это позволяет исключить процессы диффузионного переноса атомов из расплава, находящегося в поплавке, в тигель. На рис. 4.22 изображена схема выращивания монокристаллов полупроводниковых материалов способом Степанова через узкое отверстие в дне

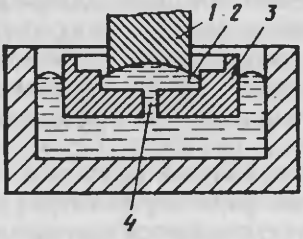



Рис. 4.21. Вытягивание монокристалла с заданной формой поперечного сечения из фасонной лунки плавающего тигля с капиллярным каналом:

*1* — вытягиваемый монокристалл; *2* — расплав; *3* — плавающий тигель; *4* — капиллярный канал

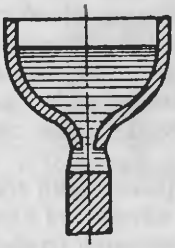


Рис. 4.22. Выращивание монокристалла через узкое отверстие в дне тигля

тигля. Капля расплава, из которого происходит кристаллизация, удерживается между растущим кристаллом и тиглем силами поверхностного натяжения. Фронт кристаллизации в этом случае также находится вне фильеры, и при кристаллизации исключается взаимодействие растущего кристалла со стенками фильеры.

Способ Степанова может быть применен для выращивания не только тонких и длинных прутков и лент, но и монокристаллов различной другой формы, в частности с большой площадью поперечного сечения. Такие кристаллы ряда полупроводниковых и диэлектрических материалов представляют интерес для оптики и др.

Одним из главных факторов, определяющих качество выращиваемых способом Степанова кристаллов являются тепловые поля в области кристаллизации. Тепловые поля оказывают определяющее влияние на устойчивость формообразования, геометрию, структурные и электрофизические свойства выращиваемого кристалла. Устойчивому формообразованию, хорошему качеству поверхности, однородности материала по ширине ленты способствует создание теплового поля с плоскопараллельным горизонтальным распределе-

нием изотерм в области щели. Устойчивость положения фронта кристаллизации при флуктуации температуры и скорости вытягивания и, следовательно, однородность легирования по длине ленты достигаются заданием вертикального градиента температуры в области щели формообразователя. Для исключения возможности спонтанной кристаллизации в расплаве, особенно в зоне у верхнего края формообразователя, необходим надежный перегрев всего объема расплава. И наконец, для выращивания совершенных по структуре кристаллов тепловое поле вблизи фронта кристаллизации должно быть строго заданным — градиент температуры по ширине выращиваемой ленты должен отсутствовать, а вдоль ее длины — иметь заданное значение. Необходимо обеспечить точность поддержания тепловых условий в течение всего процесса выращивания кристалла с помощью системы автоматического регулирования температурного режима. Совершенство выращиваемых монокристаллов определяется также стабильностью скорости выращивания и исключением вибрации.

При выращивании способом Степанова монокристаллов германия в качестве материала для изготовления формообразователя наиболее часто применяется графит. Графит не смачивается расплавом германия и не загрязняет выращиваемые кристаллы примесями благодаря тому, что промышленность выпускает графит полупроводниковой степени чистоты. Лучшие тепловые условия при выращивании германиевых лент достигаются, если формообразователь изготовляется из пироуглерода. Благодаря анизотропии теплопроводности пирографита формообразователь может иметь теплопроводность в направлении вытягивания кристалла, в несколько десятков раз меньшую, чем в перпендикулярном направлении. Это позволяет создавать в области кристаллизации тепловое поле с большим градиентом температуры в направлении роста кристалла (75 град/см) и отсутствием градиента температуры в перпендикулярной плоскости. В результате достигается равномерное распределение температуры в зоне кристаллизации и обеспечнвается перегрев объема расплава вблизи формообразователя. Формообразователи для выращивания профилированных монокристаллов германия могут быть изготовлены также из кварца, на поверхность которого наносится тонкая пленка сажи.

Более сложной проблемой является выбор материала формообразователя для выращивания профилированных монокристаллов кремния. Трудность выбора материала формообразователя связана с исключительно высокой химической реакционной способностью кремния при температуре плавления. Из большого количества опробованных материалов (карбид кремния, силицированный графит, алюмонитрид бора, нитриды бора, титана, циркония, тантала и др.) удовлетворительные результаты были получены при изготовлении формообразователей из плотного нитрида бора. Кремниевая лента шириной до 35 мм и толщиной не менее 2,5 мм выращивается со ско-

ростью вытягивания 2 мм/мин в атмосфере аргона или вакуума. Вместе с тем использование формообразователей, изготовленных из нитрида бора, приводит к значительному снижению удельного сопротивления выращенных монокристаллов по сравнению с исходным кремнием, что свидетельствует о загрязнении расплава за счет бора из формообразователя. Задача подбора материала формообразователя для выращивания кремниевых лент, удовлетворяющего всем требованиям, до настоящего времени окончательно не решена.

Более перспективным при выращивании профилированных монокристаллов кремния и некоторых соединений группы $A^{III}B^{V}$ и ряда других материалов способом Степанова может оказаться применение формообразователей из материала, смачиваемого расплавом. Схема одного из вариантов такого способа выращивания кремниевой ленты изображена на рис. 4.23. Такой вариант часто называется *выращиванием с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста*. Расплав поступает из тигля на верхнюю плоскость формообразователя через узкий капилляр силами смачивания и ограничивается внешним периметром формообразователя вследствие изменения на 90° величины контактного угла. Выращивание кристаллов лент кремния производится с помощью формообразователя, изготовленного из графита или спеченного карбида кремния. При выращивании профилированных кристаллов сапфира данным способом применяется вольфрамовый формообразователь.

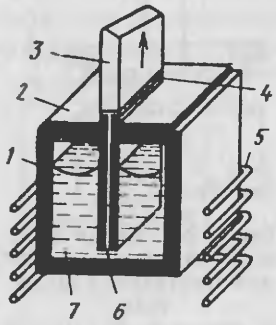



Рис. 4.23. Схема процесса выращивания кристаллической ленты по методу пленочной подпитки при краевом ограничении роста:

*1* — кварцевый тигель внутри графитового тигеля; *2* — держатель формообразователя; *3* — кремниевая лента; *4* — столбик расплава; *5* — индуктор; *6* — капиллярный канал формообразователя; *7* — расплав

Выращивание профилированных кристаллов с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста позволяет задавать любую форму поперечного сечения (ленты, пластины, трубки нити и др.) и использовать затравки различной кристаллографической ориентации.

Форма поперечного сечения кристалла, выращиваемого данным способом, устойчива к температурным флуктуациям и механическим воздействиям, которые влияют лишь на перемещение фронта кристаллизации по высоте столбика расплава.

Выращиваемые кристаллы достаточно однородны по содержанию примесей, так как за счет высокой скорости кристаллизации эффективный коэффициент распределения примесей близок к единице и, следовательно, концентрация примесей в кристалле равна их концентрации в расплаве.

Ввиду того что до настоящего времени не удалось подобрать материал формообразователя, не взаимодействующего с расплавом наиболее широко распространенного полупроводникового материала — кремния, большое внимание уделяется методам формообразования, основанным на электродинамическом воздействии на расплав. При бесконтактном электродинамическом формообразовании следует ожидать получения более чистых и совершенных по структуре монокристаллов.

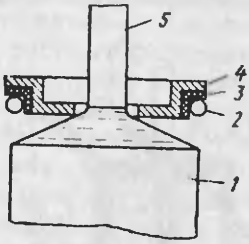



Рис. 4.24. Схема выращивания профилированных кристаллов с пьедестала:

*1* — пьедестал из исходного материала; *2* — индуктор; *3* — изолирующая прокладка; *4* — концентратор электромагнитной энергии; *5* — выращиваемый профилированный кристалл

Выращивание профилированных кристаллов кремния может производиться бестигельным методом с пьедестала (рис. 4.24). Кремниевый пьедестал цилиндрической формы окружен индуктором, внутри которого располагается графитовый концентратор высокочастотной энергии. Конструкция концентратора определяет геометрию выращиваемого кристалла. Формообразование кристалла осуществляется за счет электромагнитного взаимодействия тока в концентраторе с током, наведенным в расплаве. При этом образующийся столб расплава близок по форме к отверстию в концентраторе. Из образовавшегося столба расплава возможно бесконтактное вытягивание профилированного кристалла.

К настоящему времени наибольшие успехи достигнуты при выращивании профилированных кристаллов германия и сапфира. Монокристаллы германия и сапфира выращивают способом Степанова в форме пластин, тонких лент квадратного сечения, цилиндра, трубки и др. При выращивании кристаллов сапфира удается на одну затравку из щелей формообразователя одновременно выращивать семь пластин шириной до 100 мм. Эти пластины находят важное применение для выращивания на их основе эпитаксиальных слоев кремния для целей микроэлектроники.

## § 4.5. УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Рост кристаллов является сложным многофакторным процессом, параметры которого зависят как от материала выращиваемого монокристалла, так и от используемого метода выращивания. Качество выращиваемых кристаллов определяется совершенством его кристаллической структуры, наличием и плотностью дислокаций, термоупругими напряжениями, постоянством удельного сопротивления, равномерностью распределения примеси по сечению и длине кристалла. Для получения качественных монокристаллов необхо-

димо точно поддерживать технологические режимы с помощью совершенных устройств контроля и управления. В настоящее время наибольшие успехи в области контроля и управления технологическими процессами с целью создания систем автоматического управления достигнуты для методов выращивания кристаллов из расплава. На примере этих методов коротко рассмотрим основные применяемые способы контроля и управления.

**Способы контроля.** Независимо от метода получения монокристаллов выделяют методы контроля параметров технологического процесса и системы кристалл — расплав. Параметрами технологического процесса в зависимости от метода получения кристаллов являются скорости вращения кристалла и тигля, скорость вытягивания кристалла и прохода расплавленной зоны, скорость протягивания лодочки, температуры нагревателей и окружающей среды (внутренний объем кристаллизационной камеры), скорость протока и давление воды, охлаждающей затравку и стенки камеры, и т. д. К параметрам системы кристалл — расплав относятся температура и ее градиенты в расплаве и кристалле, поле скоростей в расплаве, создаваемое конвективными течениями, форма и высота мениска или форма и высота расплавленной зоны, форма фронта кристаллизации, диаметр растущего кристалла и т. п. С точки зрения управления качеством растущего кристалла основное значение имеет контроль параметров системы кристалл — расплав, так как именно в ней формируются электрофизические и структурные свойства монокристаллов.

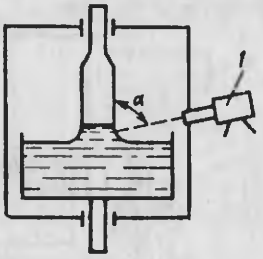


Рис. 4.25. Контроль диаметра кристалла с помощью телекамеры

Рассмотрим основные способы контроля параметров системы кристалл — расплав (диаметр кристалла, высота и форма мениска).

Для контроля диаметра растущего кристалла применяют следующие способы. Простейшим является использование формообразователя в методе Степанова (см. рис. 4.20). Величина и форма отверстия при постоянных скорости вытягивания и температуре расплава целиком определяют диаметр растущего кристалла. Изменение диаметра возможно при случайных колебаниях скорости вытягивания и температуры расплава и обнаруживается только по окончании процесса кристаллизации. Это является недостатком метода, но не ограничивает его применения.

Другим способом непосредственного измерения диаметра растущего кристалла является использование телекамеры *1* (рис. 4.25). Изображение кристалла передается на телеэкран, а отсчет диаметра осуществляется специальным сканирующим устройством по длительности импульса, соответствующего диаметру кристалла на фронте кристаллизации. Расположить телекамеру строго перпенди-

кулярно оси роста не удается ($\alpha < 90°$) из-за затенения фронта кристаллизации стенками тигля даже при использовании подпитки расплава. Это дает погрешность при определении диаметра. Лучшие результаты получаются при использовании аналогичной системы в методе бестигельной зонной плавки. Иногда вместо черно-белого видикона используют инфракрасную камеру, тогда кроме диаметра кристалла можно контролировать и градиенты температур в фазах, примыкающих к фронту кристаллизации. Точность измерения диаметра телевизионным способом составляет 0,3 %. Она зависит от линейности развертки и точности измерения видеосигнала.

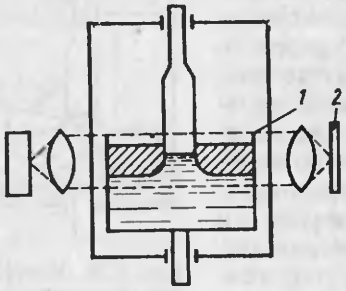



Рис. 4.26. Контроль диаметра кристалла с помощью рентгеновской установки

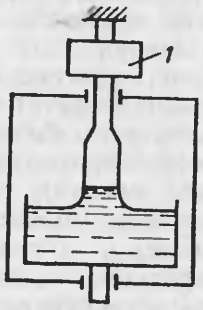



Рис. 4.27. Контроль диаметра кристалла взвешиванием

Для телевизионного контроля процессов кристаллизации, протекающих под слоем флюса, применяется просвечивание рентгеновскими лучами тигля с расплавом и флюсом *1* (рис. 4.26). Рентгеновские лучи проецируют монокристаллы на флуоресцентный экран *2*, откуда изображение монокристалла направляют на усилитель яркости, стоящий перед телевизионной камерой. Контраст изображения зависит от угловых размеров фокуса рентгеновской трубки, соотношения коэффициентов поглощения кристаллизуемого вещества и материалов флюса и деталей установки.

Одним из наиболее распространенных способов контроля диаметра растущего кристалла является способ взвешивания, который, как и рентгеновский способ, не требует создания условий для наблюдения межфазной границ. Вытяжной шток с кристаллом подвешивается к весовой ячейке *1* (рис. 4.27), показания которой представляют собой сумму массы штока и образовавшейся до момента измерения части кристалла, приращения массы кристалла за время $\Delta\tau$, массы мениска и сил поверхностного натяжения. Наряду с указанными силами на показания весов от ячейки влияют электромагнитные силы индуктора, плавучесть кристалла и т. п.

Для расчета эталонной скорости убывания массы расплава, с которой сравнивается реальная скорость, определяемая способом

взвешивания тигля, составлена следующая модель скорости изменения массы растущего кристалла $dm/d\tau$ на основании требования постоянства массопереноса через фронт кристаллизации:

$$\frac{dm}{d\tau} = \left(\frac{1}{4}\pi D_т^2 \rho v\right) D_к^2/(D_т^2 - D_к^2),$$

где $D_т$ и $D_к$ — диаметры тигля и кристалла; $\rho$ — средняя плотность системы кристалл — расплав; $v$ — скорость вытягивания кристалла.

Модель разработана при следующих ограничениях: потерями расплава на испарение пренебрегают; тигель — прямой круговой

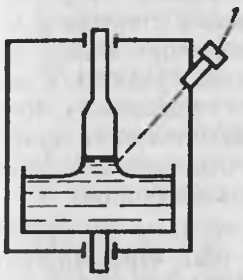



Рис. 4.28. Контроль высоты мениска с помощью фотопирометра

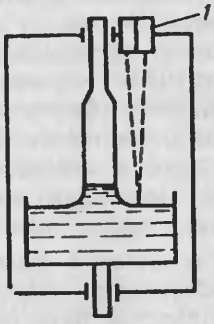



Рис. 4.29. Контроль формы мениска лазерной локацией

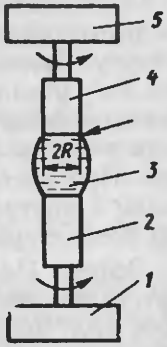



Рис. 4.30. Контроль диаметра расплавленной зоны по моменту вязкого трения

цилиндр; поверхность раздела кристалл — расплав плоская; скорость вытягивания постоянная; плотность кристалла и расплава равны. Точность контроля диаметра весовым методом составляет 2 %.

Для контроля высоты мениска используют фотопирометр *1*, визирующийся на нижнюю границу фронта кристаллизации (рис. 4.28). При этом измеряются лучевой поток, состоящий из собственного излучения расплава и кристалла, и поток излучения нагревателя, отраженный поверхностью мениска. Точность контроля высоты мениска составляет 1 %.

Контроль формы мениска осуществляют способом лазерной локации (рис. 4.29). Лазер *1* располагают таким образом, что его луч идет почти параллельно оси роста монокристалла. При этом получается, что направление отраженного луча не зависит от уровня расплава в тигле, а целиком определяется формой мениска. Изменение высоты мениска или диаметра кристалла обязательно изменит кривизну поверхности мениска, что и фиксирует лазерный локатор. Однако этот способ очень чувствителен к шумам поверхности рас-

плава, возникающим вследствие конвективных течений и промышленной вибрации.

Рассмотренные способы контроля применимы и при других методах выращивания кристаллов из расплава. Однако есть способы, разработанные для определенного метода получения монокристалла или с учетом материала, из которого растет кристалл. К ним относятся контроль диаметра расплавленной зоны по моменту вязкого трения, контроль диаметра кристалла с использованием эффекта Пельте, создание заданного профиля температур с помощью матрицы термопар.

Схема измерения момента вязкого трения приведена на рис. 4.30 и используется при выращивании монокристаллов металлов, когда скорость вращения штоков составляет несколько сотен оборотов в минуту. Вращающий момент передается от нижнего стержня *2* через зону расплава *3* к верхнему стержню *4*. Вращающий момент является функцией динамической вязкости расплава, радиуса и высоты расплавленной зоны, относительной скорости вращения стержней. При постоянстве скорости вращения нижнего стержня двигателем *1* контролируемым параметром является скорость вращения верхнего стержня *4*, измеряемая с помощью тахогенератора *5*.

Эффект Пельтье заключается в выделении теплоты на фронте кристаллизации при пропускании постоянного тока через систему кристалл—расплав. Количество теплоты определяется свойствами кристаллизующего материала и площадью границы раздела, которая зависит от диаметра растущего кристалла. При неизменных тепловых условиях на фронте кристаллизации колебания диаметра растущего кристалла будут вызывать изменение силы тока, которое и регистрируется соответствующей аппаратурой.

В методе получения кристаллов направленной кристаллизацией для задания и контроля профиля температурной зоны используется матрица термопар, выходное напряжение которых подается на дисплей. Этот способ контроля дает наглядную картину тепловых процессов, которую оператор может менять по своему усмотрению.

Наиболее перспективными для создания АСУ ТП являются те способы контроля диаметра кристалла, при которых регистрируются параметры мениска, так как их изменения предшествуют изменению диаметра кристалла.

**Выбор управляющих воздействий.** Под управляющими воздействиями понимают целенаправленное изменение тех параметров технологического процесса или системы кристалл—расплав, которые влияют на процесс кристаллизации (качество растущего кристалла). Комплексным показателем качества слитка чаще всего является его диаметр. Постоянный диаметр по длине кристалла соответствует хорошему качеству, а его колебания в процессе роста говорят о структурных нарушениях, наличии дислокаций и других дефектов.

Безотносительно к методу получения монокристаллов основным рычагом управления процессом является температура расплава, ее стабильность. Однако управление температурой расплава не всегда эффективно, а иногда и чрезмерно сложно по сравнению с другими методами — управлением скоростью вращения кристалла, магнитным полем в расплаве, скоростью вытягивания и температурой расплава одновременно.

Воздействие на диаметр растущего кристалла с помощью управления скоростью вращения основывается на эмпирической связи скорости вращения кристалла $\omega_к$ с его диаметром $D_к$:

$$\omega_к = a(H/D_к) + b,$$

где $a$ и $b$ — постоянные коэффициенты, определяемые экспериментально для данного типа установки; $H$ — высота оставшегося в тигле расплава (сохраняется плоский фронт кристаллизации и достигается высокое качество монокристалла).

Для управления конвективными течениями в расплаве, как правило, используют горизонтальное магнитное поле напряженностью 0,2 Тл. Возникающая при этом в расплаве противо-ЭДС снижает скорость конвективных течений, в результате чего растущий кристалл имеет меньше дислокаций, деформаций и искажений решетки кристалла.

Воздействие на диаметр растущего кристалла осуществляют путем изменения скорости вытягивания слитка. Изменение скорости вытягивания производится на основании сигнала, поступающего с фотопирометра, следящего за диаметром кристалла. Варьируя скорость вытягивания, получают монокристаллы высокого качества с постоянным диаметром.

Лучшие результаты дает комбинированный способ управления, при котором регулируются как скорость вытягивания, так и температура расплава. Программное изменение этих величин позволяет получить монокристаллы постоянного диаметра с малым содержанием дефектов.

## § 4.6. ТЕХНОЛОГИЯ ВАЖНЕЙШИХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### Кремний

Технология получения монокристаллов полупроводникового кремния состоит из следующих этапов: 1) получение технического кремния; 2) превращение кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено; 3) очистка и восстановление соединения, получение кремния в виде поликристаллических стержней; 4) конечная очистка кремния методом кристаллизации (бестигельной зонной плавки); 5) выращивание легированных монокристаллов.

Основные переделы производства кремния представлены на рис. 4.31.

Получение технического кремния осуществляется путем восстановления диоксида кремния углеродом. Этот процесс проводится в дуговой электрической печи с графитовыми электродами, которую загружают смесью, состоящей из чистых сортов кварцевого песка и углерода в виде угля, кокса и древесных опилок. Пропусканием тока смесь нагревают до температуры свыше 2000 °С, в результате чего в ней протекает ряд превращений, кото-

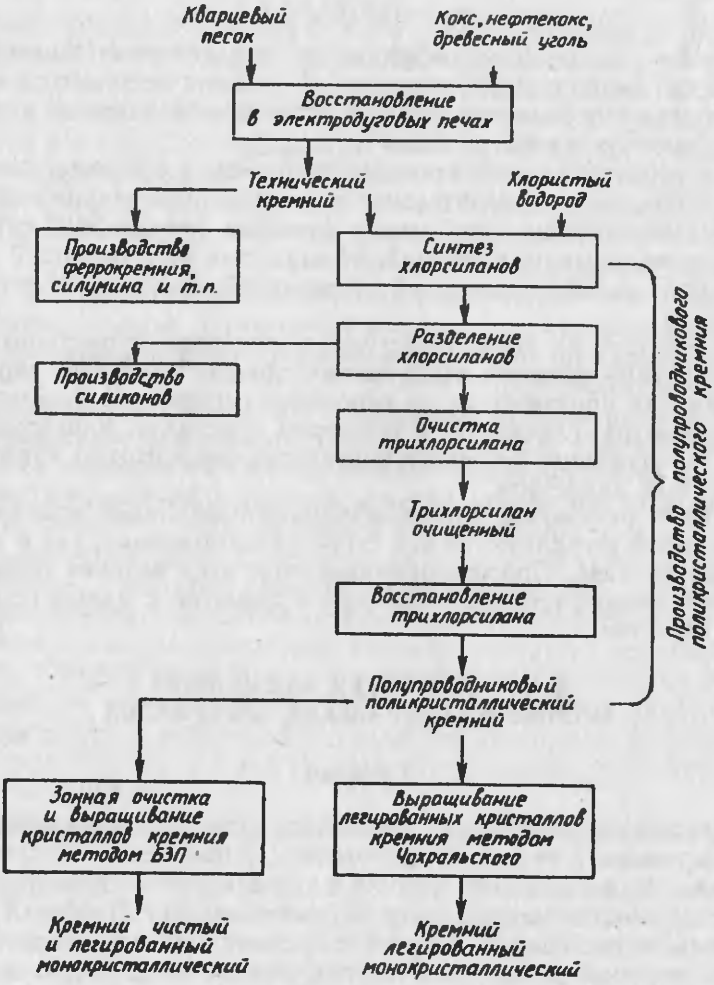



Рис. 4.31. Технологическая схема производства полупроводникового кремния

рые представим в виде общей реакции, связывающей исходные компоненты и продукты процесса:

$$2SiO_{2(т)} + 3C_{(т)} \rightarrow Si_{(ж)} + SiO_{(г)} + 3CO_{(г)}$$

Получаемый таким образом технический кремний содержит 98—99 % Si, 1—2 % Fe, Ae, B, P, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zr и др.

Синтез, разделение, очистка и восстановление легколетучих соединений являются переделами технологии производства полупроводникового поликристаллического кремния. Современная технология поликристаллического кремния основана на процессе водородного восстановления трихлорсилана, восстановления тетрахлорида кремния цинком и пиролиза моносилана. Бóльшую часть кремния (около 80 %) получают путем водородного восстановления трихлорсилана (ТХС). Достоинства этого процесса — легкость и экономичность получения ТХС, эффективность очистки ТХС, высокое извлечение и большая скорость осаждения кремния (извлечение кремния при использовании тетрахлорида кремния составляет 15 %, а при использовании ТХС — не менее 30 %), меньшая себестоимость продукции.

Трихлорсилан обычно получают путем гидрохлорирования кремния: взаимодействием технического кремния с хлористым водородом или со смесью газов, содержащих хлористый водород, при температуре 260—400 °С.

Процесс синтеза трихлорсилана сопровождается побочными реакциями образования тетрахлорида кремния и других хлорсиланов, а также галогенидов металлов, например $AlCl_3$, $BCl_3$, $FeCl_3$ и т. д. Реакции получения хлорсиланов кремния являются обратимыми и экзотермическими:

$$Si_{(т)} + 3HCl_{(г)} \rightleftarrows SiHCl_{3(г)} + H_{2(г)} \qquad (4.21)$$

$$Si_{(т)} + 4HCl_{(г)} \rightleftarrows SiCl_{4(г)} + 2H_{2(г)} \qquad (4.22)$$

При температуре выше 300 °С ТХС в продуктах реакций почти полностью отсутствует. Для повышения выхода ТХС температуру процесса снижают, что приводит к значительному замедлению скорости реакции (4.22). Для увеличения скорости реакции (4.21) используют катализаторы (медь, железо, алюминий и др.). Так, например, при введении в исходный кремний до 5 % меди содержание ТХС в смеси продуктов реакции при температуре 265 °С доходит до 95 %.

Синтез ТХС ведут в реакторе «кипящего» слоя, в который сверху непрерывно подают порошок технического кремния с размером частиц 0,01—1 мм. Псевдоожиженный слой частиц толщиной 200—600 мм создают встречным потоком хлористого водорода, который поступает в нижнюю часть реактора со скоростью 1—8 см/с. Этим самым обеспечивается перевод гетерогенного химико-технологиче-

ского процесса из диффузионной в кинетическую область. Так как процесс является экзотермическим, то для стабилизации режима в заданном интервале температур осуществляют интенсивный отвод теплоты и тщательный контроль температуры на разных уровнях псевдоожиженного слоя. Кроме температуры контролируют расход хлористого водорода и давление в реакторе.

Значительное влияние на выход ТХС оказывает присутствие примесей воды и кислорода в исходных компонентах. Эти примеси, окисляя порошок кремния, приводят к образованию на его поверхности плотных слоев $SiO_2$, препятствующих взаимодействию кремния с хлористым водородом и соответственно снижающих выход ТХС. Так, например, при увеличении содержания $H_2O$ в HCl с 0,3 до 0,4 % выход ТХС уменьшается с 90 до 65 %. В связи с этим хлористый водород, а также порошок кремния перед синтезом ТХС проходят тщательную осушку и очистку от кислорода.

Образующаяся в процессе синтеза ТХС парогазовая смесь поступает в зону охлаждения, где ее быстро охлаждают до 40—130 °С, в результате чего выделяются в виде пыли твердые частицы примеси (хлориды железа, алюминия и др.), которые вместе с частицами непрореагировавшего кремния и полихлоридов ($Si_nCl_{2n+2}$) затем отделяются с помощью фильтров. После очистки от пыли (являющейся взрывоопасным продуктом) парогазовая смесь поступает на конденсацию при температуре —70 °С. Происходит отделение $SiHCl_3$ и $SiCl_4$ (температуры кипения 31,8 и 57,2 °С соответственно) от водорода и HCl (температура кипения 84 °С). Полученная в результате конденсации смесь состоит в основном из ТХС (до 90—95 %), остальное — тетрахлорид кремния, который отделяют затем ректификацией. Выделяемый в результате разделения тетрахлорид кремния в дальнейшем используют для производства силиконов, кварцевого стекла, а также для получения трихлорсилана путем дополнительного гидрирования в присутствии катализатора.

Получаемый ТХС содержит большое количество примесей, очистка от которых представляет сложную задачу. Наиболее эффективным методом очистки является ректификация, однако осуществить полную и глубокую очистку от примесей, имеющих различную физико-химическую природу, применяя только ректификацию, сложно. В связи с этим для увеличения глубины очистки по ряду примесей применяются дополнительные меры.

Так, например, для примесей, трудно очищаемых кристаллизационными методами (бор, фосфор, углерод), необходима наиболее глубокая очистка ТХС. Поэтому для повышения эффективности очистки эти микропримеси переводят в нелетучие или комплексные соединения. Для очистки от бора, например, пары ТХС пропускают через алюминиевую стружку при 120 °С. Поверхность стружки, поглощая бор, приводит к почти полной очистке от него ТХС. Побочно образующийся хлорид алюминия далее возгоняют при температере 220—250 °С, а затем отделяют фракционной конденсацией.

Кроме алюминия могут быть использованы серебро, медь или сурьма. Добавка меди к алюминию позволяет одновременно очищать ТХС от мышьяка и сурьмы. Повысить эффективность очистки от бора позволяет также введение в ТХС пента- или оксихлоридов фосфора. При этом образуются нелетучие комплексные соединения фосфора с бором состава $PCl_5 \cdot BCl_3$ или $POCl_3 \cdot BCl_3$, которые затем отделяют ректификацией. Перевод бора в нелетучие соединения может быть также осуществлен путем добавления в ТХС трифенилхлорметана (или триметиламина, ацетонитрила, аминокислоты, кетона и т. д.), приводящего к образованию с бором комплекса типа $(C_6H_5)_3C \cdot BCl_3$, который затем удаляют ректификацией. Очистку от борсодержащих примесей осуществляют также адсорбцией в реакторах, заполненных алюмогелем или другими гелями ($TiO_2$, $Fe_2O_3$, $Mg(OH)_2$) с последующей ректификацией ТХС.

Для очистки от фосфора ТХС насыщают хлором с переводом трихлорида фосфора в пентахлорид. При добавлении в раствор хлорида алюминия образуется нелетучее соединение $PCl_5 \cdot AlCl_3$, которое затем удаляется ректификацией.

Контроль чистоты получаемого после очистки ТХС осуществляют методами ИК-спектроскопии, хроматографии, а также измерением типа и величины проводимости тестовых образцов кремния, получаемых из проб ТХС. Тестовый метод существует в двух модификациях. В соответствии с первой на лабораторной установке осаждением из газовой фазы получают поликристаллический стержень кремния диаметром 10—20 мм. Далее из него бестигельной зонной плавкой выращивают контрольный монокристалл, по типу проводимости и удельному сопротивлению которого судят о чистоте ТХС. Для определения концентрации доноров проводят один проход зоны в аргоне или вакууме и получают монокристалл *n*-типа, по удельному сопротивлению которого судят о чистоте по донорам *(удельное сопротивление по донорам)*; для определения концентрации бора приводят 5—15 проходов зоны в вакууме, в результате чего получают монокристалл *p*-типа, по удельному сопротивлению которого судят о чистоте по бору *(удельное сопротивление по бору)*.

По второй модификации тестового метода монокристалл кремния выращивают непосредственно из газовой фазы на монокристаллический стержень в миниатюрном кварцевом реакторе и далее измеряют его удельное сопротивление.

Остаточное содержание микропримесей в ТХС после очистки не должно превышать, % мас: бора — $3 \cdot 10^{-8}$, фосфора — $1 \cdot 10^{-7}$, мышьяка — $5 \cdot 10^{-10}$, углерода (в виде углеводородов) — $5 \cdot 10^{-7}$.

По электрическим измерениям тестовых образцов остаточное содержание доноров должно обеспечивать удельное сопротивление кремния *n*-типа не менее 5000 Ом·см, а по акцепторам у кристаллов *p*-типа — не менее 8000 Ом·см.

Технически и экономически конкурентоспособным по сравнению с рассмотренным является также метод получения поликристалли-

ческого кремния путем разложения силана $SiH_4$ высокой чистоты, процесс получения которого сводится к следующему.

Путем сплавления технического кремния и магния в водороде при 550 °С получают силицид магния $Mg_2Si$, который затем разлагают хлоридом аммония по реакции $Mg_2Si+4NH_4Cl \rightarrow SiH_4+2MgCl_2+4NH_3$ в среде жидкого аммиака при температуре —30 °С. Отделяемый моносилан далее поступает на ректификационную очистку, в результате которой содержание примесей снижается до уровня менее $10^{-8}$—$10^{-7}$ %.

Известны и другие методы получения летучих соединений кремния — хлорирование или иодирование технического кремния, продуктами которых являются тетрахлорид $SiCl_4$ или тетраиодид кремния $SiJ_4$.

*Восстановление очищенного трихлорсилана* и в результате этого получение поликристаллического кремния проводят в атмосфере водорода

$$SiHCl_{3(г)} + H_{2(г)} \rightarrow Si_{(т)} + 3HCl_{(г)}$$

на поверхности разогретых кремниевых стержней — основах диаметром 4—8 мм (иногда до 30 мм), получаемых методом выращивания с пьедестала. В некоторых технологиях вместо цилиндрических стержней используются пластинчатые (толщиной 1—5 мм и шириной 30—100 мм) с большей площадью осаждения. Материалом для выращивания стержней служит высококачественный поликристаллический кремний. Поверхность стержней-основ подвергают ультразвуковой очистке, травлению в смеси кислот (например, $HF+HNO_3$), отмывке и сушке. К стержням-основам для получения высококачественного поликристаллического кремния предъявляются высокие требования по чистоте: они должны иметь удельное сопротивление по донорам $>$700 Ом·см и по бору $>$5000 Ом·см.

Из стержней изготовляют электронагреватели (например, П-образной формы) и их нагрев осуществляют пропусканием электрического тока. По мере роста диаметра стержней силу тока постепенно увеличивают.

Выбор условий водородного восстановления ТХС осуществляют на основе оптимальной взаимосвязи следующих параметров процесса: равновесной степени превращения $SiHCl_3$ в Si, кристаллической структуры получаемых стержней, температуры процесса, энергозатрат, мольного отношения $H_2$: $SiHCl_3$, скорости осаждения кремния.

Оптимальными условиями процесса восстановления считают температуру 1100—1150 °С, мольное отношение $H_2$ : $SiHCl_3$ в пределах 5—15, плотность подачи ТХС 0,004 моль/ (ч·см$^2$). При температуре стержней ниже оптимальной повышается степень превращения ТХС в тетрахлорид кремния и уменьшается выход кремния. Увеличение температуры приводит к существенному возрастанию энергозатрат. При оптимальном мольном отношении $H_2$ : $SiHCl_3$=

=5—15 стержни имеют плотную мелкокристаллическую структуру и относительно ровную поверхность. За пределами этих отношений образуется неровная поверхность, структура стержней становится крупнокристаллической с включениями газовых пор, которые при последующем плавлении поликремния в процессе выращивания кристаллов приводят к бурлению и разбрызгиванию расплава.

Количество стержней, устанавливаемых в различных промышленных реакторах, колеблется от 2 до 16, длина каждого стержня составляет до 2 м, конечный диаметр 150—250 мм. За счет взаимного нагрева стержней скорость осаждения кремния в многостержневых аппаратах выше, чем в двухстержневых; скорость роста диаметра стержней достигает 0,5 мм/ч, энергозатраты составляют 3000 кВт·ч/кг.

Для повышения чистоты получаемого кремния производят тщательную очистку водорода, реакторы делают из специальных сталей, а также защищают их поверхность от взаимодействия с газовой средой путем введения дополнительных кварцевых (кремниевых) колпаков, отделяющих реакционный объем от стенок реактора. Хорошей защитой стенок реактора является покрытие их защитными пленками, например полихлорсиланом.

Получение поликристаллических стержней кремния путем термического разложения моносилана $SiH_4$ производится по аналогичной методике при температурах 1000 °С. Образующийся при разложении водород $SiH_{4(г)} \rightarrow Si_{(т)} + 2H_{2(г)}$ обладает высокой степенью чистоты и используется в сопутствующем производстве. Получаемый по этой технологии поликремний обладает более высокой степенью чистоты, чем кремний, получаемый восстановлением ТХС.

Извлечение кремния из $SiCl_4$ и $SiJ_4$ осуществляют восстановлением тетрахлорида кремния цинком либо термической диссоциацией тетраиодида.

Получаемые поликристаллические стержни перед использованием в процессах выращивания монокристаллов методом Чохральского разламывают на удобные для загрузки в тигель куски или разрезают на мерные заготовки. Для процесса бестигельной зонной плавки стержни обрабатывают под нужный диаметр шлифовкой. Удаление поверхностных слоев, обогащенных примесями и газами, кроме того, предотвращает разбрызгивание кремния из расплавленной зоны.

Современные технологические схемы получения поликристаллического кремния включают в себя регенерацию и повторное использование всех компонентов и продуктов реакций восстановления (пиролиза), что улучшает технико-экономические показатели процесса, снижает себестоимость получаемого кремния, делает процесс экологически более чистым.

Рассмотренный процесс осаждения поликристаллического кремния используется также для получения на его основе *поликристаллических труб* на углеродных оправках. Вследствие высокой чисто-

ты и прочности эти трубы применяются вместо кварцевых в печах высокотемпературных процессов (свыше 1200 °С) в технологии полупроводниковых и микроэлектронных приборов. Кремниевые трубы не подвержены просаживанию или другой деформации в течение нескольких лет эксплуатации, несмотря на постоянное температурное циклирование между 900 и 1250 °С, тогда как кварцевые трубы имеют ограниченный срок службы при тех же процессах.

Потребление поликристаллического кремния электронной промышленностью составляет несколько тысяч тонн в год.

Для получения кремния высокой чистоты поликристаллические стержни подвергают кристаллизационной очистке методом зонной плавки в вакууме. При этом помимо кристаллизационной очистки кремния от нелетучих примесей (преимущественно акцепторов) происходит существенная очистка его от летучих доноров за счет испарения их из расплавленной зоны. Так, после 15 проходов расплавленной зоны со скоростью 3 мм/мин. получают монокристаллы кремния *p*-типа электропроводности с остаточной концентрацией примеси менее $10^{13}$ $см^{-3}$ и удельным сопротивлением (по бору) более $10^4$ Ом·см.

Производство монокристаллов кремния в основном осуществляют методом Чохральского (до 80—90 % потребляемого электронной промышленностью) и в меньшей степени методом бестигельной зонной плавки.

Выращивание кристаллов кремния методом Чохральского в основном осуществляют в потоке специально очищенного от примесей аргона при разрежении $\sim 10^4$ Па. Выращивание при разрежении позволяет частично очистить расплав кремния от летучих примесей за счет их испарения, а также снизить образование на внутренней облицовке печи налета порошка монооксида кремния, попадание которого в расплав приводит к образованию дефектов в кристалле и может нарушить монокристаллический рост.

Для получения монокристаллов кремния методом Чохральского разработано и широко используется высокопроизводительное автоматизированное оборудование, обеспечивающее воспроизводимое получение бездислокационных монокристаллов диаметром до 200—300 мм. С увеличением загрузки и диаметра кристаллов стоимость их получения уменьшается. Однако в расплавах большой массы (60—120 кг) характер конвективных потоков усложняется, что создает дополнительные трудности для обеспечения требуемых свойств материала. Кроме того, при больших массах расплава снижение стоимости становится незначительным за счет высокой стоимости кварцевого тигля и уменьшения скорости выращивания кристаллов из-за трудностей отвода скрытой теплоты кристаллизации. В связи с этим с целью дальнейшего повышения производительности процесса и для уменьшения объема расплава, из которого производится выращивание кристаллов, интенсивное развитие получили установки *полунепрерывного выращивания*. В таких установках производится

дополнительная непрерывная или периодическая загрузка кремния в тигель без охлаждения печи, например путем подпитки расплава жидкой фазой из другого тигля, который, в свою очередь, также может периодически или непрерывно подпитываться твердой фазой. Такое усовершенствование метода Чохральского позволяет снизить стоимость выращиваемых кристаллов на десятки процентов. Кроме того, при этом можно проводить выращивание из расплавов небольшого и постоянного объема. Это облегчает регулирование и оптимизацию конвективных потоков в расплаве и устраняет сегрегационные неоднородности кристалла, обусловленные изменением объема расплава в процессе его роста.

Для получения монокристаллов *n*- или *p*-типа с требуемым удельным сопротивлением проводят соответствующее легирование исходного поликристаллического кремния или расплава. В загружаемый поликремний вводят соответствующие элементы (P, B, As, Sb и др.) или их сплавы с кремнием, что повышает точность легирования.

Основная часть монокристаллов кремния, получаемых методом Чохральского, используется для производства интегральных микросхем; незначительная часть (около 2 %) идет на изготовление солнечных элементов. Метод является оптимальным для изготовления приборов, не требующих высоких значений удельного сопротивления (до 25 Ом·см) из-за загрязнения кислородом и другими примесями из материала тигля.

Выращивание кристаллов кремния методом бестигельной зонной плавки (БЗП) осуществляют на основе одновиткового индуктора (типа «игольного ушка»), внутренний диаметр которого меньше диаметра исходного поликристаллического стержня и кристалла. Во всех современных системах зонной плавки используется стационарное положение индуктора, а поликристаллический стержень и растущий монокристалл перемещаются. Скорость выращивания кристаллов методом БЗП вдвое больше, чем по методу Чохральского, благодаря более высоким градиентам температуры. Из-за технических трудностей выращиваемые методом БЗП кристаллы кремния (их диаметр доведен до 150 мм) уступают по диаметру кристаллам, получаемым методом Чохральского. При бестигельной зонной плавке легирование выращиваемого кристалла, как правило, проводят из газовой фазы путем введения в газ-носитель (аргон) газообразных соединений легирующих примесей. При этом удельное сопротивление кристаллов может изменяться в широких пределах, достигая 200 Ом·см. При выращивании в вакууме получают монокристаллы с очень высоким сопротивлением — до $3 \cdot 10^4$ Ом·см. Для получения такого материала во избежание загрязнений не применяют резку или обдирку стержня поликристаллического кремния. Остаточные доноры, кислород, углерод и тяжелые металлы удаляют из кремниевого стержня пятикратной зонной очисткой в вакууме. К недостаткам метода БЗП относится значительная радиальная неодно-

родность распределения удельного сопротивления (20—30 %) получаемых кристаллов, которую можно уменьшить использованием *трансмутационного легирования*.

Монокристаллы кремния, получаемые методом БЗП, составляют около 10 % общего объема производимого монокристаллического кремния и идут в основном на изготовление дискретных приборов, особенно тиристоров большой мощности.

Кристаллы кремния, получаемые методами Чохральского и БЗП для целей твердотельной электроники, в подавляющем большинстве являются бездислокационными. Основными видами структурных дефектов в них являются микродефекты (МД) размером от долей нанометров до нескольких микрометров с концентрацией $10^7$ $см^{-3}$ и более. Различают в основном три вида МД: дислокационные петли, стабилизированные примесью, и их скопления (А-дефекты); сферические, удлиненные или плоские примесные преципитаты и частицы плотной кремниевой фазы (В-дефекты) и скопления вакансий (Д-дефекты). Предполагается, что МД могут образовываться непосредственно в процессе кристаллизации, при обработке кристалла (термической, радиационной, механической и др.), а также в процессе работы полупроводникового прибора. Так, при росте кристалла МД могут возникать в результате захвата растущим кристаллом примесных комплексов и частиц, обогащенных примесью, капель расплава, а также агломератов атомов кремния. На послеростовых этапах формирование МД происходит в основном в результате распада твердого раствора примеси или собственных точечных дефектов в кремнии на гетерогенных центрах или первичных МД, образовавшихся в процессе роста кристалла.

Основными фоновыми примесями в монокристаллах кремния являются кислород, углерод, азот, быстродиффундирующие примеси тяжелых металлов.

К и с л о р о д в к р е м н и и в зависимости от концентрации, формы существования и распределения может оказывать как отрицательное, так и положительное влияние на структурные и электрические свойства кристаллов. Концентрация кислорода в кристаллах, выращенных по методу Чохральского из кварцевого тигля, определяется следующими источниками: растворением тигля и поступлением кислорода в расплав из атмосферы камеры выращивания. В зависимости от вязкости расплава, характера конвективных потоков в расплаве, скорости роста кристаллов концентрация кислорода в выращенных кристаллах изменяется от $5 \cdot 10^{17}$ до $2 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$. Предел растворимости кислорода в кристаллическом кремнии составляет $1{,}8 \cdot 10^{18}$. С понижением температуры растворимость кислорода резко падает. Для контролирования и уменьшения концентрации кислорода в кристаллах кремния, выращиваемых методом Чохральского, вместо кварцевых используют тигли, изготовленные из нитрида кремния, тщательно очищают атмосферу печи (аргон) от кислородсодержащих примесей.

Концентрация кислорода в кристаллах, получаемых методом БЗП, обычно составляет $2 \cdot 10^{15}$—$2 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$.

Углерод в кремнии является одной из наиболее вредных фоновых примесей, оказывающей наряду с кислородом значительное влияние на электрические и структурные характеристики материала. Содержание углерода в кристаллах, получаемых по методу Чохральского и БЗП, составляет $5 \cdot 10^{16}$—$5 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$. Растворимость углерода в расплаве кремния при температуре плавления равна $(2 \div 4) \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, в кристаллах — $6 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$. Эффективный коэффициент распределения углерода в кремнии — 0,07.

Основными источниками углерода в выращиваемых кристаллах является монооксид и диоксид углерода, а также исходный поликристаллический кремний. Оксиды углерода образуются в результате взаимодействия монооксида кремния с графитом горячих элементов теплового узла и подставки для тигля в установке для вытягивания кристаллов, в результате взаимодействия кварцевого тигля с графитовой подставкой, окисления графитовых элементов кислородом. Для снижения концентрации кислорода в кристаллах уменьшают его содержание в основных источниках, уменьшают число графитовых и углеродсодержащих узлов камеры выращивания или нанесения на них защитных покрытий.

Остаточная концентрация азота в кристаллах кремния, полученных по методам Чохральского и БЗП, не превышает $10^{12}$ $см^{-3}$. Предел его растворимости в твердом кремнии при температуре плавления составляет $4{,}5 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$, равновесный коэффициент расплавления равен 0,05. Основными источниками азота являются газовая атмосфера, выделения из графита, тигель из нитрида кремния. Являясь донором, азот, кроме того, приводит к повышению значений критических напряжений образования дислокаций в кремнии.

Концентрация быстродиффундирующих примесей тяжелых металлов (Fe, Cu, Au, Cr, Zn и др.) в кристаллах кремния, выращиваемых методом Чохральского и БЗП, не превышает $5 \cdot 10^{13}$, а в особо чистых, получаемых многократной зонной плавкой,— $5 \cdot 10^{11}$ $см^{-3}$.

Основными типами примесной неоднородности в кристаллах кремния являются канальная и слоистая. Причины их образования и меры борьбы с ними будут рассматриваться в § 5.2.

### Арсенид галлия

На первом этапе технологического цикла производится синтез поликристаллического арсенида галлия, который может осуществляться сплавлением компонентов — галлия и мышьяка — и взаимодействием расплава галлия с парами мышьяка. Синтез арсенида галлия часто сочетают с получением монокристаллов в одной технологической установке.

*Сплавление галлия и мышьяка* необходимо производить под защитным слоем, который предотвращает интенсивное испарение легколетучего компонента — мышьяка. К материалу защитного слоя предъявляют следующие требования: химическая стабильность при температуре плавления GaAs; меньшая, чем у GaAs, плотность; несмешиваемость с расплавом GaAs; в нем не должны растворяться пары мышьяка; должен быть прозрачным, чтобы при выращивании кристаллов можно было контролировать процесс затравливания монокристалла. Оксид бора $B_2O_3$ (температура размягчения 600 °С) удовлетворяет большинству из этих требований, кроме одного: мышьяк, плавящийся при 820 °С, хотя и слабо, но растворяется в $B_2O_3$, что приводит к потерям As. Для уменьшения потерь над слоем $B_2O_3$ создают повышенное давление инертного газа.

В кварцевый тигель помещают смесь галлия и мышьяка при небольшом избытке мышьяка сверх стехиометрии для компенсации его потерь на испарение при синтезе. Смесь покрывают кусочками оксида бора, обеспечивающими после его расплавления слой толщиной 20—40 мм. Тигель нагревают до температур 820—850 °С в атмосфере инертного газа (аргоне или азоте) в камере высокого давления (6 МПа). В результате плавления мышьяка (817 °С) и галлия (30 °С) под слоем образуется жидкая смесь компонентов, в которой начинает протекать экзотермическая реакция синтеза арсенида галлия. В результате этого температура плавления становится чуть выше точки плавления арсенида галлия (1238 °С). Процесс синтеза проводится в течение времени, обеспечивающем завершение реакции синтеза и гомогенизацию расплава.

По завершении синтеза производят охлаждение расплава в условиях спонтанной кристаллизации и образования поликристаллического слитка либо кристаллизацию осуществляют направленно методом Чохральского.

Синтез, основанный на *взаимодействии расплава нелетучего компонента с паром летучего*, является основным методом многих разлагающихся полупроводниковых соединений. Применительно к арсениду галлия этот метод синтеза заключается в следующем. Жидкий галлий помещают в горизонтальную кварцевую лодочку в одном из ее концов. Лодочку располагают в горизонтальной кварцевой ампуле, где в другом конце находится сосуд, содержащий твердый мышьяк. Для очистки поверхности компонентов от оксидов ампулу помещают в печь и откачивают до остаточного давления меньше $10^{-4}$ Па при температуре галлия 650 °С и мышьяка 300 °С. Очистку компонентов от оксидов ведут несколько часов, после чего ампулу отпаивают и помещают в многозонную печь для горизонтальной направленной кристаллизации. Зона, в которой расположен галлий, нагревается до температуры плавления арсенида галлия, а мышьяк доводится до температуры 613—620 °С, при которой происходит его интенсивная сублимация и давление собственных паров составляет $10^5$ Па. Пары мышьяка диффундиру-

ют в другой конец ампулы, где в результате гетерогенной реакции с расплавом галлия происходит образование арсенида галлия. Лимитирующими стадиями процесса синтеза являются диффузия атомов мышьяка в расплаве галлия и диффузия молекул арсенида галлия из зоны реакции в глубь расплава. В соответствии с этим кинетика гетерогенной реакции синтеза является диффузионной и имеет первый порядок в соответствии с порядком уравнения первого закона Фика. Продолжительность выдержки расплава $\tau$ в процессе синтеза, лимитируемая диффузией мышьяка в расплав, описывается уравнением

$$\tau = 2{,}3V \lg[(C^*_{ж} - C_{ж})/(C^*_{ж} - C^0_{ж})]/(s_р K_{жг}),$$

где $V$ — объем синтезируемого расплава; $C^*_{ж}$, $C^0_{ж}$, $C_{ж}$ — равновесная, начальная и текущая концентрация мышьяка в расплаве соответственно; $s_р$ — площадь контакта расплава с паровой фазой; $K_{жг}$ — коэффициент испарения (взаимодействия) мышьяка.

После завершения процесса синтеза расплав охлаждают, в результате чего получают поликристаллический слиток. При установке в затравочный канал монокристаллической затравки производят горизонтальную направленную кристаллизацию расплава и получают монокристаллический слиток. Управление движением фронта кристаллизации от затравки к другому концу лодочки осуществляют движением печного блока относительно лодочки либо путем использования многозонной печи, в которой различные зоны меняют свою температуру по заданному во времени закону.

Основным методом получения монокристаллов арсенида галлия является метод Чохральского. С помощью его получают бездислокационные монокристаллы круглого сечения (в отличие от D-образных в горизонтальном методе Бриджмена) диаметром до 75 мм и с ориентацией [100] (методом Бриджмена возможно выращивание слитков лишь в кристаллографическом направлении <111>). Вытягивание кристаллов методом Чохральского осуществляют из-под защитного слоя $B_2O_3$, источником расплава служит поликристаллический GaAs. Процесс проводят в атмосфере аргона или азота при давлении до $2—6 \cdot 10^6$ Па. Для достижения однородности состава выращиваемых кристаллов на расплав накладывают вертикальное магнитное поле. Контроль угла разращивания и диаметра выращиваемого кристалла осуществляется автоматически с использованием весового датчика, а контроль положения уровня расплава производят с помощью рентгеновской системы. Типичные условия получения кристаллов: скорость выращивания 3—9 мм/ч; скорость вращения кристалла 6 об/мин и тигля 15—30 об/мин, температурный градиент в слое $B_2O_3$ 100—150 град/см. Все большее распространение получает и метод, совмещающий в одной технологической установке синтез при пониженном давлении и последующее вытягивание монокристалла арсенида галлия. В герметичной установке для выращивания кристаллов методом Чохральского при понижен-

ном давлении галлий под защитным слоем оксида бора нагревается в тигле (кварцевом или из пиролитического нитрида бора) до температуры чуть выше температуры плавления арсенида галлия. Затем в расплав галлия вводится трубка (кварцевая или из пиролитического нитрида бора), соединенная с нагретой герметичной ячейкой, заполненной твердым мышьяком. Пары мышьяка через трубку попадают в галлий, в результате чего образуется расплав арсенида галлия под защитным слоем $B_2O_3$. По завершении процесса синтеза трубка вынимается из расплава, вместо нее опускается затравка арсенида галлия и начинается вытягивание кристалла. В отличие от синтеза под высоким давлением данный метод позволяет с высокой степенью точности контролировать исходную стехиометрию расплава, что в значительной степени влияет на стехиометрию кристалла и соответственно на его электрофизические свойства.

Например, при избытке в расплаве мышьяка основными точечными дефектами в выращиваемых кристаллах являются междоузельные атомы As.

Важное значение для изготовления на основе GaAs интегральных микросхем является получение полуизолирующих кристаллов. Это достигается легированием кристаллов в процессе роста хромом до уровня $5 \cdot 10^{15}$ см $^{3}$, дающим в запрещенной зоне глубокий акцепторный уровень, а также выращиванием чистых кристаллов из стехиометрического расплава или из расплава, слегка обогащенного мышьяком. Удельное сопротивление выращиваемых кристаллов достигает $10^{9}$ Ом·см.

Для повышения воспроизводимости процесса выращивания бездислокационных монокристаллов в расплав арсенида галлия вводят индий до концентраций $10^{21}$ см$^{-3}$. Индий является примесью, упрочняющей кристаллическую решетку GaAs и соответственно повышающей энергию образования дислокаций при росте кристаллов.

Основными неконтролирующими примесями в монокристаллах арсенида галлия являются углерод и кремний. Источниками этих примесей служат различные углеводороды и кварцевый тигель. При использовании тиглей из пиролитического нитрида бора уровень этих примесей существенно понижается, однако в кристаллах обнаруживается бор. Поскольку бор изоэлектронен с галлием, его наличие не сказывается существенным образом на электрофизических свойствах кристаллов арсенида галлия.

ГЛАВА 5

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ЛЕГИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

## § 5.1. ЛЕГИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Легирование уже выращенных кристаллов полупроводников и диэлектриков, т. е. в *твердой фазе*, можно осуществлять методом диффузии примеси из внешней газовой, жидкой или твердой фаз и методом радиационного легирования. Диффузионное легирование является методом технологии приборов и в практике технологии получения материалов распространения не получило. В связи с этим мы его рассматривать не будем. Рассмотрим радиационный метод легирования выращенных кристаллов.

**Радиационное легирование кристаллов.** При облучении кристаллов полупроводников и диэлектриков ядерными частицами (нейтронами, протонами, $\gamma$-квантами и др.) в результате протекания ядерных реакций может наблюдаться превращение частиц атомов основных компонентов вещества в атомы других химических элементов, ранее отсутствовавших в материале (трансмутационное легирование). Это явление в настоящее время находит все более широкое применение для однородного легирования выращенных кристаллов. Наибольшее практическое применение для радиационного легирования получило использование тепловых нейтронов, поскольку большинство элементов имеют сравнительно высокие значения сечения ядерной реакции на тепловых нейтронах. Кроме того, достаточно доступны для практического использования очень высокие потоки тепловых нейтронов, особенно в ядерных реакторах. Концентрация легирующей примеси, введенной радиационным легированием при облучении тепловыми нейтронами, вычисляется по формуле

$$C_{\text{пр}} = \Phi \sigma C_{\text{осн.к}} a \tau, \qquad (5.1)$$

где $\Phi$ — плотность потока тепловых нейтронов; $\sigma$ — изотопное эффективное сечение ядерного превращения по данной ядерной реакции; $C_{\text{осн к}}$ — концентрация атомов основного компонента; $a$ — распространенный изотоп основного компонента, испытывающего ядерное превращение; $\tau$ — время облучения.

В качестве примера легирования кристаллов облучением их тепловыми нейтронами рассмотрим радиационное легирование кремния.

Естественный кремний представляет собой смесь трех стабильных изотопов: $^{28}Si$ (92,28 %), $^{29}Si$ (4,67 %) и $^{30}Si$ (3,05 %). При облучении кремния медленными нейтронами ядра этих изотопов, поглощая нейтроны и испуская γ-кванты, превращаются соответственно в изотопы $^{29}Si$, $^{30}Si$ и $^{31}Si$. Изотоп $^{31}Si$ нестабилен и распадается с периодом полураспада 2,6 ч, превращаясь в стабильный изотоп фосфора $^{31}P$. Концентрацию введенного таким образом фосфора рассчитывают по (5.1). При этом считается, что за время выдержки образца после облучения распадутся практически все ядра нестабильного изотопа $^{31}Si$.

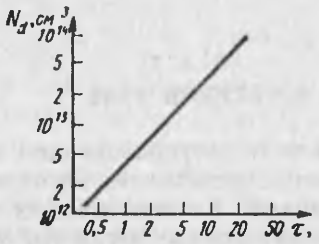



Рис. 5.1. График зависимости концентрации атомов фосфора, вводимого в кремний, от длительности облучения кристаллов тепловыми нейтронами

Так как в (5.1) σ, $C_{осн\,к}$ и $a$ — физические характеристики исходного материала, а плотность потока медленных нейтронов в каждой серии процессов легирования можно считать постоянной, то концентрация вводимого фосфора зависит только от времени облучения (рис. 5.1), которое можно контролировать с высокой степенью точности (~1 % и лучше). Однородность распределения концентраций фосфора и соответственно удельного сопротивления по объему кристалла в первую очередь зависит от распределения концентрации остаточных после выращивания монокристаллов компенсирующих примесей в кремнии (бора). Следовательно, для получения кристаллов кремния, однородных по удельному сопротивлению, необходимо, чтобы концентрация вводимого фосфора была намного больше остаточной концентрации бора. Измерения микро- и макрораспределений удельного сопротивления вдоль оси и радиуса слитков показывают, что неоднородность удельного сопротивления по слитку при радиационном легировании не превышает ±3 %. Это значительно превышает степень однородности распределения удельного сопротивления по объему легированных монокристаллов кремния, выращенных из расплава.

Недостатком метода радиационного легирования является одновременное образование в облучаемых кристаллах радиационных нарушений кристаллической решетки. Причем в ядерном реакторе помимо медленных нейтронов обычно присутствуют быстрые нейтроны и мощное γ-излучение. В результате суммарного действия всех этих частиц в легируемый кристалл вводится заметное количество радиационных дефектов, которые существенно изменяют электрофизические свойства кремния. Поэтому обязательной стадией процесса при получении радиационно-легированного материала является термообработка кристаллов после облучения, что необходимо для отжига радиационных дефектов и достижения требуемых электро-

физических свойств кремния. Относительно полное восстановление свойств кремния, легированного в реакторе, достигается после отжига при температуре 800 °С в течение 1 ч.

Вторым недостатком данного метода легирования являются стоимость облучения и необходимость введения мер радиационной безопасности.

Нейтронное трансмутационное легирование кристаллов — важная и быстро развивающаяся область технологии полупроводников. Этим методом можно производить легированный материал в объемах, значительно превосходящих объемы, получаемые другими радиационными методами, используемыми в технологии полупроводников (например, метод ионной имплантации).

Кремний, легированный нейтронной трансмутацией, в промышленных масштабах стал производиться в 1975 г. и является основным материалом для производства силовых приборов, где в качестве главного требования выдвигается высокая однородность распределения примесей в кристалле. Ежегодное использование такого кремния составляет свыше 100 т.

Метод радиационного легирования находит все большее применение для легирования других полупроводниковых материалов, им осуществляют легирование германия галлием и мышьяком, антимонида индия оловом, арсенида галлия германием и селеном и т. д.

## § 5.2. ЛЕГИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

**Кристаллизация расплава, содержащего легирующую примесь.** Условия роста кристаллов из легированных расплавов и характер процессов на фронте кристаллизации, сопровождающих рост кристалла, отличаются от процессов, протекающих при кристаллизации чистых расплавов. Помимо влияния примеси на кинетику поверхностных процессов при кристаллизации добавление примеси к чистому веществу приводит к изменению его температуры плавления, которая может повышаться и понижаться в зависимости от характера взаимодействия атомов примеси и вещества. Зависимость температуры плавления вещества от концентрации примеси графически выражается диаграммой состояния. Наиболее типичные диаграммы состояния, встречающиеся при работе с полупроводниковыми и диэлектрическими веществами, были приведены в § 2.2 (см. рис. 2.9) при рассмотрении кристаллизационных методов очистки вещества. Там же было показано, что в области малых концентраций примеси, т. е. в наиболее важной области с точки зрения практики очистки и легирования полупроводниковых и диэлектрических материалов, при описании процессов кристаллизации все разнообразие фазовых диаграмм можно свести к двум прямым, касательным к кривым солидуса и ликвидуса в точке плавления основного компонен-

та. Эти прямые направлены вниз, если примесь понижает температуру плавления, и вверх, если она ее повышает (см. рис. 2.10).

Соотношение концентраций примеси в твердой и жидкой фазах, определяемое *равновесным коэффициентом распределения* $K_0 = C_{тв}/C_{ж}$, для таких разбавленных растворов при любых температурах (в интервале аппроксимации линий ликвидуса и солидуса прямыми линиями) будет величиной постоянной. Коэффициент распределения называется *равновесным*, потому что он отражает состав фаз на диаграмме состояния, постоянной в равновесных или максимально близких к равновесию условиях, т. е. при скорости кристаллизации, стремящейся к нулю. Если примесь понижает температуру плавления вещества, значения равновесного коэффициента распределения (см. рис. 2.10) будут меньше единицы ($K_0<1$), что часто встречается на практике. В обратном случае, когда примесь повышает температуру плавления вещества, $K_0>1$. Этот случай в технологии полупроводников и диэлектриков встречается сравнительно редко.

Работа с концентрированными растворами требует учета всей фазовой диаграммы. Равновесный коэффициент распределения в этом случае будет функцией температуры и состава расплава. Расчет равновесного коэффициента распределения возможен с помощью термодинамики растворов. По мере протекания процесса кристаллизации при понижении температуры состав твердой фазы изменяется по линии солидуса, а состав жидкой фазы — по линии ликвидуса (см. § 2.2). При этом, поскольку диффузия примесей в твердой фазе пренебрежимо мала, слои твердой фазы, закристаллизовавшиеся по мере охлаждения расплава при различных температурах, будут иметь различный состав, что приведет к неоднородности распределения примеси в твердой фазе. Это закономерное нарушение однородности состава, захватывающее объем твердой фазы, называют *сегрегационным нарушением постоянства состава.*

Рассмотрим теперь, как влияют условия выращивания кристаллов из расплавов, содержащих легирующую примесь, на характер перераспределения примесей между жидкой и твердой фазами. Рассмотрим наиболее часто встречающийся в практике случай, когда равновесный коэффициент распределения примеси $K_0<1$. По мере роста кристалла со скоростью $v$ за счет того, что твердая фаза содержит меньше примеси, чем исходный расплав, из которого она образуется, концентрация примеси в расплаве у границы раздела возрастает. Накопление избытка примеси, выделяющейся на движущемся фронте кристаллизации, приводит к образованию перед ним диффузионного слоя $\delta$ (рис. 5.2, *а*), из которого примесь путем диффузии переходит в объем расплава. Если же равновесный коэффициент распределения примеси $K_0>1$, то вблизи поверхности роста ощущается недостаток примеси (рис. 5.2, *б*). Таким образом, в стационарном режиме роста кристалла должен существовать поток примесного компонента от границы роста в глубь расплава или к ней.

Толщина диффузионного слоя $\delta$ (см. § 2.2) зависит от многих факторов: интенсивности перемешивания расплава, его вязкости и коэффициента диффузии $D$ примеси в расплаве. В связи с этим реальный коэффициент распределения, действующий при росте кристалла, фронт кристаллизации которого движется с некоторой конечной скоростью $v$, отличается от равновесного коэффициента распределения $K_0$, определенного из диаграммы состояния, и его называют *эффективным коэффициентом распределения* $K$. Найдем связь между эффективным ($K$) и равновесным ($K_0$) коэффициентами распреде-

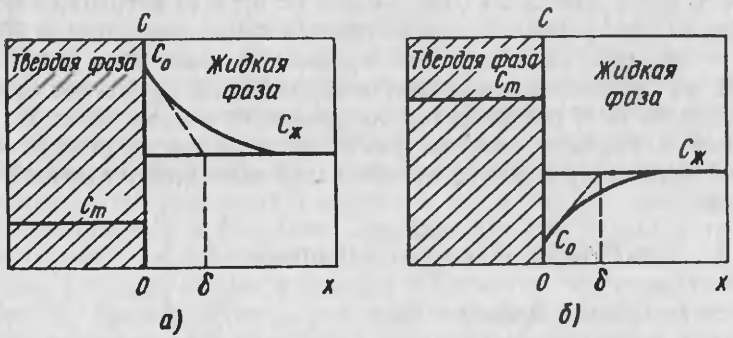



Рис. 5.2. Распределение примеси между расплавом и растущим кристаллом

ления примеси. Для этого необходимо найти зависимость, описывающую распределение концентрации примеси в расплаве передвижущимся фронтом кристаллизации (рис. 5.2, *а*).

Распределение примеси в двухфазной системе кристалл—расплав описывается дифференциальным уравнением массообмена в движущейся среде

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -\vec{w}\,\mathrm{grad}\,C + D\nabla^2 C, \qquad (5.2)$$

где $C$ — концентрация примеси; $\vec{w}$ — скорость движения жидкости; $D$ — коэффициент диффузии.

Решая (5.2), можно найти распределение концентраций примеси в системе в трех измерениях. Однако основные результаты поставленной задачи можно получить решая уравнение (5.2) для одного направления, перпендикулярного границе раздела кристалл—расплав. Поместим начало координат $x=0$ так, чтобы оно совпадало с границей раздела кристалл—расплав, а положительное направление соответствовало движению в глубь расплава. Для одномерного случая (5.2) имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -w_x \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} + D\frac{\mathrm{d}^2 C}{\mathrm{d}x^2}. \qquad (5.3)$$

Решим (5.3) при следующих допущениях. Коэффициент диффузии примеси в диффузионном слое постоянен: $D=\text{const}$; режим роста кристалла установившийся, т. е.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau}=0;$$

$$-w_x\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}+D\frac{\mathrm{d}^2C}{\mathrm{d}x^2}=0. \tag{5.4}$$

Далее, в пределах слоя $\delta$ скорость движения расплава $w_x$ равна скорости роста кристалла $v$ ($w_x=v$ при $x<\delta$); концентрация примеси в твердой фазе равна $C_т$, а в глубине жидкой фазы при $x>\delta$ $C=C_ж$ — средней концентрации примеси в расплаве (рис. 5.2). Исходя из процесса массоотдачи в жидкой фазе граничное условие для решения (5.4) определяется из равенства потока примеси, подводимого к границе раздела фаз вследствие массопроводности в твердой фазе и отводимого от нее вследствие массоотдачи. Таким образом,

$$\left.\begin{aligned} &v(C_0-C_т)+D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}=0 \text{ при } x=0,\\ &C=C_ж \text{ при } x=\delta, \end{aligned}\right\} \tag{5.5}$$

При этих граничных условиях решения (5.4) имеют следующий вид:

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}=\frac{v}{D}(C_т-C_0)-\frac{v_x}{D}; \tag{5.6}$$

$$\frac{C-C_т}{C_ж-C_т}=\exp\left(\frac{v\delta}{D}-\frac{v_x}{D}\right). \tag{5.7}$$

Обозначим

$$v\delta/D=\Delta, \tag{5.8}$$

а также учтем, что у самой границы раздела ($x=0$) концентрация примеси в расплаве равна $C_0$. С учетом этого окончательно имеем

$$\frac{C_0-C_т}{C_ж-C_т}=e^{\Delta}. \tag{5.9}$$

Легко видеть, что выражение (5.9) описывает наблюдаемые в эксперименте явления. Действительно, при малой скорости роста кристалла, т. е. когда $v\to 0$, концентрация примеси в расплаве выравнивается и $C_0=C_ж$. При увеличении скорости роста концентрация примеси $C_0$ у границы раздела ($x=0$) возрастает. Это приводит к возрастанию концентрации примеси и в кристалле, при этом считают, что отношение $C_т/C_0$ не зависит от скорости роста и может быть использовано как характеристика системы кристалл—примесь. С другой стороны, отношение $C_т/C_ж$ является рабочим параметром и будет изменяться при изменении всех факторов, влияющих

на $C_0$, в частности скорости роста и интенсивности перемешивания. Вводя в (5.9) равновесный ($K_0=C_т/C_0$) и эффективный ($K=C_т/C_ж$) коэффициенты распределения, получим уравнение, связывающее их между собой

$$K=\frac{C_т}{C_ж}=\frac{K_0}{K_0+(1-K_0)\,e^{-\Delta}}. \qquad (5.10)$$

Зависимости эффективного коэффициента распределения от $\Delta$ для различных систем кристалл—примесь представлены на рис. 2.13.

Экспериментально построенные зависимости $K=f(\Delta)$ позволяют определять для заданных конкретных условий легирования кристалла количество примеси (характеризуемое известным и постоянным значением $K_0$), которое надо ввести в данную массу расплава, чтобы обеспечить в выращиваемом кристалле необходимое значение $C_т$. Следует подчеркнуть, что, согласно (5.10), $K$ зависит не только от скорости выращивания кристалла, но и от $\delta$ и коэффициента диффузии примеси в расплаве. Значение его для большинства систем расплав—примесь лежит в диапазоне $10^{-5}$—$10^{-4}$ см$^2$/с. В свою очередь, $\delta$ в значительной степени зависит от гидродинамических процессов, протекающих в расплаве, которые определяются скоростью выращивания кристалла, отношением диаметра кристалла к диаметру тигля, формой тигля, распределением температуры в расплаве и т. д. Величина $\delta$ может меняться от 1 до $10^{-3}$ см. Таким образом, подобрав оптимальные условия для выращивания легированных кристаллов (геометрические размеры тигля и кристаллов, взаимное расположение нагревателя, тигля и кристалла, скорости вращения тигля и кристалла, тепловые условия и т. д.), мы тем самым фиксируем значения $\delta$. Построение в этом случае зависимости $K=f(\Delta)$ для применяемых в данной системе легирующих примесей сводится к снятию графика зависимости эффективного коэффициента распределения от скорости выращивания кристалла $v$.

В некоторых случаях, если характер перемешивания расплава задан, определение величины $\delta$ возможно аналитически. Так, если при получении легированных кристаллов методом Чохральского перемешивание расплава осуществляется вращением кристалла и тигля вокруг своих осей во встречном направлении с угловыми скоростями соответственно $\omega_к$ и $\omega_т$, то $\delta$ при небольшой скорости роста (с этими скоростями обычно и выращивают кристаллы) может быть рассчитана по выражению (1.9), предложенному Бартоном, Примом и Слихтером:

$$\delta=AD^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}, \qquad (5.11)$$

где $A$ — постоянная, принимающая значение от 1,3 до 1,6; $\nu$ — кинематическая вязкость расплава; $\omega=\omega_к+\omega_т$.

При выводе формулы (5.10) считалось, что концентрация легирующей примеси в кристалле находится в равновесии с соответствующей концентрацией в приповерхностных слоях расплава. Это позволяло связать данные концентрации между собой с помощью равновесного коэффициента распределения и определять его из диаграммы состояния. Рассмотренное равновесное вхождение примеси в кристалл возможно при соблюдении условия

$$v \ll D_т/a^* = v_D, \tag{5.12}$$

т. е. когда скорость роста кристалла много меньше скорости диффузии примеси $v_D$ в нем. Здесь $D_т$ — коэффициент диффузии примеси в твердой фазе, $a^*$ — высота элементарной ступени роста.

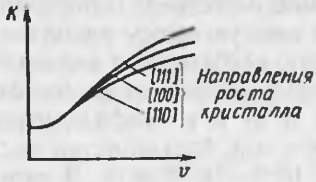



Рис. 5.3. Графики зависимости коэффициента распределения от скорости для различной ориентации растущих кристаллов

Если неравенство (5.12) выполняется, то в процессе движения межфазной границы кристалл и расплав успевают обмениваться примесью до достижения равновесного соотношения концентраций в них. В этом случае не наблюдается зависимости эффективного коэффициента распределения от кристаллографической ориентации растущей поверхности, полярности граней, например (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, при выращивании кристаллов соединений $A^{III}B^{V}$ и другие явления.

При больших скоростях роста, когда неравенство (5.12) и соответственно условия равновесия на поверхности раздела не соблюдаются, влияние грани *(эффект грани)* уже может иметь место при выращивании легированных кристаллов (рис. 5.3). В этом случае зависимость эффективного коэффициента распределения от скорости роста и связь его с равновесным коэффициентом распределения могут быть получены исходя из адсорбционного механизма захвата примесей.

Как следует из представлений об адсорбции, концентрация примеси в поверхностном слое может превышать соответствующие концентрации в фазах (в кристалле и расплаве). Считается, что поверхностный слой имеет толщину в несколько атомных плоскостей. По мере роста кристалла эти плоскости уходят внутрь твердой фазы, при этом концентрация примеси в них уже не будет являться равновесной. Вследствие этого начинается процесс диффузионной релаксации избыточных или недостаточных атомов примеси в расплав или из него. Поэтому, если скорость нарастания новых слоев велика, избыточные атомы адсорбированной примеси будут оставаться в глубине кристалла. Концентрация в нем благодаря этому будет отличаться от равновесного случая. Коэффициент распределения, определяемый по отношению к приповерхностным слоям расплава, будет превышать $K_0$. Этот коэффициент распределения

называют *действительным* и обозначают $K^*$. Формула для действительного коэффициента распределения имеет вид

$$K^* = K_0 + (K_s - K_0)\, e^{-v_D/v}, \qquad (5.13)$$

где $K_s$ — отношение концентрации адсорбированных примесных атомов к их концентрации в близлежащих слоях расплава; $v_D$ — скорость роста, при которой за единицу времени происходит диффузионное изменение концентрации примеси в e раз. Это такая скорость, когда интервал времени между нарастанием соседних слоев равен времени «диффузионной релаксации» адсорбированных примесей.

Связь между концентрациями примеси в кристалле $C_т$ и в глубинных слоях расплава $C_ж$ в рассматриваемом случае осуществляется с помощью эффективного коэффициента распределения

$$K = \frac{K^*}{K^* + (1 - K^*)\, e^{-\Delta}}, \qquad (5.14)$$

где $K^*$ определяется по (5.13).

Формула (5.14) включает в себя несколько параметров, подлежащих экспериментальному определению, а именно: $\delta$, $K_0$, $K_s$ и $v_D$. При работе в области относительно небольших скоростей роста число этих параметров можно уменьшить, считая, что $K^*$ не зависит от $v$, а меняется только с кристаллографической ориентацией.

**Распределение примесей в выращиваемых кристаллах.** При изучении процессов легирования кристаллов, выращиваемых из расплава, все многообразие методов выращивания оказывается возможным свести к двум идеализированным схемам.

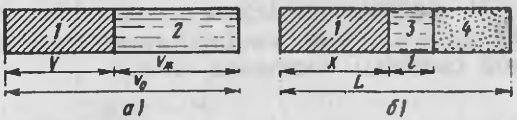



Рис. 5.4. Схемы основных кристаллизационных процессов:

*а* — нормальная направленная кристаллизация; *б* — зонная плавка (*1* — закристаллизовавшаяся часть; *2* — расплав; *3* — зона жидкой фазы; *4* — исходная загрузка)

Первая схема называется *нормальной направленной кристаллизацией* или *нормальным охлаждением*. В этом случае после плавления всего объема материала происходит медленная кристаллизация расплава в одном направлении (рис. 5.4, *а*). Вторая называется *зонной плавкой*. Здесь плавится не весь объем материала, а только небольшая его часть — зона (рис. 5.4, *б*). Обе схемы соответствуют большому числу реальных, широко используемых в промышленной практике процессов, причем более сложные схемы кристаллизации могут быть легко представлены как комбинации нормального охлаждения и зонной плавки.

Соответственно и формулы для распределения состава в этих методах могут быть получены из соответствующих формул основных

схем. Используя основные законы фазовых превращений в многокомпонентных системах, получим формулы для распределения состава в методах направленной кристаллизации и зонной плавки применительно к бинарной системе основной компонент — примесь при небольшой концентрации примеси.

Достаточно четкое и надежное математическое описание распределения компонентов при металлургических процессах направленной кристаллизации и зонной плавке бинарной системы может быть дано только в некотором приближении.

Рассмотрим основные допущения, лежащие в основе одного из наиболее распространенных приближений полупроводниковой металлургии, впервые наиболее четко сформулированном Пфанном. Основные допущения этого приближения, которое называют *пфанновским*, состоят в следующем:

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

$$D_{т} = 0. \tag{5.15}$$

2. Перераспределение компонентов и соответственно выравнивание состава в жидкой фазе происходят мгновенно, т. е. эффективный коэффициент диффузии в жидкой фазе

$$D_{ж} = \infty; \tag{5.16}$$

это условие обычно называют условием *полного перемешивания* жидкой фазы.

3. Величина эффективного коэффициента распределения, через который учитывается фазовая диаграмма кристаллизуемой бинарной системы, постоянна, т. е.

$$K = \text{const}. \tag{5.17}$$

Это допущение справедливо в области малых концентраций примеси, когда зависимости коэффициента распределения примесного компонента от концентрации фактически уже нет. Кроме того, как было уже отмечено, эффективный коэффициент распределения зависит не только от концентрации, но и от скорости роста кристалла $v$. Поэтому условие (5.17) подразумевает постоянство скорости роста во все время процесса: $v = \text{const}$.

4. При плавлении и затвердевании объем кристаллизуемого материала не изменяется, плотности жидкой и твердой фаз равны:

$$\rho_{т} = \rho_{ж} = \rho. \tag{5.18}$$

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

Опыт показывает, что в большинстве используемых при работе с разбавленными растворами процессов выращивания легированных

кристаллов использование допущений, лежащих в основе пфанновского приближения, вполне обоснованно. Переход к концентрированным растворам требует введения поправок к допущениям (5.17), (5.18).

Рассмотрим в пфанновском приближении распределение примеси в кристалле, выращиваемом из легированного расплава по каждой из двух идеализированных схем.

Распределение примесей при нормальной направленной кристаллизации. Этой схемой описывается легирование кристаллов в процессе роста в таких широко применяемых на практике процессах, как методы Бриджмена, Чохральского, Киропулуса.

Введем уравнение, описывающее распределение примеси в кристалле в процессе нормальной направленной кристаллизации. Пусть в некоторый момент количество расплава будет $V_ж$ (рис. 5.4, *а*). Обозначим через $C_ж$ и $C_т$ концентрации примесного компонента в этот момент в расплаве и кристалле соответственно, причем для определенности будем считать, что примесный компонент имеет меньшую температуру плавления, чем основной, т. е. $K<1$. Так как при нормальном охлаждении в начальный момент плавится весь образец, то его состав вследствие перемешивания усредняется и поэтому распределение примеси в кристалле не будет зависеть от ее распределения в исходной заготовке. Пусть при понижении температуры фронта кристаллизации закристаллизуется $dV_ж$ расплава. Количество примесного компонента, перешедшего из расплава в кристалл, будет $C_т dV_ж$. В жидкой фазе при этом останется избыточное по отношению к начальному количество примесного компонента $(C_ж—C_т)dV_ж$. Оно приведет к изменению концентрации примеси в расплаве

$$dC_ж = -\frac{C_ж - C_т}{V_ж} dV_ж, \tag{5.19}$$

или с учетом (5.17)

$$dC_ж = -\frac{C_ж - C_ж K}{V_ж} dV_ж = -\frac{(1-K)C_ж}{V_ж} dV_ж. \tag{5.20}$$

Знак минус перед дробью стоит потому, что при уменьшении объема расплава концентрация примесного компонента в нем увеличивается. Интегрирование (5.20) должно быть проведено при начальном условии

$$C_т|_{V_ж=V_0} = KC_ж|_{V_ж=V_0} = KC^0, \tag{5.21}$$

где $V_0$ — общий объем материала; $C^0$ — исходная концентрация примеси в жидкой фазе.

Разделим в (5.20) переменные и проинтегрируем его с учетом (5.17):

$$\int_{V_0}^{V_ж} \frac{d\,V_ж}{V_ж} = \int_{C^0}^{C_т/K} \frac{d\,C_ж}{(1-K)\,C_ж},$$

отсюда получаем

$$C_т = KC^0 (V_ж/V_0)^{K-1} \tag{5.22}$$

Перейдем в выражении (5.22) от доли расплава, остающейся жидкой в момент кристаллизации слоя состава $C_т(V_ж)$, к более удобной для анализа величине — доле вещества, закристаллизовавшейся к этому моменту $g$. Согласно рис. 5.4, *а*,

$$g = 1 - (V_ж/V_0). \tag{5.23}$$

Подставляем (5.23) в (5.22):

$$C_т(g)/C^0 = K(1-g)^{K-1}. \tag{5.24}$$

Из полученного в пфанновском приближении выражения (5.24) следует, что отношение концентрации примеси в твердой фазе к начальной ее концентрации в расплаве зависит только от коэффициента распределения примеси и доли расплава, закристаллизовавшейся к моменту затвердевания соответствующего участка кристалла.

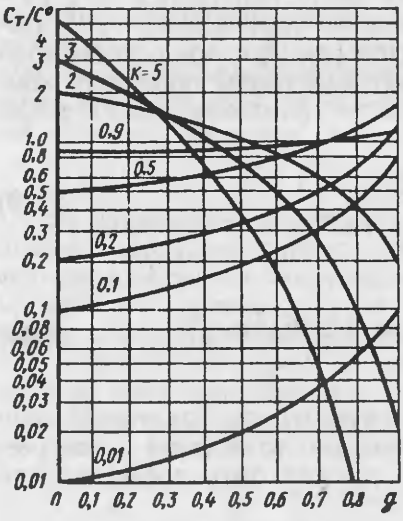



Рис. 5.5. Теоретическое распределение относительной концентрации примеси с различными значениями коэффициента распределения по длине кристаллов, выращенных нормальной направленной кристаллизацией

Кривые, иллюстрирующие полученное выражение в виде зависимостей относительных концентраций $C_т(g)/C^0$ от $g$ для различных значений коэффициента распределения, приведены на рис. 5.5. Из этого рисунка видно, что при $K<1$ отношение $C_т(g)/C^0$ по мере приближения $g$ к 1 неограниченно возрастает, т. е., как бы ни была мала начальная концентрация примеси в расплаве $C^0$, концентрация ее в конечных частях кристалла, согласно (5.24), должна быть безгранично большой, что противоречит физическому смыслу.

Это противоречие появляется вследствие того, что одно из главных допущений пфанновского приближения (5.17) в конечных

частях кристалла заведомо не выполняется, формула (5.24) и участки кривых на рис. 5.5 для этих частей кристаллов заведомо несправедливы.

Полученное выражение (5.24) для легирования кристалла при нормальной направленной кристаллизации, как мы уже отмечали, справедливо и для описания процессов легирования кристаллов при выращивании их, например, методами Бриджмена, Чохральского, Киропулоса.

Величина $g$ в этих методах может выражаться через отношение масс, длин и объемов закристаллизовавшейся части. Этот выбор определяется только соображениями удобства.

Распределение примесей при зонной плавке. Рассмотрение процесса легирования кристаллов, выращиваемых по схеме зонной плавки, также рассмотрим в пфанновском приближении. Введем дополнительное допущение, что в течение всего процесса объем расплавленной зоны остается постоянным. Так как описание процесса обычно подразумевает использование тиглей и исходных заготовок с постоянным сечением, то допущение о постоянстве объема расплавленной зоны сводится к допущению о постоянстве ее длины $l$ в течение всего времени процесса:

$$l = \text{const}. \tag{5.25}$$

Кроме того, поскольку при зонной плавке весь образец сразу не плавят, его состав не усредняется и поэтому распределение примеси в кристалле после зонной плавки в отличие от нормальной направленной кристаллизации должно зависеть от вида исходного распределения примеси в заготовке.

Рассмотрим распределение примеси в кристалле после однократного прохождения расплавленной зоны через равномерно легированный до концентрации $C^0$ слиток длиной $L$ и постоянной площадью сечения $s$. Пусть зона длиной $l$ находится на расстоянии $x$ от начала слитка (см. рис. 5.4, *б*). Положение зоны определяем по положению ее границы затвердевания. Концентрацию примеси в расплавленной зоне обозначим через $C_{ж}(x)$. Рассмотрим баланс примеси в зоне в процессе ее движения.

Если зона сдвинется на расстояние $\mathrm{d}x$, то в расплав у фронта роста кристалла оттеснится примесь в количестве

$$\mathrm{d}M_{ж} = (1 - K)\, C_{ж}\, s\, \mathrm{d}x. \tag{5.26}$$

У другого края зоны, где произошло расплавление слоя исходного слитка, в зону поступает количество примеси

$$\mathrm{d}M'_{ж} = C^0 s\, \mathrm{d}x. \tag{5.27}$$

На фронте кристаллизации в расплав оттесняются только примеси, в то время как на фронте плавления в расплав одновременно с примесью поступает и объем $s\,dx$ чистого материала. Общее изменение количества примеси в зоне будет

$$d M''_{ж} = [C^0 - C_{ж}(x)]\, s\, d x, \tag{5.28}$$

а изменение концентрации примеси в расплавленной зоне при ее перемещении на $dx$ составит

$$d C_{ж} = \frac{d M_{ж} + d M''_{ж}}{l s} = \frac{(1-K) C_{ж} s + (C^0 - C_{ж}) s}{l s} d x =$$

$$= -\frac{K C_{ж} + C^0}{l} d x. \tag{5.29}$$

Для решения (5.29) необходимо записать еще начальное условие. Исходя из равномерности распределения примеси в исходном слитке и условия полного перемешивания (5.16) концентрация примеси в начальной зоне равна

$$C_{ж} = (0) = \frac{1}{l} \int_0^l C^0(x)\, d x = C^0. \tag{5.30}$$

Интегрирование (5.29) с учетом (5.30) дает

$$C_т(x) = C^0 [1 - (1-K) e^{-Kx/l}]. \tag{5.31}$$

Формула (5.31) верна на участке кристалла от $x=0$ до $x=L-l$. Действительно, когда граница кристаллизации зоны будет находиться в точке $x=L-l$, через границу плавления прекратится всякое поступление материала и дальнейшее движение зоны будет сопровождаться сокращением объема расплава. Таким образом, начиная с точки $x=L-l$ кристаллизация расплава происходит по схеме нормальной направленной кристаллизации и соответственно распределение примеси на последнем участке описывается зависимостью (5.24), где в качестве $C^0$ должна быть взята величина $C_т(L-l)$, определяемая по (5.31).

Распределение концентраций примеси в кристалле, описываемое (5.31), можно выразить в приведенных координатах, которые представляют собой расстояния от начала образца, выраженные в единицах длины расплавленной зоны:

$$a = x/l. \tag{5.32}$$

При этом приведенная длина кристалла будет

$$A = L/l. \tag{5.33}$$

Исходя из (5.30) и (5.32), выразим зависимость изменения относительной концентрации примеси вдоль кристалла в приведенных координатах:

$$C_т(a)/C^0 = 1 - (1-K) e^{-Ka}; \tag{5.34}$$

в них вид кривой относительной концентрации $C_т(a)/C^0$ уже не зависит от длины зоны и определяется только коэффициентом распределения. Формула (5.34) справедлива на участке кристалла $0 \leqslant a \leqslant A-1$. На рис. 5.6 иллюстрируется зависимость относительных концентраций от относительных длин для различных коэффициентов распределения примеси после одного прохода расплавленной зоны через слиток постоянного исходного состава. Кривые нанесены для начального участка кристалла длиной $9a$, вся приведенная длина которого $A \geqslant 10$. Участок нормального охлаждения не нанесен. Проведенный анализ распределения примесей в пфанновском приближении применим к очень широкому классу примесей в кристаллах диэлектриков и полупроводников. Однако на практике в целом ряде случаев кристаллы необходимо легировать летучими примесями либо работать с кристаллами диссоциирующих соединений. В этих случаях при анализе распределения состава в процессе выращивания кристалла в приближениях полного перемешивания должен быть учтен обмен летучим компонентом между расплавом и газом. Такой учет в общем случае сделан в теории Бумгардта. В этой теории сохраняются все допущения пфанновского приближения, кроме допущения о нелетучести примеси. Учет газовой фазы производится следующим образом. Во-первых, считается, что обмен примесью между кристаллом и газовой фазой не происходит или скорость установления равновесия на границе раздела кристалл—газ принимают равной нулю:

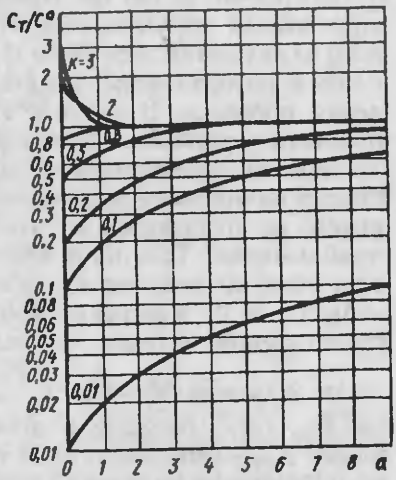



Рис. 5.6. Теоретическое распределение относительной концентрации примеси с различными значениями коэффициента распределения по длине кристаллов, выращенных зонной плавкой

$$w_{тг} = 0 \qquad (5.35)$$

Во-вторых, полагается, что внутрифазное равновесие в жидкости и в газе успевает устанавливаться на всех стадиях процесса. В то же время на межфазной поверхности газ—расплав оно не достигается. Лимитирует этот процесс скорость обмена компонентами между фазами, определяемая согласно основному уравнению массопередачи формулой

$$w_{жг} = \frac{\mathrm{d}\, C_ж}{\mathrm{d}\, \tau} = \frac{K_{жг}}{\varkappa} (C^*_ж - C_ж), \qquad (5.36)$$

где $C^*_ж$ — равновесная концентрация летучей примеси в расплаве, соответствующая заданному давлению примеси в газовой фазе; $K_{жг}$ — коэффициент массопередачи; $\varkappa$ — отношение объема расплава $V$ к его поверхности $s$, находящейся в контакте с газовой фазой:

$$\varkappa = V/s. \tag{5.37}$$

В отличие от случая пфанновского приближения в бумгардтовском нельзя получить общую формулу для всех случаев нормального охлаждения, так как в (5.36) входит площадь поверхности расплава $s$, которая может меняться в зависимости от способа осуществления процесса. В связи с этим анализ распределения состава в процессе нормального охлаждения при наличии летучего компонента должен проводиться отдельно в каждом конкретном случае. Способ вычисления распределения концентраций примеси при этом ничем не отличается от способа, применяемого в пфанновском приближении. Так, на основании баланса примеси, захватываемой растущим кристаллом из расплава и испаряющейся из него в вакуум ($C^*_ж = 0$), изменение концентрации примеси в расплаве, кристаллизуемом методом Чохральского, выражается уравнением

$$C_ж/C^0 = (1-g)^{K+(K_{жг}/v)(s_р/s_к)-1}, \tag{5.38}$$

где $C_ж$, $C^0$ — текущая и исходная концентрации примеси в расплаве; $s_р$ — свободная площадь поверхности расплава; $s_к$ — площадь поперечного сечения кристаллов; $v$ — скорость кристаллизации расплава.

Для вертикального метода Бриджмена $s_р = s_к$ и изменение концентрации примеси в расплаве в ходе кристаллизационного процесса в вакууме ($C^*_ж = 0$) составляет

$$C_ж/C^0 = (1-g)^{K+K_{жг}/v-1}. \tag{5.39}$$

При анализе распределения летучей примеси по длине кристалла в процессе зонной плавки следует учитывать массы примесей: поступающую в расплавленную зону из твердой загрузки, захватываемую растущим кристаллом и испаряющуюся из расплава (или поступающую в него из газовой фазы). Изменение концентрации примеси в расплавленной зоне с учетом этого при использовании исходной загрузки с равномерным (в среднем) распределением после одного прохода расплавленной зоны в вакууме ($C^*_ж = 0$) выражается уравнением

$$C_ж/C^0 = \frac{1-[1-K-(K_{жг}/v)(s_р/s_к)]\,e^{-(x/l)[K+(K_{жг}/v)(s_р/s_к)]}}{K+(K_{жг}/v)(s_р/s_к)}. \tag{5.40}$$

Для определения текущей концентрации летучей примеси в кристалле умножают значение текущей концентрации примеси в расплаве $C_ж$, определенное по (5.38) — (5.40), на действующий эффективный коэффициент распределения $K$.

**Методы получения однородно легированных монокристаллов.** Как известно, важнейшие электрофизические свойства кристаллов полупроводниковых и диэлектрических материалов определяются концентрациями содержащихся в них примесей. Требования стабильности и воспроизводимости параметров приборов, изготовляемых на основе легированных монокристаллов, ставят как одну из важнейших задачу получения кристаллов с однородным распределением содержащихся в нем легирующих примесей.

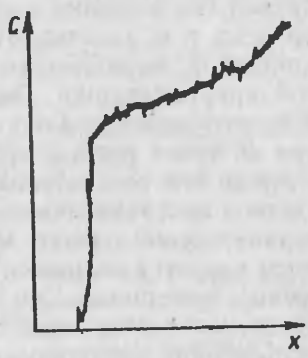



Рис. 5.7. Сочетание макронеоднородностей с микронеоднородностями распределения концентрации примеси по длине выращенного кристалла

Существует множество факторов, вызывающих появление неоднородностей по длине и поперечному сечению в растущем кристалле. Неоднородности по причинам их возникновения можно разделить на *фундаментальные* и *технологические*. Фундаментальные неоднородности связаны с закономерными изменениями состава растущего кристалла, обусловленными основными законами фазовых превращений в многокомпонентных системах. Эти закономерные неоднородности охватывают весь объем выращенного кристалла, и их часто называют *сегрегационными* нарушениями постоянства состава. На эти закономерные неоднородности состава по мере роста кристалла накладываются технологические неоднородности, имеющие незакономерный характер (рис. 5.7). Эти неоднородности связаны с нарушениями стабильности условий роста кристаллов, вызываемыми несовершенством применяемых на практике технологических процессов и аппаратуры. Такого рода неоднородности, как правило, охватывают небольшие объемы кристалла, и их называют *локальными*.

Современный уровень конструирования и производства технологической аппаратуры для выращивания монокристаллов полупроводников и диэлектриков позволяет свести к минимуму неоднородности состава кристаллов, вызываемые некоторыми технологическими причинами. В то же время возникающие одновременно с этими неоднородности, вызываемые фундаментальными причинами при обычном процессе роста кристалла (рис. 5.7), очень велики. В связи с этим главной задачей при получении однородных по составу и свойствам кристаллов является разработка методов борьбы с фундаментальными неоднородностями; в отличие от технологических они не могут быть уменьшены путем технологического усовершенствования аппаратуры и процессов, поэтому для борьбы с ними необходимо разрабатывать специальные методы.

Рассмотрим вначале главные из этих методов, после чего кратко проанализируем основные технологические неоднородности состава и методы их уменьшения.

**Сегрегационные методы выравнивания состава кристаллов.** Сегрегационные методы выравнивания состава получаемых кристаллов можно разделить на *пассивные* и *активные*. В первом случае монокристаллы с заданной однородностью распределения примеси получают без внесения каких-либо изменений в кристаллизационный процесс, т. е. используют приблизительно равномерную часть монокристалла, выращенного из расплава обычным методом направленной кристаллизации. Под активными методами подразумевают такие, которые позволяют активно влиять на ход процесса легирования во время роста и программировать процесс изменения состава. Прежде чем рассматривать пассивные и активные методы выравнивания и программирования состава, необходимо ввести критерий для сравнительной оценки эффективности этих методов. Таким критерием является величина, называемая *выходом процесса* или *выходом годного материала*. При этом выходом принято называть отношение части количества вещества с необходимыми для дальнейшего использования свойствами к общему его количеству, подвергнутому технологической обработке. Количественно выход процесса выражают в объемных или массовых единицах. Если плотность вещества в процессе технологической обработки не меняется, то эти значения будут совпадать друг с другом. Так как для процессов перекристаллизации это имеет место, то при количественном выходе процесса значения выхода, выраженные в объемных и массовых единицах, совпадают. Более удобно использовать объемные единицы.

Величина выхода процесса зависит от требований к материалу, которые задаются условиями использования кристалла. Требования сводятся к тому, что концентрация легирующей примеси в кристалле $C_т$ должна отличаться от требуемого значения $\overline{C}_т$ не больше чем на некоторую величину $p$, которая называется *допустимым разбросом состава* и выражается в относительных единицах.

Распределение состава в кристалле, получаемое в результате какого-либо процесса кристаллизации, всегда можно описать зависимостью вида $C_т = f(\xi)$, где через $\xi$ обозначена некоторая обобщенная координата, характеризующая процесс. Выбор в качестве того или иного параметра процесса определяется только соображениями удобства. Так, для процесса нормального направленного охлаждения в качестве $\xi$ удобно брать долю закристаллизовавшегося материала $g$, а для зонной плавки — приведенную длину $a$. Задаваемая величина $p$ определяет пределы допустимых колебаний $C_т(\xi)$ вдоль кристалла, причем в этих пределах $C_т(\xi)$ может быть как больше, так и меньше $\overline{C}_т$ (рис. 5.8). Для того чтобы монокри-

сталл в точке $\xi_0$ был пригоден для использования, состав его в этой точке должен удовлетворять неравенству

$$\left| \frac{C_т(\xi_0) - \bar{C}_т}{\bar{C}_т} \right| \leqslant p. \qquad (5.41)$$

На графике концентраций (рис. 5.8) величина $C_т(\xi)$, удовлетворяющая неравенству (5.41), будет лежать между линиями, ограничивающими область допустимого разброса, т. е. концентрации примеси в пригодном для использования монокристалле находятся в интервале

$$(1+p)\bar{C}_т \geqslant C_т(\xi) \geqslant (1-p)\bar{C}_т. \qquad (5.42)$$

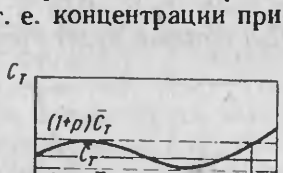



Рис. 5.8. Определение выхода годного кристалла по значению допустимого разброса

Если объем кристалла $V_p$, в котором выполняется неравенство (5.41), отнести ко всему объему материала, участвующему в процессе $V$, то получим долю пригодного монокристалла, или величину выхода процесса для данного допустимого отклонения $p$:

$$r_p = V_p/V. \qquad (5.43)$$

Имея аналитическое выражение для распределения состава $C_т(\xi)$ в кристалле, выращиваемом каким-либо методом, с помощью (5.41) можно рассчитать величину теоретического выхода $R_p$ для этого процесса. Так как теоретический расчет распределения $C_т(\xi)$ описывает только сегрегационный разброс состава, то вследствие несовершенства установок и методик, приводящих к локальному разбросу состава вокруг сегрегационного распределения, величина теоретического выхода $R_p$ характеризует максимальный предел, выше которого нельзя увеличить реальный выход $r_p$, т. е.

$$r_p \leqslant R_p. \qquad (5.44)$$

Пассивные методы выравнивания состава. Однородные кристаллы полупроводников и диэлектриков проще всего получить, используя без всяких изменений обычные кристаллизационные процессы: нормальное направленное охлаждение (методы Бриджмена, Чохральского и т. д.) и зонную плавку. Как мы уже отмечали выше, в этом случае используют приблизительно равномерную часть кристалла. Оценим эффективность таких процессов получения однородных кристаллов. Анализ кривых распределения примесей в этих процессах (см. рис. 5.5; 5.6) показывает, что наиболее равномерная часть кристалла примыкает к одному из его концов. Поэтому целесообразно использовать именно эти части.

При выращивании легированных кристаллов методом нормального направленного охлаждения состав исходного расплава обычно задается так, чтобы требуемая концентрация примеси получалась в

начальной части слитка, т. е. в точке $g=0$. Тогда по отношению к этой точке и следует оценивать разброс состава в выращиваемом кристалле. Необходимо положить

$$\overline{C}_т = C_т(g=0) = KC^0. \qquad (5.45)$$

Найдем $g^p$, при котором разница между $C_т(g)$ и $\overline{C}_т$ достигнет максимально допустимых значений $p$. Часть кристалла между $g=0$ и $g=g^p$ (рис. 5.9) и определит величину теоретического выхода $R_p$, которая будет просто равна $g^p$. Используя в выражении (5.41) знак равенства и подставляя в него выражения (5.24) и (5.45), получаем

$$\frac{KC^0(1-g^p)^{K-1}-KC^0}{KC^0} = \pm p. \qquad (5.46)$$

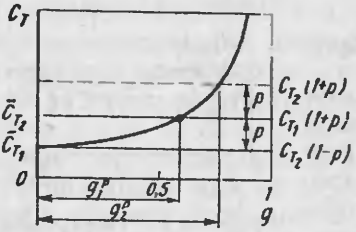



Рис. 5.9. Влияние выбора концентрации $\overline{C}_т$ на теоретический выход процесса $R_p$:

$\overline{C}_{т_1}$ соответствует выбору $C_т = C_т(g=0)$; $\overline{C}_{т_2}$ соответствует $C_т = C_т(g \neq 0)$

Условимся, что как в (5.46), так и в последующих выражениях верхний знак относится к случаю $K<1$, а нижний — для $K>1$. Решая (5.46) относительно $g^p$, находим

$$R_p = g^p = 1-(1 \pm p)^{1/(K-1)}. \qquad (5.47)$$

Полученная формула позволяет оценить величины теоретического выхода с заданным разбросом $p$ по длине слитка при различных значениях коэффициента распределения примеси. Так, при $K = 0{,}1$ и $p = \pm 10\ \%$ теоретический выход составляет 10,5 %. Повышение требований к однородности слитка приводит к еще большему снижению теоретического выхода. Несмотря на низкую эффективность получения однородного материала, этот метод благодаря своей простоте иногда применяется при получении легированных монокристаллов методом Чохральского. Размер кристалла может быть получен достаточно большим, если выращивание производится из большого по сравнению с кристаллом объема расплава. Кроме того, теоретический выход может быть несколько увеличен оптимальным выбором в качестве эталонной концентрации величины $\overline{C}_{т_2}(g)$, где $g \neq 0$ (рис. 5.9). Увеличение $R_p$ в этом случае происходит за счет того, что при $g<g_1^p$ отклонение $C_т(g)—C_т(g)_1^p$ имеет один знак, а при $g>g_1^p$ — другой.

Рассмотрим теперь возможности использования приблизительно равномерной части легированных кристаллов, выращиваемых обычным методом зонной плавки. Теоретический выход процесса в этом случае зависит от распределения примеси в исходном для перекристаллизации материале. Наиболее распространенным в данной технологии является равномерное в среднем исходное распределение примеси. Образцы с таким распределением могут быть приготовлены, в частности, путем измельчения и тщательного переме-

шивания исходных компонентов. Распределение состава после однократного прохода зоны через такой образец имеет вид (5.34). Из рис. 5.6 видно, что в наиболее равномерной части кристалла состав перекристаллизованного слитка близок к $C^0$, поэтому это значение целесообразно выбрать в качестве $\overline{C}_\tau$. С учетом этого и пользуясь выражениями (5.34) и (5.41), находим координату $a^p$, при которой величина относительного разброса равна

$$a^p = \frac{1}{K} \ln \left( \pm \frac{1-K}{p} \right) = \frac{1}{K} \ln \left| \frac{1-K}{p} \right|. \qquad (5.48)$$

Величина, стоящая под знаком логарифма, всегда будет положительной, так как знак перед $p$ меняется одновременно с изменением знака $(1-K)$. В связи с этим для упрощения записи введен знак абсолютной величины.

Участок кристалла, удовлетворяющий требованиям заданного разброса состава, будет расположен между точкой $a^p$ и координатой начала последней зоны $(A-1)$, кристаллизующейся по закону нормального охлаждения. Отсюда теоретический выход годного кристалла после однократного прохода зоны через равномерный в среднем исходный образец будет равен

$$R_p \geqslant \frac{(A-1)-a^p}{A} = \frac{(A-1)-\frac{1}{K} \ln \left| \frac{1-K}{p} \right|}{A} \qquad (5.49)$$

Полученная формула верна при условии, что $a^p \leqslant (A-1)$. В противном случае величина теоретического выхода будет равна нулю. Действительная величина выхода годного кристалла будет выше, нежели рассчитываемая с помощью (5.49), так как при расчете мы не учитывали некоторой доли годного вещества, получаемого при кристаллизации последней зоны по закону нормального охлаждения. Это учитывается введением в (5.49) знака неравенства.

Выражение (5.49) для случая $K \ll 1$ можно упростить, разлагая $\ln(1-K)$ в ряд и ограничиваясь первым членом разложения:

$$R_p \approx 1 + \frac{\ln p}{KA}. \qquad (5.50)$$

Анализируя (5.49) и (5.50), легко прийти к выводу, что при одинаковых $A$ и $p$ теоретический выход тем больше, чем коэффициент распределения ближе к единице. Кроме того, с возрастанием приведенной длины кристалла $A$ теоретический выход возрастает и в пределе стремится к значению $(A-1)/A$. При больших $A$ значение $R_p$ уже мало отличается от единицы. Таким образом, вне зависимости от $K$ и $p$ величина $R_p$ для однократного прохода расплавленной зоны через равномерный в среднем образец может быть сделана достаточно близкой к 100 %. Следовательно, данный метод может удовлетворить большинству практических требований при получении однородных кристаллов, если только приведенная длина слит-

ка $A$ будет достаточно велика. В некоторых случаях ее можно увеличить, уменьшая до определенных пределов длину расплавленной зоны.

Эффективным способом повышения теоретического выхода в данном методе выращивания кристаллов является выравнивание существенно неоднородного распределения примесей в начальной части слитка (см. рис. 5.6). Для этого в начальной части кристалла длиной в одну зону создается средняя концентрация примеси, в $K$ раз меньшая, чем в остальной части кристалла, т. е. исходное распределение примеси в кристалле имеет вид

$$C^0(a) = \begin{cases} \int_0^1 C^0(a)\,\mathrm{d}\,a = C^0_{\text{н}} = C_p/K, \quad 0 \leqslant a \leqslant 1, \\ C_p, \qquad 1 < a \leqslant A. \end{cases} \tag{5.51}$$

Метод создания такого исходного распределения примеси получил название *целевой загрузки*. Для примесей с $K<1$ такое распределение проще всего создается легированием расплава после создания в начальной части образца расплавленной зоны. В этом случае жидкая зона при движении вдоль образца с самого начала имеет состав, равновесный с плавящейся частью, так как в нее через границу плавления входит ровно столько примеси, сколько уходит через границу кристаллизации. Вследствие этого и состав выращиваемого кристалла будет постоянным по всей его длине, за исключением его конца, где кристаллизация идет по закону нормального охлаждения. Величина теоретического выхода при целевой загрузке будет равна

$$R_p \geqslant (A-1)/A. \tag{5.52}$$

Этот теоретический выход является максимально достижимым для зонной плавки. Следует подчеркнуть, что в данном случае величина $R_p$ не зависит от значений $K$ и $p$.

Одним из практически важных пассивных методов получения равномерно легированных кристаллов является *метод прохождения легирующей зоны через чистый исходный образец*. Так, если в расплавленную в начале такого кристалла зону ввести легирующую примесь, то начальное распределение состава для процесса зонной плавки будет иметь вид

$$C^0(a) = \begin{cases} \int_0^1 C^0(a)\,\mathrm{d}\,a = C_{\text{н}}, \quad 0 \leqslant a \leqslant 1, \\ 0, \qquad 1 < a \leqslant A. \end{cases} \tag{5.53}$$

Изменение концентрации примеси в расплаве при сдвиге зоны на $\mathrm{d}a$ будет

$$\mathrm{d}\,C_{\text{ж}} = -KC_{\text{ж}}\,\mathrm{d}\,a. \tag{5.54}$$

Интегрируя (5.54) при граничном условии (5.53), находим распределение концентрации примеси, получаемое при легировании чистого кристалла из начальной расплавленной зоны:

$$C_т(a) = KC_н e^{-Ka}. \tag{5.55}$$

Анализ (5.51) показывает, что при достаточно малом коэффициенте распределения $K \ll 1$ величина $C_т$ с координатой $a$ практически меняться не будет. Это обусловлено тем, что при $K \ll 1$ при кристаллизации расплава из зоны уходит настолько мало примеси, что состав жидкой фазы почти не меняется.

Расчет величины теоретического выхода для однократного прохождения легирующей зоны через чистый исходный образец производится стандартным методом. При этом в качестве $C_т$ из соображений, связанных с удобством практической работы, берется величина $C_т(0) = KC_н$. Расчеты дают, что $R_p$ в рассматриваемом методе будет наименьшей из двух возможных значений:

$$R_p = \min \begin{cases} (A-1)/A, \\ [1/(KA)] \ln 1/(1-p) \approx p/(KA). \end{cases} \tag{5.56}$$

Данный метод получения равномерно легированных кристаллов целесообразно применять для примесей с $K \ll 1$.

Помимо рассмотренных пассивных методов получения однородно легированных кристаллов методом зонной плавки, где осуществляется всего один проход расплавленной зоны, существуют методы, в которых проход расплавленной зоны производится многократно как в одном направлении по замкнутому кольцеобразному образцу, так и во встречных направлениях попеременно от одного конца слитка к другому и обратно. При этом достигается некое предельное распределение состава. Такие режимы получения материала называют *зонным выравниванием*, и они при любых $K$ и любых сколь угодно малых значениях допустимого разброса $p$ позволяют получать предельное значение $R_p$, равное $(A-1)/A$. Это обстоятельство является большим достоинством зонного выравнивания. Однако необходимость многократных проходов расплавленной зоны резко увеличивает время, необходимое для получения однородного материала по сравнению с другими процессами выравнивания, что невыгодно на производстве. Поэтому зонное выравнивание применяется лишь в исключительных случаях, таких, как работа с концентрированными твердыми растворами, с многокомпонентными системами и системами с неизвестным спектром примесей, а также и в исследовательских работах.

Активные методы выравнивания состава кристаллов. Эти методы служат для повышения выхода материала с равномерным распределением примеси по длине и отличаются от пассивных методов тем, что в течение всего кристаллизационного процесса в него по определенной программе вносятся из-

менения. Активные методы выравнивания состава можно разбить на две основные группы.

Первая группа включает методы, в которых с целью поддержания концентрации примеси в расплаве в течение всего процесса выращивания монокристалла постоянной производят подпитку расплава либо чистой твердой, жидкой или паровой фазой (если $K<1$), либо содержащей легирующую примесь (если $K>1$). Ко второй группе относятся методы, в которых изменяются сами условия роста монокристаллов. При этом программа изменения кристаллизационного процесса обеспечивает постоянство скорости захвата примеси в течение всего процесса выращивания монокристалла. Помимо этих двух групп возможны и их комбинации, когда подпитка расплава может, а иногда и обязательно должна сопровождаться программированием процесса кристаллизации.

Рассмотрим первую группу методов, связанную с подпиткой кристаллизуемого расплава легирующей примесью. В этих методах в процессе кристаллизации должны соблюдаться следующие условия: $C_ж=\text{const}$; $K=\text{const}$; $v=\text{const}$; $C_т=KC_ж=\text{const}$.

Система процесса выращивания однородного кристалла с помощью подпитки в наиболее общем виде включает в себя следующие элементы: растущий кристалл, расплав и поступающую в него подпитывающую массу. Как мы уже отмечали, подпитывающая масса может находиться в любом агрегатном состоянии: твердом, жидком и газообразном. Процесс введения подпитывающей массы в расплав может быть построен по двум схемам. В первой из них подпитка вводится в расплав *механически*, т. е. принудительным путем, например сбрасыванием, сливанием материала. Во второй схеме поступление в расплав подпитывающего материала регулируется самими отклонениями состава расплава от некоторого заданного значения, определяемого составом подпитывающей массы. Движущей силой процесса подпитки в данном случае является отклонение соотношения составов расплава и подпитки от равновесного. В этом случае процесс подпитки будет протекать до установления этого равновесия. В соответствии с этим такие процессы называют *процессами равновесной подпитки*. Рассмотрим отмеченные схемы осуществления подпитки расплава.

Механическая подпитка расплава твердой фазой. Возможны два способа осуществления подпитки расплава твердой фазой (рис. 5.10). Идея первого способа принадлежит Д. А. Петрову и состоит в опускании в расплав подпитывающего стержня. Второй способ подпитки называют *методом расплавленного слоя*, и он имеет ряд разновидностей. Модификациями его являются гарнисажные или автотигельные процессы (см. гл. 4).

Процессом подпитки в первом способе (рис. 5.10, *а*) можно управлять меняя площадь подпитывающего стержня $s_п$, его состав $C_п$ и механическую скорость его подачи. При необходимости в расплав может одновременно вводиться несколько стержней. Подпитываю-

щий стержень может быть как спрессован из порошков (и его плотность $\rho_п$ тогда будет отличаться от плотности вытягиваемого кристалла), так и представлять собой чистый поликристалл с плотностью, близкой к плотности выращиваемого кристалла: $\rho_п = \rho_т$. Чтобы получить основное уравнение для процесса выравнивания в данном методе, необходимо стандартным методом в пфанновском приближении составить уравнение баланса примеси в расплаве и приравнять изменение концентрации примеси нулю $dC_ж = 0$. Полученное уравнение в общем случае имеет вид

$$-KC_ж s_т\left[f_т s - f_т s_п \frac{\rho_п}{\rho} - f_п s_ц \frac{\rho_п}{\rho}\right] + \\ + C_ж\left[f_т s_т - f_п s_п \frac{\rho_п}{\rho}\right] s + C_п s_п \frac{\rho_п}{\rho} \times \\ \times [f_п s - f_п s_т - f_т s_т] = 0, \qquad (5.57)$$

где $s$ — площадь тигля; $s_т$ — площадь поперечного сечения вытягиваемого кристалла; $\rho = \rho_т = \rho_ж$ — плотность кристалла и расплава; $f_г$, $f_п$ — скорости вытягивания кристалла и подачи подпитывающей массы, причем они считаются положительными в нормальном режиме работы, когда кристалл вытягивается, а подпитка подается вниз. Действительные скорости роста $f_т$ и подпитки $f_п$ отличаются от задаваемых и синхронизируемых механическим путем $f_т$ и $f_п$ на скорость опускания расплава $w$, которую считают положительной при опускании уровня расплава. Рассматривая баланс массы расплава и тигля, легко получить

$$w = \frac{s_т f_т - \dfrac{\rho_п}{\rho} s_п f_п}{s - s_т - s_п \dfrac{\rho_п}{\rho}}. \qquad (5.58)$$

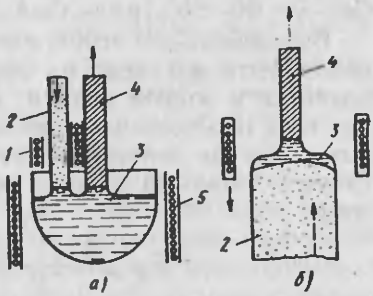



Рис. 5.10. Способы осуществления механической подпитки расплава твердой фазой:
*а* — способ подпитки по Д. А. Петрову; *б* — способ расплавленного слоя (*1* — печь подогрева подпитки; *2* — подпитка; *3* — кристалл; *4* — расплав; *5* — основная печь установки)

С помощью основного уравнения (5.57) для любого варианта механической подпитки расплава опускающимся стержнем легко найти условия, обеспечивающие получение однородного кристалла. Так, например, для наиболее интересного с практической точки зрения режима получения легированных кристаллов, когда

$$f_т = v_т = f_п, \; w = 0, \qquad (5.59)$$

решение уравнения (5.57) сводится к отысканию нужной концентрации $C_п$ при заданных $\overline{C}_т = KC_ж$; $s_т$; $s_п$ и $s$ либо, наоборот, к отысканию $s_п$ при известных остальных параметрах процесса. Так, для режима (5.59) из (5.57) можно получить, что

$$C_п = \overline{C}^т \frac{\left(s - 2s_п \frac{\rho_п}{\rho}\right) s_т}{(s - 2s_т)\frac{\rho_п}{\rho} s_п} - \frac{\overline{C}_т \left(s_т - s_п \frac{\rho_п}{\rho}\right)}{K(s - 2s_т)\frac{\rho_п}{\rho} s_п}. \quad (5.60)$$

В том случае, если сечения вытягиваемого кристалла и стержня подпитки равны, (5.60) упрощается до

$$\rho_п C_п = \rho \overline{C}_т, \quad (5.61)$$

а если и плотности их равны, то

$$C_п = \overline{C}_т, \quad (5.62)$$

т. е. состав подпитывающего стержня должен быть равен составу растущего кристалла.

Рассмотренный способ позволяет получать однородные монокристаллы с высоким выходом и большим диапазоном уровней легирования. Этот способ также перспективен и для выращивания монокристаллов твердых растворов, например, в таких системах, как Ge—Si; Bi—Sb, InAs—GaAs и т. п.

Выражение для теоретического выхода в данном процессе легко может быть получено из формальной аналогии между процессом подпитки и зонной плавки. Действительно, при строгом выполнении всех необходимых требований состав кристалла будет постоянным, пока не закончится подпитывающий стержень. После этого начнется обычный процесс нормального охлаждения. Таким образом,

$$R_p \geqslant \frac{(V_0 + V_п) - V_р}{V_0 + V_п} = \frac{A - 1}{A}, \quad (5.63)$$

где $V_0$ и $V_п$ — начальные объемы расплава и подпитки; $V_р$ — объем расплава в момент окончания подпитки;

$$A = (V_0 + V_п)/V_р. \quad (5.64)$$

В другом способе механической подпитки твердой фазой — методе расплавленного слоя — слиток подпитывающего материала помещают в нижней части кристалла, выращивание которого ведут с вершины подпитывающего слитка, подплавляемой специальным нагревателем (рис. 5.10, *б*). Рост кристалла в этом случае сопровождается синхронным перемещением подпитывающего слитка вверх. Несмотря на некоторые принципиальные отличия этого способа подпитки от способа Петрова, процедура анализа условий выравнивания состава выращиваемого слитка и величины выхода год-

ных кристаллов в этих методах близки. Однако метод расплавленного слоя имеет определенные преимущества: возникающие в расплаве концентрационные и тепловые потоки, определяющие локальное распределение примесей и дислокаций в сечении кристалла, симметричны, и, что очень важно, процесс выращивания кристаллов проводится в более чистых бестигельных условиях. Вследствие этого методы выращивания кристаллов в автотиглях получают все большее развитие.

Механическая подпитка расплава жидкой фазой. Механическую подпитку кристаллизуемого расплава жидкой фазой чаще всего осуществляют при выращивании кристал-

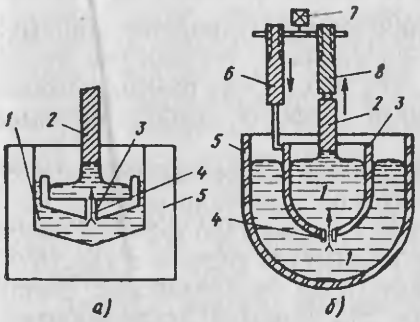



Рис. 5.11. Основные варианты капиллярной подпитки:

*а* — плавающий тигель; *б* — механически опускаемый тигель (*1* — расплав; *2* — кристалл; *3* — внутренний тигель; *4* — капиллярная трубка; *5* — внешний тигель; *6* — держатель внутреннего тигля; *7* — двигатель; *8* — держатель кристалла)

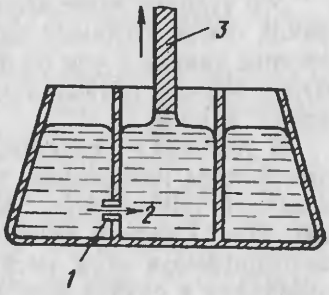



Рис. 5.12. Схема капиллярного тигля:

*1* — капиллярный канал; *2* — расплав; *3* — кристалл

лов методом Чохральского. Из этих процессов наибольшее распространение получили два: вытягивание монокристаллов из расплава в плавающем тигле или в тигле, механически перемещающемся относительно внешнего контейнера, с которым они связаны капиллярным каналом (рис. 5.11); вытягивание кристалла из тигля, разделенного на части неподвижной перегородкой, через которую рабочая часть тигля и подпитывающая соединены капиллярным каналом (рис. 5.12). В обоих процессах в рабочем режиме в соединительном канале идет непрерывный ток расплава по направлению к рабочему объему, причем перенос примесного компонента расплава описывается уравнением конвективной диффузии. Интегрирование этого уравнения при условии стационарности процесса позволяет записать перенос примесного компонента в канале через два потока: $j_ж$ — поток, вызванный потоком жидкости, и $j_D$ — поток, обусловленный молекулярной диффузией. При этом

$$j_ж = w\,\Delta C_ж;\ j_D = D_ж \frac{\Delta C_ж}{l_k}, \qquad (5.65)$$

где $w$ — поток жидкости; $\Delta C_{ж}$ — перепад концентраций между обоими объемами; $l_{к}$ — длина соединительного канала. Для того чтобы можно было управлять процессом выравнивания состава вытягиваемого кристалла, необходимо, чтобы перенос примеси в канале осуществлялся только механическим перетоком расплава, а выравнивающее действие молекулярной диффузии было подавлено, т. е. должно соблюдаться неравенство

$$j_{ж} \gg j_{D}, \tag{5.66}$$

или с учетом (5.65)

$$w \gg D_{ж}/l_{к}. \tag{5.67}$$

Это условие легче всего выполняется при устройстве длинных и узких соединительных каналов—капилляров, так как чем меньше сечение канала и чем он длиннее, тем при прочих равных условиях будет больше величина $w$ и меньше скорость диффузии примеси вдоль канала.

В процессах с плавающим или механически перемещаемым рабочим тиглем наибольшее распространение получили режимы выращивания, при которых обеспечивается постоянство рабочего объема расплава. Поэтому распределение примесного состава в кристалле, выращиваемом этим методом, аналогично распределению состава кристалла в случае зонной плавки. Это позволяет воспользоваться выражением для распределения примеси при зонной плавке для описания распределения концентрации легирующей примеси в кристаллах, выращиваемых данным методом. По аналогии с (5.34) получаем

$$C_{т}(g)/C^{0}_{ж} = 1 - (1 - K)\, e^{-Kg/\Omega^{*}}, \tag{5.68}$$

где $g$ — закристаллизовавшаяся доля всего материала, участвующего в процессе; $\Omega^{*}$ — отношение объема расплава в рабочем тигле $\Omega$ к начальному объему расплава в системе $V^{0}_{ж}$:

$$\Omega^{*} = \Omega/V^{0}_{ж}. \tag{5.69}$$

Теоретический выход этого режима будет соответственно равен

$$R_{p} = (1 - \Omega^{*}) + \frac{\Omega^{*}}{K} \ln \left| \frac{p}{1 - K} \right|. \tag{5.70}$$

Рассмотренный метод получения однородно легированных кристаллов имеет ряд важных преимуществ по сравнению с методом зонной плавки: 1) отсутствие проблемы изготовления исходных образцов нужного состава; в данном методе на практике чаще всего расплав легируют в начальной стадии процесса в какой-либо из частей тигля, хотя в некоторых случаях используется и вариант без такого дополнительного целевого легирования; 2) удобство непосредственного наблюдения за процессом вытягивания; 3) строгое постоянство рабочего объема расплава (аналога зоны) в случае с

плавающим тиглем, а также возможность его варьировать в широких пределах в случае с механически перемещаемым рабочим тиглем; 4) возможность придания различных форм рабочему тиглю, что позволяет одновременно с выравниванием состава производить профилирование формы вытягиваемого кристалла по методу Степанова (см. § 4.4).

Отмеченные достоинства рассмотренного метода обусловили ему широкое применение для получения однородно легированных монокристаллов.

Рассмотрим теперь второй способ механической капиллярной подпитки расплава из жидкой фазы — вытягивание кристалла из расплава в тигле, представляющего собой неподвижные сосуды, сообщающиеся капиллярным каналом (рис. 5.12). Часто такой тигель называют *капиллярным двойным тиглем*.

Процесс выращивания легированных кристаллов из капиллярного двойного тигля является своеобразной комбинацией процессов зонной плавки и нормального направленного охлаждения. Этот процесс является одним из наиболее простых вариантов капиллярной подпитки. Из баланса примесей в рабочей части двойного тигля следует, что для обеспечения постоянства состава кристаллов, выращиваемых данным методом, достаточно, чтобы на протяжении всего процесса роста с изменением высоты расплава $h$ отношение площади рабочей части тигля $s_1$ ко всей площади $s$ сохранялось постоянным:

$$s_1(h)/s(h) = n^r = \text{const}. \tag{5.71}$$

Это требование, например, легко можно реализовать в тигле, состоящем из обычного цилиндрического тигля, внутри которого коаксиально установлена цилиндрическая перегородка с капиллярным каналом. Данный метод успешно применяется для легирования кристаллов примесями с $K>1$ и $K<1$, причем очевидно, что в первом случае должно быть $C_п>C_ж$, а во втором $C_п<C_ж$. Здесь $C_п$ — концентрация примеси в подпитывающей части тигля, а $C_ж$ — в его рабочей части.

Выражение для теоретического выхода процесса в этом методе имеет вид

$$R_p = 1 - \left[1 \mp \frac{p}{\dfrac{C_п}{C_ж^0}\,\dfrac{1-n^r}{K-n^r} - 1}\right]^{-\frac{n^r}{n^r-K}}. \tag{5.72}$$

В качестве $\overline{C}_т$ здесь, как и в методе направленного нормального охлаждения, взято значение $C_т(g=0)$. Как выше уже отмечалось, знак «—» перед вторым членом в квадратных скобках относится к примеси с $K<1$, а «+» — к $K>1$.

Заметим, что для примесей с $K<1$ самый разумный режим подпитки $C_п=0$. Для этого случая (5.72) упрощается, т. е.

$$R_{p,0} = 1 - (1+p)^{-1/(1-K/n^r)}, \tag{5.73}$$

и полностью соответствует выражению для теоретического выхода процесса при получении легированных кристаллов нормальным направленным охлаждением [см. (5.47)], где $K$ заменено на $K/n^r$. Из (5.73) видим, что, для того чтобы иметь выход порядка 90 % при допустимом разбросе в 10 %, отношение $K/n^r$ должно быть меньше 0,96. Очевидно, что для $K \ll 1$ такой тигель сделать невозможно, и в этом случае применение двойных капиллярных тиглей с целью получения однородных кристаллов нецелесообразно.

Механическая подпитка расплава газовой фазой. Механическую подпитку кристаллизуемого расплава газовой фазой осуществляют как при выращивании кристаллов нормальным направленным охлаждением (методом Чохральского), так и при выращивании методом зонной плавки (рис. 5.13). При этом подпитка может производиться как нелетучей, так и летучей примесью.

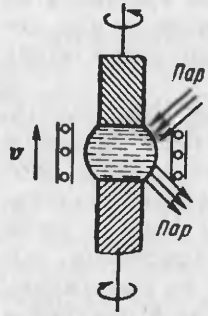



Рис. 5.13. Схема подпитки расплава из газовой (паровой) фазы в процессе бестигельной зонной плавки

В первом случае подпитывающая примесь подводится к расплаву в виде летучего химического соединения. Последнее, взаимодействуя с расплавом, разлагается, вводимая примесь выделяется и легирует расплав. Такой процесс выделения примеси в результате химической реакции может быть использован лишь для примесей с $K>1$. В этом случае введение их в расплав компенсирует потерю примеси вследствие сегрегационных явлений и представляет собой обычную механическую подпитку, методика анализа которой аналогична случаям, рассмотренным выше.

Второй случай относится к использованию для легирования кристаллов летучих примесей, обладающих при температуре расплава высоким давлением пара. Программа выращивания монокристаллов в этом случае должна учитывать взаимодействие расплава с паровой фазой.

Подпитка кристаллизуемого расплава паровой фазой может осуществляться как поглощением примеси (при $K>1$) из газовой фазы, так и ее испарением (при $K<1$). Переход летучего компонента через поверхность раздела расплав — газ отсутствует только в том случае, если концентрация растворенной в расплаве летучей примеси находится в равновесии с ее концентрацией в газовой фазе. Изменение состава расплава за счет сегрегации вызывает обмен летучим компонентом между расплавом и газом. Как только изменение состава расплава прекратится, процесс межфазного обмена приведет концентрации примеси в расплаве и газе к равновесным значениям. Следовательно, если в системе имеется летучий компонент, то при

наличии свободных поверхностей расплава обязательно происходит процесс равновесной подпитки этим компонентом.

Расчет условий, а затем и построение кристаллизационного процесса получения однородных кристаллов, легированных летучей примесью, в условиях равновесной газовой подпитки должны производиться с учетом обмена примесным компонентом на границе раздела расплав—газ. Это можно сделать, применяя, в частности, *бумгардтовское приближение* теории металлургических процессов. Тогда для любого из методов выращивания кристаллов основное уравнение баланса летучей примеси в расплаве будет отличаться от составленных ранее для нелетучих примесей только членом, учитывающим равновесную газовую подпитку. Этот член легко выражается через скорость перехода примеси через границу раздела жидкость—газ $w_{жг}$, описываемую в бумгардтовском приближении формулой (5.36).

Скорость равновесной газовой подпитки определяется $C_ж^p$, т. е. той концентрацией летучей примеси в расплаве, которая равновесна с существующей в системе газовой фазой. Величина $C_ж^p$ определяется парциальным давлением паров примеси, постоянным во всем объеме используемой для изготовления кристалла установки. Это давление, очевидно, не может превышать давления паров чистого летучего компонента, отвечающего наиболее низкой температуре системы ($T_{min}$).

При работе с летучими компонентами использование равновесной газовой подпитки можно вести по двум схемам. В первой из них стенки установки для выращивания кристалла специально не подогреваются и их температура, как правило, близка к комнатной. В соответствии с этим $P_{min}$ и $C_ж^p$ будут близки к нулю, и в стационарных условиях вся примесь должна испариться из расплава и осесть на холодных стенках системы. При росте же легированного кристалла этого происходить не будет, так как в реальных условиях равновесное испарение примеси компенсируют механической подачей (из твердой или жидкой фазы) в расплав летучего компонента. Простейший вариант такого процесса осуществляется при равенстве оттесняемого на фронте кристаллизации в расплав в единицу времени количества примеси и количества примеси, испаряющейся за это же время со свободной поверхности расплава. Условие, определяющее необходимую для такого процесса скорость роста, легко найти из баланса примеси в расплаве

$$(1-K)\,v\,s_к = K_{жг}\,\sigma_{жг}. \qquad (5.74)$$

Аналогичное условие можно записать и для случая, когда примесь не только испаряется из расплава и оттесняется на границе раздела кристалл—расплав, но и дополнительно вводится в расплав с помощью механической подпитки (жидкой или твердой).

Поскольку состав равномерно легированного кристалла $C_т$ будет определяться составом расплава в начальный момент выращивания $C^0_ж$, такой процесс однородно легированного кристалла с концентрацией $C_т$ удобнее всего производить насыщением расплава примесью из газовой фазы до концентрации $C^0_ж$.

Кристаллы, получаемые по рассмотренной схеме подпитки, как правило, обладают хорошим постоянством свойств и большими $R_р$.

По второй схеме выращивание кристаллов ведут в установке со специально подогреваемыми стенками рабочей камеры. Минимальная температура $T_{min}$ в этом случае определяет $P_{min}$, а следовательно, и $C^0_ж$. В данном случае система представляет собой замкнутый, предварительно эвакуированный объем с температурным полем (рис. 5.14). В зоне пониженных температур $T_р$ помещается избыточное количество летучего компонента, называемого обычно источником. Температуру основной части системы $T_в$ выбирают промежуточной между температурами источника и расплава. Процесс кристаллизации в этом случае ведут так, чтобы изменение состава расплава, вызванное сегрегационными явлениями, компенсировалось реакцией установления равновесия примеси в системе расплав — подпитывающая газовая фаза. Кинетика массопередачи в такой системе описывается уравнениями (5.36), (5.74). Для управления составом и соответственно получением однородного кристалла необходимо, чтобы равновесие в этой системе устанавливалось со скоростью, большей, чем возникновение сегрегационных изменений состава жидкой фазы. Это возможно только при очень малых скоростях роста кристалла, значительно меньше используемых на практике при выращивании кристаллов из разбавленных расплавов. Такие небольшие скорости роста кристаллов оправданы лишь при работе с концентрированными твердыми растворами. Поэтому равновесная подпитка газовой фазой в чистом виде при выращивании однородных объемных кристаллов разбавленных твердых растворов применяются редко. Чаще ее используют в комбинации с другими методами выравнивания состава. Отметим также, что равновесная газовая подпитка применяется не только для получения кристаллов концентрированных твердых растворов, но и для выращивания кристаллов тугоплавких материалов или диссоциирующих соединений (например, полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$) из растворов.

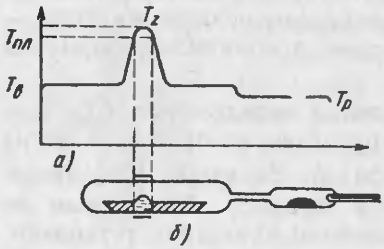



Рис. 5.14. Схема равновесной подпитки расплава газовой (паровой) фазой:

*а* — требуемое распределение температуры в системе; *б* — схема экспериментальной установки для зонной плавки с равновесной подпиткой

Рассмотрим некоторые активные методы выравнивания состава кристаллов, связанные с *программированием кристаллизационного процесса* (изменением условий роста монокристаллов). Процессы выращивания однородных кристаллов этими методами выражаются следующими условиями:

$C_ж \neq \text{const}$; $K \neq \text{const}$; $v \neq \text{const}$; $C_т = K_н C_ж^н = K_к C_ж^к = \text{const}$, индексы «н» и «к» в этих условиях обозначают начало и конец процесса.

Выравнивание состава выращиваемого кристалла программированием параметров роста может быть построено исходя из двух принципов:

1) изменение отбора материала (примеси) в растущую твердую фазу должно строиться так, чтобы оно было согласовано с изменением состава кристалла. Процессы, основанные на этом, сводятся к программированному изменению скоростей вытягивания и вращения кристалла; они нашли применение в мелкомасштабном производстве и для исследовательских целей;

2) параметры системы меняются так, чтобы состав расплава в течение процесса выращивания кристалла оставался постоянным. В тех случаях, когда подпитка не производится и легирование кристалла осуществляется нелетучей примесью, постоянства состава расплава можно добиться лишь изменением объема расплава в ходе процесса. Это может достигаться лишь при выращивании кристаллов методом зонной плавки при изменении в процессе работы длины расплавленной зоны или же применением слитков переменного сечения. Однако вследствие сложности практического осуществления эти методы выравнивания состава на практике не применяются, поэтому мы их здесь не рассматриваем. Рассмотрим методы, основанные на первом принципе и реализуемые *программированием эффективного коэффициента распределения*. Исследуем сначала случай выращивания кристаллов нормальным направленным охлаждением.

Если легирование кристалла производится нелетучей примесью с $K<1$, то по мере вытягивания монокристалла концентрация примеси в расплаве непрерывно увеличивается и для получения равномерно легированного кристалла режим выращивания должен быть построен так, что по мере роста его коэффициент распределения примеси должен непрерывно уменьшаться. Управлять величиной $K$ в некотором интервале значений — от максимального $K_{max}$ до минимального $K_{min}$ — можно изменением скорости выращивания кристалла $v$, скорости его вращения $\omega$ [см. (5.10), (5.11)], а также выбором кристаллографической ориентации затравки и соответственно направления выращивания. Рассчитаем величину теоретического выхода в данном процессе.

Пусть значения $v$ и $\omega$ таковы, что в начальный момент процесса $K$ равно $K_н$, а в конечный момент — $K_к$. Тогда, задавая необходимое

значение $\overline{C}_т$, имеем, что в любой момент программированного роста

$$C_т(g) = \overline{C}_т = K(g)\,C_ж(g) = K_з C^0 = K_н C^p_ж, \qquad (5.75)$$

где $C^p_ж$ — концентрация примеси в расплаве в момент окончания программы.

Так как процесс строится таким образом, чтобы $C_т$ на участке выравнивания от 0 до $g^p$ оставалась строго постоянной, то теоретический выход должен соответствовать нулевому разбросу концентрации примеси ($p=0$). Учитывая это, заменим далее индекс $p$ в $C^p_ж$ и $g^p$ на нуль. Составим уравнение баланса концентрации примеси. К моменту, когда закристаллизуется $g^0$ расплава вещества, в твердую фазу уйдет $\overline{C}_т g^0$ примеси, соответственно $(C^0-\overline{C}_т)g^0$ ее оттеснится в расплав, в котором, кроме того, имеется еще $C^0(1-g^0)$ примеси.

Таким образом,

$$C^0_ж = \frac{C^0(1-g^0)+(C^0-\overline{C}_т)\,g^0}{1-g^0} = \frac{C^0}{1-g^0} - \frac{\overline{C}_т\,g^0}{1-g^0}. \qquad (5.76)$$

Подставим это выражение в (5.75) с учетом того, что $K_н = C_т/C^0$:

$$K_н C^0 = K_к C^0\left[\frac{1}{1-g^0} - \frac{K_н g^0}{1-g^0}\right]. \qquad (5.77)$$

Находим из этого выражения $g^0$, совпадающую с величиной теоретического выхода $R_0$, отвечающего нулевому разбросу:

$$g^0 = R_0 = \frac{1-K_к/K_н}{1-K_к}. \qquad (5.78)$$

Используя (5.78), запишем выражение для теоретического выхода процесса в случаях легирования кристалла примесями с $K<1$ и $K>1$:

$$R_0 = g^0 = \begin{cases} \dfrac{1-K_{min}/K_{max}}{1-K_{min}} & \text{при } K<1; \\ \dfrac{K_{max}/K_{min}-1}{K_{max}-1} & \text{при } K>1. \end{cases} \qquad (5.79)$$

Из (5.79) видно, что теоретический выход в данном процессе определяется только максимальным и минимальным достижимыми значениями коэффициента распределения. Величина $R_0$ тем больше, чем больше разница между $K_{min}$ и $K_{max}$. При одном и том же порядке отношения $K_{max}/K_{min}$ теоретический выход при легировании примесями с $K<1$ тем больше, чем больше $K_{min}$. Для случая $K>1$, наоборот, $R_0$ тем больше, чем меньше $K_{max}$.

Оценивая имеющиеся данные по зависимости $K$ от $v$ и $\omega$ для различных кристаллографических направлений роста монокристаллов полупроводников и диэлектриков, можно установить, что отноше-

ние $K_{max}/K_{min}$ вряд ли может быть значительно большим десяти. Из выражения (5.79) следует, что программирование скорости роста в процессе нормального направленного охлаждения наиболее эффективно при легировании выращиваемого кристалла примесями с коэффициентами распределения, близкими к единице. В случаях же малого значения $K$ и отношения $K_{max}/K_{min}$, что приводит к не очень большому значению теоретического выхода, есть некоторые резервы повышения эффективности рассматриваемого процесса. Так, если требования производства допускают, чтобы $p$ была больше нуля, то $R_p$ несколько увеличится за счет участка, кристаллизующегося по закону нормального охлаждения после завершения процесса программирования и соответственно кристаллизации части материала $g^0$. В этом случае выражение для $R_p$ можно получить комбинацией (5.79) и уравнения для теоретического выхода процесса при получении легированных кристаллов нормальным направленным охлаждением, умноженного на $(1-g^0)$:

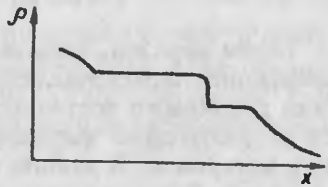



Рис. 5.15. Распределение удельного сопротивления ρ по длине кристалла $x$ с двумя участками постоянного состава, полученными программированием скорости роста кристалла

$$R_p = R_0 + (1-g^0)\left[1-(1\pm p)^{1/(K_к-1)}\right] = \\ = 1 + \frac{K_к(1-1/K_н)}{1-K_к}(1\pm p)^{1/(K_к-1)}\ . \qquad (5.80)$$

Другая возможность повышения эффективности рассматриваемого процесса основана на возможности повторения программы изменения скорости выращивания кристаллов. Состав кристалла на втором участке программирования будет

$$\bar{C}_т^{(2)} = K_н C_ж^0. \qquad (5.81)$$

Используя (5.75), находим

$$C_ж^0 = (K_н/K_к)\,C^0 \qquad (5.82)$$

и

$$\bar{C}_т^{(2)} = \frac{K_н^2}{K_к}C^0 = \begin{cases} \dfrac{K_{max}^2}{K_{min}}C^0 \text{ при } K<1; \\ \dfrac{K_{min}^2}{K_{max}}C^0 \text{ при } K>1. \end{cases} \qquad (5.83)$$

На рис. 5.15 представлен пример распределения примесей в кристалле с двумя участками программированного изменения коэффициента распределения. Так как объем расплава к началу второго цикла программирования уменьшился в $(1-g^0)$ раз, то вклад вто-

рого цикла программирования в суммарное $R_0^{\Sigma}$ процесса будет в $1-g^0$ раз меньше, чем вклад первого цикла. Проводя рассуждения, аналогичные анализу первого цикла программирования, легко найти теоретический выход процесса на втором участке и далее сумарный теоретический выход процесса по двум циклам:

$$R_0^{\Sigma} = \frac{1-K_к/K_н}{1-K_к}\left[1+\frac{K_к}{K_н}\ \frac{1-K_н}{1-K_к}\right]. \qquad (5.84)$$

Таким образом, возможность повторения программы изменения коэффициента распределения позволяет получать кристаллы с участками различного постоянного состава, что важно для производства, когда необходимо выращивать несколько сортов кристаллов данного материала. В данном случае потери кристаллизуемого вещества могут быть сведены к минимуму.

Рассчитаем теперь программу изменения коэффициента распределения примеси в процессе выращивания однородно легированного кристалла. Для любого момента этого процесса из закона сохранения общего количества примеси следует

$$C_ж(1-g)+C_т g = C^0. \qquad (5.85)$$

Так как это выражение будет справедливо и для момента кристаллизации, когда $g=g^0$, то из равенства правых частей уравнений следует

$$C_ж(1-g)+\overline{C}_т g = C^0_ж(1-g^0)+\overline{C}_т g^0. \qquad (5.86)$$

Учитывая, что $C_ж=\overline{C}_г/K$; $C^0_ж=\overline{C}_т/K_к$; $C_0=\overline{C}_т/K_н$ и что $\overline{C}_т$ постоянна в процессе всего программирования, из равенств (5.85) и (5.86) получаем программу изменения коэффициента распределения в процессе нормальной направленной кристаллизации:

$$K = \frac{K_к(1-g)}{(1-g^0)+K_к g^0(1-g/g_0)} = \frac{K_н(1-g)}{1-K_н g}. \qquad (5.87)$$

Полученное выражение позволяет составлять программы для конкретных практических случаев получения однородных кристаллов, когда выбран тот или иной механизм управления коэффициентом распределения. Рассмотрим два из таких случаев. Приравняем (5.10) и (5.87):

$$\frac{K^*}{K^*+(1-K^*)e^{-\Delta}} = \frac{(1-g)K_н}{1-K_н g}, \qquad (5.88)$$

откуда после ряда преобразований получаем

$$\Delta = \frac{v\delta}{D_ж} = \ln\frac{1-K_н}{1-K^*}+\ln\frac{K_н}{K^*}+\ln(1-g). \qquad (5.89)$$

Из (5.89) с учетом (5.11) вытекают два простейших случая программирования кристаллизационного процесса. В первом случае на коэффициент распределения воздействуют изменением скорости

роста $v$ при постоянной угловой скорости вращения кристалла $\omega$. Тогда программа изменения скорости роста принимает вид

$$v=\frac{D_{ж}}{\delta}\left[\ln\frac{1-K_{н}}{1-K^{*}}+\ln\frac{K_{н}}{K^{*}}\right]+\frac{D_{ж}}{\delta}\ln(1-g)=$$

$$=v_{н}+\frac{D_{ж}}{\delta}\ln(1-g), \qquad (5.90)$$

где константа $v_{н}$ имеет смысл начального значения скорости роста.

Во втором случае коэффициентом распределения управляют изменением скорости вращения кристалла $\omega$ при постоянной скорости роста $v$. В этом случае программа изменения скорости вращения должна быть

$$\frac{1}{\omega^{1/2}}=\frac{D_{ж}^{2/3}}{Av\nu^{1/6}}\left[\ln\frac{1-K_{н}}{1-K^{*}}+\ln\frac{K_{н}}{K^{*}}\right]+\frac{D_{ж}^{2/3}}{Av\nu^{1/6}}\ln(1-g)=$$

$$=\frac{1}{\omega_{н}^{1/2}}+\frac{D_{ж}^{2/3}}{Av\nu^{1/6}}\ln(1-g). \qquad (5.91)$$

Здесь константа $\omega_{н}$ имеет смысл начальной угловой скорости вращения кристалла.

На основании (5.89) в принципе можно построить и более сложные программы совместного изменения $v$ и $\omega$.

В заключение отметим, что полученные программы (5.90) и (5.91), а также более сложные устанавливают зависимость параметров роста от доли закристаллизовавшегося материала. Это удобно, так как позволяет не учитывать диаметр кристалла и не требует вводить предположение о его постоянстве. В настоящее время разработана достаточно совершенная аппаратура, позволяющая (например, в методе Чохральского) непрерывно определять $g$ путем взвешивания тигля с расплавом или кристалла в процессе его выращивания.

Программирование параметров роста для задач выравнивания состава кристалла можно использовать и при выращивании кристаллов методом зонной плавки. В этом случае длину образца $A$ выбирают так, чтобы конец программы совпадал с координатой $a^{p}=a^{0}=A-1$, что позволяет достичь максимальной для зонной плавки величины теоретического выхода процесса $(A-1)/A$. Выражения для теоретического выхода процесса $R_{0}$ при программировании скорости роста, так же как и программы для $v$, в данном случае находятся теми же методами, что и в случае нормального охлаждения. Так, программа для $v$ при прохождении легирующей зоны через чистый исходный образец имеет вид

$$v(a)=v_{н}-\frac{D_{ж}}{\delta}\ln\left[1-\frac{K_{н}a}{1-K_{н}}\right]. \qquad (5.92)$$

Теоретический выход в данном процессе для $K<1$ будет выражаться как

$$R_0 = \frac{A-1}{A} = \frac{a^0}{a^0+1} = \frac{K_{max}/K_{min}-1}{K_{max}/K_{min}-1+K_{max}}. \quad (5.93)$$

Для случая движения расплавленной зоны через образец с равномерным в среднем исходным распределением примеси программа изменения скорости роста имеет вид

$$v(a) = v'_{и} - \frac{D_{ж}}{\delta} \ln(1+a), \quad (5.94)$$

где $a_0$ находится как (также для $K<1$)

$$a_0 = \frac{K_{max}/K_{min}-1}{1-K_{max}}. \quad (5.95)$$

Рассмотренные методы программирования параметров роста при легировании кристаллов нелетучей примесью полностью применимы и для легирования кристаллов летучими примесями. Хотя аналитические выражения для программ в этом случае и усложняются за счет необходимости учета взаимодействия расплава с паровой фазой, однако с методической точки зрения вывод этих выражений особых трудностей не вызывает.

И в заключение следует отметить, что подпиточные методы вследствие стационарности условий для роста кристаллов обладают существенными преимуществами с точки зрения получения высокосовершенных кристаллов перед методами программирования параметров роста, в которых в принципе трудно ожидать получения совершенных кристаллов. Это, в свою очередь, и обусловливает более широкое применение подпиточных методов для получения однородных кристаллов.

Получение легированных кристаллов *из растворов* производится в значительно меньших масштабах, чем из расплава. В настоящее время методы выращивания легированных кристаллов из растворов используются в основном лишь при получении монокристаллов высокотемпературных материалов, плавящихся с разложением, монокристаллов материалов, выращивание которых из расплава сопряжено с серьезными трудностями (например, кварца), а также при получении монокристаллов высоколегированных материалов (например, для производства туннельных диодов). Целесообразность получения высоколегированных материалов этими методами обусловлена тем, что растворимость многих примесей в твердых телах, в частности в полупроводниках и диэлектрических материалах, увеличивается с уменьшением температуры легирования и максимальная растворимость достигается при температурах ниже температуры плавления. Поэтому если вести кристаллизацию из раствора, температура ликвидуса которого соответствует максимальной растворимости примеси, то можно получить материал с более высо-

ким содержанием примеси, чем при кристаллизации из собственного расплава. В этом случае в качестве растворителя используют легирующую примесь либо, если она не является растворителем, выращивание кристалла ведут из нелегирующего растворителя с подпиткой раствора примесью из газовой или твердой фазы, как это производится при выращивании легированных кристаллов из расплава. Рассмотренные выше методики расчета условий подпитки расплава применимы и в данном случае. Очевидно, что для получения однородных кристаллов из растворов необходимо использовать такие методы выращивания, в которых кристаллизация происходит при постоянной температуре на фронте роста, как, например, в зонной плавке с движущимся нагревателем. Это обеспечивает хорошее постоянство состава кристалла и большие значения теоретического выхода процесса.

**Технологические неоднородности состава кристаллов и методы их уменьшения.** Как мы отмечали выше, этот класс неоднородностей состава выращиваемых кристаллов обусловлен несовершенством используемых технологических процессов и установок. К ним относятся неконтролируемые во времени колебания температуры печи, нестабильности в скорости движения механических частей установок, гидродинамические неоднородности, обусловливающие неоднородности условий перемешивания расплава, и т. п.

Все эти несовершенства процессов и установок в отличие от сегрегационных обусловливают хаотические локальные колебания состава по длине и поперечному сечению кристаллов. Рассмотрим основные факторы, приводящие к этим неоднородностям в кристаллах.

Одним из важнейших факторов, влияющих на локальную однородность состава кристалла, является неравномерное распределение потоков жидкости в расплаве, омывающем фронт кристаллизации. В результате этого толщина диффузионного $\delta$-слоя в расплаве у поверхности фронта кристаллизации в разных его точках различна, что приводит к неоднородному распределению примеси по сечению растущего кристалла. Эти процессы наиболее ярко проявляются в тех методах выращивания кристаллов, где объем расплава велик. Так, при вытягивании кристалла из расплава без его взаимного вращения с тиглем в расплаве возникают конвективные потоки жидкости, направленные от более горячих стенок тигля к более холодной центральной части расплава (рис. 5.16, *а*). В результате неоднородного омывания фронта кристаллизации конвективными потоками диффузионный $\delta$-слой у фронта роста приобретает форму, показанную на рисунке пунктиром. Для примесей с коэффициентом распределения $K<1$ такое распределение толщины $\delta$-слоя приводит к увеличению содержания примеси в центре сечения растущего кристалла по сравнению с периферией (рис. 5.17). Вращение тигля с расплавом будет приводить к усилению неоднородности толщины $\delta$-слоя и соответственно усилению неоднородности распределения

примеси по сечению кристалла, так как под действием центробежных сил более горячие и поэтому более легкие части расплава будут двигаться от периферии тигля к центру, а более холодные и соответственно тяжелые — от центра к периферии (рис. 5.16, *б*). Эти

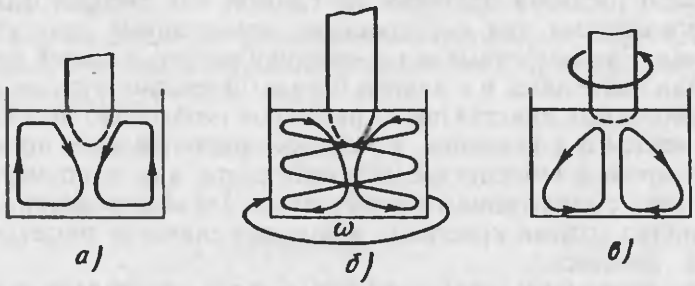



Рис. 5.16. Схемы распределения гидродинамических потоков в расплаве при выращивании кристаллов вытягиванием из расплава:

*а* — тепловая конвекция в отсутствие вращения тигля; *б* — при вращении тигля; *в* — при вращении кристалла (пунктиром показаны формы диффузионного слоя в расплаве у фронта кристаллизации)

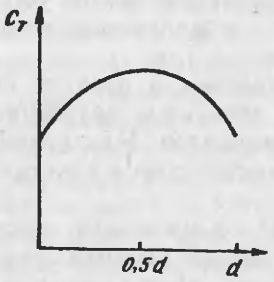



Рис. 5.17. Типичное распределение концентрации примеси по диаметру слитка *d*, обусловленное неоднородностью толщины диффузионного δ-слоя у фроита кристаллизации

вынужденные потоки жидкости совпадают с конвекционными и усиливают их.

При вращении выращиваемого кристалла в неподвижном тигле плоская поверхность фронта кристаллизации действует подобно диску центробежного насоса, создавая в центре расплава восходящие потоки жидкости (рис. 5.16, *в*). Так как направление этих потоков обратно направлению тепловых конвекционных потоков, то уменьшается неравномерность толщин диффузионного δ-слоя и соответственно неравномерность распределения примесей по поперечному сечению кристалла.

На практике, как правило, производят одновременное вращение тигля и кристалла в противоположных направлениях. Вращение тигля необходимо для того, чтобы обеспечить осевую симметрию теплового поля в области расплава, так как на практике очень трудно выставить на одну ось нагреватель, тигель и затравку кристалла. При одновременном вращении тигля и кристалла характер движения потоков в расплаве очень сложен и зависит от таких факторов, как направления вращения тигля и кристалла, число оборотов, конфигурация тигля, соотношение диаметров тигля и кристалла и т. д. Тем не менее, как показывает опыт, для повышения однородности кристалл необходимо вращать с максимальной скоростью, а тигель — с минимальной.

Подавить потоки жидкости в электропроводящем расплаве и соответственно предотвратить неоднородное распределение примеси в растущем кристалле можно помещая тигель с расплавом в магнитное поле, которое тормозит движение проводящего расплава. Это торможение можно рассматривать как следствие повышения вязкости расплава или возникновение «магнитной вязкости». Такая вязкость превосходит собственную вязкость жидкости, если критерий подобия Хартмана M, выражаемый формулой, велик по сравнению с единицей:

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

где $\sigma$ — удельная электропроводность расплава; $\mu$ — относительная магнитная проницаемость; $H$ — напряженность магнитного поля; $l$ — характерный размер; $\rho$ — плотность расплава.

В последнее время в связи с достижениями космической технологии с целью получения однородных кристаллов рассматриваются возможности их выращивания в космосе, поскольку там в условиях микрогравитации должна отсутствовать тепловая конвекция в расплаве. Первые опыты, проведенные на орбитальных станциях, подтверждают эти предположения.

Помимо влияния на диффузионный $\delta$-слой тепловая конвекция в расплаве приводит к случайным колебаниям температуры расплава у фронта кристаллизации и соответственно колебаниям переохлаждения на фронте роста, что, в свою очередь, приводит к хаотическому изменению во времени скорости роста кристалла. Так как скорость роста кристалла в сильной степени влияет на эффективный коэффициент распределения примеси [см. (5.10)], то ее колебания вносят дополнительные неоднородности в локальный характер распределения состава кристалла, приводя к полосчатому распределению примеси параллельно фронту роста.

Локальная неоднородность распределения примеси в кристалле существенно усложняется при искривлении фронта кристаллизации (рис. 5.18), форма которого определяется в основном тепловыми условиями роста кристалла. Кривизна фронта роста влияет как на неравномерность толщины диффузионного $\delta$-слоя, так и под действием колебаний скорости роста кристалла приводит к возникновению в слитке примесных полос, воспроизводящих в каждый момент роста форму фронта кристаллизации. В этом случае распределение примесей в продольном сечении кристалла будет представлять собой полосы, воспроизводящие последовательные положения фронта кристаллизации, а в поперечном — полосы в виде колец, спиралей или фигур кольцеобразной формы. Уменьшить этот вид неоднородностей можно спрямлением фронта кристаллизации путем тщательного подбора тепловых условий роста монокристалла. При этом необходимо учитывать, что нарушение симметрии теплового поля вокруг растущего кристалла, в частности при вытягивании кри-

сталла из расплава, приводит к наклону фронта кристаллизации относительно поверхности расплава на угол φ (рис. 5.19). В этом случае различные участки фронта кристаллизации вращающегося кристалла периодически проходят через области расплава в тигле с более высокой и более низкой температурами. В зависимости от угла поворота в первом случае рост кристалла замедляется (а в

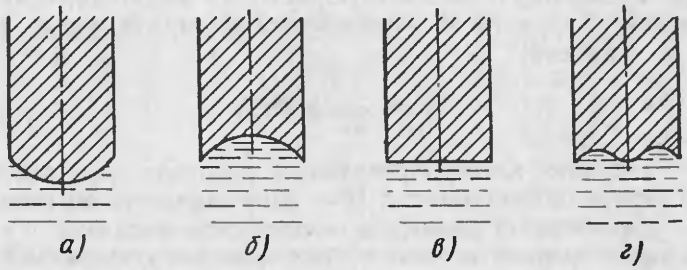



Рис. 5.18. Возможные формы фронта кристаллизации кристаллов, выращиваемых вытягиванием из расплава (*а—в*) и бестигельной зонной плавкой (*г*)

некоторых случаях часть кристалла частично оплавляется), а во втором — ускоряется. В результате микрообъемы с одинаковым содержанием примеси в кристалле располагаются внутри него по винтовой поверхности, шаг которой $h$ равен $v/\omega$.

В сильнолегированных кристаллах к рассмотренным видам микронеоднородностей добавляются еще канальная неоднородность и возникающие вследствие концентрационного переохлаждения примесные субструктуры.

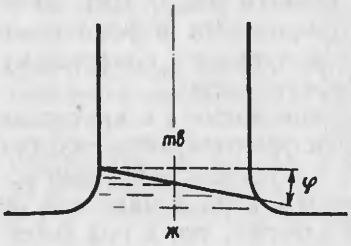



Рис. 5.19. Отклонение фронта кристаллизации от горизонтального положения, обусловленное осевой несимметрией теплового поля

*Канальная неоднородность* в кристаллах возникает вследствие существования зависимости эффективных коэффициентов распределения от кристаллографической ориентации растущей поверхности. В ряде случаев отношение коэффициентов распределения в разных кристаллографических направлениях может достигать 10—15. Так, в случае кремния и германия для некоторых примесей наибольший коэффициент распределения наблюдается при росте кристалла в направлении [111]. Поэтому при выращивании кристалла в данном направлении при выпуклом или вогнутом фронте кристаллизации по оси выращенного слитка образуется канал, имеющий форму столба или трубки, в котором концентрация примеси в несколько раз выше, чем в остальной части

кристалла. Основные пути предотвращения канальной неоднородности: выращивание кристалла в кристаллографических направлениях, отличающихся от направлений, где коэффициент распределения наибольший (например, для кремния и германия в направлениях, отличающихся от [111]); спрямление фронта кристаллизации растущего кристалла в сочетании с хорошими условиями перемешивания.

Образование примесных субструктур и включений второй фазы в растущем кристалле при *концентрационном переохлаждении* расплава происходит следующим образом. При выращивании монокристаллов, сильно легированных примесью с коэффициентом рас-

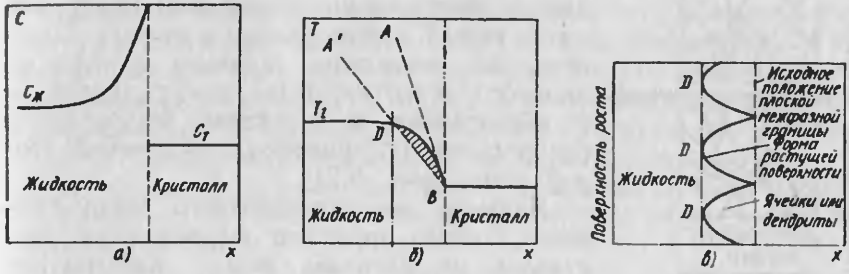



Рис. 5.20. Распределение примеси перед фронтом растущего кристалла *(а)*, приводящее к возникновению перед ним переохлажденной области *(б)* и нарушению стабильности плоского фронта кристаллизации *(в)*

пределения $K<1$, перед движущимся с конечной скоростью фронтом кристаллизации возникает, как было показано выше, область расплава, обогащенного примесью. Так как примесь с $K<1$ уменьшает температуру ликвидуса ($T_l$) системы кристалл—примесь, то температура плавления с приближением к поверхности растущего кристалла будет уменьшаться. На рис. 5.20 пунктирными линиями $AB$ и $A'B$ показаны два возможных случая распределения температуры в расплаве при выращивании кристалла. При меньшем градиенте температуры (прямая $A'B$) перед фронтом кристаллизации появляется слой расплава $DB$, обогащенный примесью и находящийся в переохлажденном состоянии. В отличие от термического переохлаждения данный вид переохлаждения получил название концентрационного. При большем градиенте температуры (прямая $AB$) концентрационного переохлаждения перед фронтом кристаллизации нет. Повышение переохлаждения перед фронтом роста будет приводить к возрастанию скорости роста кристалла. Поэтому любой случайно образовавшийся на фронте кристаллизации выступ, попадая в область концентрационного переохлаждения, будет проявлять тенденцию к продвижению в расплаве до точки $D$, где температура расплава равна температуре плавления. Разрастаясь, он будет оттеснять примесь в стороны, в результате чего на фронте




Рис. 5.21. Изменение морфологии поверхности кристалла, растущего в условиях концентрационного переохлаждения, в зависимости от градиента температуры у фронта кристаллизации

кристаллизации может образоваться ячейка со скоплением примеси по ее границе. Совокупность таких ячеек образует ячеистый фронт кристаллизации с ячеистой субструктурой распределения примеси. При очень высоких переохлаждениях ячеистый рост сменяется дендритными с длинными выступами в виде ветвей, прорастающих в расплав. Сравнительно невысокие значения концентрационного переохлаждения могут приводить к образованию в кристалле беспорядочно распределенных примесных включений второй фазы (рис. 5.21).

Явление концентрационного переохлаждения помимо процессов выращивания кристаллов из расплава может наблюдаться также и при выращивании кристаллов как из растворов, так и из газовой фазы при условии наличия перед фронтом роста диффузионного слоя.

Избежать концентрационного переохлаждения и соответственно образования примесных структур или включений второй фазы можно путем создания в процессе выращивания кристалла больших градиентов температуры у фронта кристаллизации $dT/dx \geqslant dT_l/dx$, а также путем интенсивного перемешивания расплава для разрушения перед фронтом роста диффузионного слоя.

## § 5.3. ЛЕГИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Применение тех или иных методов легирования кристаллов в конечном итоге определяется способом выращивания их из газовой фазы. При выращивании кристаллов химическим осаждением из газовой фазы в соответствии со способом получения легирующей парагазовой смеси заданного состава различают следующие основные методы легирования:

1. Метод жидкостного легирования (или жидких лигатур).
2. Метод индивидуальных легирующих соединений.
3. Газоразрядный метод.

В методе *жидкостного легирования* источником легирующей примеси является разбавленный раствор жидкого соединения этой примеси в жидком источнике основного осаждаемого элемента. Например, при осаждении кремния из паров $SiCl_4$ легирование кристаллов фосфором осуществляют путем введения в определенной пропорции в чистый жидкий $SiCl_4$ галогенида фосфора $PCl_3$, который в рабочем состоянии также является жидкостью. Метод жидких лигатур удобен тем, что фиксирует заданное отношение концентрации примеси и основы как в жидкой, так и в газовой фазах независимо от расхода газа-носителя через испаритель. В этом методе используются главным образом жидкие лигатуры, имеющие при 25 °С упругость пара 600—27000 Па. Так как обычно требуемая концентрация примеси в кристалле невелика, то в методе жидких лигатур используют чаще всего многократное разбавление, в результате которого получают разбавленные растворы с относительным содержанием примеси от $10^{-9}$ до $10^{-2}$, что обеспечивает уровень легирования от $10^{20}$ до $10^{25}$ ат/м$^3$. В связи с трудностями точных расчетов концентрации примесного компонента в жидкой фазе, необходимой для получения кристалла с заданным удельным сопротивлением, на практике используют экспериментально найденные соотношения типа

$$C_т = A P_{пр}/P_{осн},$$

где $C_т$ — заданная концентрация примеси в кристалле; $A$ — постоянная; $P_{пр}/P_{осн}$ — отношение парциальных давлений паров примесного компонента ($P_{пр}$) и основы ($P_{осн}$). Так, при выращивании эпитаксиальных слоев кремния, легированных фосфором, это соотношение имеет вид (м$^{-3}$)

$$C_т = 2{,}6 \cdot 10^8 (P_{PCl_3}/P_{SiCl_4}).$$

Ввиду различной летучести примесного соединения и их основы отношение в жидком растворе с течением времени может меняться. Поэтому для сохранения примесного состава газовой фазы используют подпитку ее чистым основным компонентом, испаритель которого устанавливают перед основным испарителем с жидкой лигатурой. Если летучесть основного компонента превышает летучесть примесного, то температура компенсирующего испарителя должна быть ниже температуры основного испарителя. В этих условиях изменения удельного сопротивления кристалла по мере расходования легированного основного компонента не происходит. Кроме того, дополнительный испаритель с нелегированным основным компонентом можно устанавливать параллельно с испарителем, содержащим жидкую лигатуру. Изменяя соотношения газовых потоков через оба испарителя, достигают нужного соотношения в газовой фазе примеси и основного компонента.

Метод жидкостного легирования обеспечивает, например, получение однородных эпитаксиальных слоев кремния с концентрацией

фосфора, мышьяка или бора в интервале $10^{20}$—$10^{25}$ ат/м$^3$; при легировании сурьмой уровень легирования не превышает $5 \cdot 10^{24}$ ат/м$^3$.

Метод *индивидуальных легирующих соединений* обладает значительно лучшей управляемостью процессом легирования по сравнению с предыдущим. Это достигается за счет применения отдельного потока с примесным соединением, который перед зоной роста кристалла смешивается с основным потоком реагирующих газов. Поток с заданной концентрацией примесного соединения формируют путем пропускания транспортирующего газа через отдельный испаритель с жидким примесным соединением либо с использованием газообразных (в рабочих условиях) примесных соединений, таких, как фосфин $PH_3$, арсин $AsH_3$, диборан $B_2H_6$, трихлорид бора $BCl_3$, стибин $SbH_3$ и др. В первом случае, поскольку содержание легирующего соединения в газовой фазе, как правило, должно быть достаточно малым, в качестве легирующих соединений целесообразно применять соединения с высокой температурой кипения. При применении сравнительно легколетучих примесных соединений транспортирующий газ, прошедший через испаритель, приходится дополнительно разбавлять до заданной низкой концентрации легирующего вещества, что усложняет систему газораспределения и снижает воспроизводимость получения низких концентраций легирующих примесей в кристаллах. Метод же легирования индивидуальным высококипящим соединением обеспечивает получение этой концентрации уже при испарении легирующего вещества. Уровень легирования кристаллов примесью в этом случае задается потоком транспортирующего газа через испаритель и температурой испарителя. Жидкостный метод легирования индивидуальным легирующим веществом имеет следующие недостатки: недостаточно гибок в случае необходимости программирования уровня легирования кристалла в процессе его роста, так как управление процессом в широком интервале концентраций примеси в кристалле ($10^{20}$—$10^{25}$ ат/м$^3$) в пределах одной установки сложно; применяемые примесные соединения, особенно галогениды примесей, адсорбируются на стенках газопроводов и реакторов, создавая фон после проведения предыдущего процесса. В результате этого в последующих процессах получение кристаллов с более низким содержанием примеси возможно только лишь после тщательной промывки газовой системы и реактора.

От этих недостатков свободен метод легирования кристаллов с использованием газообразных примесных соединений, в качестве которых чаще всего используются гидриды примесей. Эти соединения слабо загрязняют аппаратуру. Для удобства легирования, а также для уменьшения опасности (чистые гидриты весьма токсичны) в практике используют сильно разбавленные готовые смеси этих соединений с водородом или с инертными газами, содержащие $10^{-6}$—$10^{-3}$ % гидридов. При таких концентрациях смеси слаботоксичны. По мере необходимости для дальнейшего снижения концент-

рации легирующего элемента в парогазовой смеси применяют системы дополнительного разбавления в протоке водородом или инертным газом со сбросом основной доли разбавляемого газового потока. В современных установках для выращивания кристаллов в газораспределительной системе двойного разбавления используются автоматические расходомеры.

Основными факторами, влияющими на уровень легирования кристалла примесью, в данном методе являются концентрация парогазовой смеси и температура кристалла, регулировка которых должна производиться с особой точностью при получении однородно легированных кристаллов.

Трудности в применении метода легирования кристаллов с использованием газообразных примесных соединений связаны с необходимостью точного измерения сверхмалых количеств газообразных веществ. Так, для получения кристаллов с низкой концентрацией примеси часто требуется двух- и трехступенчатое разбавление. Кроме того, гидриды примесей при хранении их в стальных баллонах постепенно разлагаются, что затрудняет управление процессом легирования кристаллов. От этого недостатка в какой-то мере свободны методы легирования, в которых легирующая газовая смесь создается в специальной камере перед установкой для выращивания кристаллов. Одним из таких методов, нашедшим применение в технологии полупроводниковых материалов, является метод *газоразрядного легирования*. Сущность этого метода рассмотрим на примере получения легированных эпитаксиальных слоев кремния.

В реактор для выращивания эпитаксиальных слоев кремния через одну из газовых магистралей подают водород и тетрахлорид кремния, а через другую — водород, прошедший через газоразрядную камеру. В камере располагают электроды, изготовленные из материалов, содержащих элементы III и V групп. Естественно, что материалы электродов должны быть проводящими, высокооднородными, а также иметь невысокое давление паров при рабочей температуре. Для получения эпитаксиальных слоев кремния дырочного типа электропроводности используются электроды из следующих соединений: $LaB_6$, $B_4C$, $AlB_{12}$; для получения эпитаксиальных слоев электронного типа — электроды из сурьмы, сплав кремния с 0,1 % фосфора или сплав сурьмы с 1 % мышьяка. При приложении высокого напряжения между электродами возникает газовый разряд, в результате которого образуются летучие легирующие соединения элементов, содержащихся в электродах. Управлять процессом легирования в этом методе можно с помощью следующих параметров: 1) скорости протекания газа через разрядную камеру; 2) расстояния между электродами, которое определяет напряжение, необходимое для поддержания разряда; 3) мощности, подводимой к электродам, так как она определяет вид разряда (тлеющий, искровой, дуговой); частоты следования импульсов в случае использования импульсного напряжения; 4) материала электродов.

Обычно расстояние $L$ между электродами выбирают до 10 мм; напряжение, необходимое для возбуждения газового разряда, при этом составляет 2—15 кВ; мощность генератора напряжения — от долей до нескольких ватт. Чаще всего для управления легированием кристаллов используется изменение значения разрядного тока в режиме тлеющего разряда. Такой метод легирования является достаточно гибким и позволяет получить кристаллы со сложной программой изменения концентрации легирующей примеси по длине кристалла. Это является важным достоинством рассматриваемого метода, основные его недостатки связаны с загрязнением кристалла побочными примесями, находящимися в электродах, а также с возможностью образования включений в кристаллах вследствие распыления материала электродов.

В настоящее время наиболее развитыми и распространенными методами, обеспечивающими вполне удовлетворительную воспроизводимость уровня легирования, в частности при использовании серийного оборудования для получения эпитаксиальных слоев кремния, германия, соединений $A^{III}B^{V}$ и др., являются методы индивидуальных легирующих соединений. Метод газоразрядного легирования пока находят значительно меньшее применение в технологии.

Рассмотренные методы легирования кристаллов при выращивании их химическим осаждением из газовой фазы полностью применимы и для легирования кристаллов, выращиваемых *методом сублимации* в газовой среде (инертной или химически активной). Помимо рассмотренных методов в данном случае используется легирование и из *твердого источника*, когда легирующая примесь введена в исходную загрузку (шихту) либо помещена в определенной температурной зоне печи, задающей необходимое давление паров примеси для обеспечения заданного уровня легирования кристаллов. Уровень легирования кристаллов этим методом зависит от температуры источника легирующей примеси, концентрации примеси в исходной загрузке и температуры фронта роста кристаллов. Для получения однородных кристаллов эти параметры необходимо поддерживать постоянными с высокой точностью, поскольку давление паров примеси и вхождение ее в кристаллическую решетку являются экспоненциальными функциями от температур источника и кристалла.

## § 5.4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Вычислительный эксперимент является эффективным средством теоретического исследования при решении задач технологии получения монокристаллических материалов. Моделирование позволяет проводить анализ не только качественной стороны явлений, но в ряде случаев обеспечивает достаточно точные и надежные рекомендации, необходимые для проектирования оптимальных конструкций

и режимов работы технологических установок для выращивания кристаллов.

На примере выращивания кристаллов важнейшим методом — Чохральского — рассмотрим основные результаты, получаемые при математическом моделировании процессов тепло- и массопередачи, знание которых позволяет обеспечить условия устойчивого роста монокристаллов, получение равномерного радиального распределения в них легирующих примесей путем управления, например, движением расплава. Прежде чем перейти к результатам моделирования, проведем обобщение знаний, изложенных в § 4.2, 5.2.

Структурное совершенство и однородность состава кристаллов, выращиваемых из жидкой фазы, определяется взаимосвязью следующих физических процессов: теплопередачи, гидродинамики расплава, переноса примеси, капиллярных явлений, кинетики роста, упругопластических процессов, а также электромагнитных явлений. Основным, определяющим все остальные, физическим процессом при выращивании кристаллов из расплава является теплоперенос. Сама сущность процесса роста кристалла требует создания температурного градиента в технологической зоне, а наличие такого градиента вызывает все основные физические явления. В процессе выращивания монокристаллов теплопередача имеет сложный характер и осуществляется конвекцией в расплаве, молекулярной теплопроводностью, переизлучением между зеркалом расплава, растущим кристаллом и окружающими устройствами. Кроме того, на эти процессы накладывается выделение теплоты кристаллизации на границе раздела фаз.

Существенное влияние теплопередача оказывает на гидродинамику расплава, вызывая и поддерживая тепловую конвекцию. Прямое влияние теплопередачи на перераспределение примеси пренебрежимо мало́, так как можно пренебречь явлением термодиффузии по сравнению с другими процессами перераспределения примеси. Кроме того, зависимость коэффициента диффузии примеси в расплаве от температуры также не оказывает существенного влияния на процесс из-за сравнительно небольшого перепада температуры в расплаве.

Теплопередача оказывает влияние на капиллярные явления вследствие зависимости коэффициента поверхностного натяжения расплава от температуры. Наиболее существенным следствием этой зависимости является возникновение термокапиллярной конвекции, которая в ряде случаев оказывается весьма важным фактором.

Процессы теплопередачи, задавая распределения температуры в растущем кристалле, определяют его механическое состояние вследствие формирования температурных напряжений, влияющих на процессы развития дислокационной структуры.

Гидродинамические процессы в расплаве обусловливаются следующими факторами: тепловой и термокапиллярной конвекциями, принудительным движением расплава, вызванным вращением кри-

сталла или тигля, а также электромагнитным воздействием на расплав. Гидродинамические потоки расплава оказывают существенное влияние на распределение примеси в расплаве и соответственно в кристалле. В свою очередь, неоднородность состава расплава может оказать влияние на характер его течения, а также на капиллярные свойства поверхности, приводя к концентрационно-капиллярной конвекции.

Связаны между собой и влияют друг на друга процессы кинетики роста и диффузионного перераспределения примеси в расплаве. От концентрации примеси зависят скорость роста кристаллов, величина переохлаждения на фазовой границе. Кинетика роста, в свою очередь, из-за явления сегрегации существенно влияет на концентрацию примеси вблизи фронта кристаллизации.

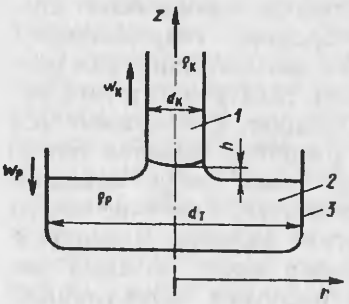



Рис. 5.22. Схема к расчету тепло- и массопереноса в процессе выращивания кристаллов по методу Чохральского:
*1* — кристалл; *2* — расплав; *3* — тигель

Электромагнитные явления приобретают важное значение в некоторых разновидностях реализации метода Чохральского, например при нагревании расплава токами высокой частоты. В этом случае помимо прямого нагрева вызывается и перемешивание расплава. Другой важный случай реализуется, когда на расплав налагается постоянное внешнее магнитное поле с целью повышения вязкости расплава и уменьшения интенсивности гидродинамических потоков.

Проведенное краткое рассмотрение взаимосвязи физических явлений, сопровождающих выращивание кристаллов методом Чохральского, показывает необычайную сложность общей картины процесса, что значительно затрудняет ее детальное изучение. Тем не менее в результате моделирования указанных процессов выявлены важнейшие закономерности и связи, которые необходимо учитывать при разработке управляемой технологии. Рассмотрим их.

**Пример**. Рассмотрение проведем в цилиндрической системе координат $r$, $z$, $\varphi$. Совместим оси $z$ и монокристалла (рис. 5.22). Пусть радиальная составляющая скорости движения расплава будет $w_r$, азимутальная — $w_\varphi$, осевая — $w_z$.

Конвективные движения расплава в замкнутых объемах, каковым является тигель для вытягивания кристаллов, имеют сложный циркуляционный характер, в связи с чем для достаточно полного их расчета недостаточно использовать приближенные гидродинамические модели (типа пограничного слоя), а требуется решение общих гидродинамических уравнений, в основе которых лежат уравнения Навье — Стокса. Один из современных подходов к решению задачи о движении расплава, известный как *приближение Буссинеска*, сводится к следующему. Расплав для выращивания кристаллов представляют бинарной смесью (основного компонента и примеси), плот-

ность $\rho$ и поверхностное натяжение $\gamma$ которой зависят только от температуры $T$ и концентрации примеси $C$ и не зависят от давления $P$. Другие физические свойства вещества (теплопроводность, диффузия, теплоемкость и т.д.) предполагаются постоянными. Кроме того, считается, что система может иметь небольшое отклонение от гидростатического равновесия и расплав характеризуется слабой сжимаемостью. На расплав действует гравитационная сила, характеризуемая $g$, вектор которой в общем случае составляет угол $\varphi$ с вертикальной осью $z$. Тигель с расплавом вращается с угловой скоростью $\Omega_T$ вокруг оси $z$. Считается, что на расплав не действуют электрические и магнитные силы.

Основные дифференциальные уравнения, описывающие движение расплава, содержат:

уравнение неразрывности

$$\frac{\partial w_r}{\partial r}+\frac{w_r}{r}+\frac{\partial w_z}{\partial z}=0; \tag{5.96}$$

уравнения движения расплава

$$\frac{\partial w_r}{\partial \tau}+w_r\frac{\partial w_r}{\partial r}+w_z\frac{\partial w_r}{\partial z}-\frac{w_\varphi^2}{r}=$$
$$=-\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial P}{\partial r}+\nu\left(\frac{\partial^2 w_r}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial w_r}{\partial r}+\frac{\partial^2 w_r}{\partial z^2}-\frac{w_r}{r^2}\right)-$$
$$-g\sin\varphi\,(\beta_T T+\beta_C C); \tag{5.97}$$

$$\frac{\partial w_z}{\partial \tau}+w_r\frac{\partial w_z}{\partial r}+w_z\frac{\partial w_z}{\partial z}=-\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial P}{\partial z}+$$
$$+\nu\left(\frac{\partial^2 w_z}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial w_z}{\partial r}+\frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2}\right)-$$
$$-g\cos\varphi\,(\beta_T T+\beta_C C); \tag{5.98}$$

$$\frac{\partial w_\varphi}{\partial \tau}+w_r\frac{\partial w_\varphi}{\partial r}+w_z\frac{\partial w_\varphi}{\partial z}+\frac{w_r w_\varphi}{r}=$$
$$=\nu\left(\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial w_\varphi}{\partial r}+\frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial z^2}-\frac{w_\varphi}{r^2}\right); \tag{5.99}$$

уравнение теплопередачи

$$\frac{\partial T}{\partial \tau}+w_r\frac{\partial T}{\partial r}+w_z\frac{\partial T}{\partial z}=a_T\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right); \tag{5.100}$$

диффузионное уравнение для примеси (уравнение массопереноса)

$$\frac{\partial C}{\partial \tau}+w_r\frac{\partial C}{\partial r}+w_z\frac{\partial C}{\partial z}=D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right). \tag{5.101}$$

В рассматриваемом приближении Буссинеска коэффициенты кинематической вязкости $\nu$, температуропроводности $a_T$, температурного $\beta_T$ и концентрационного $\beta_C$ расширения считаются постоянными.

Плотность предполагается зависящей от температуры и концентрации по линейному закону

$$\rho=\rho_0(1-\beta_T\Delta T-\beta_C\Delta C). \tag{5.102}$$

Однако это обстоятельство учитывается только в правой части уравнений движения расплава (5.97), (5.98) в выражении для подъемной силы. При рассмотрении передачи теплоты и массы не принимаются во внимание так называемые «перекрестные эффекты», такие, как влияние на перенос массы градиента температур (термодиффузия) или влияние на тепловой поток градиента концентрации.

Предполагается, что движение расплава обладает осевой симметрией, т. е. производные от составляющих скорости движения расплава по координате $\varphi$ равны нулю. В систему уравнений (5.96) — (5.102) входит шесть искомых функций: $w_r$, $w_\varphi$, $w_z$, $P$, $T$, $C$, — и она является замкнутой.

Для построения вычислительных схем обычно используется другая форма записи приведенных уравнений в переменных функции тока $\psi$ и вихря $\omega$, которые определяются в виде

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = -r w_z; \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = r w_r;$$

$$\omega = \frac{\partial w_r}{\partial z} - \frac{\partial w_r}{\partial r} = -\frac{1}{r}\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}. \qquad (5.103)$$

Функция тока $\psi$ является интегральной характеристикой течения и определяет расход жидкости. Касательные к линии постоянного значения функции тока $\psi = \text{const}$ определяют направление вектора скорости. Исключая давление из (5.97), (5.98) (для чего дифференцируют первое уравнение по $z$, а второе — по $r$ и вычитают одно из другого) и используя выражения функции тока и вихря через скорости, получаем исходную систему уравнений, которая в безразмерном виде в переменных вихря, функции тока, температуры, концентрации имеет вид

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + w_r \frac{\partial \omega}{\partial r} + w_z \frac{\partial \omega}{\partial z} - \frac{\omega}{r}\left(w_r - \frac{1}{r\,\mathrm{Re}}\right) =$$

$$= \frac{1}{\mathrm{Re}}\left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2}\right) + \frac{1}{r}\left(\frac{\partial w_\varphi}{\partial r}\right)^2 + F;$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \omega r, \qquad (5.104)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + w_r \frac{\partial \theta}{\partial z} + w_z \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{1}{\mathrm{Re\,Pr}}\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}\right);$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + w_r \frac{\partial C}{\partial r} + w_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{\mathrm{Re\,Sc}}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right),$$

где $S_c = \nu/D$ — число Шмидта или, как его еще называют, диффузионное число Прандтля $\mathrm{Pr}_D$; $w_r$, $w_z$, $w_\varphi$ — соответствующие безразмерные компоненты скорости частиц расплава; $\theta$ и $C$ — безразмерные температура и концентрация примеси. Выражение для функции $F$ имеет вид

$$F = \frac{\mathrm{Gr}}{\mathrm{Re}^2}\left(\frac{\partial \theta}{\partial r}\cos\varphi + \frac{\partial \theta}{\partial r}\sin\varphi\right) +$$

$$+ \frac{\mathrm{Gr}_D}{\mathrm{Re}^2}\left(\frac{\partial C}{\partial r}\cos\varphi + \frac{\partial C}{\partial z}\sin\varphi\right) \qquad (5.105)$$

где $\mathrm{Gr}_D = \dfrac{g\beta_C L^3}{\nu^2}\,\Delta C$ — диффузионное число Грасгофа.

Учет действия капиллярных сил приводит к следующим граничным условиям на свободной поверхности:

$$\psi=0;\ \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}=-r\left(\frac{\mathrm{Mn}}{\mathrm{Re\,Pr}}\frac{\partial\theta}{\partial r}+\frac{\mathrm{Mn}_D}{\mathrm{Re\,Sc}}\frac{\partial C}{\partial r}\right). \qquad (5.106)$$

Искомое решение (например, поле концентрации примеси) зависит при сформулированной постановке задачи от координат, безразмерного времени $F_0$, геометрии области $\Gamma_t$, совокупности начальных и граничных условий $\widetilde{\Gamma}$-значений безразмерных критериев подобия и может быть представлена в следующем общем виде:

$$C=f\,(r,\ z,\ \mathrm{F_0},\ \mathrm{Re},\ \mathrm{Ra},\ \mathrm{Ra}_D,\ \mathrm{Pr},\ \mathrm{Sc},\ \mathrm{Bi},\ \mathrm{Bi}_D,\ \mathrm{Mn},\ \mathrm{Mn}_D,\ \Gamma_t,\ \widetilde{\Gamma}). \qquad (5.107)$$

Для определения числовых значений безразмерных критериев помимо геометрических и тепловых условий должны быть известны все упоминавшиеся выше параметры системы и коэффициенты.

Наиболее полное решение сформулированной задачи осуществляется на основе численного моделирования.

Приведенная замкнутая система уравнений, описывающая состояние расплава, при обобщенной постановке задачи дополняется дифференциальными уравнениями, определяющим тепловое состояние монокристалла. В их число входят уравнения, описывающие:

температурное поле монокристалла

$$\frac{\partial T}{\partial\tau}+w_{\text{к}}\frac{\partial T}{\partial z}=a_{\text{к}}\left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right]; \qquad (5.108)$$

концентрационное поле примеси

$$\frac{\partial C}{\partial\tau}+w_{\text{к}}\frac{\partial C}{\partial z}=D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right). \qquad (5.109)$$

К системам уравнений для расплава и монокристалла необходимо добавить условия однозначности, включающие геометрические условия (конфигурации тигля и граничных поверхностей монокристалла), начальные условия, граничные условия.

Величины, входящие в уравнения (5.108), (5.109), связаны определенными соотношениями на поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Диаметры кристалла и тигля на свободной поверхности расплава обозначим соответственно $d_{\text{к}}$ и $d_{\text{т}}$ (рис. 5.22).

На основании закона сохранения массы

$$\frac{\pi d_{\text{к}}^2}{4}(w_{\text{к}}+w_{\text{р}})\,\rho_{\text{к}}=\frac{\pi d_{\text{т}}^2}{4}w_{\text{р}}\rho_{\text{р}}, \qquad (5.110)$$

где $w_{\text{к}}$ — скорость вытягивания кристалла; $w_{\text{р}}$ — скорость опускания расплава; $\rho_{\text{к}}$ и $\rho_{\text{р}}$ — плотности кристалла и расплава.

Уравнение теплового баланса на фронте кристаллизации

$$\int_0^{r_{\text{к}}}\lambda_{\text{р}}\,2\pi r\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\,\mathrm{d}r=\int_0^{h}\lambda_{\text{р}}\,2\pi r\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\,\mathrm{d}z+(w_{\text{р}}+w_{\text{к}})\pi r_{\text{к}}^2\rho_{\text{к}}L=$$

$$=\int_0^{r_{\text{к}}}\lambda_{\text{к}}\,2\pi r\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\,\mathrm{d}r+\int_0^{h}\lambda_{\text{к}}\,2\pi r\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\,\mathrm{d}z, \qquad (5.111)$$

где $h$ — высота столбика расплава (рис. 5.22); $\lambda_{\text{р}}$ и $\lambda_{\text{к}}$ — коэффициенты теплопроводности расплава и кристалла соответственно; $L$ — теплота кристаллизации расплава.

Вслед за растущим кристаллом из расплава поднимается столбик жидкого материала, параметры которого определяются действием сил поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Поверхность раздела фаз определяется уравнением Лапласа

$$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=\frac{2}{a_{k_1}^2}z, \tag{5.112}$$

где $R_1$ и $R_2$ — главные радиусы кривизны; $a_{k_1}=(2\gamma_1/\rho_{\text{ж}}g)^{1/2}$ — капиллярная постоянная ($\gamma_1$ — поверхностное натяжение на границе раздела кристалл — расплав).

Дифференциальное уравнение нормального сечения внутренней граничной поверхности кристалл — расплав имеет вид

$$\frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}r^2}=\frac{2}{a_{k_1}^2}z\left[2+\left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}r}\right)^2\right]^{3/2}-\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}r}\left[1+\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}r}\right]^2$$

$$r=0,\ \mathrm{d}z/\mathrm{d}r=0,\ z=z_0; \tag{5.113}$$

$$r=r_0,\ \mathrm{d}z/\mathrm{d}r=\operatorname{tg}\theta_1,\ z=z_{\max}.$$

Наружная граничная поверхность расплав — среда выращивания описывается тем же дифференциальным уравнением, но с капиллярной постоянной

$$a_{k_2}=[2\gamma_2/(\rho_{\text{р}}g)]^{1/2},$$

где $\gamma_2$ — поверхностное натяжение на границе расплав — среда; граничные условия

$$r=r_0,\ \mathrm{d}z/\mathrm{d}r=-\operatorname{tg}\theta_2,\ z=z_{\max};$$

$$r=\infty,\ \mathrm{d}z/\mathrm{d}r=0,\ z=0, \tag{5.114}$$

где $\theta_1$ и $\theta_2$ — краевые углы внутреннего и наружного менисков соответственно (углы между касательными к профильным кривым и осью $r$).

Как видно из постановки задачи, общая система уравнений тепло- и массопереноса при выращивании кристаллов весьма сложна, поэтому задачу при численном моделировании разбивают на отдельные подсистемы и анализируют каждую из них раздельно.

**Гидродинамика расплава.** Моделирование технологических вариантов выращивания монокристаллов на стадии затравливания выявило колебания и в картинах течения расплава, и в температурных полях. Характер изменения картины течения расплава в процессе затравливания монокристаллов в различные моменты времени показан на примере германия (рис. 5.23). Как видно из рисунков, по мере затравливания в подкристальной области потоки расплава изменяют не только свою величину, но и направление. В центральной придонной части расплава постоянно присутствует вихрь, вращающийся по часовой стрелке (заштриховано). Он ослабевает и прижимается к дну тигля (рис. 5.23, *а*), объединяясь там с вихрем того же направления, вызванным термокапиллярной конвекцией (рис. 5.23, *б*). Вблизи боковой стенки тигля пульсирует основное ядро расплава, вращающееся против часовой стрелки. Такое изменение течения расплава, естественно, вызывает колебания и в температурном поле. Эти колебания на стадии затравливания могут

являться причиной срыва монокристаллического роста и образования двойников.

Сопоставление результатов затравливания и моделирования показало, что для достижения устойчивого процесса затравливания необходимо обеспечение стабилизации течения расплава в подкристальной области, что достигается за счет уменьшения высоты расплава в тигле, увеличения диаметра тигля, проведения затравливания кристалла на затравку возможно большего диаметра, максимального увеличения частоты вращения тигля.

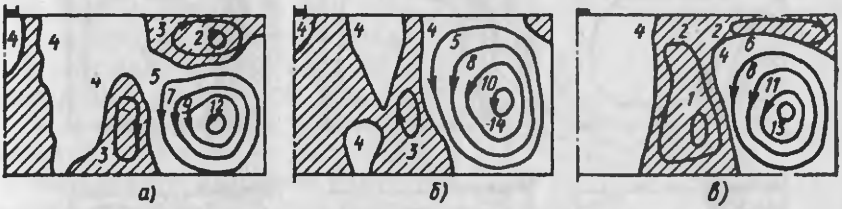



Рис. 5.23. Картины течения расплава германия в различные моменты времени процесса затравления $\psi$ (м$^3$/с):

*1* — $(-1{,}7)\cdot10^{-6}$; *2* — $(-1{,}9)\cdot10^{-7}$; *3* — $(-5{,}7)\cdot10^{-7}$; *4* — 0; *5* — $9{,}8\cdot10^{-7}$; *6* — $1{,}6\cdot10^{-6}$; *7* — $2{,}5\cdot10^{-6}$; *8* — $3{,}3\cdot10^{-6}$; *9* — $4{,}1\cdot10^{-6}$; *10* — $5\cdot10^{-6}$; *11* — $5{,}2\cdot10^{-6}$; *12* — $5{,}4\cdot10^{-6}$; *13* — $6{,}7\cdot10^{-6}$; *14* — $7{,}2\cdot10^{-6}$

При моделировании технологических режимов на стадии вытягивания монокристаллов постоянного диаметра на примере германия установлено, что, если покоящийся расплав начинает раскручиваться, между вращающимся кристаллом и тиглем возникает подкристальный вихрь (рис. 5.24, *а*). Если кристалл вращается быстро ($\omega_к$=60 мин$^{-1}$, $R_к$=21,5 см, Re=21513) и мало отношение $Gr/Re^2$= =0,23 ($Gr=1{,}06\cdot10^8$), то при $\Omega_т$=—5 мин$^{-1}$ образовавшееся течение с подкристальным вихрем устанавливается. Линии тока и изотермы такого течения приведены на рис. 5.25. Если кристалл вращается медленно ($\Omega_к$=20 мин$^{-1}$) и велико число $Gr/Re^2\approx2\div4$, то подкристальный вихрь исчезает (рис. 5.24, *б*, *в*). Частота вращения расплава, большая у оси, замедляется у дна тигля ($\Omega_т$=—5 мин$^{-1}$), где возникает придонно-осевой вихрь. За счет естественной конвекции (температура дна тигля больше $T_{кр}$) придонно-осевой вихрь увеличивается по направлению к кристаллу. Однако при малом $\Omega_к$ ($\Omega_к$=20 мин$^{-1}$) и сильном основном течении этот вихрь не достигает кристалла. Течение устанавливается при конфигурации, изображенной на рис. 5.24, *г*. Если же вращение кристалла достаточно сильно тормозит основное течение ($\Omega_к$=30 мин$^{-1}$), то придонно-осевой вихрь достигает кристалла. Образуется подкристальный «столб» (рис. 5.24, *д*). Такое течение в ряде случаев выходит на стационарный режим (в частности, при малой загрузке тигля). Однако возможна и дальнейшая трансформация течения. Основная масса расплава вращается в ту же сторону, что и тигель, лишь

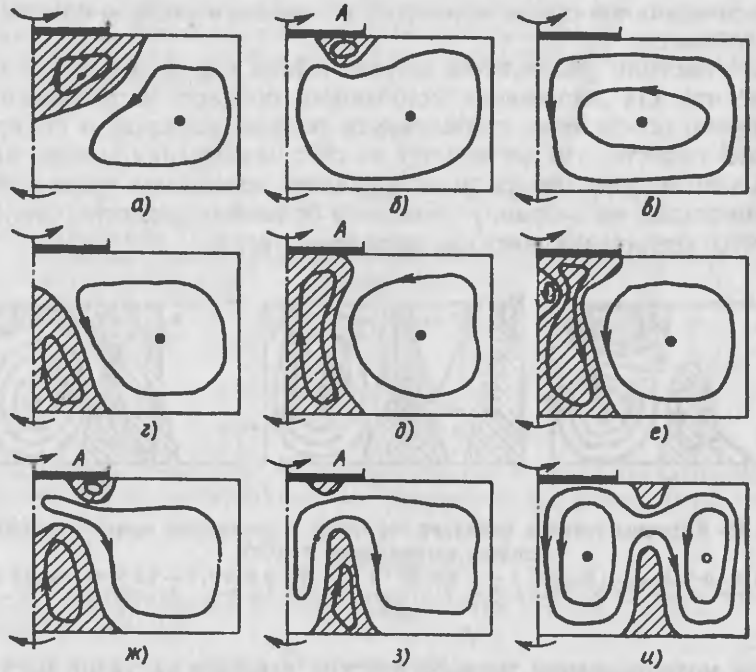



Рис. 5.24. Картины течения расплава

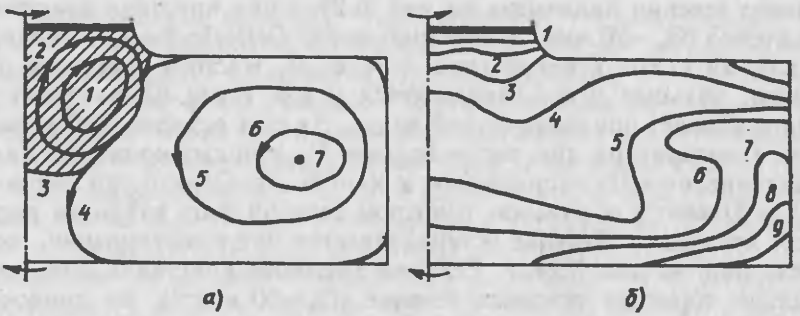



Рис. 5.25. Распределения функции тока $\psi(а)$ и температуры $T(б)$ в расплаве германия при выращивании монокристалла диаметром 43 мм ($\Omega_к = 60$ мин$^{-1}$, $\Omega_т = -5$ мин$^{-1}$):

$\psi$ (м$^3$/с) — *1* — $(-6{,}2)\cdot10^{-6}$; *2* — $(-3{,}1)\cdot10^{-7}$; *3* — 0; *4* — $6{,}2\cdot10^{-6}$; *5* — $6{,}2\cdot10^{-7}$; *6* — $1{,}2\cdot10^{-5}$; *7* — $1{,}9\cdot10^{-5}$; *T*, °C: *1* — 941; *2* — 945; *3* — 949; *4* — 953; *5* — 957; *6* — 961; *7* — 965; *8* — 969; *9* — 973

узкая подкристальная зона вращается в направлении кристалла. В рассматриваемом случае противовращения кристалла и тигля в подкристальной области имеется поверхность с $\Omega=0$. У этой поверхности вращение жидкости замедляется и у оси образуется слабый вихрь (рис. 5.24, *е*). Струя жидкости основного течения вдоль оси расплава опускается до дна тигля, образуя у оси симметрии дополнительный вихрь, отделенный придонным вихрем от основного течения (рис. 5.24, *ж*, *з*). Течение становится стационарным. При малом радиусе кристалла $R_к$ формируется также стационарное течение, изображенное на рис. 5.24, *и*. Таким образом, характер возникающих стационарных течений, имеет вид, изображенный на рис. 5.24, *а*, *г*, *д*, *з*, *и*. В ряде случаев у боковой поверхности стенки тигля (у дна и поверхности расплава) возникают слабые вихри. При больших отношениях $Gr/Re^2$ в расплаве возникают колебания, стационарное течение отсутствует.

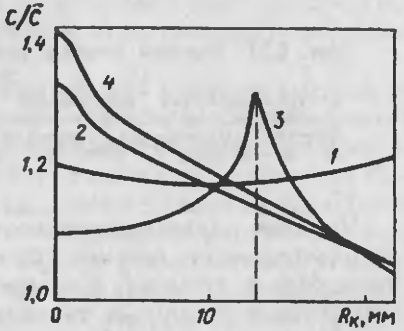



Рис. 5.26. Радиальные распределения (*1—4*) легирующей примеси (галлия) на фронте кристаллизации для различных картин течения расплава германия (см. рис. 5.24, *а*, *г*, *д*, *з*)

Характер течения расплава в подкристальной области в значительной степени влияет на характер распределения примеси вдоль радиуса растущего кристалла. В тех точках поверхности кристалла (фронта кристаллизации), где происходит остановка набегающего потока, наблюдается наибольшая толщина пограничного δ-слоя и соответственно наибольшая (при $K_0 > 1$) или наименьшая (при $K_0<1$) концентрация легирующей примеси (точки $A$ на рис. 5.24). На рис. 5.26 показаны распределения нелетучей примеси (галлия, $K_0=0{,}6087$) по радиусу кристалла германия для течений, изображенных на рис. 5.24, *а*, *г*, *д*, *з*. Для кривых *2—4* разброс концентраций примеси ~14 %. При наличии подкристального вихря течение в подкристальной области однородно, изотермы гладкие (см. рис. 5.25, *б*).

Вблизи кристалла течение подобно течению около бесконечного вращающегося диска, когда толщина пограничного слоя одинакова во всех точках: $\delta(r)=\text{const}$. В этом случае разброс концентраций минимален. Таким образом, для получения монокристаллов с малым разбросом концентрации легирующей примеси по радиусу слитка необходимо наличие подкристального вихря, что достигается увеличением $\Omega_к$, уменьшением разницы температуры расплава на дне тигля и у поверхности кристалла (уменьшением $Gr/Re^2$, рассчитываемым по $R_к$, $\Omega_к$).

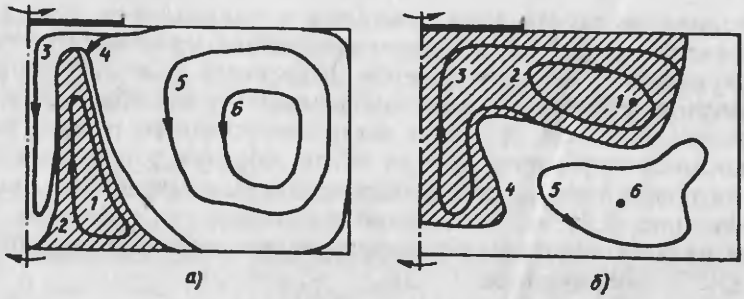



Рис. 5.27. Режимы течения расплава кремния (поля функции тока $\psi$, м$^3$/с):

*а* — взаимодействие естественной и вынужденной конвекции (режим 1) (*1* — $\psi = (-6{,}7)\cdot10^{-9}$; *2* — 0; *3* — $5\cdot10^{-9}$; *4* — $1{,}7\cdot10^{-8}$; *5* — $6{,}7\cdot10^{-6}$; *6* — $1{,}2\cdot10^{-5}$); *б* — действие вынужденной конвекции в изотермическом расплаве (режим 2) (*1* — $\psi = -5{,}7\cdot10^{-7}$; *2* — $(-1{,}7)\cdot10^{-7}$; *3* — $(-8{,}4)\cdot10^{-9}$; *4* — 0; *5* — $(1{,}7)\cdot10^{-7}$; *6* — $4\cdot10^{-7}$)

Влияние характера течения расплава в подкристальной области на распределение летучей примеси рассмотрим на примере примеси кислорода в кремнии. Кислород является примесью, вызывающей образование различных типов дефектов в бездислокационных монокристаллах кремния. В связи с этим при разработке технологии получения монокристаллов необходимо принимать меры, направленные на уменьшение его содержания в кристалле. В ряде случаев независимо от концентрации кислорода в кремнии важно иметь равномерное его распределение по радиусу кристалла. Источником кислорода является кварцевый тигель, частично растворяющийся в расплаве. Образующиеся в расплаве кислородсодержащие соединения транспортируются конвективными потоками и диффузией в подкристальную область, приводя к легированию растущего кристалла. Для уменьшения концентрации кислорода в кристалле, учитывая, что он является летучей примесью и интенсивно испаряется с поверхности расплава, необходимо технологический режим строить так, чтобы образующиеся в расплаве потоки после омывания стенок тигля транспортировали кислород к свободной поверхности, обеспечивающей его испарение.

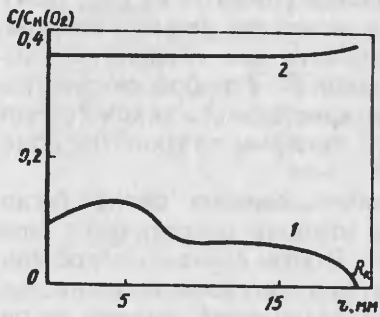



Рис. 5.28. Радиальное распределение концентрации кислорода на фронте кристаллизации для режимов *1* (*1*) и *2* (*2*) течения расплава кремния (см. рис. 5.27)

Влияние режима течения расплава кремния на концентрацию и характер распределения кислорода на фронте кристаллизации иллюстрируется результатами математического моделирования, представленными на рис. 5.27, 5.28. Пер-

вый режим (рис. 5.27, *а*) соответствует взаимодействию естественной и вынужденной конвекции ($Re = 3360$, $Gr = 1{,}1 \cdot 10^7$, $Pr = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$, $Pr_D = 25$). Кислород в этом случае попадает в подкристальную область, пройдя предварительно вдоль свободной поверхности расплава. Испарение с поверхности расплава уменьшает его содержание в кристалле (рис. 5.28) по сравнению со вторым режимом (рис. 5.27, *б*), когда имеет место только действие вынужденной конвекции в изотермическом расплаве ($Gr = 0$), и кислород транспортируется к кристаллу от дна тигля (кривая *2* на рис. 5.28). Как видно из рис. 5.28, во втором случае разброс кислорода по радиусу кристалла минимален из-за наличия устойчивого подкристального вихря.

Моделирование различных технологических режимов выращивания монокристаллов германия позволило выделить оптимальные условия для получения кристаллов с повышенной радиальной однородностью распределения примеси. К ним относятся увеличение частоты вращения и радиуса кристалла, а также уменьшение объема расплава, т. е. такие режимы, которые вызывают устойчивый подкристальный вихрь с гладкими изолиниями функции тока, что способствует равномерному распределению примеси в выращиваемых кристаллах. Результаты моделирования позволили оптимизировать технологию получения однородных кристаллов.

С помощью моделирования продемонстрировано и значительное влияние магнитного поля на интенсивность течений при естественной тепловой конвекции. При больших числах Gr и $Gr/Re^2$ тепловая конвекция приводит к нестационарным течениям. Для получения стационарных течений при больших Gr, а также с целью изменения конфигурации течения на расплав накладывают магнитное поле, повышающее его вязкость. Так, например, при увеличении напряженности постоянного однородного магнитного поля в направлении, совпадающем с осью кристалла, происходит перемещение центра основного вихря вверх и значительное уменьшение величины горизонтальной (радиальной) компоненты скорости течения расплава под кромкой кристалла.

Моделирование процесса выращивания кристалла из тигля с подпиткой (двойной тигель) выявило следующие особенности для конструкции, состоящей из основного тигля, в который погружен плавающий тигель с отверстием в центре дна для поступления подпитки из основного тигля. Для условий вытягивания кристалла германия ($Re = 7150$, $Gr = 2{,}7 \cdot 10^7$, $\Omega_\tau = 0$) установлено, что в зависимости от тепловых условий, скорости вытягивания и поступления подпитывающего расплава у поверхности кристалла на оси расплава в плавающем тигле может то появляться, то исчезать вторичный вихрь. Присутствие или отсутствие вторичного этого приосевого вихря существенно сказывается на характере распределения примеси вблизи оси растущего кристалла. При этом разброс концентрации примеси может колебаться от 14 до 37 %.

ГЛАВА 6

# ТЕХНОЛОГИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

## § 6.1. ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ И СТРОЕНИЕ СТЕКЛА

В стеклообразном состоянии могут находиться вещества, принадлежащие к разным классам химических соединений, органических и неорганических. Совершенствование методов получения стекол постоянно расширяет круг этих материалов.

Органические стекла представляют собой органические полимеры — полиакрилаты, поликарбонаты, полистирол, сополимеры винилхлорида с метилметакрилатом,— находящиеся в стеклообразном состоянии. По своей технологии, механизму твердения и строению органические стекла существенно отличаются от неорганических и составляют особый объект изучения.

Наибольшее применение в электронной технике имеют стекла на основе неорганических соединений. По типу неорганических соединений различают следующие классы стекол: элементарные, галогенидные, халькогенидные, оксидные, металлические, сульфатные, нитратные, карбонатные и др.

*Элементарными* называют стекла, состоящие из атомов одного элемента. В стеклообразном состоянии можно получить лишь небольшое число элементов — серу, селен, мышьяк, фосфор и углерод. Стеклообразные серу и селен удается получить при быстром переохлаждении расплава; мышьяк — методом сублимации в вакууме; фосфор — при нагревании до 250 °С под давлением более 100 МПа; углерод — в результате длительного пиролиза органических смол

*Галогенидными* называют стекла, образованные из галогенидов. Среди них наибольшее применение получили стекла на основе стеклообразующего компонента $BeF_2$. Многокомпонентные составы фторбериллатных стекол содержат также фториды алюминия, кальция, магния, стронция, бария.

*Халькогенидными* называют стекла, образованные в бескислородных системах типа As—X (где X—S, Se, Te), Ge—As—X, Ge—Sb—X, Ge—P—X и др. Получение теллуридов в стеклообразном состоянии связано с трудностями, поэтому их используют как дополнительный компонент в комбинации с селенидами и сульфидами.

*Оксидные стекла* представляют собой обширный класс соединений. Наиболее легко образуют стекла оксиды $SiO_2$, $GeO_2$, $B_2O_3$, $P_2O_5$, $As_2O_3$. Большая группа оксидов — $TeO_2$, $TiO_2$, $SeO_2$, $MoO_3$, $WO_3$, $Bi_2O_3$, $Al_2O_3$, $Ga_2O_3$, $V_2O_5$ — образуют стекла при сплавлении

с другими оксидами или смесями оксидов. В этом случае в комбинациях с определенными в двойных и более сложных системах их слабые стеклообразующие свойства резко усиливаются, и они могут служить основой для синтеза самостоятельных классов стекол. Например, легко образуются стекла в системах $CaO—Al_2O_3$, $CaO—Al_2O_3—B_2O_3$, $P_2O_5—V_2O_5$, $Me_mO_n—P_2O_5—V_2O_5$, где $Me_mO_n$ — различные модифицирующие оксиды. Таким образом, по виду стеклообразующего оксида различают классы силикатных, боратных, фосфатных, германатных, теллуритных, алюминатных и других стекол. Каждый из классов, в свою очередь, разделяется на группы в зависимости от природы сопутствующих оксидов и других элементов, входящих в состав стекол.

Промышленные составы стекол содержат, как правило, не менее 5 компонентов, а специальные и оптические стекла могут содержать более 10. Изменением состава стекол удается плавно регулировать их свойства в нужном направлении.

*Смешанные* стекла синтезируют из смесей стеклообразующих соединений различных рассмотренных типов — оксидов и галогенидов, оксидов и халькогенидов, халькогенидов и галогенидов.

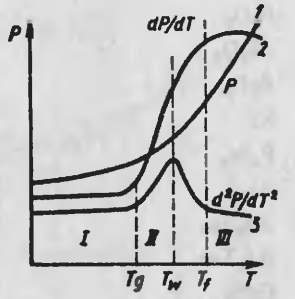



Рис. 6.1. Температурные зависимости свойства стекла ($P$) и его производных в интервале стеклования:

*I* — твердое состояние; *II* — пластическое; *III* — жидкое (расплав)

Температурный интервал стеклования. Процессы затвердевания или плавления стекла в отличие от кристаллов происходят постепенно в некотором температурном интервале, т. е. у стекол нет определенной температуры затвердевания или плавления. В процессе стекловарения расплав переходит из жидкого в пластическое состояние и только затем — в твердое. В обратном процессе (размягчение стекла) стекло переходит из твердого в пластическое состояние, а при более высоких температурах — в жидкое. Интервал температур, в котором происходит процесс стеклования или размягчения, называется *интервалом стеклования*. Он ограничен двумя температурами: $T_f^*$ — температура размягчения со стороны высоких температур; $T_g$ — температура стеклования со стороны низких температур (рис. 6.1). Стекло в зависимости от температурной области может находиться как бы в трех различных состояниях с различными свойствами: вязкожидком выше $T_f$, пластичном в интервале размягчения $T_f—T_g$ и в твердом (хрупком) ниже $T_g$. При температуре $T_f$ из стекломассы уже удается вытягивать тонкие нити. Основные технологические свойства важнейших стеклообразующих веществ приведены в табл. 6.1.

* Подстрочные индексы *f* и *g* являются первыми буквами слов Flüssigkeit — жидкость и Glas — стекло.

Таблица 6.1

| Вещество | Температура размягчения, К | Температура стеклования, К | Энтальпия плавления, кДж/моль | Вязкость при температуре размягчения, Па·с |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 1995 | 1495 | 8 | $10^6$ |
| $GeO_2$ | 1389 | 853 | 17,2 | $7 \cdot 10^4$ |
| $B_2O_3$ | 723 | 550 | 23 | $10^4$ |
| $P_2O_5$ | 853 | 537 | 71 | $5 \cdot 10^5$ |
| $As_2O_3$ | 585 | 420 | 18,7 | $10^5$ |
| $BeF_2$ | 823 | 523 | 41,2 | $>10^5$ |
| Se | 493 | 305 | 6,2 | 2,2 |
| $P_4Se_4$ | 603 | 455 | — | — |
| $As_2S_3$ | 592 | 447 | 28,7 | $10^{4,1}$ |
| $As_2Se_3$ | 648 | 445 | 40,8 | — |
| $As_2Te_3$ | 685 | 380 | 55,8 | — |
| $GeS_2$ | 1123 | 765 | — | — |
| $GeSe_2$ | 1013 | 665 | — | 4 |
| $CdAs_2$ | 894 | 545 | — | — |
| $CdSiAs_2$ | — | 760 | — | — |
| $CdGeP_2$ | 1073 | 715 | — | — |
| $CdGeAs_2$ | 943 | 655 | — | — |

В отличие от плавления кристаллических веществ (или кристаллизации расплавов) процессы размягчения стекла (или затвердевания стекломассы) являются однофазными. Размягчение стекла в интервале стеклования не сопровождается образованием жидкой фазы. Эти особенности приводят к тому, что свойства стекол по характеру их изменения в интервале стеклования делят на три группы. К первой группе относятся свойства $P$, характеризующие функцию состояния веществ (внутренняя энергия, мольный объем, энтальпия, энтропия). Эти свойства с повышением температуры изменяются плавно (рис. 6.1, кривая *1*). Свойства стекол второй группы, являющиеся первой производной от функции состояния $P$ по температуре $dP/dT$ (коэффициенты термического расширения линейный и объемный, теплоемкость), имеют точку перегиба при $T_w$ (рис. 6.1, кривая *2*). В третью группу входят свойства (теплопроводность, диэлектрические потери), которые являются вторыми производными по температуре от $P$ (рис. 6.1, кривая *3*). Они имеют максимум или минимум в точке $T_w$.

Наряду с отмеченными свойствами к характеристическим параметрам стекол принадлежат температуры $T_g$, $T_f$, а также интервал стеклования ($T_g$—$T_f$), которые зависят от состава стекол. Температуре стеклования $T_g$ соответствует вязкость стекломассы $10^{12,3}$ Па·с, а температуре $T_f$ — вязкость $10^8$ Па·с. Температуру стеклования обычно определяют в точке пересечения касательных на диаграмме зависимости длины отожженного образца стекла от температуры, имеющей вид кривой $P$ (рис. 6.1). Так как резкая граница изменения свойств с температурой у стеклообразных веществ отсутствует, а свойства стекла зависят от скорости охлаждения (или нагревания), то для получения воспроизводимых результатов определение характеристических температур осуществляют при стандартной скорости нагревания 3 К/мин. Отмеченная зависимость свойств стекол от скорости охлаждения (или нагревания) связана с тем, что по мере снижения температуры уменьшается подвижность частиц и замедляются скорости структурных перестроек, направленные на достижение равновесного при данной температуре состояния. Рассмотрим эти процессы более подробно начиная с расплавленного состояния вещества.

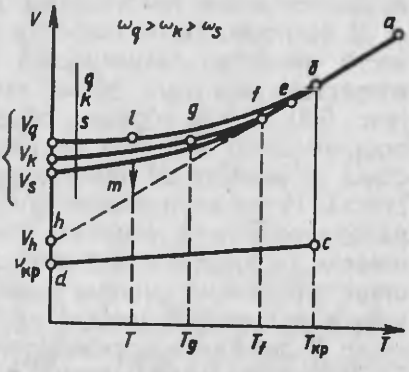



Рис. 6.2. Влияние условий переохлаждения на мольный объем вещества в расплавленном, кристаллическом и стеклообразном состояниях

При изобарном охлаждении расплава его мольный объем уменьшается по линейному закону (рис. 6.2, прямая *аб*). При этом структура расплава с температурой изменяется равновесно, т. е. частицы стремятся достичь более компактного расположения. Скорость достижения равновесного состояния в этих условиях высока (время релаксации $10^{-10}$ с). Если дальнейшая скорость охлаждения достаточно мала, то при достижении температуры кристаллизации ($T_{кр}$) произойдет кристаллизация расплава, а объем вещества уменьшится (рис. 6.2, прямая *бс*). После полной кристаллизации расплава дальнейшее понижение температуры будет сопровождаться незначительным уменьшением объема закристаллизовавшегося вещества (рис. 6.2, прямая *cd*), величина которого при комнатной температуре составит $V_{кр}$.

При достаточно высокой скорости переохлаждения расплав может пройти температуру $T_{кр}$ без кристаллизации и перейти в метастабильное состояние «переохлажденной жидкости». Линейный характер зависимости *be* изменения объема переохлажденного расплава в области $T_{кр}$ при экстраполяции в область комнатных

температур дает величину $V_h$, которая соответствует гипотетическому «термодинамически равновесному объему расплава, переохлажденному до низких температур без кристаллизации».

Затвердевание расплава в виде стекла в интервале ($T_g$—$T_f$) приводит к нелинейной температурной зависимости $V$ (кривая $fg$), что является следствием возрастания вязкости и изменения характера движения частиц. При этом происходит «замораживание» структуры некоторого переохлажденного расплава, равновесная температура которого (так называемая «фиктивная температура») находится выше температуры $T_f$.

В зависимости от скорости переохлаждения расплава ω имеет место семейство зависимостей $V=f(T)$, причем с увеличением ω возрастает мольный объем стекла при комнатной температуре (рис. 6.2). Таким образом, объем стекла в отличие от объема кристаллического вещества не является константой для данного состава и зависит от температурно-временны́х условий получения стекла. Из-за неупорядоченного расположения частиц в стеклообразном состоянии вещества всегда $V_{ст}>V_h>V_{кр}$; это, в свою очередь, приводит к избытку свободной энергии. Поэтому вследствие стремления системы к минимуму свободной энергии изотермическая выдержка стекла при температуре $T<T_g$ (например, в точке $l$) должна сопровождаться уменьшением объема по прямой $lm$. Хотя в реальных условиях в стекле в области низких температур достижение равновесного состояния неосуществимо, тем не менее при проектировании и эксплуатации прецизионных изделий электронной техники из стекла необходимо учитывать уход линейных размеров во времени вследствие отжига неравновесного состояния структуры стекла.

Строение стекла. Разнообразие методов получения огромного количества различных по составу веществ в стеклообразном состоянии создает значительные трудности в объяснении и исследовании атомной структуры этого класса материалов. Существующие представления о строении стекла опираются на общее правило о сохранении в аморфном теле координационного числа соответствующего кристалла. Исходя из этого структуру стеклообразного состояния представляют, ограничиваясь в первом приближении ближним порядком.

Из существующих теорий стеклообразного состояния наиболее обоснованной и опирающейся на обширный экспериментальный материал является теория, в основе которой лежат основополагающие гипотезы строения стекла А. А. Лебедева. Считается, что атомы в стекле, как и в монокристалле, образуют трехмерную непрерывную решетку. Однако решетка стекла в отличие от кристалла не симметрична и не периодична. Поэтому внутренняя энергия у стекла больше, чем у кристалла, но, как правило, эта разность невелика. Способность веществ к переходу в стеклообразное состояние зависит от возможности образования трехмерной

беспорядочной решетки (каркаса) со свободной энергией, мало отличающейся от энергии соответствующей кристаллической решетки. Условие сравнимости свободных энергий стекла и кристалла требует, чтобы элементарные полиэдры (тетраэдры, треугольники и т. д.), слагающие стекло, существенно не отличались от полиэдров, слагающих кристалл. Это подтверждено рентгеновскими исследованиями. Различие между стеклом и кристаллом заключается в расположении полиэдров (рис. 6.3) в двухмерном

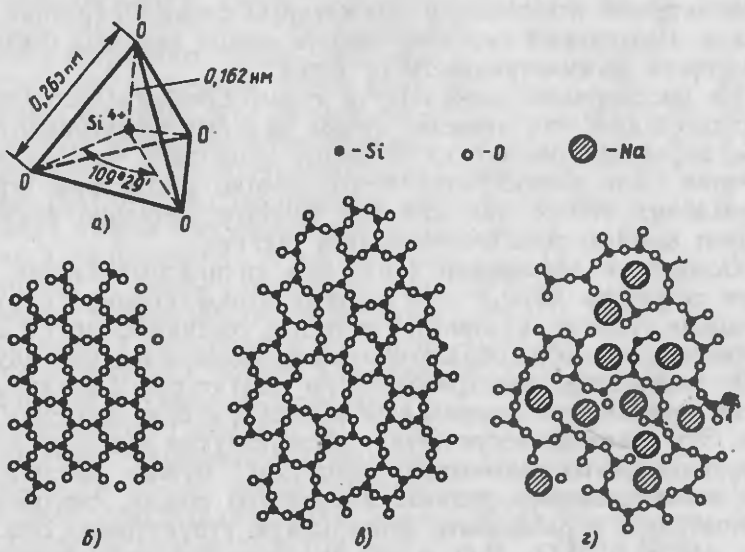



Рис. 6.3. Тетраэдрическая группировка $(SiO_4)^{4-}$ *(а)* и схематическое двумерное изображение сочленения тетраэдров в структуре кристаллического *(б)* и стеклообразных *(в, г)* веществ

изображении на примере кварца и силикатных стекол. В кристаллической решетке относительная ориентация полиэдров с общими вершинами постоянна на всем протяжении. В стеклообразной сетке в результате достаточно быстрого охлаждения расплава полиэдры повернуты друг относительно друга произвольно.

Рассмотренная модель стеклообразного состояния дает простое объяснение ряду свойств стекол.

Отсутствие определенной точки плавления предопределено характером распределения атомов. Все атомы в стекле структурно не эквивалентны, поэтому энергия, требуемая для отделения атома от сетки, различна для каждого атома. С повышением температуры разрушение сетки происходит непрерывно. В кристаллической же решетке атомы или группы атомов структурно эквивалентны, следовательно, как только тепловая энергия достигает определенного значения, решетка разрушается скачкообразно.

Под температурой начала подвижности структуры понимают ту температуру, при которой самопроизвольно становятся подвижными первые наименее связанные атомы, т. е. разрыв непрерывной сплошной сетки происходит в ее слабейших звеньях. Это наступает тогда, когда энергия теплового колебания атомов оказывается достаточной, чтобы преодолеть слабейшие межатомные связи.

Одной из наиболее важных особенностей стеклообразного состояния является *свобода нарушения стехиометрических пропорций*, расширяющая область стеклообразования определенных систем и значительно искажающая приведенную схему построения сетки стекла. Изотропный характер свойств стекол является очевидным следствием несимметричности их сетки.

Из рассмотрения особенностей стеклообразного состояния вещества следует, что строение стекол является важнейшим фактором, определяющим все их основные свойства и технологию получения. Для иллюстрации этого коротко рассмотрим строение силикатных стекол, так как они наиболее детально изучены и играют важную роль в электронной технике.

Основными элементами структуры силикатных стекол являются тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$, в которых атомы кремния окружены четырьмя атомами кислорода. Тетраэдры, соединяясь друг с другом вершинами, способны образовывать непрерывную в одном, двух или трех измерениях пространственную структуру. Протяженность сетки определяется содержанием в составе стекла диоксида кремния. Эту апериодическую сетку, образующуюся путем сочленения координационных полиэдров вершинами, можно рассматривать как анион сложного состава. Компоненты стекла, способные самостоятельно образовывать непрерывную структурную сетку, такие, как $SiO_2$, $B_2O_3$, $P_2O_5$ и др., являются *стеклообразователями*. Компоненты стекла, не способные самостоятельно образовывать непрерывную структурную сетку, называются *модификаторами*. К группе модификаторов в силикатных стеклах, как правило, принадлежат оксиды элементов первой и второй групп периодической системы, а также оксиды ряда элементов других групп. Роль модификаторов заключается в том, что они, располагаясь в свободных полостях структурной сетки, компенсируют избыточный отрицательный заряд сложного аниона (рис. 6.3, *г*). Кислородное окружение катионов модификаторов формируется в соответствии с координационным числом. Модификаторы не образуют прочных координационных групп, так как прочность связи модификатор — кислород значительно ниже прочности связи стеклообразователь — кислород. В отличие от геометрически правильных группировок координационных полиэдров стеклообразователей координационные группировки модификаторов могут не иметь геометрически правильной фигуры. Координационное число катиона модификатора в стекле представляет собой некоторое среднестатическое число атомов кислорода, приходящихся на один атом

модификатора. Атомы кислорода в структуре оксидных стекол могут находиться в двух состояниях: в положении, соединяющем соседние полиэдры (мостиковые атомы), и в положении, соединяющем катионы модификаторов со сложным анионом (немостиковые атомы).

Основной структурной единицей кварцевого стекла является кремнекислородный тетраэдр (рис. 6.3, *а*). Атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными симметрично в вершинах тетраэдра. Валентный угол связи O—Si—O внутри тетраэдра равен 109°29′. Тетраэдры в структуре кварцевого стекла соединены друг с другом вершинами через атомы кислорода. В результате формируется непрерывный пространственный каркас, отличающийся от геометрически правильных решеток кристаллических модификаций кварца отсутствием дальнего порядка в расположении и ориентации тетраэдров. В стекле тетраэдры $SiO_4$ не образуют в пространстве геометрически правильных сочленений (рис. 6.3, *в*) в виде шестичленных колец, характерных для структуры высокотемпературного кристабалита (рис. 6.3, *б*). Из-за произвольного варьирования значений угла связи Si—O—Si между соседними тетраэдрами структурная сетка имеет вид искаженной кристаллической решетки. Функция распределения значений угла связи $f(N)$ является непрерывной и охватывает область значений углов от 120 до 180° (рис. 6.4). Наиболее вероятное значение максимума находится при угле 144°, из чего следует, что в структуре кварцевого стекла углы связи между тетраэдрами хотя и изменяются в широких пределах, но преобладают характерные для модификации α- и β-кварца.

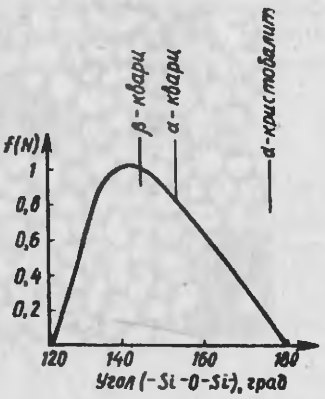



Рис. 6.4. Функция распределения значений угла Si—O—Si в структуре кварцевого стекла

Хотя тетраэдрическая группировка $[SiO_4]^{4-}$ имеет избыточный отрицательный заряд, равный —4, тем не менее каркасная сетка из этих тетраэдров в целом электронейтральна, так как каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. Все атомы кислорода в структуре кварцевого стекла мостиковые.

Тетраэдры в структурах кристаллических и стеклообразных форм диоксида кремния соединяются вершинами (а не ребрами или гранями), поэтому эти формы не являются плотноупакованными. В структуре кварцевого стекла имеются свободные структурные полости (см. рис. 6.3, *в*), ограниченные в пространстве мостиковыми атомами кислорода. Вследствие этого среди силикатных стекол кварцевое стекло обладает наибольшей газопроницаемостью (по

гелию, водороду, неону). Введение в состав кварцевого стекла, например, оксидов щелочных или щелочно-земельных металлов приводит к заполнению свободных полостей (см. рис. 6.3, *г*) и соответственно к уменьшению газопроницаемости.

Вследствие высокой прочности связи Si—O и характера строения кварцевое стекло обладает хорошими физико-химическими и электрофизическими свойствами. Однако эти же факторы обусловливают и высокую температуру размягчения (свыше 1500 °С), и очень узкий интервал стеклования, что существенно усложняет

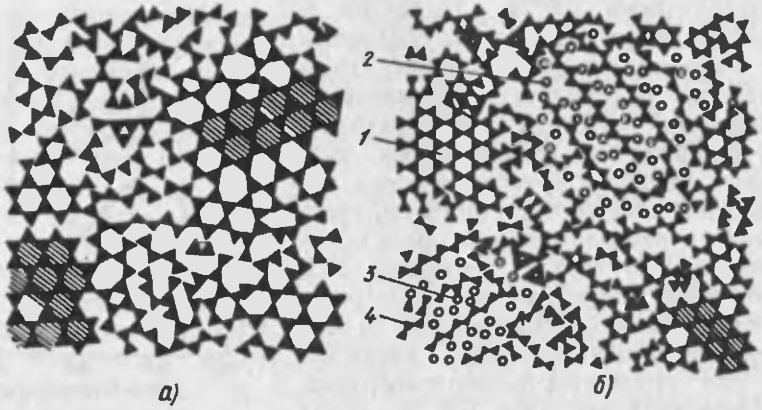



Рис. 6.5. Схемы кристаллического строения кварцевого (*а*) и натриево-силикатного (*б*) стекол:
*1* — кристаллы кварца; *2* — кристаллы силиката натрия; *3* — ионы натрия; *4* — тетраэдры

технологию изготовления изделий из кварцевого стекла. Для улучшения технологических характеристик (понижения температуры варки, расширения интервала стеклования) в состав стекол вводят оксиды щелочных металлов, приводящие к разрыхлению пространственной сетки.

*Микронеоднородности в строении стекол.* Все однофазные стекла имеют микронеоднородное строение, связанное с образованием в структуре микрообластей размером от 1 до 20 нм, которые отличаются химическим составом или геометрическим упорядочением в расположении частиц (рис. 6.5). Микрообласти не имеют поверхностей раздела фаз, равномерно распределены в объеме, имеет место постепенный переход от геометрически упорядоченного строения микрообласти к полностью неупорядоченному строению каркаса из тетраэдров $SiO_4$. Таким образом, эти микрообласти являются неотъемлемой частью структуры однофазного сложного стеклообразного силиката.

Концентрация модифицирующих компонентов в различных микрообластях выше или ниже средней статистической. Это со-

здает видимость роеобразного характера расположения мидификаторов в анионном кремнекислородном каркасе (рис. 6.5). Области с повышенной концентрацией модификаторов получили название «ионогенных участков» структуры вследствие повышенной доли в них ионных связей модификатор — кислород.

При эксплуатации изделий из стекла микронеоднородное строение часто может приводить к фазовому разделению стекла, сопровождающемуся образованием границ раздела. Так, при выщелачивании некоторых составов щелочно-боросиликатных стекол растворами соляной, уксусной и других кислот образуется высокопористый кремнеземистый каркас (95—96 % $SiO_2$), сохраняющий исходную форму, размеры и прочность. Образующиеся поры, в которых находилась натриево-боратная фаза, имеют средний диаметр 2—6 нм.

## § 6.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТЕКЛОВАРЕНИЯ

Рассмотрим процессы стекловарения на примере получения оксидных стекол. Выбор их обусловлен тем, что оксидные стекла являются важнейшими материалами электронной техники, а процессы, протекающие при их производстве, чрезвычайно разнообразны и достаточно хорошо изучены.

**Вязкость и поверхностное натяжение стекол и расплавов.** *Температурная зависимость вязкости* является важнейшей технологической характеристикой, задающей параметры основных стадий технологии стекла: стеклообразования, гомогенизации и осветления стекломассы, формования изделий, их отжига или закалки и т. д. В зависимости от температуры вязкость стекла изменяется в очень широких пределах: от 10 Па·с в расплавленном состоянии до $10^{19}$ Па·с в твердом состоянии. Температурная зависимость вязкости оксидных стекол показана на рис. 6.6. При низких температурах (до $T_g$) вязкость меняется незначительно. Наиболее резкое уменьшение вязкости происходит в интервале $10^{15}$—$10^{7}$ Па·с.

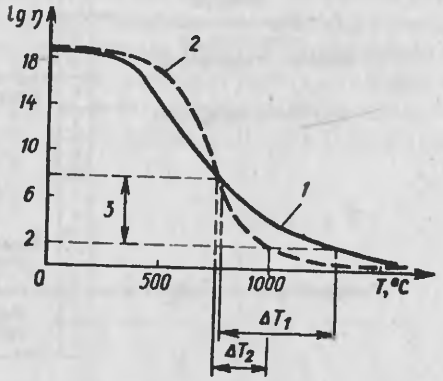



Рис. 6.6. График зависимости вязкости оксидных стекол:

*1, 2* — динамическая вязкость длинного и короткого стекол соответственно; *3* — вязкостный интервал формования ($\Delta T_1$, $\Delta T_2$ — температурные интервалы формования)

Температурная зависимость вязкости расплавленных стекол (в области температуры выше $T_f$) может быть приближенно выражена уравнением

$$\eta = A \exp [E_\eta/(R\,T)],$$

где $\eta$ — коэффициент динамической вязкости; $A$ — константа ($10^{-4}$—$10^{-5}$ Па·с); зависит от химической природы вещества и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна: $A=Nh/V$ (здесь $N$ — число Авогадро; $h$ — постоянная Планка, $V$ — мольный объем); $E_\eta$ — энергия активации (для оксидных стекол 80—630 кДж/моль), обусловлена процессами по преодолению сил притяжения и последующего перемещения частицы, зависит от температуры

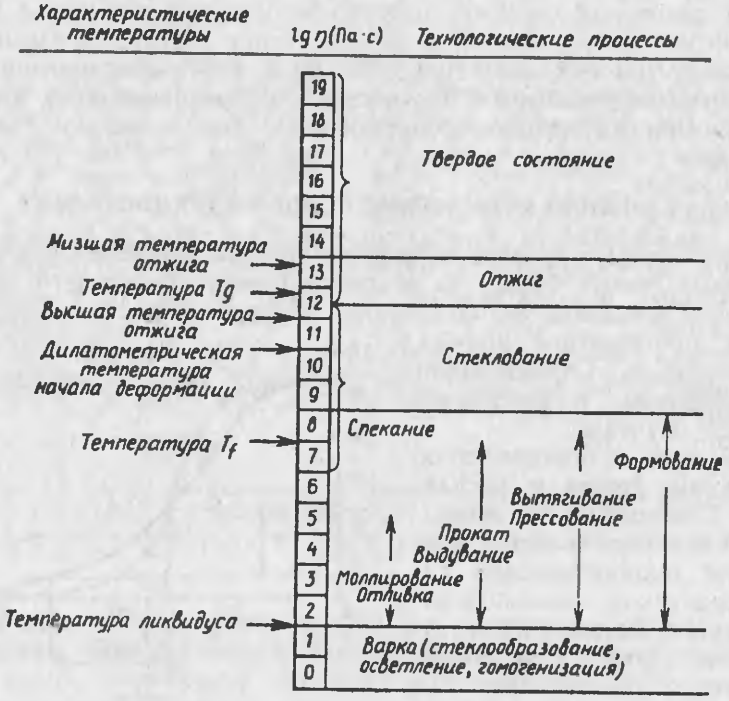



Рис. 6.7. Технологическая шкала вязкости

и в первом приближении может быть выражена уравнением $E_\eta = E_0/T$, где $E_0$ — величина, пропорциональная прочности связи элемент — кислород.

Температурная зависимость вязкости служит основой для определения температурных режимов варки стекла, формования и термообработки изделий. Так, на технологической шкале вязкости (рис. 6.7) показаны интервалы различных процессов: варки, выработки стекла, его отжига. Отмечены интервалы изменения вязкости для отдельных способов формования стекломассы, положение характеристических температур.

По характеру изменения вязкости в интервале формования различают короткие и длинные стекла (см. рис. 6.6). Необходимой

формовочной способностью для изготовления стеклоизделий стекломасса обладает в диапазоне вязкости $10^2$—$10^8$ Па·с. Этому диапазону вязкости в зависимости от состава стекломассы соответствует свой температурный интервал формовки. Стекломассу, обладающую относительно небольшим температурным интервалом формовки (~100—150 °С), называют *короткой*, а большим (~250—500 °С) — *длинной*. Кривая температурной зависимости вязкости короткого стекла в интервале $10^2$—$10^8$ Па·с характеризуется крутым подъемом, а длинного стекла — пологой кривой. Поэтому разработать режим формирования для длинного стекла значительно проще, чем для короткого. Короткие стекла требуют особенно строгого соблюдения температурно-временны́х режимов формирования. При незначительном переохлаждении стекломасса может так резко увеличить вязкость, что формование стекломассы станет невозможным.

Влияние химического состава стекла на его вязкость и длину очень велико. Так как стекла являются многокомпонентными системами, то, варьируя содержанием компонентов, можно осуществлять плавное изменение вязкости в заданном направлении.

Вязкость стекол в значительной степени зависит от прочности химических связей между частицами, которая, в свою очередь, зависит от вида частиц. В ряду силикатных стекол наибольшими значениями вязкости при одинаковых температурных условиях обладает кварцевое стекло. Введение в его состав оксида щелочного металла резко уменьшает вязкость образующихся бинарных щелочно-силикатных стекол (табл. 6.2).

Таблица 6.2

| Состав | $SiO_2$ | $Na_2O \cdot 2SiO_2$ | $Na_2O \cdot SiO_2$ | $2Na_2O \cdot SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\eta$, Па·с (при 1400 °С) | $10^9$ | 28 | 0,16 | 0,1 |

Это обусловлено тем, что в структуре стекла появляются немостиковые атомы кислорода, ухудшается целостность каркаса, растет доля связей Me—O (Me—Li, Na, K), прочность которых значительно меньше прочности связи Si—O. Из этих щелочных катионов наиболее интенсивно снижают вязкость ионы лития, наиболее вязкими являются расплавы калиево-силикатных стекол. Введение в состав щелочно-силикатных стекол оксидов щелочноземельных металлов приводит к дополнительному снижению вязкости расплавов, причем степень влияния на снижение вязкости в ряду MgO—CaO—SrO—BaO возрастает. Однако в бесщелочных стеклах степень влияния в этом ряду имеет обратный характер

т. е. оксид магния в наибольшей степени способствует снижению вязкости стекломассы.

Введение оксидов ZnO, CdO, PbO также приводит к снижению вязкости, причем они расположены по возрастанию интенсивности воздействия. Тугоплавкие оксиды $Al_2O_3$, $SrO_2$, $ZrO_2$ всегда приводят к повышению вязкости стекломассы. Оксиды CaO (до 10 %), $B_2O_3$ (до 15 %), MgO и ZnO в большей степени снижают вязкость стекломассы в области высоких температур и в меньшей степени — в области низких температур.

Для получения легкоплавких глазурей с низкой вязкостью (повышенной текучестью) в состав глазури вводят соединения фтора, бария, свинца.

В период варки стекла для снижения вязкости расплавов вводят добавки фторсодержащих соединений, например бифторида калия аммония $NH_4KF_2$, криолита $3NaF \cdot AlF_3$, кремнефтористые соединения. Для этих же целей вводят сульфат и нитрат натрия и другие соединения.

Воздействуя на вязкость стекломассы путем изменения состава стекол, удается управлять их «длиной». Так, добавки $Na_2O$ (за счет замены $SiO_2$ или CaO), $K_2O$, MgO (за счет CaO), PbO (за счет оксидов щелочно-земельных металлов) приводят к удлинению интервала температур формования. И наоборот, замена $SiO_2$ на CaO, $B_2O_3$ (до 15—20 %) на $Al_2O_3$ или $ZrO_2$ приводит к укорочению температурного интервала формования стекла.

*Поверхностное натяжение стекол* в зависимости от состава может изменяться от 0,115 до 0,470 Н/м. Такое высокое значение поверхностного натяжения в сочетании со своеобразной температурной зависимостью вязкости обусловливает разработку таких способов формования изделий из стекла, как непрерывное вытягивание листов стекла, выдувание полых изделий, которые неприменимы к другим материалам.

Температурный коэффициент поверхностного натяжения стекол $\Delta\gamma/\Delta T$ зависит от состава и лежит в пределах от $-0{,}16 \cdot 10^{-3}$ до $+0{,}06 \cdot 10^{-3}$ Н/(см·К). Отрицательное значение коэффициента характерно, например, для щелочно-силикатных стекол, положительное — для свинецсодержащих.

Действия сил поверхностного натяжения играют важную роль на всех стадиях технологического процесса. На стадии стеклообразования скорость растворения зерен кварца в первичном расплаве силикатов тем выше, чем ниже вязкость и поверхностное натяжение. Поэтому для ускорения провара шихты в ее состав вводят вещества, понижающие поверхностное натяжение расплава стекломассы, например небольшие количества сульфата натрия.

Осветление расплава стекломассы происходит более интенсивно, если снижается поверхностное натяжение на границе раздела газовая фаза — расплав. Это способствует образованию и удалению крупных пузырей газов, образующихся в результате

термической диссоциации карбонатов, сульфатов, нитратов и других солей на стадии силикатообразования. Снижения поверхностного натяжения расплава и соответственно ускорения процесса осветления добиваются путем введения в состав шихты нитратов, сульфатов, хлоридов, аммонийных солей, соединений мышьяка, сурьмы, церия.

Поверхностное натяжение в значительной степени определяет условия образования некоторых пороков стекла. Одним из наиболее распространенных пороков стекломассы являются стекловидные включения. Условием растворения стекловидных включений в стекломассе является соотношение поверхностных натяжений расплава и включения. Так, например, поверхностное натяжение глиноземистых свилей выше, чем поверхностное натяженпе стекломассы $\gamma_{св} > \gamma_{ст}$, в результате чего свили принимают шарообразную форму и плохо растворимы в силикатных расплавах. С другой стороны, поверхностное натяжение кремнистых свилей меньше, чем поверхностное натяжение стекломассы: $\gamma_{св} < \gamma_{ст}$, поэтому такие свили растягиваются в виде пленки и относительно легко растворяются.

Поверхностное натяжение играет важную роль также при эмалировании и глазуровании изделий, в производстве стекловолокна, остекловывании микропроводов, при сварке, спаивании, пропитке материалов, при прессовании изделий, вытягивании ленты стекла и др.

Известно большое число поверхностно-активных примесей, оказывающих значительное влияние на $\gamma$ стекломассы. В ряду щелочных металлов Li—Na—K, вводимых в состав стекла, поверхностное натяжение убывает в направлении от лития к калию. При последовательной замене оксидов элементов в рядах Mg—Ca—Sr—Ba и Zn—Cd поверхностное натяжение также уменьшается. Оксиды $ZrO_2$ и $Al_2O_3$ в значительной степени увеличивают, а $Ba_2O_3$, $TiO_2$, $P_2O_5$, F и $V_2O_5$ — понижают поверхностное натяжение. Введение в расплав в небольших количествах соединений хрома, молибдена, вольфрама, мышьяка, сурьмы, тория, ванадия вызывает резкое уменьшение $\gamma$.

При разработке технологии получения стекла необходимо учитывать и влияние газовой среды печи на поверхностное натяжение. Полярные газы $SO_3$, $NH_3$, пары HCl и $H_2O$ снижают $\gamma$ силикатных расплавов, а неполярные газы $N_2$, $H_2$, He, сухой воздух практически не являются поверхностно-активными.

**Сырьевые материалы для производства стекла.** По технологическому признаку сырьевые материалы для производства стекла делятся на две группы: *главные* и *вспомогательные*. Главные материалы содержат компоненты, образующие основу стекла и определяющие его свойства. Вспомогательные материалы содержат компоненты, которые вводятся для варьирования свойства стекла и ускорения его варки. К ним относятся красители, глушители,

осветители, обесцвечиватели, окислители, восстановители, ускорители и др.

По происхождению материалы подразделяются на *природные* и *синтетические*. Синтетические материалы значительно чище природных, они богаче основным веществом и содержат существенно меньше примесей. Требования, предъявляемые к качеству сырьевых материалов (химический состав, примеси, дисперсность и др.), зависят от вида и назначения стеклоизделий. Требования к сырью, применяемому для производства стекол, используемых в электронной технике (для межслойной изоляции в микроэлектронике, герметизирующих компаундов, компонентов резисторов и конденсаторов, чувствительных датчиков электромагнитного излучения, оптических, лазерных и др.), полностью определяются требованиями к качеству готового стеклоизделия. Стоимость, дефицитность сырья здесь не имеют существенного значения, так как необходимые свойства, часто весьма специфические, можно получить только применяя заданное сырье. Например, в планарной кремниевой технологии при изготовлении межслойной изоляции недопустимо содержание в составе стекла ионов щелочных металлов. Применение особо чистого сырья в данном случае неизбежно.

На примере диоксида кремния $SiO_2$ рассмотрим эволюцию совершенствования сырья для его введения при производстве стекла.

В стекольной промышленности для различных стеклоизделий в качестве материала для введения диоксида кремния используются кварцевый песок, молотый песчаник, кварцит и жильный кварц, причем по степени чистоты предусмотрено 15 марок песка. Требования электронной техники к кварцевым стеклам заставили существенно повысить чистоту сырья, в результате чего были разработаны следующие методы получения синтетического $SiO_2$:

а) газофазный синтез из тетрахлорида кремния в водородно-кислородном пламени по реакции $SiCl_4+2H_2O \rightarrow SiO_2+4HCl$. Качество получаемого диоксида кремния определяется степенью чистоты тетрахлорида кремния. Недостатками кварцевого стекла, полученного по этому методу, являются значительное содержание гидроксильных групп и пониженная жаростойкость;

б) прямое окисление тетрахлорида кремния в кислородной низкотемпературной плазме $SiCl_4+O_2 \rightarrow SiO_2+2Cl_2$. В этом случае кварцевое стекло содержит минимальное количество гидроксильных групп (безгидроксильное стекло), но в нем присутствует до 0,05 % мас. ионов хлора;

в) из геля $SiO_2$ путем его высушивания, термообработки и плавления при 1800 °С. Такое стекло свободно от гидроксильных групп и хлора.

Кварцевое стекло, получаемое из такого сырья, характеризуется высокой степенью чистоты, содержание остаточных примесей в нем не превышает $10^{-5}$—$10^{-6}$ % мас. Такие стекла, в частности, используются для изготовления кварцевых тиглей для выращи-

вания монокристаллов кремния методом Чохральского (см. § 4.2), кварцевых реакторов для процессов диффузии и эпитаксии полупроводников, для производства оптических и лазерных стекол (см. § 6.6) и т. д. Качество изделий, получаемых с использованием таких чистых стекол, полностью оправдывает затраты на повышение чистоты сырья.

Приведем теперь сырьевые материалы, используемые при производстве оксидных стекол.

Материалы для введения стеклообразующих оксидов по химическому признаку подразделяют на три группы: материалы для введения кислотных оксидов ($SiO_2$, $B_2O_3$, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $ZrO_2$ и др.); материалы для введения оксидов щелочно-земельных металлов (CaO, MgO, BaO, SrO и др.); материалы для введения щелочных оксидов ($Na_2O$, $K_2O$, $Li_2O$).

Материалы для введения диоксида кремния мы уже рассмотрели.

Для введения борного ангидрида $B_2O_3$ в состав стекол применяют борную кислоту $H_3BO_3$ и буру $Na_2B_4O_7$

Оксид алюминия $Al_2O_3$ (глинозем) в стекло вводят в виде природных и синтетических материалов: полевого шпата, представленного ортоклазом $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбитом $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и анортитом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; пагматита, представляющего собой природную смесь полевого шпата и кварца, поэтому содержание $Al_2O_3$ в нем меньше, чем в полевых шпатах, и составляет 14—18 %.

Другие кислотные оксиды ($P_2O_5$, $TiO_2$, $ZrO_2$) вводят в состав стекол в небольших количествах в виде чистых синтетических материалов или концентратов.

Для введения щелочно-земельных оксидов используют следующие материалы: оксид кальция CaO, который вводят с мелом, известняком $CaCO_3$; оксид магния — с доломитом $CaCO_3 \cdot MgCO_3$; оксид бария BaO вводят в стекло посредством углекислого, азотнокислого и сернокислого бария; сырьем для введения оксида свинца PbO служат свинцовый сурик $Pb_3O_4$ и свинцовый глет PbO; оксид цинка ZnO вводят в состав стекла в виде цинковых белил, представляющих собой чистый синтетический оксид цинка; для введения оксида бериллия BeO обычно применяют синтетический углекислый бериллий $BeCO_3$.

Щелочные оксиды в стекла вводят в виде следующих материалов: оксид натрия $Na_2O$ — в виде соды $Na_2CO_3$ и сульфата натрия $Na_2SO_4$; оксид калия $K_2O$ — в виде поташа $K_2CO_3$ и калиевой селитры $KNO_3$; оксид лития $Li_2O$ — в виде углекислого лития и гидроксида лития.

Для производства цветных стекол, эмалей и глазурей в стекла вводят дополнительные вещества, называемые *красителями*. Различают молекулярные красители, которые, растворяясь в стекле, образуют ионно-молекулярные соединения, и коллоидные, которые находятся в стекле в виде мельчайших коллоидно-дисперсных

частиц. К молекулярным красителям относятся главным образом оксиды марганца (придают стеклу фиолетовую окраску), кобальта (синюю), никеля (красновато-фиолетовую), хрома (желто-зеленую), ванадия (зеленую), железа (зеленую и синезеленую), урана (желтую) и др.; к коллоидным — золото (придает стеклу красную окраску), серебро (золотисто-желтую), одновалентная медь (ярко-красную), селен (от желтой до темно-красной) и др.

Для получения заглушенных опаловых или молочных стекол в них добавляют *глушители* — плохо растворимые вещества, выделяющиеся в стекле в виде частичек. Меняя содержание глушителя, можно получить молочные стекла от мутноватых до совершенно непрозрачных. В качестве глушителей используют фтористые и фосфатные соединения, реже соединения сурьмы, циркония, мышьяка, а также диоксид олова.

Кроме сырьевых материалов, необходимых для получения требуемого состава стекла, в шихту вводят различные технологические добавки, регулирующие условия варки стекла. К таким добавкам относятся окислители, восстановители, осветлители, обесцвечиватели и ускорители варки.

*Окислители* вводят при получении большинства цветных, а также свинцовых и некоторых других стекол, для варки которых необходимы окислительные условия. Эти условия создают окислительной газовой средой в печи и введением в шихту специальных добавок, которые, разлагаясь при нагревании, выделяют кислород. Кислород предотвращает восстановление красящих оксидов и оксида свинца и сохраняет окраску стекол. В качестве окислителей применяют калиевую и натриевую селитру, триоксид мышьяка $As_2O_3$, пероксид марганца $MnO_2$ и др.

При варке многих стекол необходимо применение *восстановителей*. в качестве которых используют углерод, соединения олова, сурьмы, мышьяка, металлический алюминий и магний.

*Осветлители* — вещества, которые разлагаются с выделением газов и способствуют осветлению стекломассы во время варки. К осветлителям относят сульфат натрия, хлористый натрий, селитру, триоксид мышьяка, фтористые соединения, аммонийные соли.

*Обесцвечиватели* (химические и физические) применяют для устранения нежелательных цветных оттенков в стекле (чаще всего синего или зеленоватого), обусловленных содержанием в стекле в различных соотношениях вредных примесей закиси и оксида железа. Трехвалентное железо по сравнению с двухвалентным — менее интенсивный краситель. Поэтому в качестве химических обесцвечивателей чаще применяют уже известные окислители, которые в данном случае в результате выделения кислорода переводят FeO в $Fe_2O_3$.

В качестве физических обесцвечивателей используют красящие вещества, дополняющие своей окраской сине-зеленую окраску

оксидов железа в стекле, переводя ее в белую, нейтральную. К ним относят селен, пероксид марганца, диоксид церия, оксиды никеля и кобальта.

*Ускорители варки стекла* вводятся в шихту в количестве от 0,5 до 3 % для образования низкоплавких эвтектик и уменьшения вязкости расплава, что облегчает процесс варки и увеличивает производительность печей. В качестве ускорителей варки используют соединения фтора (фтористый кальций, кремнефтористый натрий), борный ангидрид, сернокислый аммоний, оксиды бария, марганца, лития. Часто в шихту добавляют комбинированный ускоритель, состоящий из нескольких компонентов, например из фтор- и борсодержащих материалов.

**Приготовление шихты.** Сырьевые материалы, предназначенные для приготовления шихты, очищают, измельчают до оптимального зернового состава, отвешивают в необходимых соотношениях и затем тщательно перемешивают. Основной технологический показатель шихты — однородность состава. От точности и тщательности подготовки исходных материалов и их смешивания зависит качество сваренной стекломассы. Нарушение однородности шихты является причиной многих дефектов стекла: полосности, плохого отжига, повышенной хрупкости, пониженной термостойкости и прочности. В результате этих дефектов уменьшается выход годной продукции.

На качество шихты влияют постоянство химического состава компонентов, дисперсность компонентов и их влажность, точность взвешивания, совершенство перемешивания, условия хранения и транспортировки шихты к месту загрузки.

Параметры сырьевых материалов, составляющих шихту, должны соответствовать требованиям правил технической эксплуатации (ПТЭ).

Химический состав компонентов определяет электрофизические свойства стекол и должен отвечать требованиям по отклонению в концентрации основного вещества и примесей того или иного компонента.

*Зерна сырьевых материалов*, составляющих шихту, должны иметь определенный размер, так как от этого зависит равномерность их растворения и склонность шихты к расслоению по компонентам и комкованию.

*Влажность* шихты благоприятно влияет на ее однородность (за счет устранения пылеобразования при транспортировке и загрузке в стекловаренные печи) и повышает реакционную способность, в частности, кварцевых зерен. Содержание влаги в шихте в зависимости от ее вида составляет 4—7 %. Особенно хорошо сохраняется однородность, если шихту увлажняют растворами специальных поверхностно-активных веществ. Расслоение и пылеобразование шихты эффективно также устраняются и путем ее *брикетирования* и *гранулирования*.

После составления и смешения шихты перед ее загрузкой в печь в ряде случаев предпринимают дополнительные меры для сохранения однородности шихты, устранения пыления, уплотнения компонентов и облегчения их взаимодействия при варке. Применение обычной сыпучей шихты не является оптимальным для процесса стекловарения. Введенная в зону высоких температур (около 1300—1500 °С) шихта нагревается неравномерно, в результате чего верхний слой нагревается быстро, из него выплавляются и вытекают щелочные компоненты, происходит расслоение шихты. В то же время внутренние ее слои остаются менее нагретыми и их участие в процессе сдвигается по времени. Поэтому для создания лучших условий варки применяют такие способы уплотнения шихты, как брикетирование, гранулирование, спекание (см. § 6.3). При этом весьма эффективно тонкое измельчение компонентов перед уплотнением, что повышает реакционность и плотность шихты, улучшает однородность ее смешивания. Спекание шихты (температура 500—700 °С) способствует дополнительному ускорению варки стекла за счет завершения протекания некоторых реакций в твердой фазе. Эти дополнительные меры ускоряют стекловарение на 10—20 %, повышают производительность печей.

*Совершенство смешивания* определяет степень неоднородности получаемой шихты и зависит от используемого метода смешивания.

Наиболее простым и широко используемым методом смешивания компонентов является механическое на тарельчатых, барабанных и конусных смесителях. Совершенство смешивания зависит от типа смесителя и выбранного режима, которые определяют длину пути, совершаемую частицами шихты, и характер их движения. Степень неоднородности шихты, определяемая по отклонениям состава отдельных проб, при механическом смешивании составляет $\pm 0{,}3$ % и выше.

Для изготовления высокооднородных стекол шихту производят путем смешения растворимых стеклообразующих компонентов, между которыми в условиях пониженных температур происходит взаимодействие и образуется однородная аморфная смесь. Последующее нагревание смеси дает стекло. Изготовление такой шихты осуществляют методами соосаждения, гидролиза и топохимическим.

При получении силикатных стеклообразующих смесей м е т о д о м с о о с а ж д е н и я используют золь или гель кремниевой кислоты и истинные растворы соединений других компонентов в соответствии с заданным составом стекла. При смешивании этих компонентов образуются полуколлоидные растворы.

В качестве растворимых компонентов стекла применяют водные растворы соответствующих нитратов, карбонатов, ацетатов, гидроксидов, добавляя их к гелю или золю кремниевой кислоты. Эти компоненты должны растворяться в воде и подвергаться тер-

мической диссоциации при сравнительно невысоких температурах. Водные растворы соединений компонентов смеси позволяют обеспечить высокую химическую однородность на стадии смешивания и соответственно на стадии образования стекла.

Образующийся в результате соосаждения гель содержит равномерно распределенные компоненты смеси. После просушивания при низких температурах (50—100 °С) гель прокаливают при температуре 500—800 °С для удаления газообразных продуктов термического разложения. Полученную таким образом порошкообразную смесь применяют для варки силикатного стекла.

Стекло, получаемое из такой шихты, образуется при более низкой температуре по сравнению со стеклом из обычной шихты (на 150—200 °С). Кроме того, эта шихта не содержит кристаллических фаз и сохраняет аморфное состояние вплоть до температур силикатообразования.

Методом соосаждения помимо силикатных получают и другие виды стекол. Так, для получения фосфатных стекол готовят смесь растворов $H_3PO_3+Al(NO_3)_3+KNO_3+H_3BO_3$, которую выпаривают, а затем обрабатывают при 400—500 °С до полного удаления воды и оксидов азота. Полученный материал переводят в стеклообразное состояние при 1200 °С.

Метод соосаждения нашел применение при нанесении тонких пленок стекла. Для этого полуколлоидный раствор нужного состава наносят на поверхность материала, при нагревании происходит дегидратация, термическое разложение компонентов раствора с последующим его плавлением при повышении температуры.

При получении стеклообразующих смесей *методом гидролиза* используются органические и другие соединения соответствующих элементов, легко реагирующие друг с другом, например алкоголяты металлов, которые растворяются в общем растворителе.

Производство стекла в этом случае состоит из следующих стадий: смешивание органических соединений компонентов; их гидролиз под действием воды или влаги воздуха; нагревание продуктов гидролиза до 150 °С для отщепления спирта из алкоголята и испарения растворителя; поликонденсация с образованием коллоидной системы (студня); нагревание ее до $T_g$ стекла, при которой смесь переходит в стеклообразное состояние.

*Топохимический метод* получения стеклообразующих смесей основан на поглощении твердой фазой других компонентов из раствора. При получении силикатных стекол в гель кремниевой кислоты последовательно вводят растворы солей соответствующих металлов в концентрации согласно составу стекла. Последующее нагревание образовавшейся в геле смеси приводит к формированию стекла.

**Стекловарение.** Стекловарением называется термический процесс, в результате которого смесь разнородных компонентов об-

разует однородный расплав. Стекловарение представляет собой сложный процесс, протекающий на протяжении значительного температурного интервала, в котором между компонентами шихты происходят разнообразные физико-химические взаимодействия, приводящие к образованию жидкой стекломассы. При варке, например, силикатных стекол различают пять этапов стекловарения: силикатообразование, стеклообразование, осветление (дегазация), гомогенизация (усреднение), студка (охлаждение).

Процессы силикато- и стеклообразования протекают почти одновременно. В процессе силикатообразования компоненты шихты вступают между собой в химическое взаимодействие, в результате которого карбонаты, сульфаты и другие вещества превращаются в силикаты и другие промежуточные соединения. Процессы силикатообразования зависят от состава шихты и начинают протекать между материалами в твердом состоянии при относительно низких температурах (400—600 °С), однако скорость их при этом невелика. С достаточной скоростью они протекают при более высокой температуре и особенно при появлении жидкой фазы, которая образуется в объеме шихты вследствие плавления легкоплавких компонентов и эвтектик. Так, в смеси сода — кварцевый песок при нагревании протекает химическая реакция разложения карбонатов и образования силиката натрия по уравнению

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

Если чистая сода практически не разлагается даже при нагревании выше температуры плавления (825 °С), то смесь соды с песком начинает реагировать уже при 400 °С. При 700—830 °С скорость этой реакции вследствие плавления соды и низкоплавких эвтектик резко возрастает.

Сложность и разнообразие процессов, протекающих при нагревании шихты, резко возрастают с увеличением числа компонентов. В качестве примера приведем схему процессов, происходящих при получении стекла в системе $Na_2O$—$CaO$—$SiO_2$.

*Схема процессов, происходящих при нагревании шихты*

| $Na_2CO_3 + CaCO_3 + SiO_2$ | Температура, °С |
|---|---|
| Образование $CaNa_2(CO_3)_2$ | ниже 600 |
| $CaNa_2(CO_3)_2 + 2SiO_2 = Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + 2CO_2$ | 600—830 |
| $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$ | 720—830 |
| Образование и плавление эвтектики $CaNa_2(CO_3)_2 - Na_2CO_3$ | 740—800 |
| Плавление двойного карбоната $CaNa_2(CO_3)_2$ | 813 |
| Плавление $Na_2CO_3$ | 855 |
| Диссоциация: | |
| $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ | 912 |
| $CaNa_2(CO_3)_2 \rightleftarrows CaO + Na_2O + 2CO_2$ | 960 |
| $CaO + SiO_2 = CaSiO_4$ | 1010 |

Как видно из приведенной схемы, уже для простого состава шихты имеет место сложный характер протекающих процессов. С увеличением числа компонентов расшифровка протекающих в шихте процессов существенно затрудняется.

Выделяющиеся в ходе реакций образования силикатов газообразные продукты ($CO_2$, $SO_2$ и др.) перемешивают образующийся расплав, что способствует улучшению однородности стекломассы.

Силикатообразование в целом не является лимитирующим этапом стекловарения. Оно осуществляется при относительно невысоких температурах, идет для большинства шихт без особых затруднений и не требует весьма длительных выдержек. Однако и этот этап стекловарения может быть значительно ускорен путем повышения температуры, увеличения реагирующей поверхности, добавок ускорителей, оптимального увлажнения, уплотнения шихты за счет гранулирования и брикетирования.

На этапе *стеклообразования* протекают процессы растворения твердых остатков шихты в расплаве силикатов. На этапе силикатообразования не весь диоксид кремния входит в состав силикатов, поскольку он вводится в большем количестве, чем требуется для связывания других компонентов в силикаты. Это избыточное количество диоксида кремния составляет около 30 % его массы в шихте. Поэтому по окончании силикатообразования часть зерен кварца остается в расплаве в свободном виде и расплав представляет собой еще неоднородную по составу массу.

В процессе стеклообразования остатки кварцевых зерен медленно растворяются в вязком расплаве силикатов. Это связано с тем, что вокруг каждого зерна в результате его растворения образуется пограничный слой с повышенным содержанием диоксида кремния. Вследствие этого процесс растворения будет лимитироваться диффузией избыточного диоксида кремния в окружающий раствор силикатов. Поэтому скорость растворения зерен кварца в силикатном расплаве описывается выражением, вытекающим из основного уравнения массопередачи

$$u = \frac{ks}{\delta\mu}(C_0 - C),$$

где $u$ — скорость растворения; $k$ — константа скорости растворения; $s$ — площадь поверхности зерен $SiO_2$; $C_0$ — насыщенная концентрация $SiO_2$ в расплаве у поверхности зерна; $C$ — концентрация $SiO_2$ в объеме раствора—расплава; $\delta$ — толщина пограничного слоя диффузионного слоя (0,02—0,05 мм); $\mu$ — вязкость расплава.

Из анализа приведенного выражения следует, что на скорость стеклообразования влияют следующие факторы.

1. Свойства кварцевых зерен: размеры, форма и наличие дефектов в зернах. Так, например, мелкие зерна с развитой угловатой поверхностью растворяются быстрее по сравнению с округ-

лыми и крупными. Дефекты в зернах разрыхляют их, повышают свободную энергию, что способствует растворению зерен.

2. Свойства расплава: вязкость расплава и его поверхностное натяжение, определяемые составом расплава,— значительно влияют на скорость растворения зерен оксида кремния. Особенное влияние оказывает повышенная концентрация щелочных оксидов и свободного сульфата натрия, приводя к увеличению скорости растворения зерен.

3. Условия растворения, среди которых основную роль играет температура. Небольшие повышения температуры расплава приводят к значительному возрастанию скорости стеклообразования. На этот процесс существенное влияние оказывают также давление газов над расплавом и их состав. Степень их влияния зависит от порядка и кинетики химических реакций, протекающих между компонентами расплава.

К важнейшим условиям растворения следует отнести и процессы массообмена в расплаве. Скорость растворения зерен возрастает с увеличением интенсивности движения растворителя в пограничных слоях, что ускоряет удаление из них избытка диоксида кремния. Увеличения массообмена в пограничных слоях достигают с помощью принудительного перемешивания расплава с применением механических мешалок или бурления газов.

О с в е т л е н и е стекломассы — наиболее ответственная и длительная стадия варки стекла. Ее осуществляют при наивысшей температуре процесса варки (для обычных стекол этот этап завершается при 1500—1600 °С). В течение этого весьма сложного этапа из расплава удаляются видимые газовые включения — крупные и мелкие пузыри — и производится выравнивание состава стекломассы.

В готовом стекле всегда содержится некоторое количество газов. Они находятся в стекле в виде твердого раствора или в виде пузырей. Задача процесса стекловарения на этапе осветления состоит в том, чтобы свести к допустимому минимуму число пузырей в готовом стекле.

Источниками газа в стекле являются: химически связанные газы шихты ($CO_2$, $SO_2$ и др.); газы, адсорбированные на поверхности зерен шихты ($O_2$, $N_2$ и др.); газы пламенного пространства стекловаренной печи ($SO_2$, $H_2O$ и др.). Большие объемы газа (и соответственно большое количество пузырей) образуются при разложении карбонатов и сульфатов компонентов шихты. Количество газов, остающихся в стекле (в виде твердого раствора и пузырей), зависит от состава стекла, условий варки (температура, давление) и находится в пределах 20—40 % по отношению к объему исследуемого стекла.

Интенсивность процесса освобождения стекломассы от пузырей зависит от температуры, вязкости стекломассы, поверхностного

натяжения, давления газов. Скорость подъема пузырька $v$ к поверхности стекломассы можно оценить по формуле

$$v = \frac{1}{3} gr^2 (\rho_1 - \rho_2)/\eta,$$

где $g$ — ускорение силы тяжести; $r$ — радиус пузырька; $\rho_1$ — плотность стекломассы; $\rho_2$ — плотность газа в пузырьке; $\eta$ — вязкость стекломассы.

Согласно приведенной формуле, повышение температуры процесса будет приводить к увеличению скорости удаления пузырьков, так как уменьшается вязкость стекломассы и увеличивается радиус пузырька за счет уменьшения вязкости. Кроме того, с увеличением температуры ускоряется рост пузырьков за счет выделения газов, пересыщающих стекломассу, в полости уже существующих пузырьков.

Для лучшего осветления в стекломассу вводят специальные материалы, вызывающие бурное газообразование и понижающие поверхностное натяжение на границе раздела газ — расплав. Это нитраты, сульфаты, аммонийные соли, хлориды, соединения мышьяка и др. На процесс осветления положительно влияют ускорители варки ($CaF_2$, $B_2O_3$ и др.), которые снижают вязкость стекломассы.

На этапе гомогенизации происходит усреднение расплава по составу, он становится химически однородным. Гомогенизация и осветление протекают одновременно при одних и тех же температурах. Интенсификация процесса осветления в большинстве случаев ускоряет также и гомогенизацию стекломассы.

Причинами неоднородности стекломассы могут являться исходная недостаточная однородность шихты вследствие плохого перемешивания компонентов или их расслоения при транспортировании к месту загрузки в стекловаренную печь и ячеистый характер структуры свежесваренной стекломассы.

Если меры борьбы с начальной неоднородностью ясны, то для устранения ячеистой структуры стекломассы необходимо понимание природы ее возникновения. Образование такой структуры связано с тем, что шихта силикатных стекол почти на 75 % состоит из кварцевых зерен со средним размером порядка 0,2—0,5 мм. Как уже отмечалось, реакции силикатообразования идут на поверхности кварцевых зерен, в результате чего вокруг каждого зерна образуется сферическая зона растворения, в которой состав расплава силикатов изменяется по радиусу. По завершении реакций силикатообразования происходит растворение в силикатном расплаве остатка непрореагировавшего кварцевого зерна. Вследствие различия в размерах зерен, высокой вязкости сформировавшегося расплава и замедленности диффузионных процессов образуются сферические зоны — ячейки, ограничивающие реакционную область исчезнувшего кварцевого зерна. Границы раздела ячеек формируются вследствие небольших различий в величинах

поверхностного натяжения соседних ячеек. Задачей этапа гомогенизации является разрушение ячеистой структуры стекломассы и ее усреднение по составу до степени, определяемой стандартами. Так, например, степень однородности стекол различного назначения может отличаться в пять раз.

Гомогенизации способствуют все факторы, стимулирующие процесс перемешивания стекломассы: температура, повышение которой снижает вязкость и повышает скорости диффузии и массообмена; механическое перемешивание, причем наиболее интенсивно процесс гомогенизации осуществляется при использовании огнеупорных мешалок пропеллерного типа; бурление стекломассы с помощью сжатых газов (воздух, азот, кислород и др.); выделение из стекломассы газовых пузырей.

Студка является завершающим этапом стекловарения, на котором происходит подготовка стекломассы к формованию. Для этого температура стекломассы равномерно снижается на 300—400 °С для достижения вязкости, необходимой для выработки изделий из стекла. При этом с целью достижения гомогенности состава и устранения внутренних напряжений охлаждение стекломассы необходимо производить очень медленно. Даже при температурах выше температурного диапазона стеклования охлаждение должно вестись так медленно, чтобы избежать возникновения в расплаве конвекционных потоков и гидродинамических нестабильностей. В результате таких процессов может, например, происходить неконтролируемый перенос поверхностных слоев расплава в его объемы, что приводит к изменению состава, появлению оптически негомогенных областей (например, свильности). Кроме того, при недостаточно медленном снижении температуры не будут успевать протекать диффузионные процессы установления равновесия при каждом значении температуры между концентрациями газов, растворенных в стекломассе и находящихся в газовой среде над ней. В результате этого может образоваться пересыщенное состояние растворенных газов с выделением вторичных мелких пузырей. Как свильность, так и образование пузырей будут усиливать внутренние напряжения в стекле.

Приведем для примера значения скоростей охлаждения при получении некоторых стекол из расплава.

При получении стекол для больших зеркал телескопов охлаждение стекломассы ведут со скоростью $10^{-5}$ К/с; при получении оптических стекол — со скоростью $2 \cdot 10^{-4}$ К/с; при получении обычных стекол —$10^{-3}$—$10^{-2}$ К/с; при получении халькогенидных стекол в зависимости от состава и массы стекла скорость охлаждения стекломассы лежит в диапазоне 1—100 К/с.

Рассмотренное разделение процесса стекловарения на пять этапов является условным. В реальных условиях эти этапы стекловарения накладываются друг на друга и разделить их не всегда возможно.

**Пороки стекла.** Пороками стекла называют инородные включения, которые ухудшают качества изделий из стекла. Различают три вида пороков: газовые, стекловидные и кристаллические.

Газовые включения представляют собой пузыри, различающиеся по размеру, цвету и форме. Они могут быть заполнены различными газами: $CO_2$, $SO_2$, $O_2$, $H_2O$ и др. Пузыри ухудшают прозрачность, химическую устойчивость и механическую прочность изделий из стекла.

По происхождению пузыри могут быть первичными и вторичными. Первичные пузыри образуются в результате неполного удаления газообразных продуктов разложения шихты, что имеет место при нарушении режима осветления (пониженная температура и малая длительность осветления, недостаток осветлителей в шихте и др.). Вторичные пузыри обычно возникают при недостаточно медленном охлаждении стекломассы или при ее повторном нагревании. В этом случае образование пузырей может происходить как в результате разложения карбонатов и сульфатов (некоторое количество остатков которых всегда растворено в стекломассе), так и в результате выделения газов, раствор которых в стекломассе избыточен при данной температуре. Вторичные пузыри образуются также в результате взаимодействия стекломассы с огнеупорными материалами горшков, ванн стекловаренных печей. Так, например, контактные слои стекломассы в результате взаимодействия могут обогащаться оксидами $Al_2O_3$, $SiO_2$, что вызывает смещение равновесия и выделение газов с образованием пузырей.

Стекловидные включения представляют собой включения стекла другого состава, образующие в основном стекле нити (называемые *свилями*), и другие формы. Стекловидные включения имеют по сравнению с основной стекломассой другие плотность, коэффициент преломления, состав, в некоторых случаях цвет.

Свили образуются как на поверхности, так и в объеме стекла. Причинами образования свилей могут быть плохое смешение шихты, нарушение ее химического состава, растворение огнеупоров стекловаренных печей в стекломассе, конвекционное перемешивание расплава при его охлаждении и др.

Кристаллические включения в стекле образуются в результате кристаллизации стекломассы, попадания в стекломассу частиц огнеупоров, непровара компонентов шихты, попадания в стекло труднорастворимых включений и др.

Основными мерами борьбы с пороками стекла являются тщательная разработка и соблюдение технологического процесса варки и выработки изделий из стекла, высокая культура производства.

## § 6.3. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОИЗДЕЛИЙ

**Формование стекла.** Формование стекла является основной и важнейшей после стекловарения технологической стадией.

Процесс формования стекла сводится к превращению вязкого расплава (стекломассы) в твердое изделие заданной конфигурации в результате приложения внешних сил к объекту формования и его постепенного охлаждения и твердения. При этом стекло из состояния вязкой несжимаемой жидкости в результате его охлаждения и твердения переходит сначала в пластическое, а затем в твердое хрупкое состояние. Отсюда следует, что изучение процесса формования стекла является задачей *реологии*, занимающей промежуточное положение между теорией упругости, изучающей идеально упругие материалы, и гидродинамикой, изучающей течения жидкостей с постоянной вязкостью.

При формовании стекло проходит через всю температурную область стеклования. Верхняя температурная граница формования значительно превосходит характеристическую температуру $T_f$ перехода стекла в вязкотекучее состояние, а нижняя соответствует температуре стеклования $T_g$, при которой стекло приобретает упругохрупкое состояние. При этом вязкость стекла в процессе формования может изменяться от $10^2$ до $10^{12}$ Па·с. В процессе формования механическое движение стекломассы сопровождается интенсивным и непрерывным теплообменом с окружающей средой. Таким образом, формование стекла представляет собой сложный процесс, описание которого может осуществляться на основе уравнений тепло- и массопереноса.

Особенностью процесса массопереноса при формовании является то, что стекломасса представляет собой упруговязкую среду, основные реологические средства которой (вязкость, поверхностное натяжение, упругость, плотность) сильно меняются от химического состава и температуры.

Особенности термических явлений при формовании обусловлены своеобразным характером образования и движения теплового потока из охлаждаемого стекла в окружающую среду. В этом случае теплопередача имеет сложный характер и в значительной степени определяется теплофизическими свойствами стекла и окружающей его среды (формующих поверхностей, охлаждающих агентов). К важнейшим теплофизическим свойствам стекла, определяющим теплопередачу при формовании, следует отнести коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и теплопередачи, удельную теплоемкость, прозрачность стекломассы по отношению к спектральному составу излучаемой энергии («теплопрозрачность»). Необходимо подчеркнуть, что значения указанных характеристик существенно меняются в зависимости от химического состава стекла и температуры, в связи с этим изменяется и тепловой режим процесса формования.

Стадии процесса формования выделяются вследствие существования двух основных этапов, определяющих его ход: деформирования стекломассы и ее постепенного твердения, которое развивается и продолжается на протяжении всего формования. Поэтому процесс формования разделяют на следующие две наиболее характерные и важные стадии, которые определяют ход данного процесса во времени, его скорость, продолжительность и особенность выполнения: стадию формообразования и стадию фиксации формы.

*Формообразование* осуществляется в температурно-вязкостной области, когда стекломасса сохраняет способность к течению и пластической деформации. Это соответствует интервалу вязкости в пределах $10^2$—$4 \cdot 10^7$ Па·с (иногда более короткому: $10^2$—$10^5$ Па·с), что примерно отвечает диапазону температур 1200—800 °С. На данной стадии стекломасса приобретает конфигурацию формуемого изделия в результате ее деформации под действием приложенных внешних сил, величина которой выбирается в соответствии с видом изделия и способом его формования. Скорость и продолжительность формообразования определяются реологическими и поверхностными свойствами стекломассы, ее вязкостью, поверхностным натяжением, упругопластическим состоянием и их температурной зависимостью.

*Фиксация формы* производится закреплением достигнутой конфигурации формуемого изделия. Она осуществляется в области интенсивного твердения стекла, которое соответствует интервалу вязкости $10^8$—$10^{12}$ Па·с (иногда более ограниченному $10^6$—$10^9$ Па·с) в диапазоне температур 900—500 °С. Скорость и продолжительность фиксации формы стеклоизделия определяется характером и интенсивностью твердения стекла, что, в свою очередь, связано с изменениями его реологических свойств в результате охлаждения, эффективность которого обусловлена теплофизическими свойствами стекла и условиями его охлаждения при контакте с окружающей средой.

Разделение процесса формования стекла на стадии до некоторой степени является условным. Процесс начинается со стадии формообразования и завершается стадией фиксации формы изделия. Однако реально обе эти стадии начинаются практически одновременно, а заканчиваются в разное время, причем общим критерием продолжительности каждой из них является задаваемая скорость твердения стекла. Влияние скорости твердения стекла на продолжительность обеих стадий формования противоположно (рис. 6.8). Из представленных зависимостей следует возможность варьирования продолжительностью каждой стадии при формовании стекол с разными реологическими характеристиками. С ростом скорости твердения стекла продолжительность фиксации формы уменьшается, а время формообразования увеличивается, так как деформирование быстро затвердевающего стекла затрудняется. При-

веденные на рис. 6.8 зависимости являются основой для выбора оптимальной скорости твердения стекла с целью достижения наибольшей интенсификации процесса формования.

По характеру взаимодействия рассмотренных стадий процессы формования стекла в технологическом отношении подразделяются на непрерывные и циклические. Эти разновидности формования в принципе отличны по своему назначению, виду вырабатываемых изделий и производительности.

*Непрерывные* процессы формования осуществляются путем непрерывного вытягивания, прокатки или направленного течения стекломассы с целью получения плоских или цилиндрических изделий с бесконечно простирающейся сплошностью и линейной размерностью в направлении формования (лента, стекло, труба, волокно). Такого рода процессы наиболее производительны. Для них первая и вторая стадии формования осуществляются одновременно и разделены в пространстве (например, по длине ленты), что позволяет интенсифицировать процесс формования в целом. Однако различие в продолжительности этих стадий формования и рост затрат времени на охлаждение и твердение изделий вызывают необходимость увеличения пространства зоны формования (размеров машинного устройства).

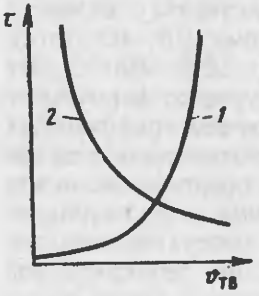



Рис. 6.8. Зависимость продолжительности формообразования *(1)* и фиксации формы (твердения) *(2)* от скорости твердения стекла

*Циклические* процессы формования сводятся к последовательному чередованию операций (циклов) раздельного изготовления штучных изделий путем прессования, выдувания или прессовыдувания из обособленных порций стекломассы (в индивидуальных формах) каждого изделия в отдельности. Поэтому в данном случае первая и вторая стадии процесса формования разделены по времени и рост продолжительности фиксации формы изделия (его твердения), увеличивая длительность цикла формования, замедляет в целом ход этого процесса и требует увеличения пути продвижения изделия в машинном устройстве. Таким образом, циклические процессы формования обычно являются менее производительными и при создании современных высокопроизводительных выдувных стеклоформирующих машин стремятся карусельный принцип движения формуемых изделий заменить конвейерным.

Из приведенного рассмотрения физических явлений, стадий и разновидностей процесса формования следует, что наиболее важными технологическими критериями динамики процесса формования стекла являются текучесть, охлаждение и твердение стекломассы. Рассмотрим факторы, влияющие на эти технологические характеристики.

Текучесть стекломассы при формовании определяется взаимодействием внешних и внутренних сил. *Внешние* силы определяются характером приложенных к стекломассе усилий при различных способах ее формования. *Внутренние* силы обусловлены реакцией самой стекломассы вследствие действия таких факторов, как плотность, вязкость, поверхностное натяжение. В различных способах формования при взаимодействии внешних и внутренних сил может иметь место как их единство, так и противодействие. В одних случаях с помощью внешних сил преодолевается сопротивление сил тяжести, внутреннего трения и поверхностного натяжения. При других способах формования действие внешних и внутренних сил носит согласованный характер и обусловливает процесс твердения стекломассы в требуемой форме.

Единство и борьба этих противоположностей хорошо видны на примере взаимодействия массовых сил (сил тяжести), обусловленных плотностью стекломассы, и внешних формующих сил. Под действием массовой силы при высоких температурах формования в стекломассе развивается гидростатическое давление и она приобретает способность к растеканию. Если по своей направленности эти процессы совпадают с действием приложенных внешних сил, то их влияние на формообразование положительно, например при формовании листового стекла флоат-способом, основанным на свободном растекании стекломассы на подложке (расплаве олова). Примером, где имеет место несовпадение действия внешних формующих и массовой силы, являются процессы вертикального вытягивания стеклоизделий, в которых влияние силы тяжести отрицательно.

Другой важнейшей внутренней силой, определяющей силу внутреннего трения и соответственно текучесть стекла, является вязкость. Выбор способов и режимов формования стекла в значительной степени определяется видом функции вязкости стекломассы от температуры (см. рис. 6.6), зависящей от природы и состава стекол. По виду этой функции, как уже отмечалось, различают две разновидности стекол: «короткие» и «длинные». Длину стекла, по существу, определяют температурный и скоростной режимы его формования.

Действительно, у коротких стекол пластичная стекломасса при формовании затвердевает в более коротком температурном интервале, в связи с чем для более эффективного использования ее деформационной способности и ограничения влияния быстро развивающегося затвердевания не только требуется повысить скорость формообразования, но также формовать стекломассу в более нагретом состоянии, т. е. в области более высоких температур. В итоге достигается сокращение продолжительности как первой, так и второй стадии процесса формования и увеличение его темпа в целом. В связи с этим ориентация на применение более коротких стекол открывает перспективы повышения производительности

стеклоформующих машин, но при этом возникают трудности в практической реализации скоростных процессов формования.

Формование длинных стекол осуществить значительно проще, однако при этом увеличивается вероятность их кристаллизации при выработке, а также снижаются скорость процесса формирования и производительность стеклоформирующих машин.

Модифицирование длины стекла достаточно эффективно осуществляют изменением его состава. Введение в состав стекла оксидов натрия, калия, магния, свинца, борного ангидрида вместо $SiO_2$ и CaO приводит к увеличению его длины. Стекла становятся более короткими при замещении в их составе $SiO_2$ на $Al_2O_3$ или CaO.

Таким образом, вязкость, определяя силу внутреннего трения стекломассы, фундаментально влияет на его реологические характеристики, а следовательно, на ее способность к деформированию в ходе всего процесса формования.

Изменение вязкости стекла, необходимое для регулирования степени его пластического течения и интенсивности затвердевания в процессе формования, может достигаться двумя разными путями изменением температуры стекломассы и изменением состава стекла.

На текучесть и способность к деформированию стекломассы значительное влияние помимо вязкости оказывает ее поверхностное натяжение, которое, аналогично вязкости, препятствует течению и деформированию стекломассы, причем такое действие поверхностных сил возрастает при уменьшении формообразующей поверхности, т. е. размеров изделий. Вместе с тем влияние этих сил зачастую оказывается благоприятным в ходе формообразования. Достигая высоких значений (0,2—0,35 Н/м), поверхностное натяжение стекломассы, препятствуя ее растеканию, способствует ей принимать форму, имеющую при данном объеме наименьшую поверхность. В связи с этим поверхностное натяжение используется как важный фактор формообразования, например, при вытягивании трубок и стекловолокна, способствуя образованию цилиндрической поверхности и постоянству их диаметра. Кроме того, под действием сил поверхностного натяжения в процессах огневой полировки изделий из стекла происходит выравнивание их размягченной поверхности и сглаживание ее неровностей. Однако эти же процессы могут проявляться и отрицательно при формообразовании, например в сглаживании острых углов и ребер в процессе прессования изделий, что препятствует образованию на них отчетливых отпечатков форм.

Охлаждение и твердение стекломассы наряду с текучестью также являются важнейшими технологическими характеристиками, определяющими сложную совокупность изменений, происходящих при формовании стекла. Эти процессы тесно связаны между собой, поскольку характер и интенсивность охлаждения стекломассы непосредственно определяют характер

и скорость процесса твердения на первой и второй стадиях формования.

Ответственными характеристиками процесса охлаждения стекла при формовании являются зависимость температуры стекломассы от времени охлаждения $T=f(\tau)$ и ее производная, т. е. скорость охлаждения $v_{охл}$. В реальных условиях при различных способах формования стеклоизделий функция $T=f(\tau)$ и соответственно $v_{охл}$ имеют сложный вид, зависящий от многих факторов, основными из которых являются: 1) характер распространения теплового потока в стекле и теплоотдача, зависящие от состава стекла, конфигурации изделия и термических условий охлаждения; 2) существенные изменения термических условий и характера теплообмена между стеклом и внешней средой в ходе процесса в зависимости от способа и режима формования.

Скорость охлаждения стекла при формовании в зависимости от условий определяется вкладом всех видов теплопередачи — теплопроводности, конвекции и излучения, причем они проявляются в сложном взаимодействии при разных способах и процессах изготовления изделий. К важнейшим условиям охлаждения следует отнести начальную температуру формования, распределения температур и градиентов температуры в стекле, теплопроводность, излучательную способность, теплоемкость и плотность стекла, коэффициент теплоотдачи поверхности, отношение поверхности охлаждения к объему формуемого объекта, температуру внешней среды (интенсификация внешнего охлаждения). Следует особо подчеркнуть, что во всех процессах формования существенное значение имеет теплопередача в самом стекле, обусловленная своеобразными характеристиками материала. Стекло обладает низкой теплопроводностью и сравнительно высокой теплоемкостью, что в сочетании дает малую температуропроводность. Это снижает способность стекла к теплоотдаче, а следовательно, скорость затвердевания.

С другой стороны, стекло обладает сравнительно высокой теплоизлучательной способностью. Соотношение этих механизмов в теплоотдаче неодинаково и меняется в ходе формования. Теплопередача за счет теплопроводности из-за малой величины температуропроводности эффективно действует только в области невысоких температур ($\lesssim$300 °С) и преимущественно в тонких приповерхностных слоях формуемого изделия. Теплоизлучение дает наибольший вклад при высоких температурах, интенсивно действуя как с поверхности, так и из объема формуемого стекла, усиливаясь с увеличением его толщины при условии, что теплопрозрачность стекла сохраняется. В связи с таким сложным характером теплопередачи интенсивность охлаждения стекла при формовании оценивают суммарным вкладом теплопроводности и теплоизлучения, характеризуя такую совокупность теплопередачи так называемым эффективным коэффициентом теплопроводности. Он практически

одинаков для стекол различного состава с равной теплопрозрачностью, существенно возрастает с повышением температуры и толщины стекла (за счет внутреннего излучения) и резко уменьшается для окрашенных стекол с пониженной теплопрозрачностью (особенно при высоких температурах).

Рассмотренные особенности охлаждения стекла приводят к тому, что в формуемом изделии поверхностные слои стекла всегда отдают теплоту намного интенсивнее, а значит, охлаждаются сильнее и твердеют быстрее, чем более нагретые внутренние. Неравномерность распределения температуры усиливается при отборе теплоты с поверхности формуемого стекла в результате его контактного взаимодействия с различными охлаждающими внешними агентами (формующие устройства, средства охлаждения).

Неравномерные охлаждение и затвердевание формуемого стекла усложняют ход процесса его твердения в целом и ограничивают его скорость. Очевидно, что степень и характер сложности теплообмена стекла с внешней средой (а значит, и процесса его твердения) определяются во многом и самим способом формования. Важно подчеркнуть, что невысокие скорости охлаждения и твердения поверхностных слоев стекла обусловливают равномерное нарастание толщины наружных затвердевающих слоев и соответственно высокое качество поверхности изделия. На это мы еще раз обратим внимание при рассмотрении методов получения изделий из стекла.

Таким образом, из приведенных факторов, определяющих процесс формования стекла, следует, что для повышения производительности (темпа) механизированного формования стекла за счет увеличения скорости его твердения необходимо комплексно решать следующие задачи: 1) путем варьирования состава стекла регулировать его теплопрозрачность и рационально сокращать его длину с целью повышения его теплоотдачи и увеличения крутизны температурного хода его вязкости; 2) улучшая теплопередачу при формовании, интенсифицировать теплообмен стекла с внешней средой с целью повышения скорости его охлаждения; 3) оптимизировать технологический процесс формования и термический режим охлаждения стекла для обеспечения наибольшей равномерности его твердения по толщине.

**Способы формования стекла.** Основными способами формования стекла являются вытягивание, прокатка, прессование, выдувание, прессовыдувание, центробежное формование и флоат-способ, основанный на свободном растекании стекломассы на подложке. Особенности некоторых из них более подробно рассмотрим при описании технологии получения конкретных видов изделий из стекла, используемых в твердотельной электронике.

*Вытягивание стекломассы* осуществляется под действием односторонне направленных растягивающих усилий, непрерывно создаваемых вытяжным механизмом. В результате постепенного оттягивания исходной непрерывно пополняющейся и питающей

процесс порции стекломассы формируется изделие заданной конфигурации (волокно, труба, лист).

Прокатка стекломассы осуществляется под действием одно- или двусторонних сжимающе-растягивающих (раскатывающих) усилий, создаваемых вращающимися валками.

*Прессование стекломассы* производится за один прием в металлической форме под действием односторонне направленных сжимающих усилий, создаваемых пуансоном.

*Выдувание стекломассы* осуществляется под влиянием равнодействующих растягивающих усилий, создаваемых во внутренней полости формуемого объекта сжатым газом (обычно воздухом).

*Центробежное формование стекломассы* осуществляют под действием центробежных сил во вращающейся форме (или на диске); используют для формования изделий, вырабатываемых из стекол, трудно поддающихся формованию (тугоплавких, «коротких», кристаллизующихся).

*Флоат-способ формования* листов стекла осуществляется в закрытой ванне на поверхности расплавленного металла (как правило, олова). Стекломасса сливается по лотку из печи в начало ванны и движется путем свободного растекания по расплаву металла. Плавающая лента стекла, постепенно охлаждаясь и затвердевая, непрерывно оттягивается из ванны вращающимися роликами конвейера, расположенного в конце ванны. Процесс формования происходит под действием массовой силы и противодействия сил вязкого сопротивления и поверхностного натяжения. В результате контакта нижней поверхности ленты с идеально гладкой поверхностью расплавленного металла и огневой полировки ее верхней поверхности (под действием поверхностного натяжения) достигается исключительно высокое качество поверхности листового флоат-стекла.

**Отжиг и закалка стекла.** При охлаждении отформованного изделия из стекла между наружными и внутренними слоями стенки устанавливается перепад температур, который создает в стекле механические напряжения. Эти напряжения могут быть постоянными или временными. Постоянные или остаточные напряжения в стекле возникают в том случае, когда охлаждение изделия начинается из вязкопластичного состояния от температур выше $T_g$. Если же охлаждать (или нагревать) стекло из хрупкого состояния, т. е. от температур, лежащих ниже $T_g$, то в стекле появляются временные термоупругие напряжения, которые после выравнивания температур исчезают. Значение термоупругих напряжений тем больше, чем выше перепад температур между наружными и внутренними слоями изделия. В свою очередь, перепад температур зависит от теплопроводности материала, толщины стенки и скорости охлаждения. Так, при быстром охлаждении изделий с толстыми стенками в них образуется большой перепад температур, вследствие чего возникают значительные термоупругие напряже-

ния, иногда повышающие прочность изделия. При охлаждении же тонкостенных стеклянных изделий, например электроламповых баллонов, возникающие напряжения пренебрежимо малы.

Постоянные или остаточные напряжения в стеклоизделии, быстро охлажденном из вязкопластичного состояния, имеют сложную структуру. В простейшем случае, например, в листе стекла на поверхности возникает напряжение сжатия, а внутри — растяжения. Это происходит потому, что наружные слои листа вследствие лучшей теплопередачи охлаждаются быстрее внутренних и раньше затвердевают, достигнув температуры $T_g$. Вслед за ними при дальнейшем охлаждении затвердевают и внутренние слои, также стремясь сжаться, чему препятствуют внешние. По окончании охлаждения, когда по всей толщине изделия устанавливается одинаковая температура, внутренний слой, стремясь принять размеры, соответствующие этой температуре, сжимает наружные слои, приобретая напряжение растяжения. При формовке изделия более сложной конфигурации его стенки охлаждаются неравномерно, поэтому и остаточные напряжения в нем распределяются несимметрично, что снижает механическую прочность и термостойкость этих изделий. Чтобы предупредить появление или устранить имеющиеся остаточные напряжения, производят *отжиг* стеклоизделий.

Процесс отжига включает следующие стадии: 1) нагрев (или охлаждение) изделия до температуры отжига; 2) выдержку при температуре отжига до практически полного удаления напряжений; 3) ответственное охлаждение — медленное охлаждение до низшей температуры отжига, предохраняющее стекло от возникновения остаточных напряжений, превышающих допустимые; 4) быстрое охлаждение изделия до комнатной температуры, но так, чтобы не превысить термическую стойкость изделий и не вызвать их разрушения.

Диапазон температур отжига (зона отжига) ограничен верхним $T_в$ и нижним $T_н$ возможными ее значениями. Верхней температурой отжига называется температура, при которой в течение 3 мин снимается 95 % остаточных напряжений. Теоретически она соответствует температуре стеклования $T_g$, практически же во избежание деформации изделий вследствие возможного колебания температур в печи ее поддерживают на 10—15 °С ниже $T_g$, что соответствует вязкости $10^{12}$ Па·с. Нижняя температура отжига — температура, соответствующая вязкости $10^{13,5}$ Па·с, при которой за 1 мин снимается 5 % напряжений; $T_н$ в зависимости от состава стекла на 50—150 °С ниже $T_в$. Таким образом, интервал отжига составляет 50—150 °С.

Естественно, что конкретный режим отжига стеклоизделий определяется свойствами стекла, формой и размерами изделий, технологией их изготовления, конструктивными особенностями печи отжига. Параметры отдельных этапов отжига (температуры,

продолжительности, скорости нагрева) выбирают исходя из допустимого для каждого конкретного изделия напряжения на основе законов возникновения, распределения и релаксации напряжений.

*Закалкой* стекла называют операцию искусственного создания в стекле остаточных равномерно распределенных напряжений. Закалку осуществляют нагреванием стекла до температуры, лежащей в интервале $T_g$—$T_f$, выдерживанием его при этой температуре и последующим быстрым и равномерным охлаждением. Температурный перепад при этом, как отмечалось, возрастает с увеличением толщины стенки изделия и интенсивности охлаждения. Механическая прочность и термостойкость закаленных стеклоизделий в 3—5 раз выше, чем у отожженных, поэтому закалка является эффективным способом повышения прочности изделий. Повышение прочности закаленных изделий происходит в результате упрочнения наружных слоев вследствие их сжатия. Поэтому внешним разрушающим силам, например, при ударном изгибе необходимо преодолеть еще и искусственно созданные напряжения сжатия.

## § 6.4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК СТЕКЛА

Пленки стекла играют важную роль в технологии элементов электронной техники. Они используются как вспомогательные материалы в технологии производства полупроводниковых приборов (например, как источники диффузанта) и как ответственные элементы полупроводниковых приборов, стеклоэмалевых конденсаторов и резисторов, компонентов микроэлектроники, оптоэлектроники, акустоэлектроники.

Особенностью технологии получения пленок стекла является зависимость физико-химических и электрофизических свойств пленок от метода их получения, а также от подложки, на которую производится осаждение (кристаллическая или аморфная) от характера взаимодействия подложки с пленкой. Очевидно, что пленки в стеклообразном состоянии легче получить на неориентирующих (аморфных) подложках. Физико-химическое взаимодействие материала пленки с подложкой может приводить к образованию на границе раздела легко кристаллизующихся фаз, что будет затруднять получение пленок в стеклообразном состоянии. Для получения пленок с аморфной структурой, по существующим модельным представлениям о механизмах затвердевания (см. § 3.1), необходимо создать условия для подавления скорости образования центров кристаллизации на подложке.

Рассматривая методы получения пленок стекла, не будем касаться методов получения пленок $SiO_2$ на кремнии путем окисления, т. е. основанных на формировании оксидной фазы с участием материала подложки (это методы, основанные на высокотемпературных реакциях кремния с окислителем и на анодных реакциях кремния). Эти методы используются только в технологии

кремниевых интегральных микросхем. Рассмотрим только методы получения пленок стекла путем осаждения, т. е. методами, в которых поставка всех компонентов стекла осуществляется из внешней среды. Они позволяют получать пленки стекла практически на всех материалах. Классификация основных из них приведена на рис. 6.9.

Нанесение пленок стекла из жидкой фазы (эмульсий, суспензий, пленкообразующих растворов) позволяет получать пленки стекла различных составов, но не такого высокого




Рис. 6.9. Классификация методов осаждения пленок стекла

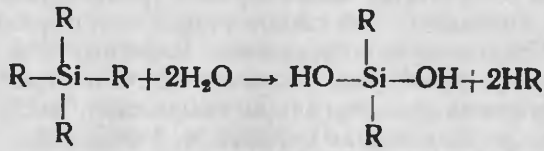
качества, как стекла, получаемые из собственного расплава. В связи с этим пленки стекла, получаемые данным методом, используются для защиты поверхности полупроводниковых приборов как источники легирующей примеси при диффузии, а также при производстве стеклоэмалевых проводящих соединений, конденсаторов и резисторов.

При нанесении пленок рассматриваемым методом, например из суспензий, готовится смесь высокодисперсных (диаметр зерен до 1 мкм) микропорошков стекла *(фритта)* требуемого состава (как правило, из предварительно сваренных легкоплавких стекол) в воде, спирте или другом летучем связующим. Нанесение пленки на поверхность подложки (пластины полупроводника, керамики, ситалла) осуществляется методами центрифугирования, пульверизации или погружения подложки в суспензию. Далее производится термообработка (в вакууме, на воздухе, в нейтральной или специальной газовой среде), при которой связующее испаряется, а микропорошки сплавляются с образованием сплошной пленки

стекла. Для управления свойствами получаемого стекла в суспензию добавляют также легирующие компоненты (при использовании пленки в качестве источника диффузанта), частицы неплавкого электропроводящего или диэлектрического наполнителя (при изготовлении стеклоэмалевых проводящих дорожек, резисторов, конденсаторов, изоляционных прослоек). Для защиты, например, поверхности кремниевых полупроводниковых приборов используется водная суспензия порошкообразного стекла состава 50 % PbO, 40 % $SiO_2$ и 10 % $Al_2O_3$. Суспензию наносят на поверхность кристалла центрифугированием и далее сплавляют при температуре 1000 °С.

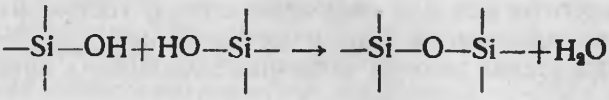
Перспективен метод осаждения пленок стекла из пленкообразующих растворов. Например, пленки $SiO_2$ получают из растворов на основе кремнийорганических соединений, разлагающихся при сравнительно низких температурах. В качестве исходных при получении этих пленкообразующих соединений используются алкоксисиланы. По своей химической структуре эти соединения представляют собой гидрид кремния $SiH_4$, в котором все атомы водорода замещены радикальными группами. Например, в тетраэтоксисилане $Si(OC_2H_5)_4$ эти группы имеют состав $(OC_2H_5)$. Другие этоксисиланы содержат одну-три группы $(OC_2H_5)$, а остальные радикалы у кремния замещены какими-либо другими органическими группами. При нормальных условиях эти соединения представляют собой жидкости, пары которых разлагаются в диапазоне 600—900 °С. Процесс получения пленок $SiO_2$ осуществляется в три стадии: получение пленкообразующего раствора, нанесение пленки и ее термодеструкция. Рассмотрим его на примере использования в качестве исходного соединения тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$.

При получении пленкообразующего раствора вначале осуществляют гидролиз исходного соединения:



(R — функциональная группа — $OC_2H_5$).

Далее, вводя катализатор (соляную кислоту), осуществляют реакцию поликонденсации гидроксильных групп с образованием силоксановых связей:



В результате этой реакции раствор приобретает пленкообразующие свойства. В раствор могут вводиться растворитель (ацетон, этиловый спирт), а также легирующие элементы, например в виде азотнокислых солей. Нанесение пленкообразующего раствора на поверхность подложки осуществляют методами центрифугирования, пульверизации и др. После испарения растворителя на поверхности остается оводненная полиэфирная пленка. На последней стадии процесса при температуре 250—700 °С на воздухе в течение 1 мин производится термодеструкция пленочного покрытия. Происходят окисление полимера с превращением его в кварцевое стекло и разложение азотнокислых солей или других соединений, вводимых в раствор для легирования стекла. Полученные таким методом легированные кварцевые стекла в настоящее время используются в качестве источника диффузанта в технологии полупроводниковых приборов.

Для получения пленок других стекол используют пленкообразующие растворы таких легко гидролизующихся алкоксисоединений, как $Ti(OCH_3)_4$; $Ti(OC_2H_5)_4$; $Ge(OC_2H_5)_4$; $Sn(OC_2H_5)_4$; $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$; $Zr(OC_2H_5)_4$; $Al(OC_2H_5)_3$; $Sb(OC_2H_5)_3$; $V(OC_4H_9)_3$ и др., а также смеси продуктов гидролиза этих соединений с $Th(NO_3)_4$; $Bi(NO_3)_2$; $ZrCl_4$; $WCl_6$; $ThCl_4$; $Zr(NO_3)_4$ и др.

Методы осаждения пленок стекла из газовой фазы, приведенные на рис. 6.9, в сущности являются основными методами, используемыми для получения эпитаксиальных слоев полупроводников и диэлектриков.

Использование каждого из этих методов для получения пленок стекла имеет свои особенности, которые определяются составом получаемого стекла и его устойчивостью к сохранению стеклообразной структуры. При этом необходимо иметь в виду, что системы, расплавы которых обнаруживают тенденцию к затвердеванию в виде стекла, часто проявляют склонность к образованию структур с непериодическим строением и при осаждении из газовой фазы. Химический состав получаемых таким образом стеклообразных фаз часто практически совпадает с составами стекол при образовании их из расплавов. Поскольку при получении аморфных или стеклообразных веществ из газовой фазы решающее значение имеет подавление процесса образования центров кристаллизации, весьма эффективным является использование охлаждаемой подложки. Чем выше в каждой конкретной системе склонность к кристаллизации, тем при более низких температурах подложки необходимо проводить осаждение из газовой фазы.

В методе простой конденсации пленка стекла наносится из заранее приготовленного источника, соответствующего составу получаемого стекла. Определенные сложности имеет применение данного метода для получения стекол, состоящих из диссоциирующих компонентов. Так, в частности, при термическом испарении таких стекол даже их частичная диссоциация приводит к из-

менению состава получаемых стекол по сравнению с составом источника. Например, при термическом испарении кварцевого стекла на нагретую подложку в вакууме осаждается пленка, состав которой приблизительно описывается формулой $SiO_2$ и которая в действительности состоит из комплексов $Si+SiO+SiO_2$. Это, естественно, приводит к повышенной дефектности пленок (к значительным внутренним напряжениям, порам и др.). Для повышения качества пленок процесс осаждения необходимо производить при контролируемом давлении легколетучих компонентов в зоне осаждения, определяемом термодинамикой и кинетикой процессов диссоциации и конденсации. Уменьшить процесс диссоциации источника можно понижая его температуру и интенсифицируя процессы перевода его в газовую фазу, например, распылением с помощью ионной бомбардировки в тлеющем или высокочастотном разряде. К числу таких методов относится, например, получение пленок $SiO_2$ катодным реактивным распылением кремния в кислородсодержащей атмосфере (реакционная конденсация). Пластина кремния, являющаяся катодом, распыляется ионами плазмы тлеющего разряда. Частицы кремния, выбиваемые в газовую фазу, окисляются и осаждаются на подогретую подложку в окисленном состоянии. Этим методом, в частности, при давлении кислорода порядка 1—10 Па и скорости осаждения 10 нм/мин на подложку, нагретую до 400 °С, получают слои $SiO_2$, не отличающиеся по своим свойствам от аморфного плавленого кварца.

Осаждение пленок стекол из *молекулярных пучков* в вакууме в связи с интенсивным развитием молекулярно-лучевой технологии является весьма перспективным и позволяет при контроле с помощью ЭВМ получать слои высокого качества. Данный метод пока не получил широкого использования для получения пленок стекла из-за высокой стоимости технологического процесса и осуществления других, значительно более дешевых методов, позволяющих изготовлять пленки высокого качества.

Методы реакционной конденсации из газовой фазы, среди которых наибольшее значение имеют *пиролитическое осаждение* и *осаждение из парогазовых смесей*, относятся к числу наиболее распространенных и технологических методов получения стекол различных составов. В первом из них прозводится термическое разложение (в некоторых модификациях метода разложение в высокочастотной плазме) паров подходящего элементоорганического соединения на поверхности подложки. В частности, для получения пленок $SiO_2$ широко используются алкоксисиланы. При термическом разложении подобных соединений образуются слой $SiO_2$, различные органические остатки, SiO и углерод, вследствие чего при отклонении технологических условий от оптимальных возникает опасность загрязнения слоя либо углеродом, либо карбидом кремния. Совершенствование данного метода идет по пути использования элементоорганических соединений, которые эффектив-

но разлагаются на $SiO_2$ и летучие органические продукты при температурах менее 500 °С, когда полное разложение до углерода и образование карбидов практически исключено. К числу таких соединений относятся, например, тетраацетоксисилан $Si(OCOCH_3)_4$ и олигоперацетоксисилоксаны $Si_nO_{n-m}(OCOCH_3)_{2(n-m)}$. Пиролизом можно получать пленки различных стекол. Для этого необходимо подбирать соответствующие элементоорганические соединения. Так, например, для получения оксидов $Al_2O_3$, $TiO_2$, $B_2O_3$ могут быть использованы соответственно трибутоксиалюминий $(C_4H_9O)_3Al$, тетраэтоксититан $(C_2H_5O)_4Ti$, трибутилборат $(C_4H_9O)_3B$.

В методе получения пленок из парогазовых смесей в зону осаждения вводят пары органических или неорганических соединений компонентов стекла, которые, реагируя между собой в газовой фазе и на поверхности подложки, приводят к образованию пленок стекла задаваемого состава. Для получения, например, пленок $SiO_2$ используются следующие парогазовые смеси: $SiCl_4+H_2O+Ar$, $SiCl_4+H_2+CO_2$, $SiCl_4+H_2O+H_2$, $SiH_4+O_2+Ar$, $SiH_4+CO_2$, $SiF_4+H_2O$ и др. Образование пленок стекла в таких системах происходит в результате протекания сложных последовательно-параллельных реакций. Например, при контролируемом окислении моносилана кислородом в разбавленных смесях с инертными газами (система $SiH_4+H_2+Ar$) образование $SiO_2$ идет по следующей схеме:

$$SiH_4+O_2 \longrightarrow SiO_2+H_2$$
$$SiH_4+O \longrightarrow SiH_2+H_2O$$
$$SiH_2+O_2 \longrightarrow SiHHO+O$$
$$SiHHO+O_2 \longrightarrow SiH_2O_2+O$$
$$SiH_2O_2+O_2 \longrightarrow SiO_2+H_2O+O$$

Диапазон температур осаждения пленок в этой системе определяется концентрациями силана и кислорода. Для постоянного отношения силан / кислород (1 : 3) при изменении концентрации $SiH_4$ от 0,8 до 0,015 % об. температура осаждения увеличивается от 140 до 450 °С, при этом скорость осаждения пленки $SiO_2$ меняется от 10 до 60 нм/мин.

Примером получения многокомпонентных стекол осаждением из парогазовых смесей является

$$2AlCl_3+2BCl_3+2SiCl_4+10CO_2+10H_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2+10CO+20HCl$$

Для получения высококачественных пленок стекла из парогазовых смесей необходим выбор оптимальных термодинамических и кинетических условий осаждения (соотношение компонентов в сме-

си, температуры смеси и подложки, величина и характер парогазового потока, скорость осаждения). Свойства пленок $SiO_2$, получаемых данным методом в оптимальных условиях, приближаются к свойствам кварцевого стекла.

Транспортные химические реакции для получения пленок стекла по сравнению с предыдущим методом используются значительно реже. Для получения пленки $SiO_2$ может быть использована обратимая химическая реакция типа

$$SiO_2 + 4HF \rightleftarrows SiF_4 + 2H_2O$$

В качестве источника $SiO_2$ берется кварцевое стекло при температуре 100—300 °С, температура подложек, на которые производится осаждение $SiO_2$, при этом составляет 400—600 °С, скорость осаждения $2{,}7 \cdot 10^{-2}$—2,7 нм/с. Свойства таких пленок близки к свойствам кварцевого стекла.

Структура и свойства пленок стекла в значительной степени зависят от метода и технологических условий их получения. Каждый технологический метод получения пленок стекол отличается рядом особенностей в формировании структуры. Так, при термической вакуумной конденсации атомы или молекулы осаждаются, как правило, при почти отвесном падении. При катодном распылении наличие заряженных частиц, атомных пучков и газов с высоким парциальным давлением приводит к более сложным процессам роста и, как правило, к большому числу структурных дефектов. Способы химического осаждения из газовой фазы также представляют значительное разнообразие условий роста. На примере термической вакуумной конденсации охарактеризуем роль основных физико-технологических факторов в формовании пленок стекла.

Физическая природа испаряемого вещества определяет характер диссоциации и изменения состава при изготовлении пленок, оказывает существенное влияние на закономерности конденсации, синтез на подложке пленок стехиометрического состава и выбор метода препарирования.

От температуры испарения зависят состояние, энергия и молекулярный состав пара, что влияет на процессы формования вакуумных конденсатов, их структуру, фазовый состав и стабильность.

Температура подложки определяет механизм конденсации, форму роста и степень фазовой, структурной или субструктурной неравновесности. Скорость конденсации оказывает влияние на степень неравновесности пленки.

Степень и характер вакуума играют важную роль при конденсации материалов, легко окисляемых или химически активных по отношению к остаточным газам.

Физико-химическая природа и структура (кристаллическая или аморфная) подложки обусловливают в значительной степени адсорбцию пара, зарождение и образование пленок стекла, определяют

степень адгезии конденсированных слоев с подложкой. Угол конденсации пара оказывает влияние на структуру и анизотропию физических свойств пленок. Толщина пленки должна быть выше некоторой критической толщины, при которой удельное сопротивление достигает постоянной величины, по которой можно судить о сплошности пленки; сама величина критической толщины зависит от рассмотренных выше параметров.

Выбор оптимальных параметров для реализации определенного механизма конденсации (например, пар — твердое или пар—жидкость — твердое) составляет основу технологического процесса получения пленок стекла с заданной структурой и составом.

*Дефекты пленок стекла* существенно влияют на их электрические, оптические и другие свойства. Дефекты пленок могут включать в себя как дефекты массивных стекол, так и отличные от них, обусловленные методом и условиями синтеза. Основными дефектами пленок стекла являются пористость, вкрапления второй фазы (например, углерода или карбида кремния в пленках $SiO_2$), фрагменты продуктов разложения (например, вхождение групп OH в пленки $SiO_2$), отклонения от стехиометрии, кристаллические включения, девиация углов связи и др. Основными причинами образования этих дефектов являются отклонения термодинамических и кинетических условий синтеза от оптимальных. Так, пористость пленок возникает тогда, когда осаждение их производится при слишком низких температурах подложки. При этом уменьшается энергия поверхностной миграции адсорбированных подложкой молекул, в результате чего закрепление осаждаемых частиц происходит в положениях, далеких от минимума свободной энергии системы. К пористости и рыхлости пленок ведут также протекание гомогенных реакций образования мелкодисперсных частиц стекла в газовой фазе и их осаждение на подложку (при получении пленок стекла методами реакционной конденсации при высоких пересыщениях). Рыхлые и пористые пленки стекла обладают низкими электрофизическими свойствами, невысокой адгезией к подложке.

Уменьшение плотности дефектов в пленках стекол добиваются как оптимизацией условий их получения, так и специальной обработкой их после синтеза (термическим отжигом в контролируемой газовой атмосфере, обработкой лазерным воздействием и др.).

## § 6.5. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКОЛ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

Несмотря на достижения в технологии оптических сред, в земных условиях не удается получить ряд оптических стекол с требуемыми характеристиками. Воздействие гравитационных сил на расплавы стекол ведет в ряде случаев к ухудшению их свойств, в частности гравитация усиливает разделение многокомпонентных расплавов на неоднородные области, что повышает их склонность к крис-

таллизации. Так как всякий процесс варки стекол проводится путем удержания расплава в тигле, горшке или бассейне ванной печи, это приводит к загрязнению стекол материалами ограждений варочных емкостей и увеличению количества дефектов в стекле.

Использование особенностей космической технологии позволяет достичь улучшения качества стекла по следующим параметрам.

В состоянии невесомости огромное влияние приобретают силы поверхностного натяжения. Под их действием газовые пузыри даже в вязкой стекломассе быстро мигрируют в наиболее горячую часть расплава, где они сливаются в крупные газовые полости. Управляя температурным градиентом в стекломассе, удается достаточно просто выводить практически все пузыри в периферийные части расплава и получать изделия из стекла, свободные от газовых включений. Такого же эффекта удается достичь с помощью центробежных сил. Для этого расплав стекломассы устанавливают на оси космической лаборатории и задают ему интенсивное угловое ускорение. В результате этого почти все газовые пузыри выводятся на поверхность стекломассы. Заметим, что в земных условиях явление гравитационной конвекции влечет за собой неуправляемое перемещение частей расплава и соответственно приводит к хаотическому распределению пузырей по всему объему стекломассы.

В космических условиях происходит резкое затухание конвективных потоков вследствие активной работы сил поверхностного натяжения. Это позволяет значительно повысить однородность получаемых стекол. Одной из основных особенностей значительной части стекол является их склонность к микрофазному расслоению (ликвации). При рассмотрении механизмов ликвации обычно не принимаются во внимание гравитационные составляющие этого процесса. Технологические эксперименты, проведенные на орбитальных станциях, показали, что затухание конвективных потоков и работа сил поверхностного натяжения приводят к уменьшению ликвации и повышению однородности стекла. Это позволило глубже понять механизмы ликвации и управлять ими при получении специальных стекол (фотохромных, магнитооптических, полупроводниковых). Так были получены более однородные некоторые марки фосфатных стекол, обладающие высокой механической и лучевой прочностью, т. е. стойкостью к необратимому изменению оптических параметров и целостности стекла при воздействии на него мощного оптического излучения, например излучения лазера. Электронно-микроскопические исследования этих стекол, полученных в земных условиях, показали, что они склонны к метастабильной ликвации, а это может снизить порог лучевой прочности. В образцах, полученных в космической лаборатории, наблюдается уменьшение размеров ликвационных капель в его матрице, что и приводит к повышению лучевой прочности стекла.

Космическая технология позволила улучшить характеристики и лазерных стекол. Одним из путей повышения эффективности твердо-

тельных оптических квантовых генераторов является получение высокооднородных матриц с повышенным содержанием ионов активатора. Стеклообразующие матрицы лазерных стекол имеют микронеоднородное строение, что не позволяет вводить в эти стекла желаемое количество активаторов. Даже при небольшом содержании ионов-активаторов (2—4 %) происходит сегрегация активатора в одной из фаз, что приводит к концентрационному тушению люминесценции (резко снижается продолжительность люминесценции $\tau$). В космических условиях введение в стекла оксида неодима до 10 % не приводит к уменьшению длительности люминесценции $\tau$.

В космических условиях происходит улучшение свойств и магнитооптических стекол. В земных условиях гравитационные конвективные потоки разносят по расплаву стекла скопления ферромагнитной фазы, вследствие чего образуются их мелкокристаллические скопления. В космических условиях в результате затухания конвективных потоков в матрице стекла происходит равномерное распределение микрокристаллов гематита ($\alpha$-$Fe_2O_3$ гексагональной структуры) и магнетита ($Fe_3O_4$ кубической структуры). Это приводит к значительному улучшению магнитооптических параметров стекла.

В земных условиях гравитация существенно подавляет проявление сил поверхностного натяжения. В космических условиях силы поверхностного натяжения становятся преобладающими, что проявляется и в изменении взаимодействия расплава со стенками варочного сосуда (кварцевого, платинового и др.), как это имеет место в земных условиях. Это позволяет свободно извлекать готовый продукт из сосуда. Использование сил поверхностного натяжения дает возможность перейти к новым бестигельным технологическим методам получения улучшенных и новых стекол в космических условиях.

## § 6.6. ТЕХНОЛОГИЯ ВАЖНЕЙШИХ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### Лазерные стекла

Лазерные стекла используют в качестве активных сред оптических квантовых генераторов. Выходная мощность излучения лазеров на основе стекла серийного производства колеблется в пределах $10^4$—$10^7$ Вт, что на 7—10 порядков выше мощности излучения газовых лазеров непрерывного или импульсного действия.

Стеклянные лазерные активные элементы с технологической точки зрения имеют ряд преимуществ по сравнению с кристаллическими: сравнительно простую технологию получения изделий высокого оптического качества, любой геометрической формы и размеров (например, стеклянные активные элементы для лазерных устройств можно получать как в виде тонких волокон диаметром 10—20 мкм,

так и в виде массивных стержней диаметром 30 мм и длиной до 2 м); возможность введения высокой концентрации активного компонента при коэффициенте распределения, близком к единице, что ведет к достижению высокой мощности излучения; возможность варьирования в широких пределах генерационных, люминесцентных, теплофизических, оптических и других свойств путем изменения состава.

Однако эти же особенности обусловливают и ряд недостатков стекла как материала для оптических квантовых генераторов. Это сравнительно большая ширина полос люминесценции, более низкий квантовый выход излучения, меньшая теплопроводность, высокий коэффициент термического расширения, ограниченная область прозрачности.

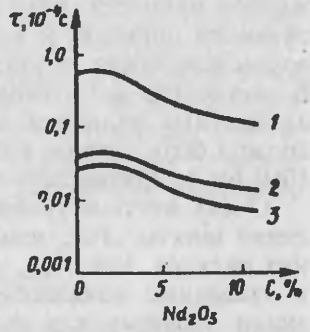



Рис. 6.10. Концентрационные зависимости длительности люминесценции в стеклах: *1* — силикатно-боратно-баритовое стекло (баритовый крон); *2* — кальциево-литиево-боратное стекло; *3* — лантаноборатное стекло

Существует большое разнообразие стекол для изготовления на их основе активных элементов лазеров. Среди них наибольшее практическое применение получили оксидные стекла: силикатные, боросиликатные и фосфатные. Для получения эффекта генерации в стекла вводят добавки оксидов редкоземельных элементов: неодима, тербия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и др. Спектральный состав лазерного излучения определяется видом вводимого активного элемента. Большое практическое значение имеет оксид неодима, так как с его помощью получают эффект генерации при комнатной температуре с высокой мощностью выходного излучения (с длиной волны 1060 нм). Длительность и квантовый выход люминесценции в стеклах, легированных неодимом, в сильной степени зависят от вида стекла и концентрации в нем оксида неодима (рис. 6.10). Как видно из приведенных зависимостей, наилучшими параметрами обладают силикатные стекла. Эксперименты, проведенные в космосе, показали, что наблюдаемое в земных условиях концентрационное тушение люминесценция обусловлено микронеоднородной структурой стекла и связанной с этим неоднородной сегрегацией оксида неодима. В стеклах, полученных в космических условиях, концентрационного тушения люминесценции не наблюдается при введении в стекло оксида неодима вплоть до концентрации $\sim$10 %.

Для устранения или уменьшения влияния разогревания стержня в процессе эксплуатации термооптическая постоянная (функция коэффициентов термического расширения и температурного показателя преломления) стекол должна иметь низкие значения. Для силикатных стекол минимальное значение термооптической пос-

тоянной равно $20 \cdot 10^{-7}$ град$^{-1}$, для боросиликатных — $5 \cdot 10^{-7}$, для фосфатных — $54 \cdot 10^{-7}$ град$^{-1}$.

К технологии производства лазерных стекол предъявляются очень высокие требования. Она включает в себя следующие стадии: приготовление шихты, варку стекла, разделку сваренного стекла с целью получения заготовок заданного размера и формы без дефектов, тонкий отжиг.

Важное место в поддержании оптических констант стекла принадлежит точности и качеству изготовления шихты. Сырьевые материалы должны быть высокой степени чистоты с суммарным содержанием примесей менее $10^{-4}$ %. Присутствие в стекле посторонних примесей приводит к усилению неактивного поглощения на длине волны излучения, к ухудшению или потере генерационных свойств. В частности, для стекол, легированных неодимом, особенно нежелательными являются железо, кобальт, никель; концентрация их должна быть такова, чтобы неактивное поглощение на длине волны 1060 нм не превышало 0,001 см$^{-1}$.

Очень жесткие требования предъявляются к точности приготовления шихты. Так, изменение составов стекол по содержанию таких оксидов, как $SiO_2$, $Al_2O_3$, CaO, BaO, PbO, на 0,1 % приводит к изменению показателя преломления на две единицы четвертого знака. Поэтому для отвешивания компонентов шихты применяют самые чувствительные и точные весы. Перед взвешиванием обязательно делают анализ и вводят поправку на гигроскопичность материалов. Состав корректируют, учитывая отклонения от номинала, по оптическим константам возвратного сортированного боя, условиям тонкого отжига уже готовых заготовок, улетучиванию отдельных компонентов в процессе варки. При этом надо иметь в виду, что в процессе варки материалы тигля, взаимодействуя со стекломассой, растворяются, в результате чего также изменяются состав и оптические характеристики стекла. Легколетучие компоненты стекла вводятся в шихту с некоторым избытком, причем в процессе осветления измеряют показатель преломления и, зная закономерности улетучивания во времени и при разной температуре, осветление ведут до достижения желаемого значения оптических постоянных. Смесь сырьевых материалов на каждую варку поставляют совместно с возвратным боем и сопровождают шихтной карточкой, в которой указывают, из каких материалов изготовлена шихта, номера варок возвратного боя и ожидаемые оптические параметры стекла.

Огнеупорные материалы, находящиеся в контакте с расплавом стекла, должны обладать высокой коррозионной устойчивостью и быть минимальным источником загрязнений стекломассы. Поэтому варку, например, силикатных стекол для лазеров ведут в платиновых сосудах или кварцевых горшках с применением высокочастотного нагрева. В период осветления и охлаждения стекломассы проводят тщательный контроль температуры в печи и размешивают стекломассу с помощью лопастной мешалки пропеллерного

типа. Причем на каждой из этих стадий имеется свой режим перемешивания. Применение пропеллерной мешалки и специального режима размешивания позволяет добиться наивысшей однородности стекла. Различные неоднородности и включения в стекле являются центрами рассеяния излучения при накачке и генерации, что приводит к разогреву стержня, растрескиванию и распылению стекла, т. е. ухудшает его лучевую прочность. По окончании варки стекло отливают в блок и разрезают на заготовки определенных размеров.

Тонкий отжиг проводят с целью получения высокой степени структурной однородности стекол. Он должен обеспечивать желаемое значение показателя преломления и разности показателей преломления в партии заготовок, получения заготовок с механическими напряжениями (двойным лучепреломлением), не превышающими заданных. Следует подчеркнуть, что требования к однородности лазерных стекол сравнимы с требованиями к изделиям для астрооптики: изменение показателя преломления по объему активного стержня не должно превышать $2 \cdot 10^{-6}$.

### Светочувствительные стекла

Это класс стекол, способных изменять спектральные свойства при воздействии излучения оптического диапазона, в первую очередь ультрафиолетовых лучей. С точки зрения рассмотрения особенностей технологии получения таких стекол наибольший интерес представляют фотохромные и полихромные стекла.

Фотохромные стекла характеризуются обратимыми изменениями светопропускания при циклическом воздействии активного излучения и используются в качестве светофильтров с переменным управляемым светопропусканием, а также в качестве регистрирующего фотоматериала для голографической записи информации. В момент воздействия активного излучения фотохромное стекло постепенно темнеет, его оптическая плотность становится максимальной через определенное время после начала воздействия. После прекращения действия активного излучения прозрачность стекла самопроизвольно возвращается в исходное состояние.

Особенности технологии получения фотохромных стекол определяются разновидностями механизмов, используемых для достижения эффекта фотохромизма. Среди этих механизмов и соответственно методов получения фотохромных стекол основными являются следующие.

1. За счет создания дефектов структурной сетки стекла, являющихся центрами окраски. Такие центры представляют собой дефект (например, вакансия немостикового атома кислорода в силикатных стеклах), захвативший избыточный электрон. Воздействие ультрафиолетового излучения на такое стекло приводит к переводу электронов в центрах на уровни возбужденного состояния, на кото-

рых электроны способны поглощать излучение видимой части спектра и обусловливать тем самым окраску стекла. Фотохромные стекла данного типа получают на основе натриево-силикатной и других силикатных систем. Стекла варят в жестких восстановительных условиях, что способствует образованию большого числа точечных дефектов в структуре стекла и в первую очередь вакансий немостиковых атомов кислорода. Усилению фотохромного эффекта способствует введение в состав стекол добавок оксидов церия, европия, марганца, железа, циркония и др.

Фотохромный эффект наблюдается и в стеклах на основе кадмиево-боратных и кадмиево-силикатных систем, в которых основную роль в фотохромном процессе играют ионы кадмия.

Спектральная чувствительность фотохромных стекол рассмотренного типа, скорости их потемнения и просветления зависят от состава используемых систем. Например, спектр наведенного поглощения фотохромных стекол на основе силикатных систем содержит характерную широкую полосу поглощения, максимум которой располагается на длине волны 575 нм и может смещаться в зависимости от химической природы компонентов стекла. Оптическая плотность таких стекол становится максимальной через 1—2 мин после начала действия ультрафиолетового излучения, время просветления стекол до половины первоначального пропускания составляет 1—2 с.

2. Образование фотохромного эффекта за счет фотолиза галогенидов тяжелых металлов типа AgCl, CuCl, TlCl. Эти светочувствительные соединения образуют в стекле мелкодисперсную фазу, равномерно распределенную по объему, причем размер частиц этой фазы не должен превышать 100 нм. В противном случае прозрачность стекла будет существенно уменьшаться вследствие интенсивного рассеяния света.

Фотолиз светочувствительных соединений и образование центров окраски происходит по схеме

$$(Ag^+Cl^-) \xrightarrow{h\nu} Ag^0 + Cl^0$$

$$n\,Ag^0 \longrightarrow (Ag^0)_n$$

Медь в этом процессе может выступать в качестве сенсибилизатора, приводящего к увеличению выхода фотолитического серебра и соответственно усилению фотонаведенной окраски, за счет реакций

$$Cu^+ + h\nu \longrightarrow Cu^{2+} + e^-$$

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^0$$

$$n\,Ag^0 \longrightarrow (Ag^0)_n$$

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow CuCl_2$$

После прекращения действия активного излучения идет процесс самопроизвольного распада центров окраски типа $(Ag^0)_n$ с образованием AgCl, что сопровождается восстановлением прозрачности до исходного состояния. В качестве примера приведем состав типичного фотохромного стекла. В качестве основы в него входят (% по массе): $SiO_2$ — 60,0; $Na_2O$ — 10; $Al_2O_3$ — 9,3; $B_2O_3$ — 20; в качестве активных компонентов — соединения серебра и галогенов: Ag — 0,4; Br — 0,17; Cl — 0,10; CuO — 0,016. Содержание основных и активных компонентов в фотохромных стеклах данной системы может варьироваться в достаточно широких пределах: $SiO_2$ — от 40 до 76 % мас; $B_2O_3$ — от 4 до 26; $Al_2O_3$ — от 4 до 26; $Me_2O$ — от 2 до 30 % мас. и т. д.

Для составления шихты стекол используют химически чистые материалы. Серебро в состав стекла вводят в виде нитрата или хлорида серебра, галогены вводятся в виде дигалогенидов щелочных металлов NaCl, KBr и др. Так как в состав шихты расплава входят легколетучие компоненты, то при разработке технологии синтеза фотохромных стекол особенно тщательно уделяется внимание составлению шихты и выбору температурных условий варки и режиму перемешивания расплава. Варку стекол производят в кварцевых или высокоглиноземных горшках, используются также платиновые тигли.

Фотохромные свойства могут возникать в стеклах сразу после выработки или после дополнительного отжига. Отжиг фотохромных стекол ведут вблизи температуры размягчения, при этом происходит формование и выделение светочувствительной фазы.

Оптические характеристики фотохромных стекол данного типа зависят от следующих основных факторов: основного и примесного состава стекла, состава и размера частиц выделяющейся светочувствительной фазы, условий дополнительной термообработки, характеристик активного излучения. Наилучшие фотохромные характеристики достигнуты для стекол на основе галогенидов серебра. Максимальная оптическая плотность в фотонаведенном состоянии для пластинки стекла толщиной 6 мм равна 2. Время нарастания потемнения после начала действия активного излучения составляет от нескольких секунд до 2 мин, время спада — от нескольких секунд до сотен часов. Разрешающая способность фотохромных стекол достигает 2000 линий/мм. Спектральная чувствительность находится в диапазоне 300—400 нм.

Полихромные стекла характеризуются возможностью получения широкой цветовой гаммы в окрашенном состоянии, и в отличие от фотохромных их окраска необратима. Использование полихромных стекол определяется их способностью фиксировать цветное изображение.

Технология получения полихромных стекол близка к технологии фотохромных стекол. Полихромного эффекта достигают в результате последовательного осуществления нескольких стадий ак-

тивации силикатного стекла, содержащего галогениды тяжелых металлов (в основном серебра), ультрафиолетовым светом и проведения дополнительных термообработок. В состав полихромных стекол дополнительно вводятся термовосстанавливающие компоненты (например, $Sb_2O_3$ и SnO) и оптические сенсибилизаторы (например, $CeO_2$). Получение той или иной окраски стекла осуществляется в результате варьирования интенсивностей и длительностей нескольких фаз ультрафиолетовой активации, а также варьированием температурно-временными условиями обработки стекла после каждого воздействия активного излучения. Это приводит к образованию различных по размеру и анизотропии коллоидальных образований сложного состава (содержащих серебро), с различными рассеивающими характеристиками, вызывающими окрашивание стекла.

### Оптически- и магнитоактивные стекла

Обычные оксидные, в том числе силикатные, стекла диамагнитны ($\mu \lesssim 1$). При введении в состав силикатных стекол ионов переходных (с достраивающейся $3d$-оболочкой) или редкоземельных (с достраивающейся $4f$-оболочкой) элементов они приобретают парамагнитные свойства. При этом магнитный момент стекла пропорционален числу неспаренных электронов в вводимых ионах.

Магнитную активность проявляют стекла с высоким содержанием ионов $Pb^{2+}$, $Sn^{2+}$, $Bi^{3+}$ и ряда других. Характерным примером магнитоактивного стекла является ферроглас, содержащий 30 % по массе PbO. Выделение в стекле магнитоактивных фаз, например ферритов, способствует резкому повышению магнитной восприимчивости.

Магнитоактивные стекла характеризуются способностью вращать плоскость поляризации света в магнитном поле. В сильных магнитных или электростатических полях в стеклах может наблюдаться двулучепреломление, а также магнито- и электрооптический эффекты соответственно.

### Стекла для ультразвуковых линий задержки

Сравнительно низкая скорость распространения ультразвука в стекле (до ~5500 м/с) выдвигает его в число перспективных материалов для использования в качестве задерживающей среды в системах с преобразователями пьезоэлектрического и магнитострикционного типа. Наибольшую практическую значимость из стекол данного класса имеют кварцевое и калиево-свинцово-силикатное. Эти стекла характеризуются минимальными коэффициентами поглощения ультразвуковых волн, низкими температурными коэффициентами скорости распространения ультразвука. Для кварцевого стекла эти характеристики соответственно равны $0{,}15 \cdot 10^{-3}$ дБ/ (мкм·с·МГц) и $-81 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$. Концентрации оксидов в составе калиево-

свинцово-силикатных стекол могут находиться в пределах (% по массе): $SiO_2$ — 40—53,5; PbO—28—45; $B_2O_3$ — 5—10; $K_2O$ — 5—8. Соответственно и пределы изменения отмеченных характеристик для них составляют $(3{,}2 \div 4) \cdot 10^{-3}$ дБ/ (мкм·с·МГц) и $(1{,}17 \div 2) \times \times 10^{-6}$ град$^{-1}$.

## Стеклянные волоконные и пленочные оптические элементы

Волоконно-оптический элемент (ВОЭ) представляет собой световедущую жилу с высоким показателем преломления, окруженную светоизолирующей оболочкой с низким показателем преломления, причем диаметр световедущего сердечника (2—100 мкм) в несколько раз превышает длину волны проходящего света. Структура ВОЭ может быть ступенчатой или градиентной (рис. 6.11). В первом случае ВОЭ двуслойный и состоит из однородного сердечника и окружающей его оболочки. Показатель преломления сердечника $n_1$ должен быть выше показателя преломления оболочки $n_2$. Такой ВОЭ называют *ступенчатым*, потому что в нем на границе сердечник—оболочка показатель преломления изменяется скачком на $n_1 - n_2$.

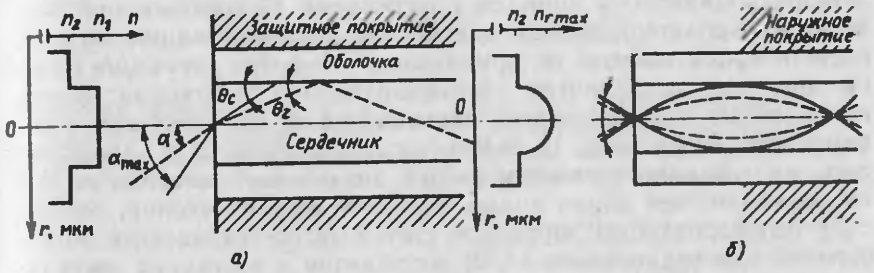



Рис. 6.11. Изменение показателя преломления по поперечному сечению ступенчатого световода и распространение меридионального луча по ступенчатому (*а*) и градиентному (*б*) световодам

Луч излучения распространяется в нем по ломаной кривой. Во втором случае показатель преломления $n_1$ имеет наибольшее значение у оси сердечника и непрерывно и плавно уменьшается до значения $n_2$ по радиусу $r$ сечения сердечника. Форма профиля изменения показателя преломления $n_1 = n(r)$ в этих ВОЭ, именуемых *градиентными* (а также *граданами* или *селфоками*), определяет траектории лучей, распространяющихся по световоду. В градиентных ВОЭ, используемых в системах связи, профиль изменения показателя преломления обычно близок к параболическому, характеризуемому соотношением

$$n^2(r) = n_1^2 \{1 - 2\Delta (r/a)^2\},$$

где $2\Delta = 1 - n_2^2/n_1^2$; $a$ — радиус сердечника.

В светодиодных системах связи, рассчитанных на длины волн излучения 0,8—1,6 мкм, обычно используются волокна, величины $a$ и $\Delta$ которых имеют следующие значения: для многомодовых световодов — 12,5 мкм$<a<$100 мкм; $0{,}01<\Delta<0{,}03$, а для одномодовых светодиодов — 2 мкм$<a<$5 мкм; $0{,}003<\Delta<0{,}01$.

Луч в таком ВОЭ распространяется не по ломаной, а по синусоидальной кривой (рис. 6.11), что приводит к уменьшению искажения передаваемого сигнала. Действительно, в ступенчатых многомодовых световодах лучи резко отражаются от границы сердечник — оболочка, причем пути следования различных лучей различны. Поэтому они приходят к концу линии со сдвигом во времени, что приводит к искажению передаваемого сигнала (дисперсии). В градиентных световодах лучи, находящиеся близко к оси световода, проходят меньший путь, но в области с большим показателем преломления, а периферийные лучи имеют больший путь, но в среде с меньшим показателем преломления. В результате скорость распространения различных лучей выравнивается и они проходят к концу линии практически в одинаковое время. Вследствие этого искажения передаваемого сигнала значительно уменьшаются.

Волоконные световоды для оптических линий связи должны удовлетворять обширному комплексу требований. Основными количественными характеристиками световодов, определяющими возможность и эффективность их применения, являются затухание (потери энергии, коэффициент светопропускания) и ширина полосы пропускания. Потери энергии проходящего по световоду излучения возникают вследствие: 1) рэлеевского рассеяния, т. е. рассеяния света на субмикроскопически малых, значительно меньших по своим размерам, чем длина волны применяемого излучения, оптических неоднородностях материала световода; величина этих потерь обратно пропорциональна $\lambda^4$; 2) поглощения и рассеяния света содержащимися в материале световода ионами некоторых примесей («примесные» потери); 3) нежелательных изменений модовой структуры распространяющегося по световоду излучения, например преобразования направляемых мод в моды оболочки и рассеяния света из-за изгибов, микроизгибов; различных дефектов и микроскопически малых неоднородностей в сердечнике световода; 4) рассеяния, обусловленного вариациями состава стекла, и поглощения света при взаимодействии фотонов с электронами и колебательными состояниями основных компонентов материала сердечника световода; это поглощенне становится (например, в кварцевом стекле) значительным, когда длина волны света превышает $\sim$1,7 мкм, а также в ультрафиолетовой части спектра.

К материалам для волоконных световодов предъявляются следующие требования: наибольшая прозрачность для излучения в требуемом диапазоне длин волн; высокая стабильность структуры и свойств с течением времени; высокая стойкость к влиянию внешних дестабилизирующих воздействий.

Из вышеизложенного следует, что к материалам и технологии изготовления волоконных световодов для систем связи предъявляются исключительно высокие требования. В соответствии с этими требованиями волоконные световоды изготовляют главным образом из кварцевого стекла, многокомпонентных силикатных стекол и из некоторых полимеров. Перспективными материалами для волоконных световодов, предназначаемых для использования в системах и линиях оптической связи, являются галоидные, халькогенидные и некоторые оксидные стекла, а также кристаллические соединения типа хлоридов, бромидов и иодидов.

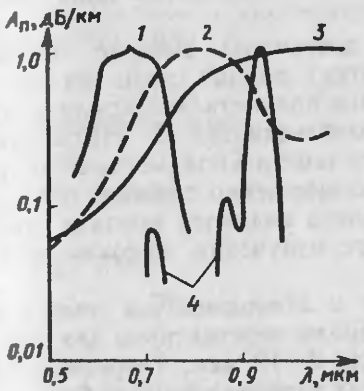



Рис. 6.12. Оптические потери в кварцевом волоконном световоде, вызванные присутствием некоторых примесей в материале сердечника:

*1* — $Cr^{3+}(10^{-9})$; *2* — $Cu^{2+}(2{,}5\cdot10^{-9})$; *3* — $Fe^{2+}(10^{-9})$; *4* — $OH^-$ $(1{,}3\cdot10^{-6})$

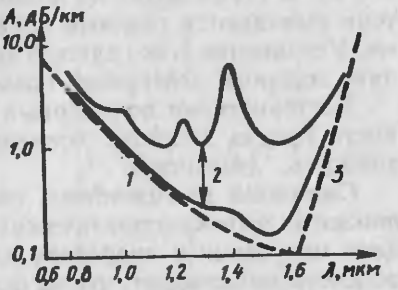



Рис. 6.13. Изменение величины потерь в волоконных световодах различных марок с кварцевым сердечником в зависимости от длины волны:

*1* — рэлеевское рассеяние; *2* — область значений потерь для световодов различных марок; *3* — граница ИК-поглощения

Охарактеризуем потери мощности излучения в световодах, изготовленных из перечисленных материалов.

*В световодах с сердечником из кварцевого или из многокомпонентного силикатного стекла* ряд примесей вызывают потери в большей степени из-за поглощения, чем из-за рассеяния излучения. Наибольшее поглощение излучения происходит примесями гидроксильных ионов $OH^-$ и ионов хрома, меди и железа (рис. 6.12). Причем в световодах с сердечником из кварцевого стекла основной причиной потерь $A_п$, вызванных действиями примесей, является поглощение света ионами $OH^-$, очистка от которых представляет технологические трудности, значительно бóльшие, чем очистка от примесей хрома, железа и меди. И наоборот, в волоконных световодах из многокомпонентных силикатных стекол наибольшие потери вызываются примесями железа и меди, а не гидроксильных ионов. На рис. 6.13 приведены кривые, ограничивающие области потерь излу-

чения $A$ в волоконных световодах различных марок с сердечником из кварцевого стекла.

Волоконные световоды с сердечниками из кварцевого и многокомпонентного силикатного стекла изготовляются с оболочкой из кварцевого стекла (волокна «кварц—кварц»), многокомпонентного стекла (волокна «стекло—стекло») и из полимера (волокна «кварц — полимер»). Световоды с сердечниками из кварцевого и многокомпонентного силикатного стекла могут применяться в системах, использующих все наиболее употребительные диапазоны длин волн излучения 0,6—1,6 мкм.

*Световоды из полимеров* имеют достаточно высокие потери (~200 дБ/км) и применяются в коротких линиях связи (до 100—200 м). В стекловодах из полимера типа полиметилметакрилата потери вызываются главным образом колеблющимися (С—Н) группами. Устранение этих групп, в частности замена в полиметилметакрилате водорода дейтерием, позволяет существенно снижать потери.

Достоинствами полимерных световодов являются высокая стойкость против действия ионизирующего излучения, высокая пластичность, дешевизна.

*Световоды из галоидных, оксидных и халькогенидных стекол, а также из ряда кристаллических материалов* перспективны для передачи излучения в диапазоне длин волн 2—10 мкм. Теоретические подсчеты показывают, что на основе этих материалов могут быть получены световоды с исключительно низкими потерями в ближней ИК-области спектра (табл. 6.3). Как видно из таблицы, имеется перспектива создания новых материалов для световодной техники, имеющих потери, в сотни и даже тысячи раз меньшие, чем потери в лучшем кварцевом стекле при оптимальных условиях (0,20 дБ/км при длине волны 1,55 мкм).

Проведенное рассмотрение материалов для волоконных световодов показывает, что в настоящее время наибольшими перспективами для систем связи обладают световоды на основе кварцевого и многокомпонентных силикатных стекол. Рассмотрим особенности технологии их получения.

Стекла для изготовления волоконных световодов должны обладать следующим комплексом физико-химических свойств. Стекла, используемые для изготовления сердцевины и оболочки световодов, должны быть в первую очередь химически совместимы. Они не должны взаимодействовать между собой в процессе получения волокна в месте спая. На границе сердцевина — оболочка не должно происходить кристаллизации, микрорасслаивания, опалесценции, пузыреобразования и других явлений, приводящих к потере пропускания света волокон.

Для обеспечения нормального вытягивания оптического волокна из двух стекол или их расплавов (в зависимости от способа получения) и для дальнейшего изготовления из этих волокон спеченых изделий необходимо, чтобы вязкости стекол сердцевины и оболочки

Таблица 6.3

| Материал волоконного световода | Длина волны излучения, мкм | Минимальные потери мощности излучения, дБ/км | |
|---|---|---|---|
| | | теоретический прогноз | эксперимент |
| Германиевое стекло $GeO_2Sb_2O_5$ | 2 | 0,1 | 5 |
| Стекло на основе оксидов тяжелых металлов $TeO_2 — ZnO — BaO$ | 3 | 0,02 | — |
| Халькогенидные стекла<br>$As_2S_3$<br>$As_{38}S_{62} — As_{35}S_{65}$<br>$As_2Se_3$<br>$As_2Se_3 — As_2S_3$<br>$GeS_2$<br>$Ge_3PS_{7,5}$<br>$Ge — As — Se$<br>$La — Ga — Ge — Se$ | 4 | 0,01 | 60 |
| Фторидные стекла<br>$BeF_2 — MgF_2 — Sr_2 — AlF_3$<br>$ZrF_4 — BaF_2 — GdF_3 — AlF_3$<br>$ZrF_4BaF_2 — GdF_3 — LaF_3 — AlF_3 — PbF_2$<br>$ZrF_4 — BaF_2 — LaF_2 — AlF_3$<br>$ZrF_4 — BaF_2 — LaF_3 — LiF — AlF_3 — PbF_2$<br>$ZrF_4 — BaF_2 — LaF_3 — AlF_3 — NaF$<br>$ZrF_4 — BaF_2 — ThF_4$<br>$HfF_4 — BaF_2 — LaF_3$<br>$HfF_4 — BaF_2 — ThF_4$<br>$HfF_4 — BaF_2 — LaF_3 — AlF_3 — PbF_2 — CsF$<br>$AlF_3 — BaF_2 — CaF_2 — YF_3$<br>$ZnF_2 — BaF_2 — ThF_4 — YF_3 — AlF_3$ | 2,5 | 0,001 | 10 |
| Поликристаллическое волокно в системе $Tl — Br — I$ | 10,6 | 0,001 | 300 |
| Кристаллические волокна KCl | 5 | 0,0001 | — |

были согласованы в широком температурном интервале. Наилучшие результаты достигаются в том случае, когда вязкости стекол сердцевины и оболочки отличаются не более чем на $\pm 0{,}5$ порядка логарифма вязкости.

Стекла оболочки и сердцевины должны быть подобраны и по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) как между собой, так и по отношению материалов деталей, с которыми будет сочленяться волоконно-оптическое устройство. Разность в ТКЛР $>10^{-6}$ град$^{-1}$ приводит к возникновению микротрещин на границе раздела сердцевина—оболочка и усложняет получение надежного контакта волоконно-оптического устройства с деталями сочленяемых конструкций.

Для получения волоконных световодов с низкими потерями (менее 0,3—2 дБ/км) для линий дальней связи стекла должны обладать высокой однородностью, а содержание неконтролируемых примесей в них не должно превышать $10^{-5}$—$10^{-6}$ %. Поэтому для производства стеклянных заготовок требуемого состава используют особо чистые исходные материалы, содержащие минимальное количество неконтролируемых примесей, особенно переходных элементов. Например, для получения стекол в системе $SiO_2$—$B_2O_3$—$P_2O$ —$GeO_2$ в качестве исходных компонентов используют в основном жидкости $SiCl_4$, $BCl_3$, $POCl_3$, $GeCl_4$, прошедшие очистку методами экстракции и ректификации по процессам полупроводниковой технологии. Соответствующие оксиды получают высокотемпературной реакцией паров хлоридов с очищенным кислородом. При изготовлении многокомпонентных стекол приготовление шихты осуществляют также соосаждением из растворов.

Наряду с такой тщательностью приготовления исходных компонентов шихты для обеспечения высокой чистоты и однородности получаемых заготовок («преформ») применяют соответствующие методы варки стекла.

Технологические способы изготовления оптических волокон весьма многообразны. В настоящее время развиваются два метода выработки оптического волокна: штабиковый и фильерный. Все другие существующие методы являются производными от них.

*Штабиковый метод* в простейшем случае заключается в вытягивании волокна из стеклянного штабика с высоким показателем преломления, вставленного внутрь трубки с низким показателем преломления. Одним из важнейших способов технической реализации метода является химическое парофазное осаждение стекла в пламени кислородно-водородной горелки.

Для изготовления исходной стеклянной заготовки («преформы») в трубку из чистого кварцевого стекла (диаметром 20 мм), снаружи нагреваемую пламенем водородно-кислородной горелки, поступают высокочистые хлориды кремния и легирующих компонентов в смеси с кислородом (рис. 6.14). Легирующие добавки $BCl_3$ используются для уменьшения показателя преломления оболочки, $POCl_3$ и

$GeCl_4$ — для увеличения $n$ сердцевины. В высокотемпературной зоне (1500—1700 °С) хлориды окисляются по реакциям

$$SiCl_4+O_2 \longrightarrow SiO_2+2Cl_2$$

$$GeCl_4+O_2 \longrightarrow GeO_2+2Cl_2$$

$$4BCl_3+3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3+6Cl_2$$

$$2POCl_3+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow P_2O_5+3Cl_2$$

Образующиеся твердые растворы оксидов осаждаются на внутренних стенках трубки в виде слабого налета («кварцевой сажи») мельчайших частиц (рис. 6.15), а затем оплавляются до слоя стекла, свободного от пузырьков. Осаждение слоев оксидов происходит дискретными ступенями, при этом может быть получено как равно-

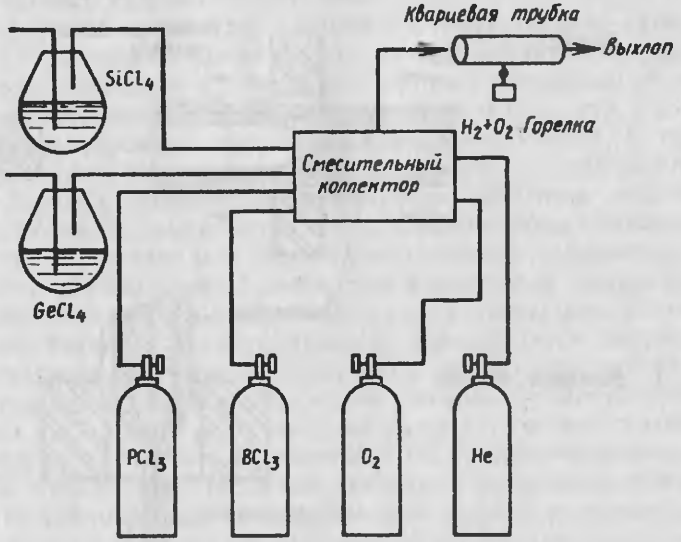



Рис. 6.14. Схема процесса химического осаждения из газовой фазы компонентов стеклянной заготовки

мерное распределение состава по сечению, ступенчатое, так и градиентное. Для ликвидации остающегося на оси трубки отверстия температура повышается до 1800—2000 °С, при этом под влиянием сил поверхностного натяжения трубка стягивается («схлопывается») (рис. 6.15), образуя сплошную цилиндрическую заготовку диаметром около 20 мм из особо чистого кварцевого стекла или кварцевого стекла, легированного оксидами бора, фосфора и германия в заданных концентрациях.

В зависимости от распределения этих оксидов в слоях при осаждении из газовой фазы достигается ступенчатое или параболическое распределение показателя преломления по диаметру заготовки, что позволяет получать из нее соответственно двухслойное или градиентное оптическое волокно.

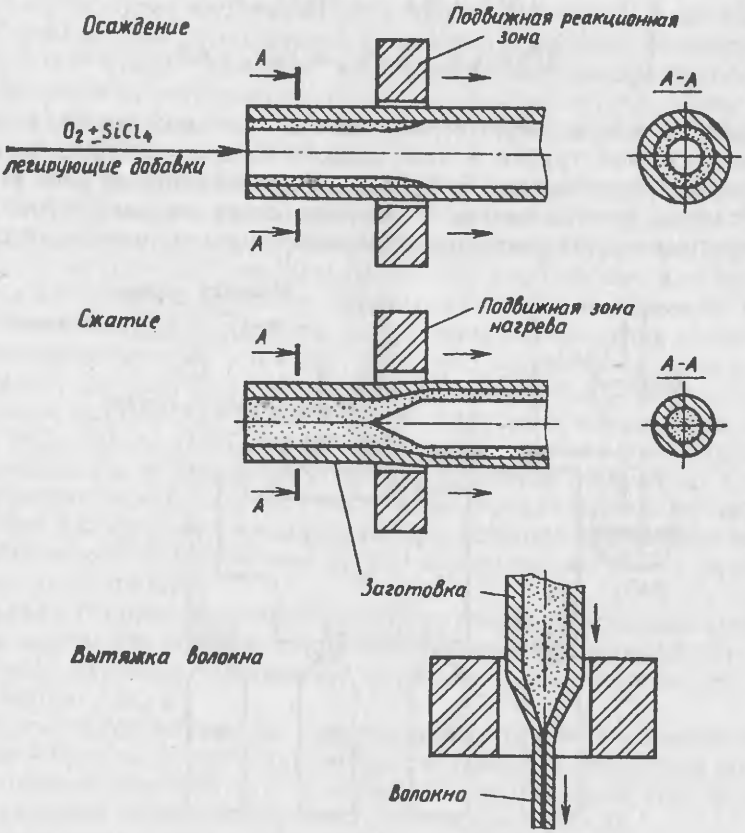



Рис. 6.15. Стадии получения стеклянного волокна химическим осаждением из газовой фазы

Разновидностями описанного способа являются осаждение оксидов из газовой фазы на внешней поверхности цилиндрического стержня или на плоском его торце (для световодов типа «кварц—полимер») с постепенным наращиванием слоев по мере передвижения стержня при вытягивании волокна. Достоинствами данного способа являются: получение заготовок очень больших размеров и соответственно очень длинных волокон (до 100 км); высокая точность процесса поддержания скорости осаждения слоев особо чистого кварцевого стекла на торец цилиндрической заготовки (коле-

бание координаты торца не превышает 50 мкм) за счет использования автоматизированных систем контроля; непрерывность процессов получения заготовки и вытягивания волокна.

Для получения заготовок многокомпонентных стекол из натрийкальциево-силикатных, натриево-борсиликатных, щелочно-свинцово-силикатных и натрийалюмосиликатных составов используется метод вытягивания из расплава. Высокочистые исходные материалы растирают в порошок и расплавляют в кварцевом тигле. После тщательного перемешивания расплава его охлаждают до температуры вытяжки и производят вытягивание заготовки стекла с поверхности расплава. Расплав может быть двухслойным (материал оболочки плавает на материале сердечника, не смешиваясь). Метод слоистого расплава используется для изготовления оптических волокон со ступенчатым профилем показателя преломления. Подавая в тигель исходные материалы сердечника и оболочки, можно процесс сделать непрерывным.

Вытягивание оптических волокон (типа «кварц—кварц» и «кварц—полимер») осуществляется на вертикальных установках. Заготовка вставляется в держатель, который с помощью механизма подачи с постоянной скоростью опускает ее в печь, где она нагревается до температуры чуть выше точки размягчения. В качестве нагревательного устройства могут применяться кислородно-водородная горелка, графитовый нагреватель, СВЧ-печь или газовые лазеры. Контроль температуры в печи производится с помощью оптического пирометра или термоэлектрического термометра. Диаметр волокна определяется диаметром заготовки, а также скоростями подачи заготовки в печи и намотки вытягиваемого волокна на приемный барабан. В ходе процесса производится непрерывный автоматизированный контроль диаметра оптического волокна, скоростей вращения приемника и подачи заготовки, температуры печи. Вытяжка оптического волокна из кварцевых заготовок обычно производится при температуре около 1900 °С и скорости намотки 0,3—2 м/с. В этом случае отношение диаметров сердечника и оболочки заготовки воспроизводится в оптическом волокне достаточно точно. При этом значения показателей преломления сердечника и оболочки понижаются в равной степени, вследствие чего профиль и относительная разница показателей преломления остаются неизменными.

В процессе получения волокна одновременно производится и защита его поверхности с помощью нанесения тонкого полимерного покрытия. Необходимость защиты от атмосферных и механических воздействий обусловлена тем, что на поверхности могут образовываться микротрещины или другие неровности, приводящие к значительному ухудшению механической прочности и стабильности оптических и механических свойств волокон при их длительной эксплуатации.

Диаметр оптического волокна измеряют с помощью лазерной системы контроля по двум координатам с выдачей управляемого сиг-

нала на вытяжное устройство и на привод подачи заготовки. Диаметр измеряют до и после нанесения на оптическое волокно защитного покрытия. Интервал между измерениями составляет 1 с, точность поддерживания диаметра 1 %. В процессе вытягивания осуществляется и контроль механической прочности оптического волокна (изгибанием его на угол $\pm 180°$ под некоторым натяжением), что позволяет сделать отбраковку волокна перед началом изготовления оптических кабелей и снизить процент обрыва при последующих технологических операциях.

Технологическая схема изготовления оптического волокна типа «кварц—полимер» включает в себя следующие операции: разогрев заготовки в печи, вытяжку оптического волокна, нанесение на волокно кремнийорганического компаунда в качестве светоотражающего слоя, полимеризацию компаунда в качестве светоотражающего слоя, полимеризацию компаунда в печи, нанесение и охлажде-

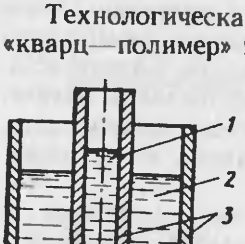



Рис. 6.16. Двойной тигель для вытягивания волокна из многокомпонентных стекол:

*1* — расплав стекла для сердцевины; *2* — расплав стекла для оболочки; *3* — двойной тигель из платины; *4* — двухслойное волокно

ние защитного полимерного покрытия, укладку волокна на приемную катушку. Установка для вытяжки снабжена автоматизированными системами управления температурными режимами печей, регулировки толщины светоотражающей оболочки, толщины защитного покрытия и диаметра кварцевого сердечника, в также измерителем ослабления, устройством контроля механической прочности оптического волокна и др.

Оптические кварцевые волокна, получаемые штабиковым методом, в настоящее время обладают наилучшими характеристиками. Они имеют наибольшую ширину полосы пропускания (6 ГГц·км для многомодового волокна) наивысшую длину волокна с низкими потерями (100 км одномодовое волокно с затуханием 0,2 дБ/км на $\lambda = 1550$ нм), наименьшее содержание остаточных ОН-групп ($< 8 \times 10^{-8}$ % ат.).

В *фильерном методе (методе двойного тигля)* стекло для сердцевины и оболочки волокна плавится в различных камерах стеклоплавильного сосуда, а волокно формуется (вытягивается) после истечения расплава этих стекол через коаксиально расположенные фильеры (рис. 6.16). Тигли изготовляются из чистой платины или ее сплавов. Для внутреннего тигля может быть использован чистый кварц. Оба тигля сужаются книзу к концентрическим фильерам, из которых стекла вытягиваются в оптическое волокно. Диаметр обеих фильер должен соответствовать друг другу таким об-

разом, чтобы достичь определенных размеров сердечника и оболочки. Например, при диаметрах фильер 0,5 и 3 мм диаметры сердечника и светоотражающей оболочки оптического волокна составляют 10—20 и 70—100 мкм соответственно. Изменяя диаметр внутренней фильеры при постоянном диаметре внешней, можно варьировать диаметром сердечника, сохраняя постоянным внешний диаметр оптического волокна. Это позволяет вытягивать одномодовые и многомодовые оптические волокна из одного и того же двойного тигля, в котором изменяется лишь диаметр внутренней фильеры. Уровень расплава в тиглях поддерживается постоянным в результате непрерывной подачи в зону расплава дополнительного материала в виде стеклянных стержней заготовок.

Методом двойного тигля в основном изготовляют оптические волокна со ступенчатым показателем преломления. Для изготовления градиентных оптических волокон в процессе вытяжки используют диффузионный ионный обмен между стеклами сердечника и оболочки. Например, во внутренний тигель для материала сердечника загружается натрийборсиликатное стекло с примесью ионов таллия. Во внешний тигель загружается чистое натрийборсиликатное стекло для оболочки. При этом срез фильеры, из которой формируется сердечник, располагается выше среза фильеры, из которой вытягивается градиентное волокно в целом. Это конструктивное изменение приводит к тому, что поверхность контакта расплавов стекол двух составов некоторое время находится в высокотемпературной зоне, в которой диффузионный ионный обмен между стеклом сердечника и оболочки протекает с высокой скоростью. Таким образом, в процессе вытяжки происходит диффузия ионов таллия из сердцевины в оболочку, в результате чего формируется градиентный профиль показателя преломления. Метод позволяет вытягивать волокна со скоростью 0,3—2,8 м/с, точность поддержания диаметра составляет 1 %.

Из проведенного рассмотрения следует, что как в штабиковом, так и в фильерном методах формование оптического волокна осуществляется вытягиванием расплава; достоинством такого способа является отсутствие контактного взаимодействия стекла с сильно охлаждающими формующими органами. Поэтому процесс охлаждения и твердения развивается постепенно по мере вытягивания волокна в результате теплопроводности и излучения в самом стекле и свободного конвективного его теплообмена с внешней воздушной средой. В этом случае скорость охлаждения и твердения поверхностных слоев стекла будет минимальной, что обусловливает равномерное нарастание толщины наружных затвердевающих слоев и соответственно высокое качество их поверхности. Условия вытягивания должны быть стабилизированы, чтобы уменьшить изменения диаметра волокна в процессе изготовления, приводящие к увеличению потерь при распределении излучения вдоль оси волокна. Для обеспечения стабильности геометрических размеров волокон и непре-

рывности их выработки большое значение имеет синтез стекол, обладающих заданной зависимостью вязкости от температуры.

Важное значение имеет подбор составов стекол сердцевины и оболочки по химической устойчивости, что необходимо для уменьшения размеров переходного слоя, образующегося на границе, и способствует снижению потерь на рассеяние и поглощение.

Создание научных основ технологии производства стеклянных оптических волокон привело к появлению и интенсивному развитию технологии производства на основе стекла новых компонентов элементной базы оптических систем переработки информации. К ним в первую очередь относятся активные оптические волокна и пленки, самофокусирующие волоконные и пленочные оптические элементы, волноводные структуры для задач интегральной оптики.

Активные оптические волокна и пленки сочетают свойства световодов с лазерными, фотохромными и др. Применение лазерных стекол (например, кварцевых стекол с примесью неодима) в световодах позволило создать волоконные лазеры и усилители, в которых волокно навивается на лампу-накачку. Создание волоконных лазеров позволило уменьшить габариты оптических квантовых генераторов и сравнительно легко встраивать их в волоконно-оптические линии связи. Следующим шагом явилось создание на основе стекол пленочных активных элементов для целей интегральной оптики. При этом генерацию и усиление света на пленках из силикатного стекла получают с использованием созданных в силикатном стекле световодов (например, диффузией), накачку осуществляют с помощью полупроводникового инжекционного лазера.

Использование в волоконной и пленочной оптике фотохромных стекол позволяет изготовлять оптические затворы (при выполнении из них световедущих сердечников), а также регуляторов частотно-контрастных характеристик (при изготовлении отражающих оболочек).

При разработке технологического процесса изготовления волоконных и пленочных активных элементов в отличие от массивных необходим учет возникновения различных размерных эффектов, обусловленных уменьшением поперечных размеров элементов. В первую очередь это относится к оптимизации состава стекол. Например, при изготовлении волоконных и пленочных лазеров необходимо введение больших концентраций активатора по сравнению с массивными лазерам, чтобы при малых диаметрах волокон и толщинах пленок обеспечить больший коэффициент поглощения и увеличить люминесцентное время жизни. Это позволяет достичь выигрыша в квантовом выходе стимулированного излучения. Однако при очень больших концентрациях активатора выигрыш в квантовом выходе может не компенсировать низкого значения сечения стимулированного излучения.

Важнейшей технологической операцией при изготовлении активных и самофокусирующих волоконных и пленочных оптических

элементов, а также волноводных структур для задач интегральной оптики является формование градиента показателя преломления в стеклах. Выбор метода получения в том или ином материале градиентной оптической структуры определяется требованиями к глубине градиентного слоя и диапазону изменения показателя преломления в градиентном слое. Перечень наиболее широко применяемых методов формирования градиентных структур приведен в табл. 6.4. Все эти методы можно условно разделить на две группы: методы получения градиентных структур в заготовках, из которых далее изготовляются градиентные оптические волокна и самофокусирующие оптические элементы; методы получения волноводных структур для целей интегральной оптики.

Таблица 6.4

| Метод | Глубина слоя с плавным изменением показателя преломления, мм | Изменение показателя преломления |
|---|---|---|
| Осаждение из паровой фазы | 0,1 | $2—3\cdot10^{-2}$ |
| Метод двойного тигля | 0,1 | $4\cdot10^{-2}$ |
| Ионообменная диффузия | 0,1—10 | $(1—4)\cdot10^{-2}$ |
| Внедрение ионов | До 50 | $4\cdot10^{-2}$ |
| Ионное облучение | 0,001—0,1 | $3\cdot10^{-2}$ |
| Облучение нейтронами | 0,1 | $2\cdot10^{-2}$ |

Рассмотрим методы первой группы.

*Метод осаждения из паровой фазы и метод двойного тигля* уже были рассмотрены выше и являются одним из основных методов получения градиентных структур.

*Метод ионообменной диффузии* используется при изготовлении градиентных структур из многокомпонентных стекол. Он основан на диффузии в стекло ионов других элементов, замещающих в стекле часть собственных ионов. В рассматриваемой группе методов ионообменная диффузия производится из расплавов, т. е. заготовка из стекла, в которой необходимо создать градиентную структуру, помещается в расплав, с ионами которого осуществляется обмен. Наиболее активно ионный обмен происходит в наружном, поверхностном, слое стеклянной заготовки, вследствие чего и создается градиентная структура. При ионном обмене вследствие самой природы процесса диффузии возможности получения различных профилей изменения показателя преломления в изготовляемом объекте ограничены. Могут быть получены профили следующих видов: линейный, гауссовский и лоренцевский или их промежуточные формы. Глубина градиентного слоя может достигать 10 мм в зависимости от температуры процесса, времени, составов обрабатываемого стекла и ванны расплава. При этом возникают трудности в создании радиальных градиентов в длинных изделиях. В качестве примера реализации метода рассмотрим процесс изготовления градиентных стержневых линз из многокомпонентного стекла.

Заготовку стержневой линзы — цилиндрический стержень из стекла, содержащий способные к ионному обмену ионы, например $Tl^+$ и $Na^+$, погружают в ванну с расплавленной солью, содержащей $KNO_3$. Ионы $K^+$ диффундируют в материал заготовки, замещая в нем диффундирующие в расплав ионы $Tl^+$ и $Na^+$. Замещение калием некоторой части ионов таллия и натрия, содержащихся в исходной заготовке, вызывают изменение показателя преломления.

Так, в исходной заготовке (стержень диаметром 2—2,5 мм) из стекла составом 60 % $SiO_2$, 15—20 % $B_2O_3$, 15—20 % $Na_2O$ и 10 % $Tl_2O$ толщина получаемого градиентного слоя составляет 1—1,2 мм, если температура ванны равна 540—550 °С, а продолжительность выдержки 70—80 ч. После резки обработанной таким образом заготовки на цилиндры длиной 3—4 мм и полировки их торцов получают градиентные цилиндрические линзы с фокусным расстоянием 1—2 мм и разрешением ~450 линий/мм, затухание на длине волны 632,8 нм в них находится в пределах 100—200 дБ/км.

При *методе ионного внедрения* исходную заготовку из стекла специального состава нагревают, в результате чего в материале ее происходит процесс сепарации фаз. Один из продуктов сепарации удаляется из стекла путем растворения в кислоте, и стекло становится пористым. Затем стеклянную заготовку погружают в ванну, содержащую вещество, ионы которого могут диффундировать в полученное пористое стекло и формировать градиентную структуру. После диффузионной обработки в ванне заготовку вынимают и последующим нагреванием структуру «закрепляют». Этот метод позволяет внедрять в стекло ионы больших размеров. Недостатком метода является ограниченность получаемых конфигураций профилей изменения показателя преломления по сечению изделия.

*Метод облучения нейтронами* применяется для стекол, содержащих бор-элемент, обладающий особенно высоким значением сечения захвата тепловых нейтронов. Реакция захвата нейтронов ядрами бора приводит к изменению химического состава (превращению бора в литий), а следовательно, и оптических свойств стекла. Реакция захвата нейтронов наиболее интенсивно происходит в поверхностных слоях материала и по мере дальнейшего проникновения нейтронов вглубь интенсивность их потока уменьшается, соответственно уменьшается и интенсивность превращения атомов бора. Это приводит к образованию в поверхностном слое материала с плавным изменением показателя преломления, т. е. градиентной структуры. Толщина градиентного слоя, полученная таким методом, составляет до 0,1 мм и зависит от интенсивности потока нейтронов. После облучения стекло становится на некоторое время радиоактивным.

Интенсивное развитие космической технологии делает перспективным получение стекла с распределенным показателем преломления путем создания по сечению образца градиентов силы тяжести на фоне значительного общего ее уменьшения. Данный принцип

уже показал свою перспективность при нормальной гравитации в условиях высокотемпературного центрифугирования.

Рассмотрим теперь методы получения стеклянных волноводных структур для интегральной оптики.

Технология получения плоских однородных волноводов базируется на тонкопленочной технологии микроэлектроники. Для получения диэлектрических покрытий и пленочных волноводов применяются методы термического и электронно-лучевого испарения в вакууме, высокочастотного распыления. Пленки получают осаждением материала мишени с высоким показателем преломления на подложку с низким показателем преломления. При этом необходимо учитывать ряд технологических особенностей: частое несовпадение состава исходного материала мишени и пленки стекла, возможность кристаллизации пленки в процессе осаждения на подложку с образованием поликристаллической структуры, не всегда достигаемое соблюдение безупречной адгезии пленки к подложке.

Получение волноводных структур с распределенным показателем преломления по толщине волновода (градиентных структур) основано на воздействии, приводящем к изменению показателя преломления поверхностного слоя стекла. Для этого используются уже рассмотренные выше методы: осаждения из паровой фазы, ионно-обменной диффузии, ионного внедрения, облучения нейтронами. Иногда используется эффект увеличения плотности и показателя преломления при облучении кварцевого стекла ионами металлов, инертных газов и нейтронами. Это увеличение обусловлено радиационным уплотнением кварцевого стекла и зависит от дозы облучения. Показатель преломления изменяется от $n=1{,}4584$ до $n=1{,}4820$ при дозах облучения $(2\div5)\cdot10^{15}$ см$^{-2}$.

Для получения волноводных структур, кроме того, используется метод твердотельной диффузии. В этом случае на полированную поверхность стекла предварительно методом термического испарения в вакууме наносятся тонкие пленки диффузанта (в основном свинец, медь или серебро). Затем осуществляется диффузионный отжиг. Диффузия ионов металлов в стекле сопровождается обычно окрашиванием поверхностного слоя.

### Халькогенидные полупроводниковые стекла

Выбор метода и условий получения халькогенидных стекол с требуемыми свойствами должен основываться на знании образующихся между компонентами химических связей, определяющих склонность веществ к стеклообразованию. В халькогенидных системах оценки ковалентной и ионной составляющих пока могут быть произведены только полуколичественно, а для металлической составляющей нет даже полуколичественных оценок. В связи с этим необходимо рассмотреть закономерности стеклообразования в халькогенидных системах, опираясь на качественные представле-

ния о природе образующихся химических связей, основанные на расположении элементов — компонентов стекол в Периодической системе элементов.

Повышенной способностью к стеклообразованию в халькогенидных системах обладают соединения и сплавы с преимущественно ковалентным характером химической связи между атомами — компонентами стекла. Заметим, что ковалентный характер связи является также основным признаком веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами. Таким образом, проявление халькогенидными стеклами полупроводниковых свойств подтверждает идею А. Ф. Иоффе об определяющей роли ближнего порядка, т. е. химической связи, в формировании у вещества полупроводниковых свойств. В связи с этим вполне закономерным представляется положение основных компонентов халькогенидных стекол в Периодической системе элементов (рис. 6.17). Их положение практически совпадает с положением основных компонентов соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами, но уступает им по количеству. Это в первую очередь связано с тем, что увеличение доли ионной и металлической составляющих химической связи за счет использования элементов, не вошедших в приведенную группу (рис. 6.17), приводит к уменьшению способности сплавов к стеклообразованию.

| IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|
| Si | P | S | |
| Ge | As | Se | Br |
| Sn | Sb | Te | I |
| Pb | Bi | | |

Рис. 6.17. Основные компоненты халькогенидных полупроводниковых стекол

Халькогениды представляют собой химические аналоги кислорода в Периодической системе элементов. Для элементов VI группы (S, Se, Te, O) характерно сходство внешней электронной оболочки, обусловливающее их одинаковую валентность. В результате S, Se, Te создают с металлами соединения, аналогичные оксидам этих элементов: сульфиды, селениды и теллуриды. Однако ковалентная составляющая химической связи, необходимая для стеклообразования, в халькогенидных стеклах существенно выше, чем в оксидных. Так, в частности, в бинарных халькогенидных стеклах (например, $As_2Se_3$, $P_2Se_3$, $As_2S_3$) ковалентная составляющая химической связи, как правило, превышает 80% и в среднем составляет 85 %. Ковалентная составляющая химической связи у типичного стеклообразующего оксида $SiO_2$ незначительно превышает 50 %.

В состав халькогенидных стекол могут входить два, три элемента и более. Рассмотрим особенности стеклообразования в халькогенидных системах на примере бинарных и тройных стекол.

Наибольшей способностью к стеклообразованию с халькогенами обладают элементы, находящиеся в IV и V группах одного и того же периода или в соседних. При их взаимодействии составляющая ионной связи, затрудняющая стеклообразование, минимальна. Так, большие области стеклообразования в режиме медленного охлажде-

ния расплавов со скоростью $10^{-2}$ К/с получены в системах мышьяк—селен (от 44 до 100 % ат. селена), германий — селен (от 60 до 100 % ат. селена), мышьяк — сера (от 55 до 95 % ат. серы), сера—селен (от 60 до 100 % ат. селена), фосфор — селен (от 50 до 100 % ат. селена и во второй области стеклообразования от 65 до 85 % ат. фосфора).

Металлизация химических связей, увеличивающаяся сверху вниз в группах Периодической системы элементов, также затрудняет стеклообразование в халькогенидных системах. Она проявляется, в частности, в делокализации связей, строго направленных в случае ковалентных связей. Делокализация связей в пространстве сопровождается размыванием волновых функций, вследствие чего облегчается перераспределение компонентов стекла в области температур размягчения и увеличивается способность расплавов к кристаллизации. Так, в бинарных системах мышьяк — сера и мышьяк — селен, для которых в нежестких условиях закалки расплавов получены большие области стеклообразования, степень металлизации химических явлений невелика. Резкое изменение характера связи наблюдается при переходе к теллуридам мышьяка. Вследствие нарастающей делокализации связей способность теллуридов мышьяка к стеклообразованию резко снижается, в результате чего необходимо значительное увеличение скорости охлаждения расплава (до 10—40 К/с) при получении в стеклообразном состоянии сплава AsTe и особенно $As_2Te_3$. Аналогично, при замещении мышьяка на сурьму или висмут в стеклообразном сплаве $As_2Se_3$ при одинаковых и достаточно жестких условиях закалки расплава не удается достичь стеклообразного состояния при замене более 50 % ат. мышьяка на сурьму и всего лишь 5 % ат. мышьяка на висмут.

Следует отметить, что наименее склонными к стеклообразованию в бинарных системах отмечаются сплавы со стехиометрическими соотношением компонентов, приводящие к образованию химических соединений. Так, указанные две области стеклообразования в системе фосфор — селен разделены соединением $P_4Se_3$. Даже при использовании чрезвычайно жесткого режима закалки расплава (до 100 К/с) соединение $P_4Se_3$ в стеклообразном состоянии без кристаллических включений не получено. Аналогичная ситуация имеет место и в системе германий — селен. По мере приближения состава сплава к стехиометрическому соотношению компонентов ($GeSe_2$) как со стороны селена, так и со стороны германия требуется значительное увеличение скорости закалки расплава (до 100 К/с) для получения сплава в стеклообразном состоянии. Естественно, что полученные в стеклообразном состоянии сплавы стехиометрических составов обладают и повышенной способностью к кристаллизации.

При увеличении числа компонентов в сплавах их способность к стеклообразованию повышается. Чем сложнее состав сплава, тем большее разнообразие пространственно различающихся структур-

ных единиц будет в нем образовываться. Выделение определенных кристаллических фаз из таких сложных сплавов затруднено.

В трехкомпонентных халькогенидных системах большие области стеклообразования достаточно легко получают при сочетании германия, фосфора, серы; германия, фосфора, селена; германия, мышьяка, серы; германия, мышьяка, селена; мышьяка, серы, селена; фосфора, мышьяка, селена. Это обусловлено тем, что компоненты сплавов находятся в одном и том же или соседних периодах системы элементов, в результате чего связь между атомами в этих сплавах практически ковалентная.

Изменение способности к стеклообразованию в трехкомпонентных халькогенидных системах в зависимости от химической при-

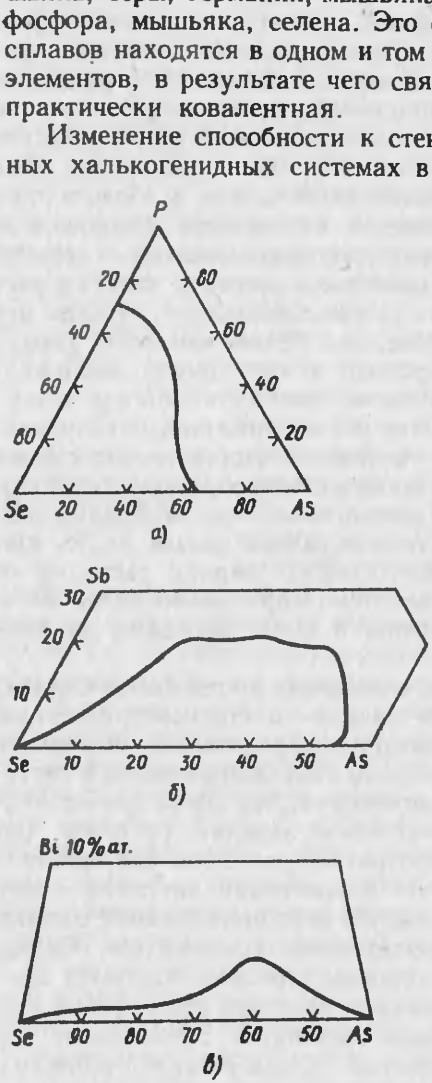



Рис. 6.18. Области стеклообразования в системах As—P—Se (*а*), As—Sb—Se (*б*), As—Bi—Se (*в*)

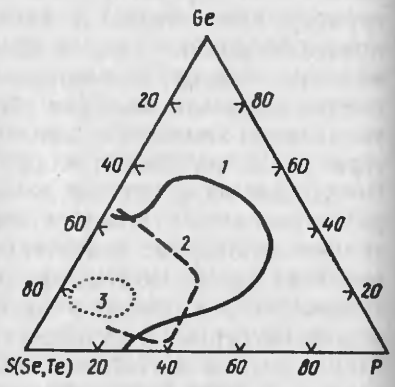



Рис. 6.19. Области стеклообразования в системах P—Ge—S (*1*), P—Ge—Se (*2*), P—Ge—Te (*3*)

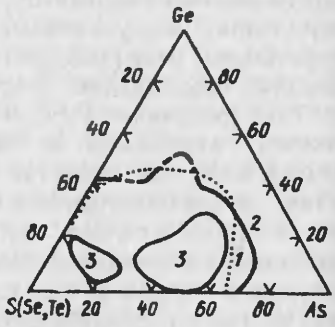



Рис. 6.20. Области стеклообразования в системах As—Ge—S (*1*), As—Ge—Se (*2*), As—Ge—Te (*3*)

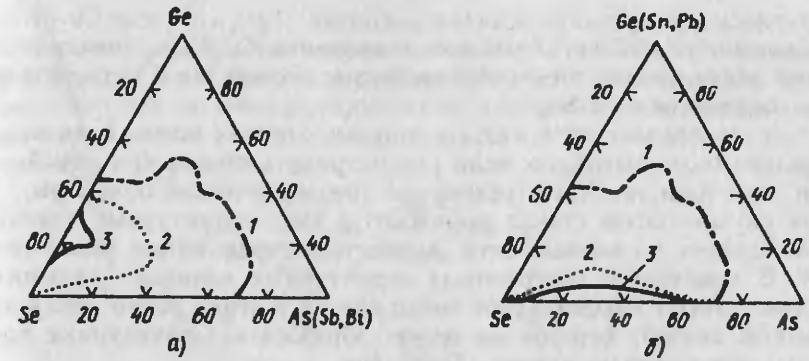



Рис. 6.21. Области стеклообразования в системах:
а) As—Ge—Se (*1*), Sb—Ge—Se (*2*), Bi—Ge—Se (*3*); б) As—Se—Ge (*1*), As—Se—Sn (*2*), As—Se—Pb (*3*)

роды атомов и характера электронного взаимодействия между ними наглядно иллюстрируется рис. 6.18—6.21. Из приведенных диаграмм видно, что при одинаковых условиях получения сплавов (медленное охлаждение расплавов со скоростью $10^{-2}$ К/с) при замене элементов четвертой, пятой и шестой групп Периодической системы в соответствии с увеличением степени делокализации химических связей по рядам Ge→Sn→Pb, P→As→Sb→Bi и S→Se→Te происходит резкое снижение способности сплавов к стеклообразованию, о чем свидетельствуют уменьшающиеся области стеклообразования.

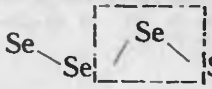
В стеклообразных системах, образованных с участием элементов третьей группы Периодической системы и селенидов мышьяка, области стеклообразования также уменьшаются в ряду B→Ga→In. Так, при медленном охлаждении расплавов со скоростью $\sim 10^{-2}$ К/с в состав стеклообразных селенидов мышьяка может быть введено бора до 9 %, ат. галлия — до 3, а индия — только до 1 % ат.

Наблюдающиеся закономерности стеклообразования в зависимости от вида химической связи в отдельных случаях на первый взгляд могут нарушаться. В качестве примера можно привести возрастание областей стеклообразования как для селенидов, так и для сульфидов мышьяка при введении элемента третьей группы таллия, а также металлов, например в системе мышьяк—селен—медь. Однако в данных случаях имеет место более сложный характер стеклообразования. Здесь в качестве стеклообразователей выступают более сложные структурные единицы — устойчивые тройные соединения $TlAsS_2$, $TlAsSe_2$, $Cu_3AsSe_4$. Ковалентная составляющая химической связи в таких соединениях больше, чем в халькогенидах меди и таллия.

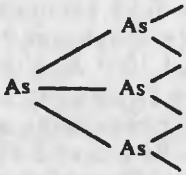
Помимо устойчивых соединений определять способность к стеклообразованию и играть решающую роль в формировании структуры стекла могут и нестабильные структурные образования, форми-

рующиеся в результате закалки расплава. Так, в системе Cu—As—Se помимо устойчивого тройного соединения $Cu_3AsSe_4$ значительно более эффективным стеклообразователем может быть метастабильное соединение $CuAsSe_2$.

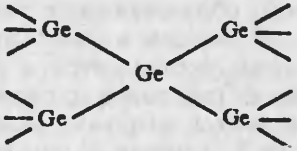
Стеклообразование в халькогенидных стеклах может быть представлено более наглядно, если рассматривать стекла как линейные или пространственные трехмерные неорганические полимеры. В этом случае состав стекла выражают в виде структурных единиц, включающих по возможности полностью определенное число связей. В ковалентно построенных структурных единицах халькогенидных стекол максимальное число связей у атома равно числу валентных связей, которое он может образовать. Структурные единицы элементарных стекол имеют вид



для селена

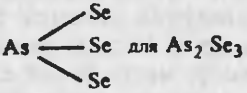


для мышьяка

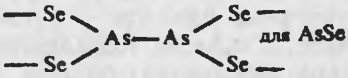


для германия

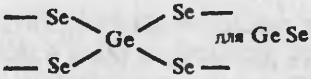
Бинарные соединения $As_2Se_3$, AsSe, $GeSe_2$ в соответствующих стеклах представляют в виде структурных единиц:



для $As_2Se_3$

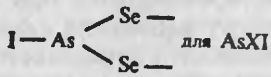


для AsSe

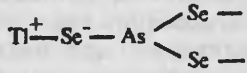


для GeSe

Простейшие тройные соединения $AsXI$, $TlAsX_2$, $AgAsX_2$, $CuAsX_2$, где X=S, Se, Te, в составе стекол соответствующих трехкомпонентных систем представляются в виде следующих структурных единиц:

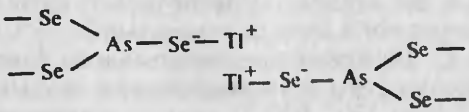


для AsXI

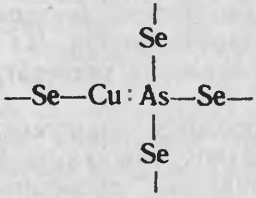


для $TlAsSe_2$

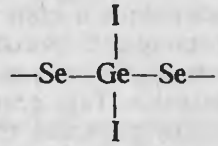
Отмеченные в $TlAsSe_2$ диполи могут между собой взаимодействовать с образованием квадруполей и соответственно более сложных структурных единиц типа




Медь обладает повышенной способностью к образованию координационно-валентной связи с мышьяком, поэтому образующиеся в составе стекол системы As—Se—Cu трехкомпонентные структурные единицы имеют вид




Тройное соединение $GeSeI_2$ в составе стекол представляют в следующем виде:




Рассмотренные закономерности стеклообразования в зависимости от расположения компонентов стекла в Периодической системе элементов и от характера химических связей, образующихся между элементами в сплаве, являются основой для выбора технологических условий получения халькогенидных стекол различных составов.

Халькогенидные стекла получают как в массивном, так и в пленочном виде. Формирование их в массивном виде осуществляют закалкой расплавов со скоростями 1—200 К/с. Для этого в соответствии с требуемым составом стекла составляется смесь порошков элементарных компонентов высокой степени чистоты и осуществляется их синтез. Синтез производится при температуре, несколько превышающей температуру плавления стекла, или в вакууме либо в среде нейтральных газов, что определяется температурой плавления компонентов стекла, упругостью их паров, реакционностью и другими свойствами. Материал тигля (контейнера) не должен вступать в реакцию с компонентами стекла, а также пропускать компоненты окружающей атмосферы, особенно кислорода. Так, например, кварц как контейнерный материал при высоких температурах ($\gtrsim$800 °С) способен пропускать кислород, присутствие же в халькогенидных стеклах даже следов кислорода может приводить к резкому изменению их свойств.

Режим и длительность синтеза определяются составом получаемых стекол. Так, например, синтез стекол, содержащих серу, обычно проводится в две стадии. Первоначально ампулы с порошками компонентов нагревают в печи со скоростью 3—7 °С/мин до температуры 450—600 °С Во время предварительного нагрева начинаются процессы плавления серы и взаимодействия ее с мышьяком с образованием $As_2S_3$. При 450—600 °С ампулы выдерживаются в печи в течение 4—5 ч. За это время заканчиваются процессы образования и плавления сульфида мышьяка и происходит частичное растворение в расплаве более тугоплавких компонентов, например германия. Если температуру в печи повышать непрерывно, то упругость паров серы, не успевшей прореагировать, становится настолько большой, что могут произойти разрывы ампул. На второй стадии скорость нагрева ампул до максимальной температуры составляет 3—4 °С/мин.

Для получения однородных халькогенидных стекол необходимо применение принудительной гомогенизации расплава. Для этой цели используют вибрационное перемешивание расплава, проведение синтеза во вращающихся печах и др. После гомогенизации и осветления производят охлаждение расплавов.

Режим охлаждения выбирается в зависимости от состава и массы стекла, его кристаллизационной способности, а также с учетом того, что свойства халькогенидных стекол в значительной степени зависят от условий охлаждения. Так, если стеклообразное состояние в силу высокой вязкости расплава стекла может достигаться при охлаждении с небольшими скоростями, необходимо иметь в виду, что медленное охлаждение имеет и существенные недостатки. Хотя при медленном охлаждении расплавов успевают восстановиться все связи, которые были разорваны в жидком состоянии, а также устраняются натяжения, возникающие при быстром охлаждении, тем не менее при этом происходит постепенное изменение структуры

и устанавливается сложное, не всегда воспроизводимое равновесие различных структурных образований, которое отражается на физико-химических свойствах полученных сплавов. Поэтому целесообразнее быстро проводить охлаждение полученных расплавов, чтобы по возможности сохранить определенную структуру стекла, примерно соответствующую строению расплава при температуре синтеза. Для восстановления нарушенных связей, снятия напряжений в стекле и других изменений проводится дополнительный отжиг стекла при температурах, лежащих ниже температуры кристаллизации стекол данного состава.

Однако при работе с халькогенидными расплавами в запаянных кварцевых ампулах необходимо иметь в виду относительно высокие давления паров над ними. При слишком быстром охлаждении таких расплавов резкое понижение давления над ними нередко вызывает вскипание расплавов, в результате чего получают вспененные или с большим количеством пузырей продукты.

При получении легко кристаллизующихся стекол (на основе тетраэдрических фаз $CdAs_2$; $CdGeAs_2$; $CdGeP_2$ и др.) применяют жесткие режимы закалки расплавов, например путем быстрого погружения тонкостенных ампул с расплавом в воду или водные растворы солей, а также путем быстрого охлаждения расплавов в виде пленок на массивных металлических барабанах, вращающихся с большой скоростью.

Пленки халькогенидных стекол получают практически всеми методами осаждения тонких пленок стекла, рассмотренными в § 6.1. Чаще всего пленки получают из газовой фазы методами простой конденсации. В качестве источника используются предварительно сваренные халькогенидные стекла требуемого состава. Данные методы обеспечивают относительно простые условия технологического процесса с достаточно хорошо воспроизводимыми электрофизическими параметрами халькогенидных стекол. Среди них особый интерес представляет применение катодного распыления в высокочастотном поле, так как позволяет воспроизводимо получать пленки халькогенидных стекол в сложных системах с несколькими компонентами, давления паров которых заметно отличаются друг от друга, например $As_{0.30}\,Si_{0.12}\,Ge_{0.10}\,Te_{0.48}$.

### Гидрированные аморфные полупроводники

К этому классу в основном относятся материалы на основе углерода, кремния, германия, карбида кремния, арсенида галлия и других полупроводников с тетраэдрической координацией атомов. Их аморфная фаза, так же как и кристаллическая, характеризуется полупроводниковыми свойствами, что подтверждает концепцию А. Ф. Иоффе об основополагающей роли химической связи в формировании полупроводниковых свойств вещества.

В электронной технике эти материалы (аморфный кремний) используются в пленочном виде для изготовления широкого спектра полупроводниковых приборов, таких, как светочувствительные элементы, транзисторы, светоизлучающие диоды, тензодатчики, термопары и др. Однако в чистом виде аморфные пленки этих материалов не имеют большого значения и практического применения. Это связано с тем, что вследствие отсутствия дальнего порядка в расположении атомов и наличия большого количества дефектов аморфные полупроводниковые материалы имеют большую плотность ненасыщенных болтающихся связей у атомов, приводящих к высокой плотности глубоких локализованных состояний в запрещенной зоне ($\geqslant 10^{20}$ см$^{-3}$). Локализованные состояния являются основными рекомбинационными центрами. Из-за их высокой плотности времена жизни электронов и дырок в аморфных полупроводниках очень низки, мала и подвижность носителей заряда. Для электронов (например, в аморфном кремнии) она лежит в пределах 0,01—0,1 см$^2$/ (В·с), для дырок этот диапазон еще ниже. Электропроводность в основном осуществляется по локализованным состояниям и носит термически активируемый прыжковый характер. Уровень Ферми в таких аморфных полупроводниках находится вблизи середины запрещенной зоны, и его положение практически не меняется при введении легирующих примесей. В результате этого пленки обладают очень высоким удельным сопротивлением (в аморфном кремнии $\sim 10^8 \div 10^{10}$ Ом·см) и их электрическими свойствами управлять практически невозможно.

При введении в аморфные полупроводники водорода, фтора и ряда других элементов происходит насыщение (замыкание) этими элементами болтающихся связей, в результате чего плотность локализованных состояний в запрещенной зоне резко снижается. Так, например, при введении в аморфный кремний водорода (растворимость которого достигает 45 % и можно уже говорить о сплавах кремний—водород) плотность состояний в запрещенной зоне уменьшается до $10^{16}$—$10^{17}$ см$^{-3}$. Это уже позволяет получать гидрированный аморфный кремний (*а*—Si : H) электронного и дырочного типов электропроводности путем легирования его донорными (мышьяк, фосфор) или акцепторными (бор) примесями. Так же как и в кристаллической фазе, легирование *а*—Si : H примесями позволяет воспроизводимо изменять электропроводность материала в пределах десяти порядков, а также получать в нем *p-n*-переходы.

На примере основного гидрированного аморфного полупроводника *а*—Si : H рассмотрим особенности методов получения материалов этого класса.

Основным методом получения пленок *а*—Si : H (и других гидрированных аморфных полупроводников) является разложение парогазовых смесей в плазме тлеющего разряда. Важность этого метода обусловлена, с одной стороны, его простотой, а с другой — высокими электрофизическими свойствами получаемых пленок. В ка-

честве источника кремния используется либо чистый моносилан, либо его гомологи с общей формулой $Si_nH_{2n+2}$ (для увеличения скорости осаждения), а также несколько типов систем тлеющего разряда.

Безэлектронный высокочастотный (ВЧ) тлеющий разряд возбуждается катушкой индуктивности, находящейся снаружи разрядной камеры. Такие системы обычно работают при следующих параметрах: частотный диапазон — 0,5—13,5 МГц, давление $SiH_4$ — 10—260 Па, расход газа — 0,2—5,0 $см^3$/мин, скорость осаждения пленок — 10—100 нм/мин. Основной недостаток безэлектродных ВЧ-систем — неоднородность пленок *а*—Si : H, которая обусловливается малыми размерами разрядной камеры (обычно внутренний диаметр 5—7 см). Однородность пленок получается значительно выше в двухэлектродной емкостной системе тлеющего разряда, аналогичной системе, используемой для нанесения тонких пленок ионным распылением. В такой системе имеется два плоскопараллельных электрода внутри разрядной камеры, рабочая частота 13,5 МГц. Давление $SiH_4$ обычно составляет 0,6—33 Па, расход газа равен 10—30 $см^2$/мин, скорости осаждения 50 нм/мин.

Тлеющий разряд постоянного тока в $SiH_4$ также используется для нанесения пленки *а*—Si : H. Если подложка служит катодом, то скорость нанесения можно изменять от 0,1до 1,0 мкм/мин, изменяя плотность катодного тока от 0,2 до 2,0 $мА \cdot см^{-2}$, при давлении $SiH_4 \sim 130$ Па. Скорость нанесения пленок *а*—Si : H на анодные подложки приблизительно на порядок величины меньше, чем на катодные. При нанесении пленок на изолирующие подложки роль катода выполняет сетка, расположенная возле подложки. В этом случае скорость осаждения пленок зависит от давления $SiH_4$, плотности тока на сетку и расстояния сетка—подложка. Недостаток этого метода заключается в том, что осаждение *а*—Si : H происходит и на сетку, с которой со временем отскакивают чешуйки на подложку, ухудшая качество получаемой пленки.

Во всех рассмотренных методах при высоких давлениях $SiH_4$ возможно гомогенное зародышеобразование в газовой фазе или полимеризация в тлеющем разряде. Вследствие осаждения частиц из разряда происходит ухудшение электрофизических свойств пленок. Зародышеобразование в газовой фазе можно подавить, работая при низких давлениях $SiH_4$ или используя смесь $SiH_4 + Ar$.

Для легирования пленок в рассмотренных методах получения *а*—Si : H в газовую фазу вводят дозированные количества гидридов бора (например, диборана) или фторидов бора при получении слоев *р*-типа и фосфина или арсина при получении слоев *n*-типа.

В качестве подложек для осаждения пленок *а*—Si : H используют самые разнообразные и дешевые материалы, например фольгу из нержавеющей стали, полиамидную пленку, пластины кварцевого стекла и др. Температура подложки должна быть достаточно низка, чтобы диффузия ее компонентов в пленку и химическое взаимо-

действие с ней были сведены к минимуму. Тогда материал подложки практически не будет влиять на свойства пленки. Кроме того, при высоких температурах подложки ($\geqslant$600 °С) происходит улетучивание водорода из пленок, а также идут процессы упорядочения ее структуры.

Оптимальные температуры подложек для получения пленок с хорошими электрофизическими свойствами находятся в интервале 200—400 °С.

Электрофизические свойства пленок *а*—Si : H в значительной степени зависят от технологических условий их получения. Нелегированные пленки в зависимости от условий имеют удельное сопротивление $10^7$—$10^{10}$ Ом·см, ширину запрещенной зоны 1,5—1,8 эВ (по данным оптических измерений), коэффициент оптического поглощения в видимой области спектра $10^4$—$10^5$ $см^{-1}$. Минимальная плотность локализованных состояний в запрещенной зоне достигается $10^{16}$—$10^{17}$ $см^{-3}$ при температуре подложек в процессе осаждения 250—300 °С. При легировании получают слои *n*- и *p*-типа с удельным сопротивлением до $10^2$ Ом·см. Особенностью легирования является то, что общая концентрация легирующей примеси в слоях достигает нескольких атомных процентов, превышая концентрацию примеси в электрически активном состоянии на 2—3 порядка. Концентрация водорода в пленках *а*—Si : H с лучшими фотоэлектрическими характеристиками составляет 5—8 %, хотя в насыщении болтающихся связей участвует лишь $\sim 10^{20}$ $см^{-3}$ атомов водорода. При дополнительном введении в пленки *а*—Si : H фтора (~4 %) происходит дальнейшее снижение плотности локализованных состояний в запрещенной зоне ($<10^{16}$ $см^{-3}$), повышение эффективности и уровня легирования, а также термостабильности пленок. Для этого осаждение пленок производят при плазменном разложении смеси $SiF_4+H_2$, легирование их осуществляют путем введения дозированных количеств $BF_3$ (при получении пленок *p*-типа) или $PF_5$ (при получении пленок *n*-типа). Важно, что такие пленки по сравнению с *а*—Si : H не обнаруживают фотоструктурных изменений при длительном солнечном облучении.

Состав, структура и электрофизические свойства получаемых пленок в значительной степени определяются характером физико-химических превращений, протекающих в плазме тлеющего разряда. Предполагается, что основными химически активными частицами в газовой фазе, обеспечивающими рост пленки, являются радикалы типа $SiH_x$, кремний и водород, образующиеся в результате диссоциации возбужденных молекул моносилана. Существенное влияние на состав частиц, принимающих участие в росте пленки, оказывают условия осаждения, в первую очередь концентрация моносилана, скорость газового потока и мощность плазмы. Для пленок с большим содержанием водорода ($>$10 %) характерно образование $SiH_2$-связей. В пленках с содержанием водорода 5—8 % пре-

обладают SiH-связи, и такие пленки характеризуются наилучшими фотоэлектрическими характеристиками.

Совершенствование технологии плазменного осаждения пленок аморфного кремния осуществляется в следующих направлениях. Используется дополнительное управляющее постоянное электрическое поле, направленное перпендикулярно или параллельно высокочастотному полю; производится наложение постоянного магнитного поля; создается «многоэлектродная» плазма. В частности, наложение отрицательного по отношению к подложке постоянного электрического поля позволяет изменять распределение ионизованных частиц ($H^+$, $SiH_n^+$) в плазме вблизи подложки и соответственно повышать содержание водорода в пленках даже при достаточно высоких температурах подложки (~350 °С). Создаются непрерывные технологические процессы получения многослойных структур за счет применения многокамерных печей плазменного осаждения, в которых реакционные камеры разделены между собой и в каждой из них производится осаждение пленок определенного состава (*n*-, *i*-, *p*-типа). Многослойные структуры наносятся на движущуюся фольгу из нержавеющей стали или полиамидную пленку, наматываемые на барабан.

Для повышения качества пленок, в частности стабильности их свойств в условиях температурных и световых воздействий, наряду с методами разложения силанов в плазме тлеющего разряда успешно совершенствуются и другие методы получения пленок *a*—Si : H. Среди них следует назвать гидрирование напыленных в условиях высокого вакуума пленок аморфного кремния путем имплантации в них ионов водорода с энергией 20—25 кэВ; осаждение пленок методом реактивного распыления кремния в атмосфере водорода, при этом варьирование содержания водорода в пленках осуществляют путем регулирования давления водорода в рабочем реакторе; получение пленок пиролизом моносилана в реакторах пониженного давления в сочетании с последующим «догидрированием» их при отжиге в водородной плазме или путем ионной имплантации; метод фотохимического разложения силанов в газовой фазе путем ультрафиолетового облучения; пиролиз силанов более высокого порядка (например, смесь 40 % $SiH_4$+30 % $Si_2H_2$+15 % $Si_3H_8$+ +10 % $Si_4H_{10}$).

Одной из предпосылок улучшения электрофизических характеристик получаемых пленок является достижение их однородности по фазовому и структурному состояниям. Несмотря на очевидную важность изучения структурных особенностей *a*—Si : H, этот вопрос из-за его сложности изучен пока недостаточно. Установлено, что структура *a*—Si : H и конфигурация ее дефектов определяются методом и технологическими условиями получения пленок. Для *a*—Si : H, получаемых испарением или распылением кремния в атмосфере водорода, характерно образование больших микропор, содержащих значительное количество оборванных связей. В плен-

ках *a*—Si : H, получаемых осаждением из плазм тлеющего разряда, доминирующую роль играют точечные дефекты, возможные виды которых показаны на рис. 6.22. В этих пленках водород содержится преимущественно в виде групп SiH, $SiH_2$, $SiH_3$, образующихся в результате насыщения оборванных связей указанных дефектов. При этом наблюдается монотонное уменьшение координационного числа от 3,55 до 3,25 с увеличением содержания в пленках водорода от 20—40 %, радиусы первых двух координационных сфер равны 0,235 и 0,369 нм. При неоптимальных условиях плазменного осаждения в пленках *a*—Si : H происходит формирование столбчатой субструктуры, состоящей из столбиков диаметров 10—20 нм с осями, приблизительно параллельными направлению роста.

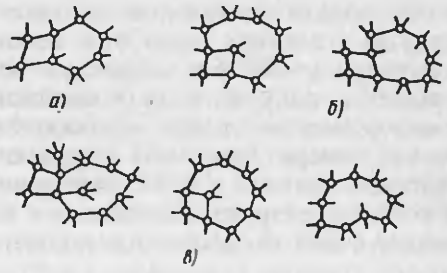



Рис. 6.22. Схематическое изображение возможных дефектов в аморфном кремнии (или германии). Дефекты соответствуют одной *(а)*, двум *(б)* и трем *(в)* оборванным связям в различных конфигурациях

Для таких пленок характерно неравномерное распределение водорода: внутри столбиков в основном наблюдаются моно- и дигидридные группы, а в промежуточных областях — полимерные цепочки $(SiH_2)_n$ с поперечными связями. Разновидностью столбчатой структуры является «галечная» субструктура, представляющая собой губчатую квазипериодическую сверхрешетку, размеры элементов которой изменяются от 20 до 200 нм по мере увеличения толщины пленок.

Сверхрешетка представляет собой каркас из менее плотного материала, полости которого размером ~5 нм заполнены более плотным материалом. Электрофизические характеристики пленок с субструктурой значительно уступают характеристикам структурно однородных пленок с равномерно распределенными точечными дефектами. В частности, плотность локализованных состояний в запрещенной зоне пленок с субструктурой существенно выше, что связано с наличием большого количества ненасыщенных связей у атомов на внутренних поверхностях пустот вокруг цепочечных сегментов $(SiH_2)_n$. Предполагается, что причинами образования структур в пленках являются плохая обработка поверхности подложек и неоптимальность условий роста пленок, особенно на начальных стадиях. Важно, что и неоптимальное легирование пленок также может приводить к появлению в них субструктур и росту плотности локализованных состояний в запрещенной зоне. Таким образом, при разработке технологии осаждения пленок *a*—Si : H необходимо достижение условий, обеспечивающих фазовую и структурную однородность получаемого материала.

Наряду с *a*—Si : H к настоящему времени синтезирован еще ряд гидрированных аморфных полупроводников, также обладающих очень интересными электрическими и оптическими свойствами. Среди них *a*—$Si_{1-x}C_x$ : H, *a*—$Si_{1-x}Ge_x$ : H, *a*—$Si_{1-x}N_x$ : H, *a*—$Si_{1-x}Sn_x$ : H. При получении этих материалов используется метод осаждения из плазмы тлеющего разряда. Пленки *a*—$Si_{1-x}C_x$ : H получают, например, путем плазменного разложения смеси $SiH_4$+ +$CH_4$ при температурах подложки 250 °С. В качестве источников легирующей примеси используют $B_2H_6$ и $PH_3$. Пленки *a*—$Si_{1-x}Ge_x$ : H получают при плазменном разложении смеси $SiH_4$ и $GeH_4$. При получении пленок *a*—$Si_{1-x}N_x$ : H используют парогазовую смесь $SiH_4+NH_3+H_2$. Отличительной особенностью этих гидрированных аморфных полупроводников является возможность контролируемого изменения в достаточно широких пределах (в зависимости от значения *x*) основных электрофизических параметров, в частности ширины запрещенной зоны. Так, для *a*—$Si_{1-x}C_x$ : H ширина запрещенной зоны изменяется в пределах 1,8—2,5 эВ, для *a*—$Si_{1-x}N_x$ : H — в пределах 1,75—5,5 эВ, для *a*—$Si_{1-x}Ge_x$ : H — в пределах 1,1—1,8 эВ, для *a*—$Si_{1-x}Sn_x$ : H — в пределах 1,1—1,4 эВ.

В состав рассмотренного класса полупроводников входит и гидрированный «микрокристаллический» кремний (мк—Si : H), технологические условия получения которого в отличие от *a*—Si : H характеризуются более высокими мощностями тлеющего разряда. Это приводит к формированию в пленках квазимикрокристаллической структуры со средним размером микрокристаллов ~6 нм. Величина ширины запрещенной зоны такого материала находится в пределах 1,8—1,9 эВ. При легировании его удается получать слои с более высокой проводимостью, чем *a*—Si : H (до 20 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ против $10^{-2}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ в материалах *a*—Si : H *n*-типа). Это делает мк—Si : H перспективным для изготовления контактных слоев к приборным структурам на основе *a*—Si : H.

ГЛАВА 7

# ТЕХНОЛОГИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

## § 7.1. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Керамическая технология приобрела в настоящее время исключительное значение для изготовления изделий электронной техники из самых различных материалов—диэлектриков, полупроводников, магнитных, проводящих и сверхпроводящих материалов. Эта технология предполагает неограниченное разнообразие составов и свойств материалов и вместе с тем большое сходство методов оформления деталей. Общим для всех керамических материалов является основная технологическая операция — процесс спекания вещества при температуре ниже его плавления, причем в отличие от технологии стекла плавление не допускается.

Керамику получают спеканием порошков минеральных и синтетических неорганических веществ на основе оксидов, тугоплавких карбидов элементов IV и VI групп Периодической системы элементов, нитридов кремния, бора, алюминия, силицидов, боридов переходных элементов, галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и др.

Керамика обычно представляет собой сложную многофазную систему. В ее составе различают кристаллическую, стекловидную и газовую фазы (как правило, в виде закрытых пор).

*Кристаллическая фаза* как по содержанию, так и по свойствам, которыми она наделяет материал (диэлектрическая и магнитная проницаемости, мощность потерь, температурный коэффициент линейного расширения, механическая прочность), является основной фазой керамики.

*Стекловидная фаза* представляет собой прослойки стекла, связывающие между собой зерна кристаллической фазы. В зависимости от типа керамики доля стекловидной фазы в ней может быть большей или меньшей. Количество стекловидной фазы определяет в основном технологические свойства керамики — температуру спекания, степень пластичности и др. С увеличением содержания стекловидной фазы становятся менее заметными свойства керамики, обусловленные основной кристаллической фазой. В частности, при наличии стекловидной фазы свыше 30—40 % (радиофарфор) механическая прочность керамики становится невысокой, ухудшаются также и ее электрические параметры.

*Газовая фаза* в керамике (в виде закрытых пор) обусловлена особенностями технологического процесса изготовления

изделия. Часто она является нежелательной, так как приводит к ухудшению механической и электрической прочности керамических изделий, а также вызывает диэлектрические потери при повышенных напряженностях электрического поля вследствие ионизации газовых включений.

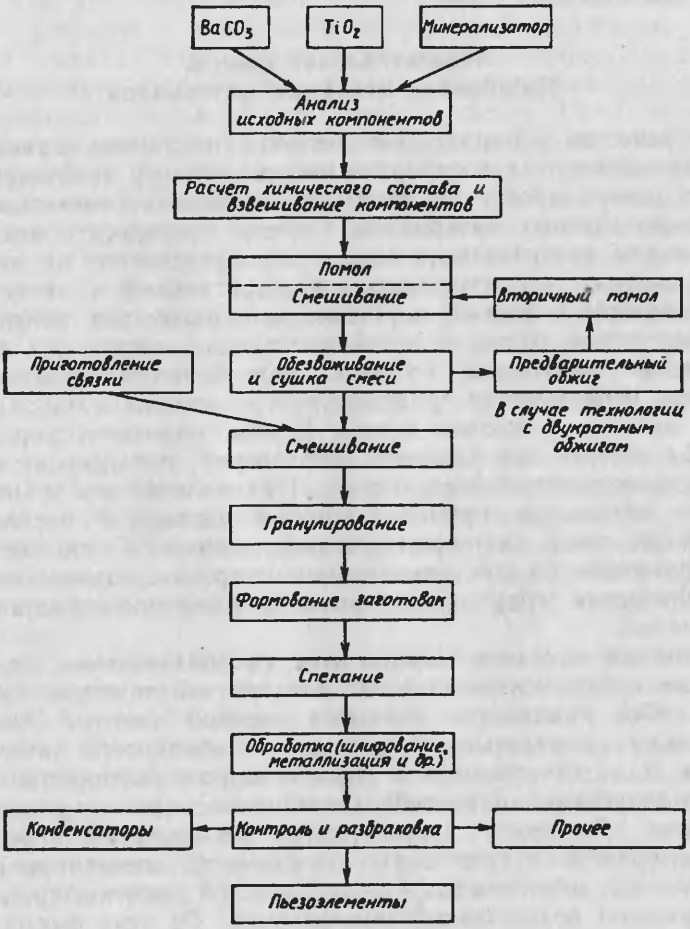



Рис. 7.1. Схема технологического процесса производства изделий на основе керамики $BaTiO_3$

Основными технологическими процессами производства изделий из керамики являются подготовка массы, формование, сушка и обжиг. При таком небольшом числе процессов в производстве керамики осуществляются разнообразные варианты технологических схем, которые меняются в зависимости от состава исходной массы, а также от характера продукции. Общее пред-

ставление о технологическом процессе производства керамики можно получить из примера технологической схемы, представленной на рис. 7.1. Естественно, что для каждого конкретного вида керамики и изделия из нее вид этой схемы несколько трансформируется. Рассмотрим основные технологические процессы, представленные на схеме.

### Приготовление шихты. Подготовка исходных материалов

От качества исходных компонентов существенно зависят свойства керамики и их воспроизводимость, поэтому необходимо тщательно контролировать и регулировать физико-химические свойства используемых материалов. Степень пригодности этих материалов для приготовления керамики определяется их чистотой, дисперсностью, структурными характеристиками и активностью.

В качестве основных сырьевых материалов для изготовления дешевых керамических изделий электронной техники, к электрофизическим параметрам которых предъявляются невысокие требования, используются традиционные материалы (глина, полевой шпат, кремнезем, каолин и др.). К ним применяют упрощенные способы очистки для удаления загрязнений, попадающих в массу при технологической переработке. При измельчении в массу попадают железистые примеси, которые удаляются последующей промывкой смеси раствором соляной кислоты. С той же целью часто применяются электромагнитная сепарация, водная промывка, гидравлическая сепарация тяжелыми жидкостями и флотационное обогащение.

Основные исходные компоненты, предназначенные для изготовления ответственных изделий электронной техники, представляют собой химические реактивы высокой чистоты. Основные требования к сырьевым материалам — стабильность химического состава (т. е. качественное и количественное постоянство максимально допустимых примесей) и стабильность физико-химического состояния. Последнее характеризует реакционную способность этих материалов и качественно определяется состоянием поверхности частиц, дефектностью кристаллической решетки, процентным соотношением полиморфных модификаций. От этих факторов существенно зависит скорость синтеза керамики. В большинстве случаев отмеченные свойства поставляемых химических продуктов не отвечают требованиям соответствующего керамического производства; обычно они вообще не регламентируются действующими стандартами и техническими условиями и, следовательно, могут быть непостоянными. Поэтому в технологию керамического производства в этих случаях необходимо включать процессы предварительной термообработки исходных материалов (прокаливание до определенных температур, иногда плавление) и эффективные

методы весьма тонкого измельчения, часто сопровождаемого изменением строения частиц диспергируемого материала.

Для получения высокоплотной керамики необходимо, чтобы исходные компоненты имели достаточно малый размер частиц, не более нескольких микрометров. Поэтому исходные сырьевые материалы для керамического производства, имеющие вид кусков разных размеров с различными физическими свойствами, подвергаются операции измельчения до получения необходимого гранулометрического состава (см. § 2.1). Сверхтонкая дисперсность измельченного материала (до размеров частиц 0,5—5 мкм) обеспечивает интенсивную активацию порошкообразных материалов, что приводит к интенсификации процессов твердофазного спекания керамики за счет протекания механохимических реакций. При проведении процессов сверхтонкого диспергирования необходимо учитывать, что механическое воздействие на материал может вызвать ряд следующих физико-химических процессов: химическое разложение некоторых соединений (нитратов, галогенатов, оксалатов); диссоциацию карбонатов с выделением углекислоты, а в случае сложных карбонатов — их предварительное разложение на простые карбонаты; разрушение кристаллической решетки и аморфизацию материала; протекание обменных реакций в ионных соединениях; синтез новых соединений; изменение физико-химических свойств соединений (термодинамических параметров, растворимости, гигроскопичности и др.). Протекание этих процессов обусловливается главным образом за счет тепловыделения в местах значительного механического воздействия, нарушения упорядоченности кристаллической решетки и влияния воды, адсорбированной частицами.

Гранулометрический состав сырьевых материалов влияет на физико-химические, механические и термические свойства керамических изделий, особенно когда их изготовляют из непластичных масс. Присутствие в шихте мелких фракций непластичных исходных материалов увеличивает контактную реакционную поверхность, что в процессе обжига повышает прочность и плотность изделий, но снижает их термостойкость. За счет повышения содержания крупных фракций структура изделия становится более рыхлой, увеличиваются пористость и термостойкость.

### Составление шихты и смешивание исходных компонентов

Составление шихты — важнейшая операция в технологии керамики и заключается в подборе необходимого соотношения и взвешивания исходных компонентов для получения керамики заданного состава. Она в первую очередь определяет точность и воспроизводимость состава, а следовательно, и свойства изготовляемого керамического изделия.

Таблица 7.1

| Исходный компонент | Молярная доля $x_i$ | Молекулярная масса $m_i$, кг | Масса $x_i m_i$, кг | $w_i = \frac{x_i m_i}{\sum_i x_i m_i}$, %, мас |
|---|---|---|---|---|
| $BaCO_3$ | 0,85 | 197,35 | 167,75 | 62,174 |
| $SrCO_3$ | 0,15 | 147,63 | 22,15 | 8,208 |
| $TiO_2$ | 1,00 | 79,90 | 79,90 | 29,615 |

$$\sum_i x_i m_i = 269{,}80; \quad \sum_i w_i = 99{,}997$$

В качестве примера найдем, в каких количествах необходимо отвешивать исходные компоненты ($BaCO_3$, $SrCO_3$ и $TiO_2$) в случае составления шихты для получения керамики $(Ba_{0,85}, Sr_{0,15})TiO_3$.

Вначале рассчитаем молекулярные массы $BaCO_3$, $SrCO_3$ и $TiO_2$ (табл. 7.1). Далее, исходя из молярного соотношения $BaCO_3 : SrCO_3 : TiO_2$, равного 0,85 : 0,15 : 1,00, рассчитаем массовые соотношения исходных компонентов и их массовые проценты $w$. В рассмотренном примере расчет шихты производили исходя из 100 %-ной чистоты исходных компонентов. При использовании неочищенного сырья при расчете шихты необходимо учитывать загрязнения и влажность исходных компонентов.

После составления шихты производят смешивание исходных компонентов до получения однородной массы, что оказывает значительное влияние на качество продукции. Выбор метода и режима смешивания определяется особенностями массы, ее консистенцией в рабочем состоянии и зерновым составом. Следует подчеркнуть, что получаемая путем смешивания масса кроме однородности должна иметь определенную консистенцию, удобную для формования.

Смешивание компонентов осуществляют механическими и химическими методами.

Механический метод смешивания производят в лопастных, пропеллерных и бегунковых смесителях. Высокая степень гомогенности шихты достигается при совместном помоле компонентов смеси в помольной аппаратуре. Такое совмещение процессов смешивания и измельчения значительно упрощает технологию приготовления керамической массы и поэтому часто используется в производстве керамики. Для этих целей чаще всего используют шаровые мельницы. Существуют сухой (безводный) и мокрый (с добавлением воды в мельницу) способы смешивания. *Сухое смешивание* удобнее мокрого, так как после него отпадает необходимость дополнительных операций обезвоживания и сушки готовой шихты, что уменьшает вероятность изменения заданного состава шихты. Однако *мокрое смешивание* значительно эффек-

тивнее сухого. Кроме того, поскольку при смешивании в шаровых мельницах идет дальнейший процесс измельчения материалов, при мокром смешивании проявляются дополнительные его преимущества перед сухим — более узкий интервал распределения зерен компонентов по размеру после смешивания и меньший средний диаметр зерна.

После смешивания шихты, ее обезвоживания и сушки (в случае мокрого смешивания) необходимо проводить электромагнитную сепарацию частиц железа, попадающих в шихту вследствие истирания при использовании стальных шаров в мельнице. Частицы железа, попадая в диэлектрик, приводят к увеличению мощности потерь и уменьшают его электрическую прочность.

Часто после тщательного перемешивания порошков исходных компонентов производят их предварительный обжиг, в процессе которого происходит синтез керамики, например, по реакции

$$BaCO_3 + TiO_2 \xrightarrow{1300-1400^\circ C} BaTiO_3 + CO_2$$

(в случае синтеза сегнетоэлектрической керамики $BaTiO_3$ из исходных компонентов $BaCO_3$ и $TiO_2$). После обжига керамику измельчают и рассеивают на фракции. Полученный порошок предварительно обожженного материала в дальнейшем используют в качестве исходного при получении керамических изделий. Таким образом, в этой технологии при получении изделий применяется двукратный обжиг. Его преимущества перед технологией с однократным обжигом заключаются в существенном уменьшении усадки и соответственно деформации заготовки в процессе ее обжига, а недостатки — более существенная зависимость плотности керамики от давления прессования и худшая однородность электрических свойств по объему керамики. В практике, как правило, используют комбинацию этих двух способов получения керамических изделий, что позволяет в той или иной степени избавиться от некоторых их недостатков.

Химический метод смешивания основан на совместном осаждении компонентов (в виде гидратов или других соединений) из жидких растворов солей. С помощью этого метода возможно получение максимально однородной композиции при минимальном размере частиц каждой из соприкасающихся фаз. Действительно, исходя из кинетики твердофазных взаимодействий скорости процессов химического взаимодействия твердых частиц, как правило, лимитируются скоростью диффузии компонентов через слой образовавшегося продукта и поэтому обратно пропорциональны квадрату размеров реагирующих частиц. В соответствии с этим при использовании жидких растворов, т. е. систем, диспергированных до атомно-молекулярного уровня, возможно превращение исходных компонентов в высокооднородный синтезированный продукт с наибольшей плотностью при относительно низких температурах и сроках выдержки.

Помимо совместного осаждения гидратов и других подобных соединений смеси компонентов получают также путем быстрого выпаривания их смешанного раствора, кристаллизации из раствора и др. На следующей стадии процесса производят прокаливание полученной смеси, сопровождаемое термическим разложением соединений (чаще всего в виде солей) и удалением летучих компонентов. Следует подчеркнуть, что процесс совместного осаждения или кристаллизации могут в ряде случаев уже на стадии приготовления композиций вести к образованию твердых растворов кристаллического или аморфного строения.

Эффективность применения химических методов получения композиций, обеспечивающих их высокую однородность и благоприятные технологические свойства, покажем на примере получения твердых растворов кубической структуры в системе $ZrO_2$—$Y_2O_3$, необходимых для изготовления соответствующей циркониевой керамики.

При обычной керамической технологии производят тщательное механическое смешивание порошков гидроксида циркония и оксида иттрия, после чего смесь прокаливают. При этом образование требуемой композиции протекает через ряд промежуточных стадий: низкотемпературная (метастабильная) кубическая модификация → низкотемпературная тетрагональная (также метастабильная) → моноклинная → требуемый кубический твердый раствор. Для прохождения через все эти стадии и получения однородной шихты требуется температура свыше 1200 °С. При прокаливании же совместно химически осажденных гидроксидов циркония и иттрия процесс образования кубического твердого раствора происходит уже при 500 °С. При дальнейшем нагревании указанные выше промежуточные ступени не наблюдаются и образование устойчивого твердого раствора завершается уже при 800—1000 °С.

Аналогичные закономерности наблюдаются при обжиге механических смесей и совместно образовавшихся осадков в системах $ZrO_2$ — $CaO$, $ZrO_2$ — $TiO_2$, $ZrO_2$ — $TiO_2$ — $La_2O_3$ и др.

Использование шихты, синтезированной из совместно осажденных гидроксидов, приводит к лучшей спекаемости керамики, стабилизации электрических свойств и ряду других технологических преимуществ. Так, например, при использовании высокотемпературного синтеза исходных соединений из механических смесей оксидов и карбонатов в системе $LaAlO_3$ — $CaTiO_3$ образуются твердые растворы только в ограниченной области концентраций и при очень высоких температурах (рис. 7.2). Даже незначительные колебания температур спекания керамики приводят к изменениям соотношения между $LaAlO_3$, $CaTiO_3$ и твердым раствором и, следовательно, к колебаниям электрических свойств. При этом колебания наиболее структурно-чувствительного параметра — $TK_\varepsilon$ — оказываются столь значительными, что делают практически невозможной реализацию таких керамических материалов

в широком интервале концентраций компонентов. В случае совместного осаждения компонентов, входящих в данную систему, образуются рентгеноаморфные осадки, которые при последующей термической обработке образуют хорошо сформированную решетку твердого раствора со структурой перовскита во всей области концентраций системы $LaAlO_3 — CaTiO_3$ (рис. 7.3). При этом температура образования твердых растворов существенно снижается по сравнению с температурой образования твердых растворов,

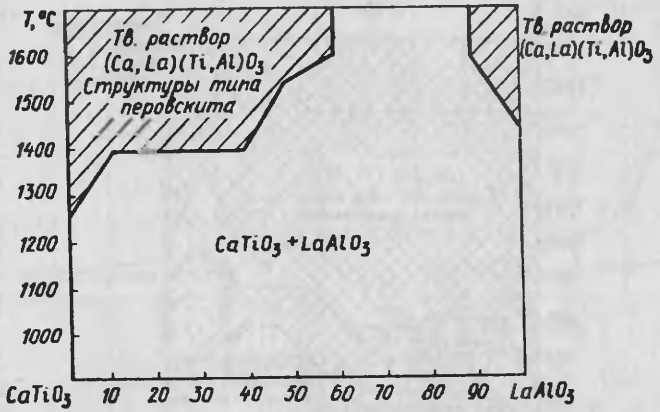



Рис. 7.2. Диаграмма состояния системы $LaAlO_3$—$CaTiO_3$, полученная при высокотемпературном синтезе $LaAlO_3$ и $CaTiO_3$

полученных при спекании механической смеси предварительно синтезированных $LaAlO_3$ и $CaTiO_3$, и составляет 700—1200 °С (в зависимости от содержания $LaAlO_3$). Снижению температуры образования твердых растворов до величины, значительно более низкой, чем температура спекания керамики на их основе, позволило стабилизировать электрические свойства керамики и реализовать серию высокоэффективных конденсаторных материалов.

Метод химического осаждения дает благоприятные результаты и тогда, когда он осуществляется только для одного из компонентов в среде суспензии другого (преобладающего) компонента. В этом случае суспензированный преобладающий компонент становится как бы подложкой с развитой поверхностью для покрывающего его осадка. Этот способ используется, например, при получении керамических материалов в системе $Sc_2O_3$—$ZrO_2$.

Шихта, получаемая химическим методом, эффективно взаимодействует и с порошками других компонентов (например, оксидов), когда не удается совместно осадить все компоненты керамики сложного состава. Так, например, при синтезе твердых растворов

цирконата—титаната свинца—лантана продукт термического разложения соосажденных гидроксидов титана, циркония и лантана реагирует с порошком оксида свинца без промежуточных стадий, образуя твердый раствор при температурах, лежащих на 200 °С ниже, чем при реакции в смеси порошков оксидов.

Подводя итог, следует подчеркнуть, что во всех случаях при использовании метода совместного осаждения наблюдается сни-

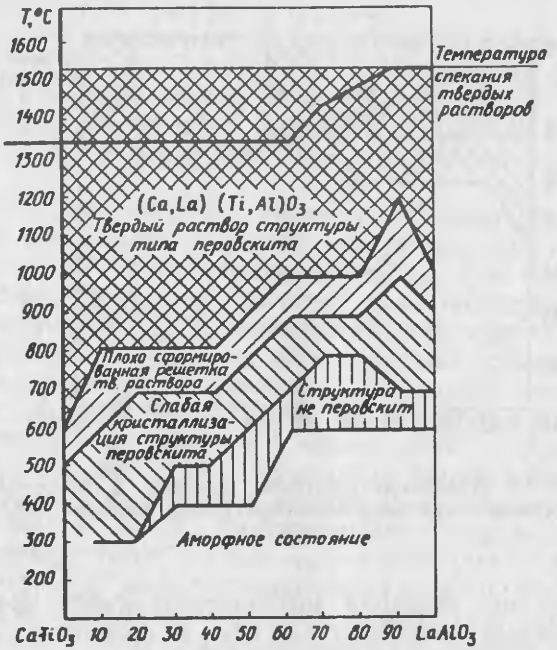



Рис. 7.3. Диаграмма состояния системы $LaAlO_3$—$CaTiO_3$ при химическом соосаждении компонентов

жение температуры и расширение интервала температур образования соединений или твердых растворов при спекании, стабилизация электрических свойств при изменении режимов обжига и снижение диэлектрических потерь получаемой керамики. Особенно заметно уменьшение tg δ при повышенных температурах (рис. 7.4), что свидетельствует о более высокой степени упорядоченности и меньшей степени дефектности кристаллической фазы керамики. Наряду с получением исходных соединений и твердых растворов посредством осаждения компонентов из водных растворов солей все большее распространение получают методы соосаждения *алкоголятов металлов*. При этом еще больше снижаются

температуры образования соединений и возрастает степень дисперсности порошков.

Метод совместного осаждения используется в промышленном масштабе для получения твердых растворов в системе $LaAlO_3$—$CaTiO_3$, пирокарбоната свинца $Pb_2Nb_2O_7$, магниониобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, твердых растворов барийлантаноидных тетратитанатов, титаната стронция и других соединений и твердых растворов.

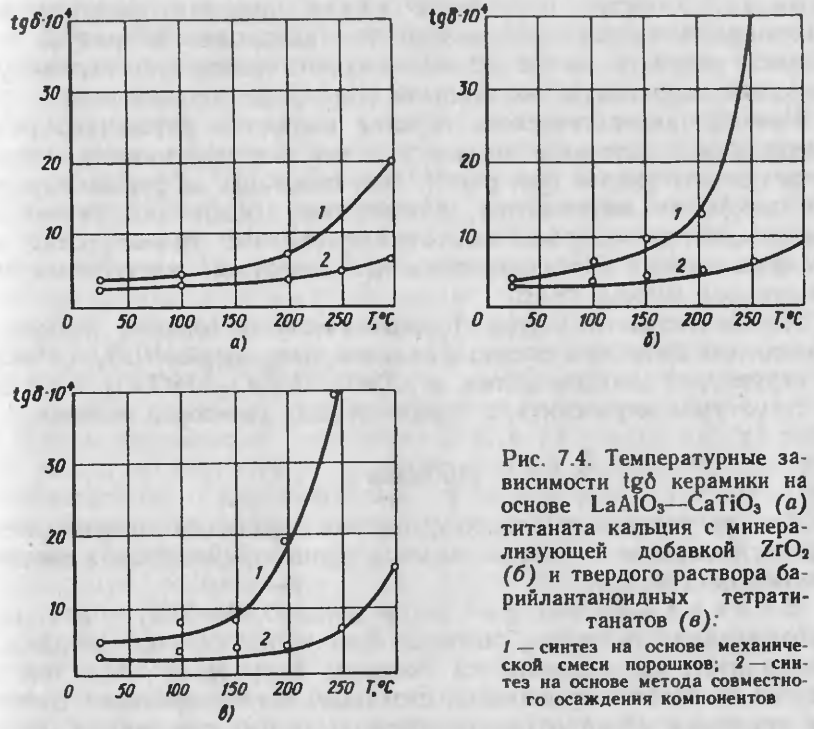



Рис. 7.4. Температурные зависимости tgδ керамики на основе $LaAlO_3$—$CaTiO_3$ *(а)* титаната кальция с минерализующей добавкой $ZrO_2$ *(б)* и твердого раствора барийлантаноидных тетратитанатов *(в)*:

*1* — синтез на основе механической смеси порошков; *2* — синтез на основе метода совместного осаждения компонентов

Криохимический метод смешивания также позволяет получать высокодисперсные и однородные композиции. В этом методе водный концентрированный раствор соли (или смешанный в требуемом соотношении раствор нескольких солей) компонентов керамики подвергается практически мгновенному замораживанию. Для этого впрыскивают капли полученного раствора в охлаждающую жидкость с низкой температурой плавления, например жидкий азот ($T_{пл}$=63 К), гексан ($T_{пл}$=179 К) и др. Охлаждающая жидкость подбирается так, чтобы ее температура в момент впрыскивания была ниже температуры низшей эвтектики в охлаждаемой системе. При быстром замерзании капель обра-

зуются гранулы, состоящие из однородной смеси кристаллов льда и выделений твердой соли (смеси солей) в высокодисперсном состоянии. Воду из гранул удаляют без их расплавления. Это достигается путем сублимации льда в вакууме ниже тройной точки равновесия лед—раствор—пар. После удаления воды соль (или смесь солей) остается в твердом состоянии в виде пористых гранул. Далее их прокаливают для разложения солей, в результате чего получаются гранулы высокодисперсной (с размерами частиц до $10^{-6}$ мм) и высокоактивной шихты для дальнейшего производства керамики. Качество получаемой шихты (высокая дисперсность и активность частиц, измельчаемость и однородность гранул) позволяет получать на ее основе высококачественную керамику, например корундовую, из шпинели ($MgAl_2O_4$), ферриты и др.

Методы технологического горения являются интенсивно развивающимися методами синтеза оксидов для производства керамических материалов (см. § 1.2). Они основаны на реакции горения исходных компонентов, важнейшими среди них являются *самораспространяющийся высокотемпературный синтез* (СВС) *и тепловой взрыв с дополнительным нехимическим* (электрическим) *источником энергии* (ЭТВ).

Перспективность метода технологического горения доказана при синтезе простых и сложных оксидов, например $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ со структурой ниобата лития и $KTaO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ со структурой перовскита, а также твердых растворов оксидов.

### Добавки

Для регулирования технологических процессов производства и свойств керамики в состав массы в процессе смешивания вводят следующие добавки.

Минерализаторы (в пределах 0,05—5 %) — для интенсификации процессов обжига. Химический состав вводимых минерализаторов определяется составом получаемой керамики и зависит от механизма процесса спекания. Интенсификация спекания керамики может осуществляться на основе следующих механизмов.

1. Минерализаторы своим действием могут вызывать деформацию кристаллической решетки исходных компонентов керамики, что приводит к ускорению диффузионных процессов и соответственно к интенсификации высокотемпературного синтеза.

2. Активизирующее действие некоторых добавок обусловлено образованием твердых растворов внедрения с разрыхлением и активированием решетки, сопровождаемым интенсификацией процессов спекания.

3. Минерализаторы могут являться искусственными центрами кристаллизации и способствовать выделению новых кристаллообразований.

4. Ряд минерализаторов (например, $K_2O$ и $Na_2O$ в $TiO_2$) образуют легкоплавкие эвтектические расплавы по границам зерен, которые снижают температуру спекания материала (на 100—200 К в случае введения $K_2O$ или $N_2O$ в $TiO_2$). Такие минерализаторы называются *плавнями*, они изменяют состав стекловидной фазы продукта и облегчают уплотнение материала. Использование плавней необходимо при получении тех видов керамики, при синтезе которых из смесей порошков очень чистых исходных компонентов требуются слишком высокие температуры для существующих в промышленности технологических печей.

5. При спекании керамических масс с участием между зерен прослоек жидкой фазы ряд добавок снижают вязкость жидкой фазы и тем самым увеличивают реакционную способность расплава.

Пластификаторы вводятся в состав исходной массы с целью повышения ее пластичности и облегчения процессов формования изделий. Одновременно большинство органических пластификаторов являются связующими веществами: они придают массе связность в области невысоких температур, при повышении же температуры (при обжиге) они выгорают. К числу важнейших пластификаторов относятся следующие.

*Водные неорганические* пластификаторы, в состав которых входят водоглинистые материалы. Их состав выбирается в зависимости от способа формования и соответствующего изменения консистенции массы — от жесткой до текучей суспензии.

*Водные органические* пластификаторы, в их группу входят водные растворы, эмульсии и суспензии разных полимеров. При их взаимодействии с керамическими частицами происходит образование сольватных оболочек вокруг твердых частиц, что, с одной стороны, препятствует их слипанию, а с другой — придает массе необходимую подвижность. Такие пластификаторы используются в составе керамических шликеров для литья в формы.

*Неводные органические* пластификаторы включают неполярные жидкости, масла и растворы смол, а также парафин. Они образуют на поверхности твердых частиц пленки неполярных соединений, которые уменьшают сопротивление трения и соответственно увеличивают подвижность и формовочную способность массы. Их применяют для пластификации керамических масс экструзионного и штамповочного формования.

*Связующие вещества* благодаря своему адгезивному воздействию склеивают твердые частицы, придавая керамической прессовке прочность, необходимую для обжига. К связкам предъявляются следующие требования: высокая пластифицирующая способность, т. е. обеспечение необходимой пластичности массы при минимальном количестве пластификатора; высокая летучесть при сравнительно низких температурах; отсутствие нелетучих примесей, способных загрязнить прессуемый порошок и нарушить заданный химический состав; низкие абразивные свойства (для умень-

шения износа пресс-форм); малая гигроскопичность; способность к полному распределению в порошке.

В качестве связующих веществ при производстве керамики используют поливиниловый спирт, парафин, искусственный воск, восковую эмульсию, декстрин, метилцеллюлозу, воду и др. Однако надо учитывать, что применение водосодержащих связок в некоторых случаях вызывает гидратацию оксидов, что в дальнейшем при обжиге может повышать пористость керамических деталей.

Для повышения плотности изделий желательно вводить в шихту минимальное количество связки, определяемое толщиной мономолекулярного слоя, покрывающего всю поверхность частиц. Для равномерного распределения связки по объему порошка всю массу интенсивно перемешивают в горячем или холодном состоянии, неоднократно протирают через мелкое сито и сушат до достижения определенной влажности. При введении связок в холодном состоянии их часто предварительно растворяют в легколетучем растворителе (бензин, ацетон, четыреххлористый углерод и т. д.), который после смешивания быстро испаряется, оставляя тонкие пленки связки на поверхности частиц порошка.

Порошок с введенными в него пластификатором, связующими принять называть *пресс-порошком* или *пресс-массой*.

Модифицирующие добавки вводят для управления электрофизическими свойствами керамики. В частности, легирование применяется при получении полупроводниковой титансодержащей керамики. Так, добавка $Nb_2O_5$ к $TiO_2$ приводит к появлению электронной проводимости, т. е. является донорной примесью. Одновременное введение оксидов $Nb_2O_5$, $Na_2O$ или $K_2O$ в $TiO_2$ позволяет получать полупроводниковую керамику при пониженных температурах (на 100—200 К) за счет образования жидкой фазы при взаимодействии $TiO_2$ с $Na_2O$ или $K_2O$.

## Гранулирование шихты

Гранулированием называют операцию, заключающуюся в придании веществу, находящемуся в виде порошка, кусков или жидкости, формы гранул (зерен), имеющих приблизительно одинаковые размеры и форму. В технологии керамики операцию гранулирования обычно используют при формовании заготовок изделий методом прессования. Негранулированные порошки исходных компонентов вследствие своей неудовлетворительной сыпучести (текучести) неравномерно заполняют пресс-форму, в результате чего при последующем прессовании при любой степени уплотнения в заготовке возникают внутренние газовые полости. Кроме того, гладкие и достаточно крупные зерна обладают хорошей текучестью и могут быть засыпаны в пресс-форму равномерно и быстро, без опасности образования крупных полостей. Таким образом, гранулирование, представляющее собой процесс изго-

товления из исходных порошков вторичных зерен, обладающих хорошей сыпучестью и большой плотностью, обеспечивающих значительное удаление воздуха из массы, поступающей на прессование, при массовом производстве представляет собой важную технологическую операцию. Для изготовления гранул применяют следующие способы: прессование, распылительную сушку, роторный, кристаллизацию и распыление. Наибольшее применение при массовом производстве имеют первые два способа.

При гранулировании *прессованием* в порошок исходных компонентов для придания ему пластичности вначале вводят связку. В качестве связки используют крахмал, поливиниловый спирт, декстрин, восковую эмульсию и др. После введения связки проводят предварительное формование прессованием. Сформированную заготовку измельчают и пропускают через сито. Преимущество этого способа заключается в том, что он дает гранулы с плотноупакованными первичными зернами, т. е. с большой плотностью и более высокой механической прочностью. Гранулы с большой прочностью особенно необходимы при формовании крупногабаритных и сложных по форме образцов. Этот способ используется, в частности, при гранулировании шихты для изготовления изделий из ферритов.

При гранулировании *распылительной сушкой* шихту, равномерно смешанную со связкой (шликер), распыляют форсункой или пульверизатором вращающегося типа в верхней части грануляционной башни. Образующиеся в этом устройстве капли во время падения высушиваются и превращаются в гранулы. Высушенные гранулы с влажностью 6—9 % поступают на формование. Преимущество данного способа заключается в том. что при тщательно подобранных вязкости шликера и давления в форсунке образуются круглые гранулы, обладающие хорошей сыпучестью.

### Формование заготовок изделий

Операция формования заключается в том, что исходной порошкообразной шихте придаются форма и размеры (с учетом усадки при последующей термообработке), плотность и механическая прочность, необходимые для последующего изготовления керамического изделия. Данная операция является ответственным этапом технологического цикла, во многом определяющим электрофизические свойства спеченных керамических материалов.

В керамическом производстве применяют следующие основные методы формования заготовок изделий: холодное прессование в пресс-формах, горячее прессование, горячее литье, мундштучное прессование на экструзионных машинах, изостатическое прессование, вибрационное уплотнение.

Как отмечалось, порошки исходных компонентов для изготовления керамических материалов состоят из низкосыпучих высоко-

дисперсных частиц и не обладают достаточной пластичностью. Поэтому перед формованием в порошок добавляют связующие вещества и пластификаторы. При отсутствии в шихте связующих веществ требуемая высокая плотность заготовок не может быть достигнута простым увеличением давления прессования, так как при этом происходит разрушение частичек непластичных хрупких материалов шихты. Введение пластификатора позволяет снизить давление прессования, а также приводит к более равномерному распределению плотности в заготовке благодаря увеличению подвижности частиц вследствие их смазки.

### Холодное прессование в пресс-формах

Различают сухое и мокрое холодное прессование. В производстве чаще используют сухое прессование, т. е. процесс уплотнения сухого или слегка увлажненного гранулированного порошка в металлической форме под высоким давлением. При этом содержание влаги в порошке обычно составляет 5—12 % мас. Если содержание влаги достигает ~ 15 % мас, то прессование считают полусухим.

Процесс прессования складывается из следующих основных операций: расчета навески и дозировки пресс-порошка; засыпки пресс-порошка в матрицу пресс-формы; прессования; извлечения заготовки из пресс-формы.

Навеску прессуемого порошка рассчитывают по формуле

$$M = V \rho_к \rho_{отн} k_1 k_2,$$

где $V$ — объем спеченного изделия; $\rho_к$ — плотность беспористого компактного материала; $\rho_{отн}$ — относительная плотность, равная $\rho_{отн} = \rho_с/\rho_к = 1 - П/100$ $\left(П = \frac{\rho_к - \rho_с}{\rho_к} \cdot 100\ \%\right.$ — пористость спеченного изделия; $\rho_с$ — его плотность); $k_1$ — коэффициент, учитывающий потери порошка при прессовании, равный 1,005—1,01 в зависимости от точности изготовления деталей пресс-формы; $k_2$ — коэффициент, учитывающий потери массы при спекании за счет летучих компонентов, равный 1,01—1,03.

Способность порошка образовывать плотные и прочные прессовки требуемой формы, его прессуемость в значительной мере зависят от физико-механических свойств порошка, его гранулометрического состава и формы зерен. Кроме того, для получения качественных прессовок важным условием является выдерживание постоянства *коэффициента уплотнения*, выражаемого в следующем виде:

$$K_у = V_п/V_б,$$

где $V_п$ — объем засыпанного в форму порошка; $V_б$ — объем прессовки.

Пресс-порошок дозируют весовым или объемным методом. *Весовую* дозировку применяют при прессовании сравнительно крупных изделий. При автоматическом прессовании чаще всего используют объемную дозировку.

Засыпку пресс-порошка в матрицу пресс-формы необходимо производить так, чтобы заполнение ее происходило равномерно.

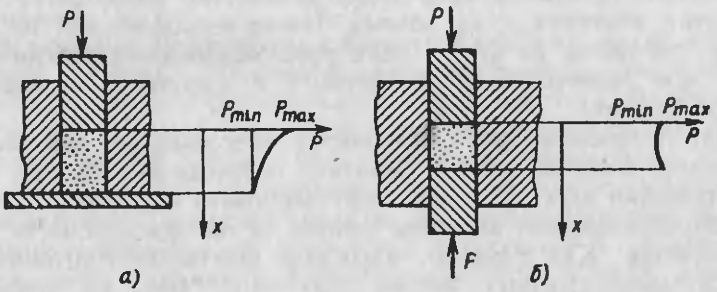



Рис. 7.5. Графики зависимостей распределения давления в прессовке при одностороннем (*а*) и двустороннем (*б*) прессовании

Это обеспечивается увеличением текучести порошков путем их грануляции. Более равномерное распределение порошка достигается в вибрирующих пресс-формах.

Различают *одностороннее* и *двустороннее* прессование. При двустороннем прессовании обычно получают изделие с большей плотностью и более равномерным распределением плотности по объему изделия. Это обусловлено характером распределения давления в прессовке (рис. 7.5).

Давление прессования, как правило, подбирают экспериментально. Для этого определяют зависимость плотности от давления прессования для сырых прессовок и спеченных изделий. Для каждого вида порошка существует оптимальное давление прессования, позволяющее достичь максимальной плотности готового изделия.

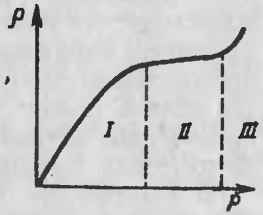



Рис. 7.6. График зависимости плотности заготовки от давления прессования

Рассмотрим кривую уплотнения заготовки, имеющую большое значение при выборе режима прессования.

При холодном прессовании в пресс-форме можно выделить следующие три стадии уплотнения заготовки (рис. 7.6):

I — укладка частиц. На этой стадии площадь контактных участков между частицами мала. Происходит наиболее интенсивное уплотнение заготовки в результате скольжения хаотически расположенных частиц, которые заполняют всевозможные межзе-

ренные поры, занимая наиболее устойчивые положения. При этом образуются такие конфигурации частиц, которые по мере увеличения давления обеспечивают увеличение плотности заготовки. При сравнительно невысоких давлениях в конце первой стадии практически завершается максимально плотная упаковка частиц.

II — упругая деформация частиц. На этой стадии небольшое уплотнение заготовки происходит вследствие деформации частиц в местах контакта и их объема. После выталкивания из пресс-формы заготовка на этой стадии прессования практически сохраняет свои геометрические размеры, т. е. упругого последействия не наблюдается.

При характеристике особенностей прессования порошкообразных масс на первой и второй стадиях необходимо отметить: тонкоизмельченная шихта по характеру зернового состава не является монодисперсной, тем не менее степень ее полидисперсности также ограниченна. Как правило, в составе шихты не содержится ни относительно крупных частиц ($10^{-2}$—$10^{-1}$ мм), ни тончайших ($10^{-4}$ мм и менее), которые могли бы входить в пустоты между более крупными частицами шихты. В результате этого, а также отрицательного влияния собственной пористости и шероховатости частиц относительная плотность получаемых прессовок сравнительно невелика: при умеренных давлениях прессования порядка 50—100 МПа относительная плотность заготовок, например из оксидных порошков не более 0,65—0,70, часто она не превышает 0,50—0,55.

III — хрупкое разрушение частиц. При этих значениях давления (обычно они составляют несколько сотен мегапаскаль) область деформации может распространяться на весь объем частиц; происходит их пластическая деформация, а затем и хрупкое разрушение. Характер зависимости на этом участке определяется прочностными характеристиками материала самих частиц порошка. На данной стадии уплотнения после выталкивания заготовки из пресс-формы с течением времени наблюдается увеличение ее геометрических размеров.

В зависимости от материала порошка в реальном процессе прессования между тремя стадиями прессования может не быть четких границ. Отдельные стадии процесса уплотнения, в частности вторая, могут не наблюдаться, а также могут перекрываться. Деформация некоторых частиц происходит уже на первой стадии при сравнительно невысоких давлениях прессования. Вместе с тем скольжение частиц и вызванное этим уплотнение продолжаются также и в завершающей стадии прессования в области высоких давлений. Оптимальные условия прессования нужно выбирать с учетом свойств соответствующей массы и зависимости плотности заготовок от давления прессования. Если в процессе прессования уплотнение не доводится до состояния, близкого к критической плотности, когда начинается интенсивное измельчение частиц, то

зависимость плотности заготовок $\rho_з$ от давления прессования $P$ хорошо описывается выражением

$$\rho_з = a + b \lg P,$$

где $a$ и $b$ — постоянные для данного пресс-порошка. Значение $b$ зависит от формы и размеров заготовки, качества подготовки пресс-массы (формы и размеров частиц, гранулирования шихты, пластичности массы).

На кинетику прессования оказывают влияние многие технологические факторы. Уплотнение прессовки идет тем быстрее, чем выше температура и степень пластичности порошка. Плотность ее зависит от объемной массы порошка, она выше для порошков с округлой формой частиц. При формовании изделия на воздухе повышение скорости прессования замедляет процесс уплотнения, что объясняется захватом воздуха. В рыхлонасыпанном порошке содержится значительное количество воздуха (50 % объема материала), часть которого в процессе удаляется. Воздух, запрессованный между частицами порошка, под действием прилагаемых усилий перемещается в область наименьшего давления, уменьшая тем самым силы сцепления между частицами и увеличивая упругие расширения, что при повышении давления прессования приводит к появлению трещин и расслоений в прессовке после снятия давления.

Процесс прессования сопровождается трением между отдельными частицами порошка, а также между порошком и стенками пресс-формы. Результатом этих явлений является уменьшение эффективного давления прессования по высоте прессовки и, следовательно, появление неравномерной плотности и соответственно пористости по высоте. Это ухудшает свойства изделий, в частности механические, и ограничивает плотность и высоту получаемой заготовки. Для уменьшения сил трения поверхности пресс-формы изготовляют по высокому классу точности, полируют и хромируют. Уменьшение коэффициента трения достигается также увеличением влажности массы, введением в порошок жидких и твердых смазочных веществ (масел, глицерина, олеиновой кислоты, камфары, синтетического воска — акравакса, поливинилового спирта, стеариновой кислоты, меламина, молибденового ангидрида, канифоли, графита, воды и др.). Многочисленные разновидности применяемых смазок подразделяются на *инертные*, снижающие сопротивление трения между порошком и стенками пресс-формы, и *активные* (поверхностно-активные добавки), воздействующие на свойства частиц порошка и снижающие трение между отдельными частицами.

Введение смазок уменьшает коэффициент трения, повышает равномерность уплотнения прессовок, а также снижает давления прессования и выталкивания прессовок из формы.

Извлечение заготовки из пресс-формы осуществляют выталкиванием. Усилие, которое требуется для этого, называют *давлением*

*выталкивания*; оно составляет обычно 20—35 % от давления прессования. При выталкивании прессовки из пресс-формы наблюдается явление упругого последствия — всестороннее увеличение объема прессовки под воздействием упругих сил. Значительная часть упругого последствия происходит очень быстро в момент выталкивания прессовок из формы, остальная может происходить в течение нескольких дней после прессования.

Упругое последствие определяется согласно выражению

$$\delta V = (V_1 - V_0)\, 100/V_0,$$

где $V_0$, $V_1$ — объемы прессовки в форме при сжимающем давлении прессования и после выталкивания из формы соответственно.

Величина упругого последствия зависит от давления прессования, от свойств, размеров и формы частиц, а также от количества запрессованного воздуха. Наибольшее значение упругого последствия наблюдается в направлении прессования и может достигать 10 %. Уменьшение упругого последействия возможно с помощью прессования в вакууме. При этом образуются замкнутые поры, не заполненные газом, что позволяет повысить как начальные, так и конечные плотность и прочность изделия. Знание упругого последствия необходимо при расчете размеров пресс-форм для изготовления прессовок керамических изделий заданных номиналов.

К порокам прессовок, получаемых методом холодного прессования, относятся коробление, трещинообразование, расслоение и образование заусениц. Основными причинами трещинообразования и расслоения прессовок являются расширение запрессованного воздуха и явление упругой деформации.

Холодное прессование порошков в пресс-формах осуществляется при давлениях от 50 до 250 МПа. Увеличение давления прессования уменьшает пористость в обожженном состоянии, но отрицательно сказывается на свойствах изделия в связи с ухудшением обмена кислородом между керамикой и газовой средой при обжиге.

Преимуществами метода холодного прессования являются простота технологического процесса по сравнению с другими методами формования заготовок, возможность механизации и автоматизации процесса с достижением высокой производительности (например, производительность автоматических процессов по производству круглых или прямоугольных конденсаторных элементов составляет 50—100 шт/мин), достаточно высокая точность и воспроизводимость размеров деталей.

К основным недостаткам метода холодного прессования относятся неоднородность получаемых заготовок по плотности (степень неоднородности возрастает с увеличением размеров изделий), возможность появления расслоений в заготовках, невозможность изготовления деталей высокого класса точности и сложной формы, высокая стоимость пресс-форм.

## Изостатическое прессование

Этот метод основан на всестороннем обжатии засыпанного в эластичную форму пресс-порошка или предварительно оформленной каким-либо другим способом заготовки давлением жидкости или сжатого газа. Изостатическое прессование в резиновых формах путем приложения гидростатического давления жидкости называют *гидростатическим прессованием*. Этот способ позволяет

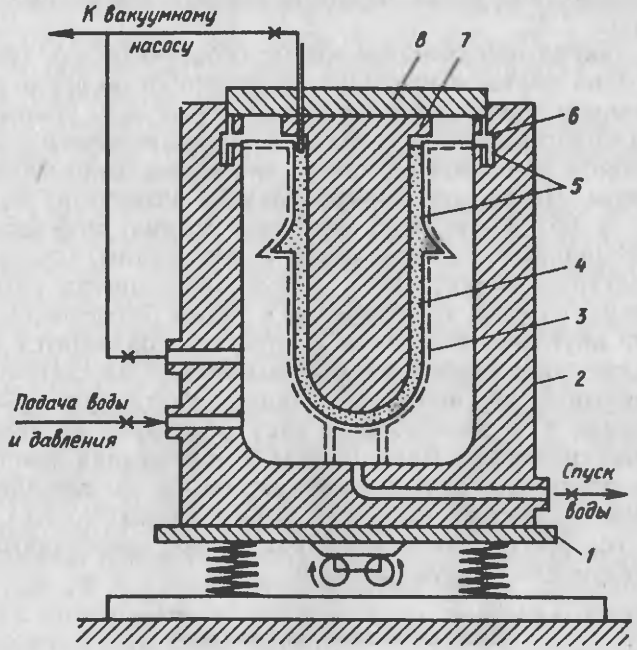



Рис. 7.7. Схема установки для гидростатического прессования:

*1* — виброплощадка; *2* — камера высокого давления; *3* — каркас-ограничитель; *4* — пресс-порошок; *5* — резиновая форма; *6* — уплотнение; *7* — сердечник; *8* — крышка

получать наиболее плотные и однородные заготовки сложной конфигурации. В этом случае равномерные уплотняющие усилия и соответственно равноплотность всех участков прессуемого изделия обеспечиваются всесторонним приложением давления от нагнетаемой жидкости к прессуемому изделию через эластичную резиновую оболочку. При гидростатическом прессовании устраняются потери давления на трение о стенки формы, в результате чего изделия хорошо пропрессовываются и имеют меньшие внутренние напряжения, чем при изготовлении их другими способами. При этом важным условием получения высококачественных плот-

ных заготовок является равномерная укладка гранул пресс-порошка (желательно изометрической конфигурации) в форме и полное удаление воздуха может производиться как предварительно, до начала прессования, так и в процессе прессования, например вакуумированием. Гидростатическое прессование в резиновых формах производится для различных материалов в широком интервале давлений жидкости 10—$10^3$ МПа.

Особенности процесса гидростатического прессования рассмотрим на примере получения заготовок для высоковольтных конденсаторов (рис. 7.7).

В решетчатый или сетчатый каркас-ограничитель *3*, служащий для крепления формы и придания ей жесткости во время засыпки пресс-порошком, помещается резиновая форма *5*. С помощью крепежного и уплотняющего устройства *6* она прижимается так, чтобы пространство в прессовочной камере вне формы было изолировано от атмосферы. Далее производится откачка воздуха из этого пространства, в результате чего резиновая форма прижимается к каркасу-ограничителю и принимает конфигурацию, соответствующую конфигурации заготовки с учетом коэффициента уплотнения пресс-порошка. После установления в форму сердечника *7*, формирующего внутреннюю полость заготовки, производится засыпка пресс-порошка при одновременном воздействии на систему вертикально направленной вибрации. Форма закрывается крышкой *8* с уплотнением *6* и производится вакуумирование ее внутренней части с пресс-порошком. Далее на стадии прессования пространство вне формы отключают от вакуумной системы и его заполняют гидравлической жидкостью. Жидкость, давя на форму со всех сторон, обжимает ее, прессуя заключенный в форме пресс-порошок при одновременном его вакуумировании.

### Вибрационное уплотнение

Особенность этого способа формования заключается в том, что пресс-порошок подвергают вибрационному воздействию при засыпке в пресс-форму или же в процессе прессования. В результате вибрационного воздействия частицы пресс-массы получают вынужденные колебания, например с частотой 30—50 Гц и амплитудой 0,1—0,3 мм. При наложении вибрационного воздействия на сжимающие усилия статического прессования нарушается исходное строение смеси, легче преодолевается сопротивление внутреннего трения между зернами, масса переходит в состояние пластично-вязкого течения, подвижность смеси в различных направлениях в значительной степени увеличивается. Параметры процесса — частота и амплитуда вибрации, а также добавки к уплотняемому порошку должны подбираться с учетом особенностей уплотняемой системы. Эффективность процесса виброуплотнения резко возрастает при использовании полидисперсных масс с тщательно

подобранным зерновым составом. В этом случае максимальное уплотнение определяется процессом упаковки зерен в вибрирующей системе. В результате комплексного воздействия метод вибрационного уплотнения обладает следующими преимуществами: улучшается заполнение пресс-формы, снижается степень неравноплотности изделий сложной конфигурации; благодаря более плотной укладке зерен повышаются плотность и прочность керамического изделия; уменьшается количество вводимых в пресс-массу пластификаторов; сокращается длительность процесса формования; прессование производится при значительно меньших давлениях (примерно на два порядка); резко падает (практически исключается) упругое расширение после уплотнения.

Вибрационное уплотнение имеет большое значение при формовании изделий из порошков труднoформуемых материалов, таких, как силициды, карбиды, бориды и др.

Горячее прессование. Оно включает в себя одновременное воздействие на материал высокотемпературного нагрева и сжимающего усилия прессования. Его методически удобнее рассматривать после анализа процессов спекания заготовок керамических изделий, так как в этом методе совмещаются процессы формования и спекания изделий.

Горячее литье. Данный технологический метод применяется для получения элементов сложных геометрических форм из малопластичных керамических составов. Принцип метода заключается в следующем.

Готовится литейная система (шликер), состоящая из предварительно синтезированного керамического порошка с удельной поверхностью более 4500 $см^2/г$ и термопластичной связки в количестве 10—25 %. Важным свойством такой литейной системы является способность плавиться при повышении температуры и отвердевать при охлаждении.

В качестве связок для приготовления литейных систем применяют органические термопластичные вещества (парафины, пеки, поливиниловый спирт и т. п.) с добавками поверхностно-активных веществ (олеиновая кислота, воск и т. п.). Молекулы связки образуют на поверхности частиц порошка тонкие адсорбционные слои (пленки), отделяющие частицы друг от друга и обеспечивающие их взаимную относительную подвижность — текучесть системы. Для получения высокой плотности упаковки порошкообразных частиц в системе необходимо создавать тончайшие пленки—связки, обеспечивающие в то же время взаимную подвижность частиц порошка. Достижение такого результата оказывается возможным при применении поверхностно-активных веществ, вводимых в небольших количествах в состав связи (0,3—6 %). Адсорбция молекул поверхностно-активного вещества на частицах порошка приводит к существенному изменению свойств их поверхности (снижает свободную поверхностную энергию), что, в свою

очередь, обеспечивает возможность образования литейных систем при уменьшенном количестве связки.

Для получения пластифицированного шликера порошок и связку с поверхностным веществом после дозировки смешивают в смесителе в течение 2—4 ч при температурах, превышающих температуру плавления связки. Оставшийся в шликере воздух удаляется вакуумированием.

Рассмотрим основные методы литья заготовок керамических изделий. Литье заготовок является технологической операцией; в значительной мере определяющей качество керамического изделия. При этом все размеры отливки должны быть увеличены по отношению к размерам готового изделия с учетом усадки, происходящей при обжиге. Линейные размеры отливки определяются как произведение линейных размеров готового изделия на коэффициент усадки.

Основными методами изготовления заготовок в технологии горячего литья являются намораживание, литье в кокиль (металлическую форму), сливное, центробежное, непрерывное литье и литье под давлением.

При *намораживании* металлическую форму, имеющую температуру ниже температуры отвердевания шликера, погружают в расплавленный шликер. В результате охлаждения на поверхности формы наращивается (намораживается) слой отвердевшего шликера. По достижении определенной толщины слоя форму с наращенной на ней заготовкой извлекают из шликера и охлаждают. Полученную заготовку снимают с формы и подвергают дальнейшей обработке. Конфигурация и размеры полученной таким методом заготовки зависят от конфигурации, размеров формы и от режимов ведения процесса (температуры формы и шликера, времени выдержки формы в шликере).

*Литье в кокиль* (металлическую форму) используется для получения изделий сравнительно простой формы (диски, плиты, кольца и т. п.). Литье заготовки осуществляют путем заливки формы расплавленным шликером через литниковое отверстие. Формообразование отливки осуществляется под действием гравитационных сил, в связи с чем для качественного формообразования важную роль играет текучесть шликера. Для ее повышения температуру шликера делают наибольшей. После охлаждения и затвердевания шликера форму раскрывают и из нее извлекают заготовку.

Изготовление заготовок *сливным литьем* осуществляют путем заливки шликера в холодную металлическую форму, внутренняя полость которой соответствует наружной конфигурации отливаемой детали. В результате выдержки шликера в форме на ее стенках намораживается нужный слой отвердевшего шликера, толщина которого зависит от времени выдержки. После завершения про-

цесса формообразования оставшийся неостывший шликер выливают из формы.

Данный метод литья аналогичен процессу намораживания с тем отличием, что при намораживании получают отливку с точной внутренней конфигурацией, а при сливном литье — с наружной. Сливное литье можно применять в случае необходимости отливки высоких деталей большого диаметра и с относительно небольшой толщиной стенки.

Сущность *центробежного литья* заключается в том, что расплавленный шликер заливают во вращающуюся форму, где под действием центробежных сил он прижимается к стенкам формы и в этом состоянии при охлаждении затвердевает. Данный метод предназначен главным образом для изготовления деталей, представляющих собой тела вращения.

Процесс *непрерывного литья* осуществляется следующим образом. В форме создается градиент температуры, и формирование изделия идет таким образом, что жидкий шликер непрерывно подается со стороны более горячей части, а оформленная заготовка также непрерывно отводится из другой, более холодной части. Так, если необходимо получить заготовку в виде длинного круглого стержня с постоянным поперечным сечением, то в формующую трубку, опущенную в расплавленный шликер, снизу с помощью сжатого воздуха подают жидкий шликер. В верхней, интенсивно охлаждаемой части шликер отвердевает, сохраняя приданную трубкой форму. При застывании шликер претерпевает объемную усадку с уменьшением диаметра отливаемого изделия, что облегчает выталкивание готового изделия непрерывно поступающим жидким шликером.

Метод непрерывного литья используют для отливки изделий с постоянным поперечным сечением (стержни круглого сечения, трубки и т. п.).

*Литье под давлением* осуществляют путем заполнения (через питающее устройство) пресс-формы расплавленным шликером под действием давления сжатого воздуха и охлаждения его в форме под давлением до полного затвердевания. Заливка формы шликером осуществляется на специальных литейных машинах при определенных температурах формы и шликера и необходимом давлении сжатого воздуха.

Важными преимуществами горячего литья под давлением являются высокая чистота поверхности изделий, однородность плотности по объему изделия, высокие механическая прочность изделий и производительность процесса. С помощью этого метода облегчается получение изделий сложной конфигурации и практически отсутствуют потери материала. В силу этих преимуществ литье под давлением, являясь одним из наиболее универсальных и высокопроизводительных методов литья, получило наибольшее применение в производстве.

## Процессы термической обработки заготовок

Целью термической обработки заготовок является объединение частиц порошка в монолитное поликристаллическое твердое тело, обладающее свойствами, близкими к свойствам компактного материала. Весь процесс термической обработки состоит из двух этапов: удаления технологической связки и спекания. Первый этап протекает при температурах плавления, испарения связки и заканчивается при температурах начала спекания частиц порошка. Второй этап протекает от температур начала спекания до температур, обеспечивающих завершение процесса спекания частиц порошка, находящихся в заготовке, в плотный монолитный материал. Часто после спекания проводят дополнительную термическую обработку керамических изделий в присутствии электрического или магнитного поля для придания им нужных электрофизических свойств. Так, термомагнитная обработка является эффективной для ряда магнитных керамик, особенно при изготовлении магнитострикционных и некоторых магнитотвердых ферритов.

### Удаление технологической связки

Основной задачей этого этапа является подготовка заготовки к спеканию. Конфигурация заготовки при этом должна остаться без изменения. Удаление связки производят повышением температуры заготовки, что приводит к снижению вязкости и структурно-механической прочности системы, из которой сделана заготовка. В результате этого заготовка при определенной температуре может начать деформироваться под действием собственной массы. Для предотвращения этого удаление связки из заготовки необходимо производить по специально подобранному температурно-временному режиму, причем начало удаления связки должно происходить при относительно низких температурах, при которых деформации еще не начинаются. Рассмотрим типовой температурно-временной режим нагрева заготовки при удалении из нее связки. Как правило, он включает в себя четыре области (рис. 7.8):

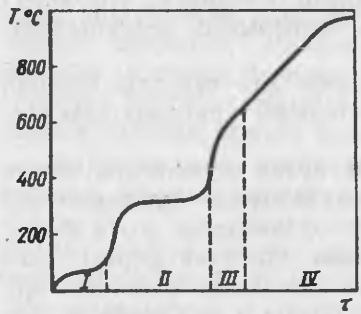



Рис. 7.8. Температурно-временной режим процесса удаления связки из заготовки

I область соответствует плавлению органической связки (~60 °С).

II область (от 60 до 300 °С) — происходит миграция расплавленной связки, одновременно наблюдается начало процессов газообразования. Удаление связки в этой области можно осуществ-

лять как миграцией ее в жидком состоянии, так и испарением. При наличии больших количеств термопластичной связки в заготовке (например, при ее изготовлении горячим литьем) на первой стадии процесса удаление связки надо производить миграцией в жидком состоянии, так как она осуществляется при более низких температурах, чем при испарении, что предотвращает деформацию заготовки. Для этого заготовку обсыпают или помещают в тонкодисперсный минеральный порошок, являющийся адсорбентом связки. При нагревании заготовки порошок активно адсорбирует появляющуюся на ее поверхности жидкую связку. Для образцов, обладающих достаточной структурно-механической прочностью, адсорбентом может являться пористая огнеупорная подставка, на которую устанавливается заготовка, или насыпанный на нее слой тонкодисперсного порошка. Дальнейшее удаление связки производят при более высоких температурах испарением (до 300 °С).

В рассматриваемой области нагрева происходит удаление значительной части органической связки, сопровождающееся заметным снижением прочности заготовки. В этом температурном диапазоне целесообразно давать медленный подъем температур и периодическую выдержку для равномерного прогрева всего изделия во избежание чрезмерно бурного испарения связки и появления дефектов в изделиях. При этом чем больше толщина стенки изделия, тем длительнее должна быть выдержка.

III область (от 300 до 600 °С) соответствует химическим процессам разложения углеводородов, за счет которых удаляются остатки связки, при этом часть углеводородов в результате разложения образуют остаточный углерод.

IV область (от 600 до 950 °С) — происходит выгорание углеродных остатков.

Рассмотренный температурно-временной режим имеет обобщенный характер. Для изделий разных конфигураций и составов температурный ход зависимости в пределах каждой области определяется опытным путем так, чтобы обеспечить безопасное протекание всех объемных изменений заготовки (увеличения объема системы при плавлении связки, расширения системы в твердом, жидком состоянии и при переходе связки из жидкого в газообразное состояние). Основными «опасными» моментами при нагревании заготовки являются переходы связки из твердого в жидкое состояние (при температуре плавления) и из жидкого в газообразное.

Общая продолжительность процесса удаления связки — от 5 до 24 ч.

### Спекание

Спекание является основным этапом керамической технологии, завершающим процесс образования керамического изделия и определяющим его основные механические и электрофизические

свойства. По определению, спекание является агломерацией тонкодисперсных материалов с образованием прочных монолитных и высокоплотных продуктов. Спекание осуществляют путем нагревания (обжига) заготовки до соответствующей температуры, составляющей примерно 0,8 от температуры плавления керамического материала, и производят после удаления из нее связки. При высокотемпературном обжиге в сырьевой смеси происходят многообразные физико-химические процессы, приводящие к образованию новых химических соединений, твердых растворов, стекловидной фазы и кристаллических новообразований. Образующийся в результате спекания монолитный продукт (черепок) характеризуется определенной плотностью, формой и размером кристаллитов, характером пористости, распределением примесей и микрокомпонентов. Совокупность этих свойств составляет керамическую структуру материалов, которая тесно связана с магнитными, электрическими и механическими свойствами. Свойствами керамики можно варьировать в широких пределах, изменяя только керамическую структуру, определяемую режимом обжига при спекании (изменением температуры и газовой среды во времени). Режим обжига строят на основе диаграммы состояния соответствующей системы, исходя из химического и гранулометрического составов шихты, размера и конфигурации заготовки. Таким образом, для каждого керамического изделия существуют свои оптимальные режимы, подбираемые экспериментально на основе знания физико-химических закономерностей процесса спекания.

Различают два вида спекания:

1. *Твердофазное спекание*, характерное для масс, состоящих из одной твердой фазы, например из одного чистого оксида $Al_2O_3$ или MgO и др.

2. *Спекание с участием жидкой фазы*, которое в зависимости от количества жидкой фазы подразделяется на:

жидкостное спекание, характерное для масс, имеющих сложный химический состав, при нагревании которых образуется значительное количество жидкой фазы (более 30 %);

смешанное, твердожидкостное спекание, когда в процессе участвует сравнительно небольшое количество жидкой фазы (2—12 %).

Механизм спекания кристаллических порошков следует рассматривать как результат следующих процессов: перемещения частиц шихты друг относительно друга; вязкого течения, т. е. переноса атомов или ионов из объема зерен к контактным перемычкам, в результате чего происходит сближение центров зерен, сопровождаемое усадкой материала; поверхностной диффузии, т. е. переноса вещества в поверхностном слое частиц; переноса вещества путем диффузии паров через газовую фазу; объемной диффузии, приводящей к выравниванию концентраций атомов (ионов) и вакансий внутри кристаллической частицы; пластической дефор-

мации частиц, происходящей при спекании в процессе горячего прессования; рекристаллизации.

Спрессованная шихта, подлежащая спеканию, представляет собой систему с избыточной свободной энергией. Источниками свободной энергии в шихте являются внутренняя поверхность пор, наружная поверхность микрокристалликов и дефекты их кристаллической решетки, возникающие при синтезе шихты и прессовании. Избыток этой свободной энергии и является движущей силой процесса спекания.

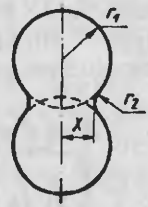



Рис. 7.9. Модельная схема процесса взаимодействия зерен сферической формы при их спекании:
$r_1$ — радиус сферического зерна; $r_2$ — раднус кривизны перешейка; $X$ — радиус контакта (контактная хорда)

Процесс спекания условно можно разделить на три стадии. На первой, начальной, стадии основной движущей силой является избыточная свободная поверхностная энергия мелкодисперсных частиц, приводящая к возникновению давления, стремящегося сжать заготовку и уменьшить ее свободную поверхность. Под действием этого давления может происходить уплотнение заготовки за счет пограничного скольжения частиц относительно друг друга. Значительную роль в уплотнении пористого изделия играют также остаточные напряжения в кристаллических зернах шихты. Так как силы спекания между частицами и силы сопротивления скольжению по границам малы, то даже при небольших усилиях, действующих на заготовку, можно ожидать значительных скоростей ее уплотнения. Процесс скольжения по границам зерен заканчивается при достижении плотной упаковки частиц, при этом происходит интенсивное увеличение площади контакта между частицами за счет их припекания. Припекание частиц порошка в точке происходит в результате перераспределения вещества под действием градиента химического потенциала, возникающего при наличии градиента концентрации, механического давления или температуры. Перераспределение вещества возможно при диффузии (поверхностной и объемной), при вязком течении, а также в результате процессов испарения — конденсации. Действие каждого из этих механизмов характеризуется своим законом изменения во времени размера пятна контакта между отдельными частицами. Разделение механизмов массопереноса при спекании производят на основе модельных представлений зависимости увеличения радиуса контакта $X$ от времени процесса $\tau$. На рис. 7.9 представлена модельная схема твердофазного спекания неустойчивой системы, состоящей из однородных зерен сферической формы, с образованием перешейка. В процессе обжига радиус кривизны перешейка увеличивается, контакты между частицами расширяются,

а радиус зерен уменьшается. В простейшем случае для модели спекания сферических частиц процесс описывается зависимостью

$$x^n = k\tau,$$

где $k$ — константа, определяемая температурой и свойствами материала; $n$ — показатель степени.

При массопереносе путем диффузионно-вязкого течения увеличение площади контакта происходит за счет направленного перемещения атомов из объема частиц к контактному перешейку (рис. 7.10, *а*). Скорость этого процесса определяется динамической вязкостью вещества, которая обратно пропорциональна объемному

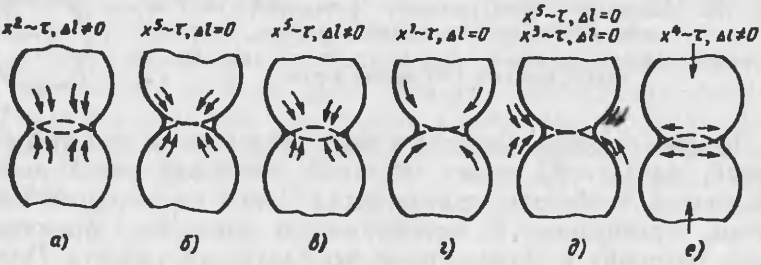



Рис. 7.10. Схема основных механизмов взаимного припекания твердых сфер (зерен), контактирующих в начальный момент в точке: *а* — вязкое течение; *б* — объемная диффузия; *в* — объемная диффузия при наличии стока в области контакта; *г* — поверхностная диффузия; *д* — перенос вещества через газовую фазу; *е* — припекание под влиянием прижимающих усилий

коэффициенту диффузии. Для данного механизма массопереноса показатель степени $n=2$ и процесс спекания сопровождается сближением центров частиц.

Реализация механизма переноса вещества за счет объемной самодиффузии может осуществляться двумя путями в зависимости от вида стока избыточных вакансий, которые образуются вблизи вогнутой поверхности перешейка. Если стоком вакансий является выпуклая поверхность частиц, то диффузионный поток атомов будет формироваться от нее, $n=5$ и рост площади контакта не сопровождается сближением центров (рис. 7.10, *б*). Если стоком избыточных вакансий является граница между частицами или дислокации в объеме частиц, то также $n=5$, а рост площади контакта сопровождается сближением центра частиц (рис. 7.10, *в*).

При переносе вещества вследствие диффузии атомов (и вакансий) по поверхности от выпуклых участков профиля поверхности контактирующих частиц к вогнутым участкам $n=7$. Рост площади контактного перешейка в этом случае не сопровождается сближением центров частиц (рис. 7.10, *г*).

Перенос вещества через газовую фазу к перешейку происходит под влиянием разности равновесных давлений пара вблизи выпук-

лых и вогнутых участков профиля контактирующих частиц (см. § 3.1). В этом случае закон роста площади контактного перешейка определяется механизмами массопереноса в газовой фазе: при малых давлениях инертного газа (режим молекулярного пучка) $n=3$, а при больших (режим диффузии) — $n=5$. Процесс спекания не сопровождается сближением центров частиц (рис. 7.10, *д*).

Под действием прижимающих усилий (в случае горячего прессования) перенос вещества к перешейку может осуществляться механизмом диффузии вдоль границы, разделяющей контактирующие частицы, что приводит к $n=4$. Этот процесс сопровождается сближением центров частиц (рис. 7.10, *е*).

Механизмы, которые приводят к сближению центров частиц, способствуют усадке прессовки при спекании. При этом зависимость усадки во времени описывается формулой $(\Delta l/l)^m=k_1\tau$, где $\Delta l$ — изменение линейного размера $l$ в процессе спекания за время $\tau$; $k_1$ — постоянная; $m$ — показатель степени.

В реальных условиях при спекании порошков могут одновременно действовать несколько механизмов, тогда показатели степеней $n$ и $m$ в приведенных выше уравнениях будут представлять собой некоторые средневзвешенные величины. При этом следует иметь в виду, что кинетика взаимного припекания частиц сложной формы зависит от геометрии приконтактной области. Например, для механизма объемной диффузии в случае «игла—игла» выполняется закон $X^3=k\tau$, а не $X^5=k\tau$, как это было для сферических частиц.

Рассмотренная модель первой, начальной, стадии перестает быть справедливой, когда образуется развитая система стыкующихся границ, и процесс спекания переходит во вторую стадию. К этому моменту радиус контактного перешейка достигает 0,2—0,3 радиуса спекающихся частиц, а усадка прессовки составляет 4—6 %.

На *второй* стадии спекания дальнейшее уплотнение прессовки связано с уменьшением размеров и трансформацией формы всех имеющихся в ней пор. Вначале они приобретают вид сообщающихся каналов, а затем происходят их интенсивное уменьшение, изоляция друг от друга и к концу промежуточной стадии наблюдаются изолированные поры, расположенные на границах зерен или внутри них. При равномерном распределении пор происходят равномерное уплотнение пористого тела и увеличение его механической прочности. Процесс уплотнения осуществляется под действием капиллярного давления, приложенного к участкам свободных поверхностей, обладающих малым радиусом кривизны. Кинетика этого процесса определяется скоростью вязкого течения среды, в которой расположены поры. Вязкое течение среды, в свою очередь, осуществляется посредством «испарения» вакансий с поверхности пор в объем частиц с последующим оседанием их на прилегающих к поре границам, в том числе и дислокационных. Погло-

щение же вакансий дислокациями, например малоугловой границы, приводит к ее перемещению.

Диффузия вакансий к границам может происходить как через объем частицы, так и непосредственно в приграничном слое. Поскольку в приграничном слое периодичность кристаллической решетки нарушена, движение вакансий здесь происходит с меньшими энергетическими затратами и различие в коэффициентах поверхностной и объемной диффузии может достигать 2—4 порядков.

Для некоторых материалов, обладающих при температуре спекания относительно большим равновесным давлением пара, возможен также значительный перенос вещества через газовую фазу. Поскольку скорость процессов испарения во многом определяется характером дефектов и их распределением в кристаллической решетке зерен, интенсивность процесса спекания во много зависит от химической и термической предыстории компонентов шихты, главным образом определяющей их дефектность.

На второй стадии скорость усадки прессовки максимальна по сравнению с первой и третьей. Это обусловлено интенсивным ростом перешейков с образованием новых границ между частицами, удалением открытых пор, в результате чего происходит стыковка границ зерен, приводящая к увеличению размеров межзеренных контактов. Вторая стадия спекания является самой короткой во времени, но в течение ее достигается основное уплотнение прессовки.

На *третьей*, конечной, стадии процесса спекания происходит залечивание образовавшихся к концу промежуточной стадии части изолированных пор. Движущей силой процесса уплотнения на этой стадии является избыточная свободная энергия внутренних поверхностей пор. Внутри каждой из пор имеется отрицательное давление, равное (в случае сферической поры) $2\gamma/r$, где $\gamma$ — удельная свободная энергия внутренней поверхности поры (поверхностное натяжение); $r$ — радиус поры. Это давление эквивалентно некоторому равному ему по абсолютному значению положительному давлению, действующему на внешнюю поверхность заготовки. Сумма давлений от всех пор и вызывает уплотнение заготовки. Залечивание пор может происходить по различным механизмам в зависимости от соотношения между линейным размером поры $R$ и характерным средним расстоянием $l$ между источниками и стоками вакансий. Если $R/l \ll 1$, то определяющим будет механизм поваканcионного растворения поры с последующей диффузией вакансий к ближайшему стоку. При $R/l \gg 1$ пора залечивается в результате диффузионно-вязкого течения вещества дефектной окружающей среды. В случае $R/l \simeq 1$ оба отмеченных механизма будут действовать одновременно. Во всех этих случаях происходит сближение центров зерен, приводящее к усадке прессовки.

По мере залечивания пор, роста контактов и формирования в образце сетки границ энергия поверхности исходных зерен частично переходит в энергию границ, которая также становится движущей силой процесса спекания. Под действием ее происходит движение границ зерен в направлении собственных центров кривизны, приводящее к укрупнению зерен, т. е. к *рекристаллизации*. В результате движения границ может происходить захват пор внутрь зерен, что будет приводить к образованию закрытой пористости. Залечивание этих пор может происходить по механизмам, рассмотренным выше, или за счет их движения как единого целого к поверхности образца. Сопутствующим этому процессу является процесс слияния пор *(коалесценция)*, что нежелательно при получении однородных керамических изделий.

Таким образом, на третьей стадии спекания движущей силой процесса является избыточная свободная энергия поверхности пор и границ зерен. Уменьшение этой энергии может происходить при протекании трех процессов: рекристаллизации, залечивания отдельных пор и коалесценции пор, причем все эти три процесса являются конкурирующими. Благоприятным является процесс залечивания пор, так как это приводит к увеличению плотности и получению однородных изделий.

В результате рекристаллизации происходит укрупнение кристаллических зерен керамики. Размер зерен может оказывать существенное влияние на структурно-чувствительные физико-химические и электрофизические свойства готовых изделий, поэтому важно уметь управлять процессом рекристаллизации при спекании.

Различают три стадии рекристаллизации: первичную, собирательную и вторичную. *Первичная* рекристаллизация наблюдается при сильной пластической деформации материала, в результате которой формируется ячеистая дислокационная структура и на ее основе образуются новые зерна — центры первичной рекристаллизации. *Собирательная* и *вторичная* рекристаллизация происходит вследствие миграции границ зерен. В реальных условиях при спекании керамики редко протекают все три стадии. В зависимости от предыстории образца и условий нагрева могут реализоваться одна, причем любая, либо две стадии рекристаллизации. В частности, в ферритах, характеризующихся высокой хрупкостью, не наблюдается образования границ зерен из дислокационных скоплений.

Конечный размер зерен тем меньше, чем выше исходная пористость заготовки. Конкретное значение критической пористости (при которой начинается интенсивный рост зерен) зависит от природы спекаемого материала, что связано с энергией межзеренных границ. Длительному сохранению мелкозернистой структуры и замедлению скорости движения их границ способствует введение в шихту небольших добавок, не растворимых (или мало растворимых)

в основном материале при температуре спекания мелкодисперсных включений примеси. Эти включения, располагаясь по границам зерен, препятствуют движению границ, предотвращая собирательную и вторичную рекристаллизацию. Это способствует эффективному спеканию и получению высокоплотного материала. Наибольший практический интерес представляют изделия с однородной керамической структурой, характеризуемой минимальным значением дисперсии распределения кристаллических зерен по размерам.

Отметим, что третья стадия спекания является наиболее медленной и для получения беспористых материалов с высокой плотностью необходима продолжительная изотермическая выдержка. Эта стадия характеризуется уменьшением скорости усадки по сравнению со второй, так как процесс уплотнения лимитируется диффузионным рассасыванием изолированных пор.

Рассматривая процесс спекания в целом, следует подчеркнуть, что отчетливой границы между указанными тремя стадиями нет. И на промежуточной стадии уплотнение реальной заготовки в ее различных объемах может определяться процессами, характерными как для ранней, так и для поздней стадии. Сложность явлений, происходящих в порошковой прессовке при ее нагревании, не позволяет дать единое теоретическое описание процесса спекания. На данном этапе развития теории и практики вполне оправданным является феноменологическое описание процесса с последующим уточнением физического смысла эмпирических коэффициентов.

### Интенсификация процесса спекания

Одним из важнейших способов интенсификации процесса спекания порошков являются введение в систему жидкой фазы и горячее прессование.

Механизм и кинетика процесса спекания в присутствии *жидкой фазы* зависят от многих факторов: состава и количества жидкой фазы, размера и конфигурации кристаллических зерен, характера смачиваемости их жидкой фазой, взаимной растворимости компонентов жидкой и твердой фаз и др.

Жидкая фаза в системе может появляться в результате добавления в шихту специальных легкоплавких добавок и путем образования эвтектик между компонентами шихты. На первой стадии процесса спекания в этом случае образовавшаяся между частицами жидкая прослойка играет роль смазки, облегчающей взаимное перемещение частиц и приводящей к уплотнению заготовки. Для получения удовлетворительных результатов вязкость жидкой фазы должна быть такой, чтобы уплотнение происходило в приемлемые сроки без деформации и коробления изделия под действием силы тяжести. Эта стадия может привести к полному завершению уплотнения, если объем жидкой фазы, присутствующей в системе при

температуре спекания, достаточен для заполнения промежутков между частицами. Если вещество твердой фазы частично растворимо в жидкой, то на второй стадии спекания увеличение плотности заготовки происходит за счет процессов растворения и роста зерен твердой фазы. В этом случае при относительно малых количествах расплава в местах контактов частиц могут возникать достаточно большие давления и деформации частиц, вследствие чего участки зерен, находящихся в контакте, растворяются (за счет их более высокого химического потенциала) и осаждаются на периферийных частях. В результате этого процесса центры зерен сближаются, а также происходит растворение более мелких зерен и рост за их счет крупных. Наконец, третья стадия приводит к завершению процесса путем обычного твердофазного спекания.

Другими важными путями интенсификации спекания являются повышенные температуры процесса, физическое и химическое активирование спекания.

*Увеличение температуры* спекания сопровождается ускорением массопереноса и, как следствие, более интенсивным спеканием. Однако при этом надо учитывать возможности диссоциации и увеличения летучести некоторых компонентов керамики, что может существенно ухудшить ее электрофизические свойства. Кроме того, при этом интенсифицируется рекристаллизация, а также происходит слияние мелких пор в крупные с образованием в некоторых случаях раковин, что нежелательно.

*Физическое активирование* достигается следующими методами: спеканием в переменном магнитном поле, спеканием предварительно деформированных материалов, воздействием ультразвуковых колебаний и др. В частности, воздействие ультразвука на кристаллическую структуру материала способствует интенсификации миграции дислокаций и ускорению диффузионных процессов. Это, в свою очередь, приводит не только к активизации и ускорению спекания, но и значительно повышает плотность и прочность керамики.

*Химическое активирование* может быть осуществлено регулированием состава газовой фазы при спекании, повышением активности продуктов спекания, образующихся в процессе диссоциации соединений, а также за счет химических реакций между компонентами керамики в процессе спекания.

Регулирование состава газовой среды (например, давления кислорода при синтезе оксидной керамики) приводит к отклонению состава керамики от стехиометрического. Это заметно увеличивает концентрацию точечных дефектов, следствием чего являются возрастание коэффициентов диффузии компонентов и интенсификация массопереноса. Однако при этом также возможно значительное ускорение процессов рекристаллизации.

Химическое взаимодействие между компонентами керамики в процессе спекания осуществляется в технологии получения ке-

рамических изделий с применением однократного обжига. В этой технологии, как уже отмечалось в начале главы, в качестве шихты используют смеси порошков непрореагировавших химических соединений, которые в процессе спекания взаимодействуют с образованием керамики. В этом случае в процессе обжига обычно происходит значительная усадка заготовки (до 15—30 %) по сравнению с технологией получения керамических изделий с применением двукратного обжига (до 6—10 %), т. е. когда в качестве шихты при формовании изделия используется предварительно синтезированный материал. Однако с точки зрения достижения хороших электрофизических характеристик и их воспроизводимости технология однократным обжигом имеет преимущества перед двукратным обжигом.

Плотность керамики, полученная однократным обжигом, выше и не зависит от давления предварительного прессования, усадка при обжиге продолжается до тех пор, пока образцы не достигнут одной и той же определенной плотности. Это объясняется тем, что если при обычном спекании предварительно синтезированного порошка движущей силой процесса является только уменьшение площади поверхности порошка, т. е. снижение избыточной свободной поверхностной энергии, то в случае обжига смеси непрореагировавших исходных компонентов взаимодействие между частицами происходит интенсивнее, так как между ними проходят химические реакции и плотное спекание протекает легче. В этом случае давление предварительного прессования оказывает незначительное влияние на разброс характеристик (диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и др.) как в пределах одного образца, так и партии. Однородность этих характеристик в случае однократного обжига выше.

### Горячее прессование

Горячее прессование является одним из важнейших методов интенсификации спекания. При горячем прессовании процесс формования производится при таких температурах, когда наряду с прессованием заготовки происходит и ее спекание. Благодаря совмещению этих двух операций существенно сокращается технологический процесс изготовления керамического изделия. Метод горячего прессования имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами керамической технологии:

1. Вследствие высоких температур прессования существенно возрастает пластичность зерен шихты, благодаря чему возможно получение керамик с плотностью, близкой к теоретической, даже из трудно спекающихся материалов. Это особенно важно для получения изделий на основе хрупких материалов.

2. Процесс спекания под действием давления протекает быстрее, так как вследствие деформации зерен улучшаются контакты между

ними и ускоряются процессы массопереноса и химического взаимодействия. При этом для достижения заданной плотности керамики возможно применение более низких температур, чем при обычном спекании.

3. Подбирая режимы горячего прессования, можно за счет низких температур и малых длительностей процесса подавлять рост зерен кристаллов и тем самым получать мелкозернистую керамику, а также можно стимулировать аномальный рост зерен в определенных направлениях и получать керамику с анизотропными свойствами.

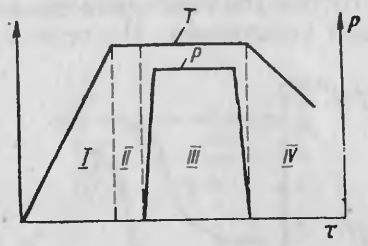



Рис. 7.11. Схема изменения температуры и давления в процессе горячего прессования

4. При горячем прессовании вследствие более низких температур уменьшается скорость испарения компонентов, обладающих высоким давлением паров при обжиге (например PbO), что препятствует изменению состава керамики, содержащей такие компоненты.

5. Так как при горячем прессовании не требуется связки, то устраняется одна из основных причин возникновения пористости и разброса параметров получаемых керамических изделий.

Горячее прессование осуществляется следующим образом. Керамический порошок или предварительно спрессованную заготовку помещают в пресс-форму, которую устанавливают в печь, размещенную на прессе. Нагрев пресс-формы производится с заданной скоростью до необходимой температуры после кратковременной выдержки, при которой к пресс-форме прикладывается требуемое давление. После некоторой выдержки при максимальных давлении и температуре давление снимают и сформованная заготовка охлаждается. На рис. 7.11 представлено схематическое изображение режима горячего прессования.

Скорость нагрева изделия до температуры, оптимальной для прессования керамики данного состава (участок *I*), зависит в основном от габаритов изделия. Длительность начальной выдержки при температуре прессования (участок *II*) определяется процессами выравнивания температуры по сечению изделия. Подъем давления до требуемого, как правило, осуществляется с постоянной скоростью, причем в этот период происходит основная деформация заготовки, составляющая 60—70 % от ее полного размера. Давление при горячем прессовании обычно 20—40 МПа, а скорость его подъема 7—10 МПа/с. Время выдержки при оптимальной температуре под давлением (участок *III*) должно обеспечивать полное протекание процесса спекания во всем объеме заготовки. Обычно это время не превышает 30 мин. Скорость снижения температуры после снятия давления (участок *IV*) должна быть такой, чтобы не

допустить возникновения в заготовке термоупругих напряжений, способных разрушить ее.

Свойства горячепрессованных керамических изделий существенно зависят от режима прессования. Значительная деформационная способность керамической шихты имеет место только в определенном температурном интервале, границы которого определяются гранулометрическим составом порошка, его активностью, режимами нагрева и выдержки под давлением.

При горячем прессовании керамики можно выделить три стадии уплотнения. На первой стадии идет интенсивный рост плотности за счет сдвига и скольжения частиц, при этом наблюдается деформация только приконтактных зон частиц. На второй стадии имеют место граничное скольжение частиц и их объемная деформация, в отдельных зернах наблюдается появление линий скольжения. На третьей стадии происходит объемная деформация уже всех зерен, возрастает плотность линий сдвига в каждом зерне, интенсивно развиваются в них процессы поверхностной и объемной диффузии. Таким образом, спекание под действием давления значительно интенсифицируется, в результате чего достижение заданной плотности керамики происходит при температурах на 150—200 °С ниже температуры спекания обычного керамического изделия (рис. 7.12). Это обстоятельство обусловливает различие в свойствах горячепрессованных и обычно спеченных керамических изделий. Так, горячее прессование — хороший способ изготовления плотных, с высокой твердостью и малой внутренней пористостью однородных керамических материалов. Благодаря малой внутренней пористости электрическая прочность диэлектрика может быть на полпорядка выше по сравнению с прочностью образцов, прошедших обычный обжиг. Однако даже при высокой плотности горячепрессованных керамических изделий их сегнетоэлектрические или ферромагнитные свойства значительно хуже и желаемые характеристики получить трудно (рис. 7.13, 7.14). Для получения горячепрессованной керамики с высокими характеристиками необходимо производить дополнительную ее термообработку при более высоких температурах либо повышать температуру горячего прессования. Предполагается, что ухудшение указанных свойств керамики обусловлено как высокими остаточными внутренними напряжениями в изделиях, так и нарушением

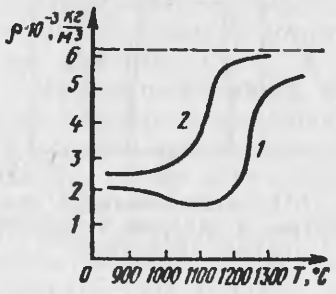



Рис. 7.12. Графики зависимости кажущейся плотности от максимальной температуры обжига для керамики $BaTiO_3$. Плотность $BaTiO_3$ в монокристаллическом состоянии $6{,}1 \times 10^3$ кг/м³:

*1* — обычный обжиг; *2* — горячее прессование при давлении 20 МПа

стехиометрии состава (в случае оксидной керамики) вследствие ухудшения равновесного вхождения кислорода при сравнительно низких температурах и малых длительностях горячего прессования.

Другой проблемой при горячем прессовании является изготовление пресс-форм, которые не реагировали бы с заготовкой при высоких температурах и обладали бы высокой механической прочностью. В настоящее время пресс-формы изготовляют из керамики и из жаропрочных сплавов на никелевой основе. Все

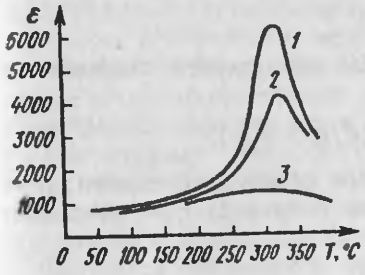



Рис. 7.13. Графики температурной зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 100 кГц циркониево-титаносвинцовой керамики (ЦТС), полученной при разных условиях:

*1* — спекание при $T=1300$ °С; *2* — горячее прессование при $T=1200$ °С, $P=20$ МПа и времени 30 мин; *3* — горячее прессование при $T=800$ °С, $P=70$ МПа и времени 30 мин

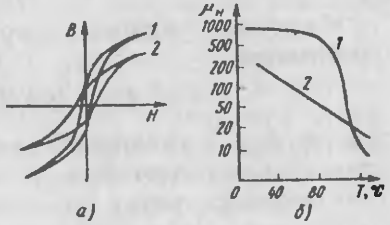



Рис. 7.14. Изменение магнитных свойств никель-цинкового феррита в зависимости от условий получения:

*а* — петля гистерезиса феррита после спекания *(1)* и после горячего прессования *(2)*; *б* — температурная зависимость начальной магнитной проницаемости феррита после спекания *(1)* и после горячего прессования *(2)*

большее применение находят пресс-формы из карбида кремния, которые выдерживают высокие рабочие температуры и до 100 рабочих циклов горячего прессования.

Одной из перспективных разновидностей рассматриваемого метода является *изостатическое горячее прессование*. Оно отличается от холодного изостатического прессования тем, что в связи с высокими температурами процесса (600—1500 °С) средой для создания давления служит химически инертный или малоактивный газ, а передающая эластичная оболочка является не резиновой, а металлической.

Кинетика спекания. Разнообразие и сложность процессов, протекающих при спекании, настолько велики, что невозможно найти количественный критерий, который вполне определенно и однозначно характеризовал бы процесс спекания. Чаще всего в качестве такого критерия выбирают степень уплотнения или упрочнения образцов, однако лучшее понимание явлений достигается при применении комплекса характеристик.

Среди большого числа уравнений, описывающих кинетику уплотнения порошковых тел при спекании, в наилучшем соответствии с экспериментом в широком интервале изменений условий процесса находится феноменологическое выражение

$$\mathrm{d}V/(V\,\mathrm{d}\tau) = -q\,(V/V_0)^m,$$

где $V$ — объем пор в момент времени $\tau$; $V_0$ — объем пор при $\tau=0$; $q=\mathrm{d}V/(V_0\mathrm{d}\tau)$ имеет смысл скорости относительного сокращения объема пор в начале изотермического процесса; $m$ — константа. В результате интегрирования данного выражения получается

$$V = V_0\,(1 + q\,m\,\tau)^{-1/m}.$$

Изменение уплотнения при горячем прессовании описывается уравнением

$$\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}\tau = (\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}\tau)_s + {}^3/_4\,[P/\eta\,(1-\rho)],$$

где $(\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}\tau)_s$ — уплотнение прессовки при обычном спекании; $\rho$ — относительная плотность; $P$ — внешнее давление; $\eta$ — динамическая вязкость среды.

## Управление структурообразованием в керамике в процессе спекания

При рассмотрении процессов термической обработки заготовок уже отмечалось, что параметры микроструктуры керамики в значительной степени определяют ее свойства. Эта взаимосвязь будет проиллюстрирована на характерных примерах диэлектрической и магнитной керамик. Здесь же на примере ферритовой керамики систематизируем факторы, определяющие микроструктуру керамики в процессе ее синтеза. Основные процессы формирования микроструктуры ферритовой керамики происходят в процессе рекристаллизации на конечной стадии технологического цикла спекания. Помимо основных параметров стадии спекания — температурно-временного режима и газовой атмосферы — на параметры формирующейся микроструктуры керамики значительное влияние оказывают такие факторы, определяющие кинетику процесса, как физико-химическое состояние исходных компонентов, степень их помола, однородность перемешивания, режим предварительного спекания, способ и условия формования заготовок и т. д.

*Физико-химическое состояние исходных компонентов* (или их химико-термическая предыстория), а также свойства ферритизированной шихты определяют скорость и характер процессов спекания и рекристаллизации керамики, формирующих в конечном итоге микроструктуру ферритов. Так, например, на физико-химические характеристики порошков оксида железа существенное влияние оказывает температура прокаливания исходного карбо-

ната железа, которая может меняться от 400 до 1000 °С. Изменение размеров частиц порошка $Fe_2O_3$ и степени дефектности их кристаллической решетки в зависимости от температуры прокаливания отражается на процессе спекания ферритовых изделий и соответственно на процессах формования их микроструктуры. Так, наибольшую плотность литийсодержащих ферритов получают на образцах, в состав которых входит оксид железа, прокаленный при 850 °С. При этом происходит наиболее равномерный рост зерен и обеспечивается получение заданной техническими условиями коэрцитивной силы ферритовых сердечников. При более низкой температуре прокаливания получаемые порошки имеют более высокую удельную поверхность, меньшую плотность получаемой керамики и худшую однородность размеров зерен микроструктуры. При температуре прокаливания выше 850 °С увеличивается пористость получаемых ферритов, что также приводит к ухудшению их свойств. Таким образом, управление концентрацией структурных дефектов в решетке порошков оксида железа (и других оксидов — компонентов феррита) позволяет управлять величиной зерен микроструктуры и однородностью распределения их по размерам.

Процессы спекания и рекристаллизации ферритов регулируют также с помощью режимов предварительного обжига исходной смеси порошков (ферритизация). Так, при прочих равных условиях с повышением температуры ферритизации активность получаемой шихты уменьшается, что приводит к замедлению скорости процессов спекания и формированию мелкокристаллической структуры в получаемой керамике. Уменьшение активности ферритизированной шихты обусловливается уменьшением содержания в ней после предварительного обжига второй фазы в виде промежуточных продуктов или непрореагировавших оксидов, а также пор. Наличие дисперсных частиц второй фазы и их неоднородное распределение часто приводят к аномальному росту зерен в процессе спекания.

Значительное влияние на свойства ферритов, содержащих ионы, способных изменять валентность при прогреве на воздухе, например марганецсодержащих, оказывают выделения второй фазы $Fe_2O_3$, обусловленные окислительными процессами по схеме $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$. Кинетика такого процесса существенно зависит от скорости охлаждения и температуры ферритизации: чем выше температура первичной ферритизации и ниже скорость охлаждения, тем интенсивнее идет процесс распада твердого раствора шпинели. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в интервале 900—700 °С. Аналогичный процесс протекает и при нагреве спекаемых изделий из Mn—Zn феррита на воздухе: вследствие окисления $Mn^{2+}$ до $Mn^{3+}$ при 400—700 °С появляются частицы $Fe_2O_3$, которые вновь растворяются при повышении температуры до 800 °С. Полное растворение $Fe_2O_3$ происходит при увеличении температуры до 1300 °С. С увеличением скорости нагрева такая

повторная ферритизация заканчивается при более высокой температуре, чем при медленном нагреве. Сохранившиеся включения $Fe_2O_3$ оказывают следующее влияние на формирование микроструктуры спекаемых ферритов. Во время нагрева изделий до температуры ниже начала растворения $Fe_2O_3$ мелкодисперсные включения на границах зерен служат эффективным барьером для движения границ зерен. По мере растворения частиц $Fe_2O_3$ начинается рост зерен, причем неоднородное растворение $Fe_2O_3$ приводит к протеканию неравномерной миграции границ, т. е. к вторичной рекристаллизации и огрублению структуры. Растворение частиц $Fe_2O_3$ до начала интенсивной миграции границ зерен приводит к формированию однородной микроструктуры Mn—Zn ферритов. В этом случае зерна формируются в процессе равномерно протекающей собирательной рекристаллизации.

Важное значение для получения однородной по величине зеренной структуры керамики имеет *гранулометрический состав ферритизованного порошка*, равномерность распределения частиц порошка по размерам после вторичного помола. Чем неоднороднее распределение частиц по размерам, тем вероятнее оптимальный рост отдельных зерен в спеченном изделии, приводящий в конечном итоге к повышению островной разнозернистости структуры. При этом существенное влияние на кинетику спекания и рекристаллизации, микроструктуру и свойства ферритов оказывают искажения кристаллической решетки зерен порошка, образующиеся в результате помола.

Установлено, что начиная с некоторого определенного времени вторичного помола дальнейшее его увеличение не вызывает роста диспергирования ферритизованного порошка, но продолжает сказываться на повышении концентрации структурных дефектов. Эффект механической активации порошков в процессе помола используется с целью формирования микроструктуры ферритов, керамики на основе $Al_2O_3$ и др. Для этого в состав шихты вводят определенное количество ($\sim$10 % по массе) крупных частиц, которые должны выполнять роль искусственных центров вторичной рекристаллизации (ЦВР). Основанные требования, предъявляемые к физико-химическим характеристикам подобных крупных частиц, чтобы они служили искусственными ЦВР, следующие: меньшую, чем у других зерен, величину объемной энергии, т. е. меньшую концентрацию дефектов; больший размер, чем зерна матрицы; отличную от окружающих зерен кристаллографическую огранку.

В технологии ферритов в качестве искусственных ЦВР используются частицы, размер которых примерно на порядок больше частиц основной ферритовой шихты, и приготовляются они путем ферритизации при более высокой температуре, чем основная масса. Количество вводимых ЦВР определяется конечным размером зерен микроструктуры, которую необходимо сформировать в процессе спекания, так как рост ЦВР за счет основной массы должен про-

исходить до их взаимного столкновения. При этом имеется четкое соответствие среднего размера зерен спеченной керамики с количеством крупных частиц, введенных в исходные порошки: корень кубический обратной величины процентного содержания крупных частиц $h$ пропорционален среднему размеру зерна $\overline{D}$ в спеченной керамике:

$$\overline{D} = K\sqrt[3]{1/h},$$

где $K$ — постоянная, зависящая от природы спекаемого материала.

Таким образом, введение в шихту искусственных ЦВР позволяет управлять величиной зерна микроструктуры керамики, повышать однородность распределения зерен по размерам, а также уменьшает пористость керамики. Все это позволяет управлять структурно-чувствительными свойствами ферритов.

*Температурно-временные режимы спекания* относятся к наиболее действенным факторам, влияющим на параметры микроструктуры керамики. Основными параметрами этих режимов являются температура процесса, время выдержки при спекании и скорость нагрева под спекание.

Температура спекания главным образом влияет на скорость роста зерен керамики. Для большинства ферритов скорость миграции межзеренных границ лимитируется в основном диффузией наиболее медленного иона—кислорода. В связи с этим энергия активации процесса роста зерен ферритов различных составов, например с кристаллической решеткой шпинели, лежит в пределах 330—380 Дж/моль. Различия в значениях энергии активации роста зерен зависят от температуры спекания, чистоты сырья, химико-термической предыстории порошка.

Средний размер зерен $\overline{D}$ от времени изотермической выдержки $\tau$ описывается степенной функцией $\overline{D} \sim \tau^n$, причем показатель степени $n$ в процессе спекания может меняться. Так, например, на рис. 7.15 показаны изменения среднего размера зерен и пористости (П) никелевого феррита в зависимости от времени спекания для температур 1350 и 1400 °С. На кривых роста зерен *1* и *2* наблюдаются точки излома (при значении $\overline{D} \approx 10$ мкм), свидетельствующие о смене механизма роста зерен, вследствие чего происходит и смена значения показателя степени $n$. Эта точка достигается тем раньше, чем выше температура спекания, и ее положение зависит также от дисперсности исходного порошка. При этом средний размер пор (кривая *3*) непрерывно увеличивается (рис. 7.15) при общем сокращении их числа.

Значительную роль в формировании микроструктуры играет скорость нагрева под спекание. С повышением скорости нагрева возрастает скорость зарождения центров рекристаллизации и, следовательно, измельчается зеренная структура. При медленном же нагреве зеренная структура укрупняется и характеризуется

существенной неоднородностью. Это обусловлено тем, что реальные прессовки имеют неравномерное распределение плотности по объему, а также различие в длительностях инкубационного периода образования центров кристаллизации $\tau_0$ в разных точках. При медленном нагреве в местах с минимальным $\tau_0$ центры формируются значительно раньше, чем в других участках. В местах же с максимальным $\tau_0$ центры или вообще не появляются, так как они окажутся поглощенными зернами, растущими от центров с минимальным $\tau_0$, или окажутся значительно меньшими по размеру. При скоростном нагреве материал еще до зарождения центров с малым $\tau_0$ нагреется до высокой температуры, в результате чего разница в $\tau_0$ различных участков выравнивается. При этом вследствие образования высокого пересыщения возникает значительно большее число центров и микроструктура формируется более мелкозернистой и однородной, чем при медленном нагреве. Так, например, при получении высококоэрцитивных ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса (для чего необходимо создание мелкозернистой структуры) для изделий небольших размеров ( $\leqslant 1$ мм) в некоторых технологиях используют форсированные режимы спекания: обжиг производят при повышенных температурах при значительных сокращениях продолжительности изотермической выдержки и с предельной скоростью нагрева. Для этого изделия сразу помещают в зону печи с температурой, равной температуре спекания. В результате такого обжига формируется однородная мелкозернистая структура ферритов, что приводит к существенному улучшению электромагнитных параметров.

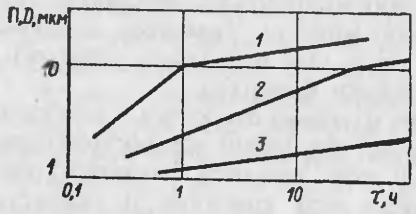



Рис. 7.15. Зависимость среднего размера зерен $\overline{D}$ и размера пор П никелевого феррита от времени изотермической выдержки при спекании:
*1* — обжиг при температуре 1400 °С; *2, 3* — обжиг при 1350 °С

Добавки оксидов различных металлов в состав керамики также относятся к факторам, существенно влияющим на характер и особенности рекристаллизационных процессов, приводя к изменению параметров формирующейся микроструктуры и соответственно структурно-чувствительных свойств. Как уже отмечалось выше, добавки, влияющие на спекание, могут быть разделены на следующие группы: полностью растворимые в кристаллической решетке основных компонентов керамики, т. е. образующие непрерывные ряды твердых растворов; практически нерастворимые, но образующие с компонентами керамики жидкие фазы типа эвтектик; полностью нерастворимые и не образующие жидких фаз. Добавки первой группы влияют на спекание, в основном изменяя концентрации вакансий в подрешетках кристаллических фаз. Это приводит

к изменению всех процессов, протекающих при спекании и рекристаллизации, а также влияет на основные электрофизические свойства керамических материалов. Нерастворимые добавки оказывают тормозящее действие на миграцию границ зерен, приводя к получению мелкозернистой структуры и определяя плотность получаемой керамики. Добавки, обеспечивающие спекание в присутствии жидкой фазы, как правило, интенсифицируют процессы спекания, а также влияют на процессы рекристаллизации, ускоряя или замедляя их на определенных стадиях.

Выбор добавок и режимов термической обработки керамики должны опираться на следующую закономерность: медленный рост зерен способствует увеличению плотности, повышение же скорости роста зерен замедляет уплотнение спекаемых материалов, что связано с увеличением внутризеренной пористости. Поэтому для получения крупнозернистого материала, обладающего высокой плотностью, необходимо затормозить рост зерен на начальной стадии до полного удаления пор, а затем уже обеспечить рост зерен в беспористой матрице. Для получения мелкозернистого керамического материала термическая обработка и добавки должны обеспечить эффективное торможение процесса роста зерен до достижения требуемой плотности. Приведем несколько примеров использования добавок для формирования микроструктуры ферритов.

Введение в ферриты ZnO или CdO, являющихся растворимыми добавками, приводит к ускорению роста зерен. Например, в магниймарганцевых ферритах замена MgO на ZnO способствует ускорению роста зерен вплоть до замены 50 % MgO. При этом уменьшается коэрцитивная сила и уменьшается температура Кюри. CdO по сравнению с ZnO приводит к формированию более крупнозернистой структуры.

В качестве примера нерастворимых добавок, способствующих торможению роста зерен в ферритах, следует назвать включения оксида тория, частицы металлического палладия, а также добавки (15 %) мелкодисперсной фракции феррита того же состава, что и спекаемый, но обожженной при более высокой температуре, чем основная шихта. Такого рода добавки используются для уменьшения величины зерен. Так, если на начальной стадии спекания росту зерен обычно препятствуют поры, то при введении включений добавок рост зерен эффективно тормозится ими на всем протяжении процесса спекания: температура спекания образцов с включениями на 100—150 °С выше по сравнению с температурой, используемой при спекании образцов без включений, не приводит к заметному росту зерен и в то же время способствует увеличению плотности ферритов.

Различия в формировании микроструктуры ферритов, спекаемых в присутствии добавок, обеспечивающих появление жидкой фазы, и без них, характеризуется сдвигом по температуре моментов

начала роста зерен и качественными отличиями в механизмах их роста в разных температурных интервалах. При спекании ферритов (например, магниймарганцевых с флюсовой добавкой $Bi_2O_3$) жидкая фаза появляется на ранних стадиях при температуре около 650—700 °С. Равномерно распределяясь между частицами исходного порошка, она уменьшает межчастичное трение и облегчает взаимное перемещение частиц. При этом происходит частичное растворение поверхностных выступов с малым радиусом кривизны, частицы становятся более изометрическими, что приводит к более плотной упаковке и к более раннему началу спекания. Процесс роста зерна в этом случае лимитируется диффузионным массопереносом материала через прослойку жидкой фазы. Эта прослойка по границам зерен препятствует протеканию обычного процесса межзеренной собирательной рекристаллизации. С повышением температуры обжига происходит испарение и частичное вытекание жидкой фазы, в результате чего становится возможным непосредственный контакт между зернами, что приводит к началу обычной межзеренной собирательной рекристаллизации, обеспечивающей более быстрый рост зерен.

Для сравнения отметим, что без добавок и соответственно без жидкой фазы необходимый контакт частиц, приводящий к началу процесса роста зерен, достигается при температуре на 250—300 °С выше, чем в присутствии жидкой фазы. Кроме того, при спекании ферритов без добавок зерна растут в основном локально неоднородно, что способствует протеканию вторичной рекристаллизации и увеличению неоднородности распределения зерен по размерам (разнозернистости микроструктуры). Этап медленного роста зерен в этом случае практически отсутствует, поэтому скорость роста зерен при подъеме температуры до 1050—1100 °С превосходит скорость роста зерен для ферритов с добавками. При температуре выше 1250 °С значения скоростей роста в обоих случаях выравниваются в результате того, что при этих температурах спекание происходит примерно в одинаковых условиях. Однако различие в предыдущем этапе формирования микроструктуры приводит к тому, что максимальная разнозернистость формируемой микроструктуры ферритов без добавок существенно больше, чем ферритов с добавками.

*Управление составом газовой среды* при спекании также позволяет осуществлять контроль процессов формирования микроструктуры. Так, например, обжиг марганецсодержащих ферритов на воздухе и в вакууме приводит к следующим различиям в формировании микроструктуры:

обжиг в вакууме приводит к сдвигу начала формирования микроструктуры ферритов в область более низких температур;

при одинаковых температурах обжига зеренная структура ферритов, спеченных в вакууме, крупнее и однороднее, чем в случае нагрева на воздухе.

Отмеченные различия являются в основном следствием изменения условий ферритообразования с участием оксидов двух- и трехвалентного марганца и появления фазы $Fe_2O_3$ на стадии нагрева под спекание. Кроме того, вакуум на начальных стадиях спекания приводит к увеличению скорости зарастания пор, что способствует получению более высокоплотных ферритов. Эти процессы и приводят к формированию крупнозернистой и однородной по размерам зерен микроструктуры, обладающей пониженной плотностью.

Горячее прессование является одним из важнейших методов управления микроструктурой синтезируемых керамических материалов. Несмотря на сложность оборудования и малую производительность, этот метод приобретает особую ценность при необходимости получения керамических материалов с требуемой величиной зерен, высокой их однородностью и плотностью, близкой к теоретической (пористость менее 0,1 %). Так, высокоплотные мелкозернистые ферриты горячим прессованием получают при температуре на 100—300 °С ниже обычно используемой за счет повышения давления и уменьшения продолжительности изотермической выдержки. При этом размер зерен уменьшается до ~10 раз по сравнению с обычно спеченными ферритами.

Для укрупнения зерен у ферритов, изготовляемых горячим прессованием, используют два варианта технологических режимов: 1) температуру горячего прессования повышают до обычной и одновременно увеличивают продолжительность выдержки, создавая таким образом условия для роста зерен в результате собирательной и вторичной рекристаллизации; 2) проведение после горячего прессования повторного обжига в обычных условиях (или при приложении давления), но при более высоких температурах, чем температура горячего прессования. При этом на первом этапе создаются условия для формирования мелкозернистой матрицы с незначительной пористостью, а на втором — условия для роста зерен в ней. На рекристаллизацию при горячем прессовании оказывают заметное влияние следующие факторы: способ приложения нагрузки, физико-химическое состояние частиц исходных порошков, условия предварительного обжига, состав атмосферы при проведении процесса и т.д. Использование описанных режимов для получения крупнозернистых ферритов обеспечивает снижение пористости до 0,1 % при величине зерен до 150 мкм и высокой их однородности распределения по размерам.

Проведенное рассмотрение влияния основных технологических факторов на микроструктуру синтезируемых керамических материалов показывает, что существует достаточное разнообразие методов управления структурообразованием керамики, обеспечивающих получение керамических материалов для изделий электронной техники с заданными электрофизическими параметрами.

## Методы получения пленочных керамических материалов

Все возрастающие требования развития новой техники не могут быть удовлетворены использованием только изделий из массивной керамики. Ряд таких важных направлений, как микроминиатюризация устройств, снижение энергоемкости, повышение чувствительности и быстродействия элементов при одновременном уменьшении управляющих полей, требуют применения изделий, изготовленных на основе пленочных керамических материалов, методы получения которых сводятся к следующим.

Механическая обработка используется для разрезания, шлифования и полирования массивных заготовок. Для снятия дефектных поверхностных слоев разрезанных и отполированных пластин применяют различные обработки, в частности высокотемпературный обжиг. Метод используется для получения толстых (20 мкм и более) керамических пленок.

Шликерное литье является одним из наиболее распространенных технологических методов получения толстых керамических пленок (свыше 10 мкм). Предварительно синтезированный керамический порошок смешивается с загустителем. Необходимо, чтобы основная фракция порошка состояла из частиц диаметром, в несколько раз меньшим, чем толщина отливаемой пленки. Состав загустителя выбирается из условий эластичности, наилучшего образования и текучести шликера. Существует несколько разновидностей метода. В одной из них шликер разливается на подложке (керамической; металлической, в качестве которой используются, например, платина, палладий; керамической, покрытой пленкой металла, и др.), после высыхания пленка спекается при высокой температуре. В другой разновидности шликер готовят из керамического порошка, термопластичной смолы, растворенной в легколетучем органическом растворителе, и смачивающего органического вещества. В качестве растворителя применяют ацетон, бензин, толуол, бутанол, этанол, в качестве связки — каучук, поливинилбутираль и др. Шликер наносится на горизонтальный движущийся транспортер. В результате образуются эластичные пленки, из которых можно вырезать элементы необходимой конфигурации. Высокотемпературная термообработка проводится на последнем технологическом этапе. Свободные пленки можно также приготовить разливом водного шликера на органическую подложку с последующим высокотемпературным обжигом.

Метод седиментации основан на направленном движении частиц в поле действия гравитационных, электрических или центробежных сил. Этот метод рассмотрим на примере осаждения частиц в поле центробежных сил.

Из тонкодисперсного керамического порошка приготовляется суспензия в подходящей диспергирующей жидкости. Осаждение

частиц этой суспензии производят в центрифуге при ускорении до 2000 *g*. Поскольку мелкие частицы способны к агрегированию, для измельчения агрегатов перед нанесением слоя применяется ультразвуковая обработка суспензии. Помол и отгонка тонкодисперсных частиц проводится в дисперсионной среде со сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью, способствующей разделению частиц. При этом дисперсионная среда должна не только противодействовать образованию агломератов в суспензии и в пленке, но и связывать осажденные на подложку частицы, чтобы при удалении жидкости пленка не смывалась. Толщина нанесенной пленки определяется временем нанесения и плотностью суспензии. В качестве подложек используются металлы, керамика, монокристаллы диэлектриков с высокой стойкостью к воздействию повышенных температур. Полученные осадки подвергаются спеканию. Выбор режимов подъема температуры и выдержки при заданной температуре определяется условиями получения необходимых диэлектрических свойств пленок. Минимальные толщины получаемых этим методом пленок керамики составляют 2—5 мкм.

Плотные седименты получают в электрическом поле. При электрофоретическом осаждении частицы вещества, находящиеся в суспензии, принимают заряд адсорбированных ионов, образующихся за счет частично диссоциированной жидкой среды. В результате этого возникает упорядоченное движение частиц под действием электрического поля и осаждение их на подложке. Критериями пригодности суспензии для электрофореза служат электрокинетический потенциал, устойчивость суспензии под влиянием внешнего электрического поля, обратимость агрегирования в поле. Величина электрокинетического потенциала регулируется составом суспензии диспергирующей среды, в которую обычно входят высокоатомные спирты (метиловый, этиловый, изопропиленовый и др.). Заряд частиц в спиртовой фазе можно изменить, вводя растворимые соли или воду.

Методы осаждения пленок из газовой фазы не относятся к керамической технологии, тем не менее позволяют получать пленки керамических материалов, близкие по структуре к пленкам, получаемым методом спекания. К основным методам нанесения пленок из газовой фазы относятся газоплазменный, термическое вакуумное испарение и катодное распыление. В тонкопленочной технологии эти методы являются универсальными. Как уже отмечалось в предыдущих главах, в зависимости от условий осаждения получаемые пленки могут иметь стеклообразную структуру, поли- и монокристаллическую, а также смешанную, т. е. состоящую из кристаллических и стекловидных компонентов. Во всех этих методах твердое состояние исходного материала (в качестве которого используются предварительно синтезированные керамические порошки и спеки) разрушается за счет распыления или испарения материала, затем материал воссозда-

ется при осаждении на подложке. При этом в процессе переноса вещества возможна химическая диссоциация сложных молекул исходного материала. Для диссоциирующих материалов типа оксидных (например, $BaTiO_3$) наиболее сложным в технологическом процессе является обеспечение стехиометрии получаемых слоев. При достаточно полной стехиометрии концентрация структурных дефектов в пленках может быть ниже, чем в пленках, получаемых методом спекания.

Рассмотрим особенности газоплазменного метода нанесения пленок керамических материалов (особенности методы термического вакуумного испарения и катодного распыления рассматривались в технологии получения стеклообразных пленок).

*Газоплазменный метод* нанесения пленок сочетает в себе достоинства тонкопленочной технологии, обеспечивающей высокое качество пленок, и толстопленочной. обеспечивающей высокую скорость осаждения. Для нанесения пленок используется разогретая до высокой температуры газовая струя, в которой расплавляются частицы порошка исходного материала. Подложку устанавливают в держателе перед газовой горелкой, температуру которой можно регулировать. В сопло горелки вводится керамический стержень или порошковый материал, который плавится и переносится на поверхность подложки плазменной струей. Для обеспечения равномерности покрытия подложку или горелку перемещают по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Метод позволяет получать пленки толщиной от 1 мкм до нескольких миллиметров при скорости осаждения $> 4$ мкм/мин.

*Свойства керамических пленок* могут отличаться от свойств объемного материала; имеется два различия в их свойствах.

Изготовление тонкой пленки с плотностью дефектов одного порядка с высококачественной керамикой является еще весьма сложной проблемой из-за несовершенства технологии и влияния границ раздела. Вследствие этого структурно-чувствительные свойства пленок обычно выражены слабее, чем в массивной керамике.

Специфика квазидвумерного состояния пленок проявляется в возникновении размерных эффектов, приводящих к изменению свойств этих пленок. Однако влияние размерных эффектов не всегда проявляется отчетливо из-за вуалирующего действия дефектов.

## § 7.2. ТЕХНОЛОГИЯ ВАЖНЕЙШИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### Установочная керамика

Особенности технологии установочной керамики рассмотрим на примере важнейших материалов, предназначенных для изготовления подложек микросхем. К ним в первую очередь относятся керамики на основе оксида алюминия и оксида бериллия.

Среди неоксидных материалов перспективной является керамика на основе карбида кремния.

Большинство мощных микросхем изготовляются на керамических подложках из оксида алюминия: высокоглиноземистая керамика 22ХС (96 % $Al_2O_3$) и поликор (99,7 % $Al_2O_3$).

Различают несколько полиморфных модификаций оксида алюминия: α-, β- и γ-$Al_2O_3$. α-$Al_2O_3$, корунд, главная кристаллическая фаза изделий из керамики на основе оксида алюминия, относится к тригональной сингонии, плавится при температуре 2050 °С. β-$Al_2O_3$ имеет гексагональную кристаллическую решетку и не является чистой модификацией оксида алюминия. Это условное обозначение определенной группы алюминатов, отличающихся высоким содержанием $Al_2O_3$. γ-$Al_2O_3$ имеет кубическую кристаллическую решетку (типа шпинели) и отличается от корунда повышенной химической активностью. При нагреве выше 1100 °С γ-$Al_2O_3$ необратимо переходит в α-$Al_2O_3$ с уменьшением объема до 14 %.

Сырьем для производства керамики 22ХС и поликора в основном является технический глинозем (содержание примесей, в основном оксида натрия, менее 0,2 % мас.), в котором в значительных количествах может присутствовать фаза γ-$Al_2O_3$, приводящая при спекании керамики к существенной усадке (до 29 %). Шелочные металлы — примеси, наиболее вредные для высокочастотной керамики. Очистку глинозема от оксида натрия осуществляют выщелачиванием водой, гидротермальной отмывкой при 200 °С или термической обработкой в восстановительной среде при температуре до 1550 °С. Для получения минералогически однородного материала, состоящего полностью из термически устойчивой α-$Al_2O_3$, исходный технический глинозем подвергают обжигу при температуре до 1450 °С для перевода γ-$Al_2O_3$ в α-$Al_2O_3$. Эта операция необходима также для придания глинозему нужных технологических свойств: тонкое измельчение материала после такого твердофазного превращения происходит более интенсивно, получаемый мелкодисперсный порошок характеризуется стабильными удельной поверхностью, гранулометрическим составом и адсорбционной способностью. В ряде случаев, например при получении керамики 22ХС, для активации спекания в шихту добавляют небольшое количество γ-$Al_2O_3$. Кроме технического глинозема для производства особо чистой керамики используется электроплавленный корунд, представляющий собой чистую форму α-$Al_2O_3$, а также оксид алюминия, получаемый термическим разложением некоторых солей алюминия, который представляет собой высокодисперсный порошок, характеризующийся высокой активностью к спеканию.

Помол получаемого α-$Al_2O_3$ в массовом производстве осуществляют в корундовых мельницах с корундовыми шарами. При со-

ставлении шихты учитывается, что в процессе размола происходят износ корунда в мельнице и его намол в шихту.

В керамических материалах, содержащих до 96—98 % $Al_2O_3$, в качестве добавок, интенсифицирующих спекание, используются минерализаторы—стекла на основе $SiO_2$, обеспечивающие жидкофазное спекание. Другими компонентами этих минерализаторов являются оксиды металлов MgO, CaO, BaO, MnO, $Cr_2O_3$, которые оказывают большое влияние на активность минерализатора, определяя вязкость и поверхностное натяжение расплава, растворимость и скорость переноса $Al_2O_3$, тонкую структуру и свойства кристаллофазы, свойства возникающего при спекании межкорундового вещества. При получении керамики 22ХС используют минерализаторы—стекла системы MnO—$SiO_2$—$Cr_2O_3$ в количестве 5—6 % мас. В процессе спекания образуется жидкая фаза, растворяющая в себе основу — оксид алюминия, что обеспечивает наибольшую скорость уплотнения. Стеклофаза при температуре спекания 1600 °С имеет состав (% мас.): $SiO_2$—32, MnO—27, $Al_2O_3$ — 41, $Cr_2O_3$ — 0,5. Оксид хрома, образующий с $Al_2O_3$ твердые растворы (что придает материалам характерный розоватый оттенок), внедряясь в кристаллическую фазу, активирует процессы массопереноса в твердой фазе.

В алюмоксидной керамике, содержащей более 99 % $Al_2O_3$, например поликоре, обычно используют минерализаторы без стеклообразователей. Они интенсифицируют спекание керамики в твердой фазе. Наиболее распространенной добавкой такого рода является MgO (до 0,3 % мас.), не оказывающая влияния на диэлектрические и вакуумные свойства спеченной керамики.

В зависимости от консистенции массы, формы и размеров заготовок для их формования применяют следующие способы: полусухое, горячее или изостатическое прессование, литье и экструзию. В качестве органических связок используют парафин с добавками олеиновой кислоты и воска, поливиниловый спирт с глицерином, смесь метилцеллюлозы с глицерином. Для изготовления подложек для микросхем и других пленочных керамических изделий шликер на основе органического связующего разливают на подложку. После высыхания образуется эластичная пленка, из которой штампованием оформляют пленочные изделия толщиной от 0,05 до 3 мм.

Обжиг заготовок осуществляется в два этапа: удаление технологической связки и собственно обжиг до вакуум—плотного состояния. Первый этап обжига проводится в окислительной среде, а способ и режим его осуществления определяются методом формования изделий. Литые детали средних и больших габаритов обязательно обжигаются в адсорбенте, например глиноземе, для сохранения формы. Выбор максимально допустимой температуры обжига осуществляется из условий достижения необходимой прочности полуфабриката и отсутствия припекания адсорбента. Это определяется химическим составом материала и плотностью сы-

рого изделия. Для керамических деталей из масс 22ХС и поликора температура предварительного обжига составляет соответственно 1100 и 1300 °С. Малогабаритные литые детали обжигают без засыпки на пористых подставках, впитывающих парафиновую связку, а также в адсорбенте, который выгорает в процессе предварительного обжига (например, в графитовом порошке). Средняя скорость нагревания заготовок в температурном интервале размягчения и удаления основной массы связки (60—400 °С) составляет 10—15 °С/ч. При обжиге малогабаритных заготовок в выгорающем адсорбенте средняя скорость нагрева допускается до 50 °С/ч.

Режимы окончательного обжига заготовок устанавливаются обычно из требований получения в спеченном материале заданной микроструктуры — размера зерен кристаллической фазы, количества стеклофазы, объема и размера пор. Эти характеристики определяют физико-механические и электрофизические свойства изделий. Оптимальный фазовый состав для керамики 22ХС (объем кристаллов корунда 90 %; объем межкорундовой фазы 10 %; размер кристаллов корунда 10—20 мкм) достигается обжигом заготовок при температуре 1580—1620 °С в восстановительной среде (водород или смесь водорода с азотом). При производстве подложек микросхем обжиг заготовок допускается при пониженной температуре 1500 °С, что приводит к формированию мелкокристаллической структуры (размер зерна 5—8 мкм) с пониженным содержанием стеклофазы.

Окончательный обжиг заготовок из массы поликора производят при температуре 1800—1900 °С, обеспечивающей достижение плотности керамики, близкой к теоретической.

*Бериллиевую керамику — брокерит* (98 % BeO) — используют для изготовления подложек микросхем повышенной мощности, так как теплопроводность BeO более чем в шесть раз выше $Al_2O_3$. Исходным сырьем для получения BeO является в основном минерал берилл ($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). В чистом минерале содержится около 15 % BeO. Берилл переводят в гидроксид бериллия, обжигая который при температуре 900—1800 °С получают BeO. Изделия из BeO могут быть изготовлены всеми методами керамической технологии.

Спекание керамики на основе BeO определяется следующими свойствами порошков: гранулометрическим составом, удельной поверхностью, прочностью и размером агрегатов, образующихся в результате разложения гидроксида (или солей, оксалата и сернокислого бериллия), а также составом примесей.

Порошки из очень чистой BeO спекаются плохо. Интенсификации спекания способствует добавление порошков BeO, получаемых обжигом гидроксида бериллия (или солей) при пониженной температуре 900 °С. К спекающим добавкам относятся CaO, $UO_2$, SrO, $TiO_2$, $B_2O_3$, $Sc_2O_3$, $ZrO_2$, $Cr_2O_3$. При использовании чистой BeO температура спекания составляет 1800—2000 °С. Введение спекаю-

щих добавок до 1 % позволяет снизить температуру обжига до 1400 °С. В том и другом случаях плотность изделий достигает 95—98 %. Горячее прессование порошков BeO производят при температуре 1600 °С и давлении 15—20 МПа. При этом плотность изделий достигает 98—99 %.

В большей степени распространена технология получения изделий с использованием BeO, полученной обжигом гидроксида бериллия при высокой температуре (1700—1800 °С). Это снижает ее токсичность и способность к распылению. Температура обжига изделий, изготовленных из таких порошков, должна составлять 1900—2000 °С; достигаемая при этом плотность изделий составляет 97—98 % от теоретической. Высокоплотная керамика характеризуется высокой теплопроводностью и прозрачностью в диапазоне длин волн 4—5 мкм. При получении прозрачной керамики в качестве спекающих добавок используются оксиды Li, Mg, Al в количестве до 1 %. Спекание проводят при температуре до 1900 °С в вакууме или газовой среде (водород, азот, воздух) с влажностью менее 1 %. При этом используется активный порошок BeO, получаемый разложением гидроксида, сульфата или карбоната бериллия при пониженной температуре, так как уплотнение оксида бериллия заметно тормозится в присутствии водяных паров.

Керамика брокерит имеет состав 97 % BeO и 3 % стекла системы $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ (0,95 % $SiO_2$; 0,88 % CaO; 1,17 % $Al_2O_3$). Добавка $Al_2O_3$ способствует формированию однородной кристаллической структуры с высоким показателем свойств.

Основные технологические этапы изготовления изделий из керамики брокерит: предварительно обожженный и размолотый оксид бериллия перемешивается со стекловидным мелкоразмолотым минерализатором, и из полученной шихты формуют детали. Формование изделий производят методом горячего литья под давлением или сухим прессованием из порошков с парафиновой связкой. Спекание изделий до вакуумплотного состояния осуществляется при температуре 1700—1800 °С. При спекании керамики в ее составе образуется стеклофаза и возникает остаточная закрытая пористость, составляющая несколько объемных процентов. Это является причиной ухудшения теплопроводности брокерита в сравнении с теплопроводностью чистого плотно спеченного оксида бериллия.

Бериллий и его соединения высокотоксичны, что заметно сдерживает их применение в электронной технике. В связи с этим в последние годы была разработана керамика на основе *карбида кремния* с введением в SiC небольших количеств (1—3 %) спекающих добавок (BeO, $B_4C$, C и др.). Основные характеристики керамики на основе SiC: по теплопроводности [293 Вт/(м·К)] превосходит металлический алюминий, керамики на основе оксида алюминия и оксида бериллия и немного уступает меди; имеет близкий к монокристаллам кремния температурный коэффициент линейного расширения, что позволяет производить прямую пайку кремниевых интег-

ральных микросхем на карбидкремниевой подложке; характеризуется высоким удельным объемным сопротивлением $\rho_V \approx 10^{13}$ Ом·см; имеет высокую механическую прочность при низких и высоких температурах.

Карбид кремния существует в виде двух полиморфных модификаций: кубической β-SiC и гексагональной α-SiC, включающей в себя более 140 политипных структур. β-SiC является метастабильной структурой и при температуре >1400 °С испытывает твердофазное превращение в α-SiC. Порошки α-SiC получают реакцией кокса и кварцевого песка с последующим помолом α-SiC в шаровых мельницах со стальными шарами и отмывкой получаемого продукта от намолотого железа. Наряду с этим традиционным способом большое применение находит технология получения порошков β-SiC (вплоть до субмикронных фракций) плазмохимическим разложением в водороде кремни- и углеродсодержащих органических соединений.

Формование заготовок осуществляют всеми методами керамической технологии. Спекание керамики производят в диапазоне температур 1700—2300 °С. В качестве спекающих добавок используются Cr, B, Be, Ti, Al, C, Si и их соединения, а также порошки метастабильной модификации β-SiC. Подложки для интегральных микросхем с наилучшими электрофизическими параметрами изготовляют горячим прессованием (давление $>5 \cdot 10^7$ Па, температура 2100 °С) субмикронных порошков β-SiC с добавками до 2 % BeO.

### Конденсаторная керамика

Требования, предъявляемые к конденсаторной керамике, в общем виде формулируются следующим образом:

наибольшая диэлектрическая проницаемость при заданном значении ее стабильности при изменении температуры, частоты, напряженности электрического поля и т. д.

минимальные диэлектрические потери;

максимальные электрическая прочность и удельное объемное сопротивление;

высокая устойчивость к электрохимическому старению;

однородность материала и воспроизводимость свойств;

малая стоимость и доступность исходного сырья.

Рассмотрим особенности технологии получения керамических материалов диэлектрика конденсаторов на примере сегнетокерамики.

Сегнетокерамические материалы для конденсаторов могут быть разделены на три группы: материалы с максимальной диэлектрической проницаемостью (группа Н-90), материалы с повышенной температурой стабильностью диэлектрической проницаемости (группы Н-50, Н-30 и др.) и материалы с пониженными диэлектрическими потерями (материал Т-900).

Основой сегнетоэлектрической конденсаторной керамики всех этих групп являются сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа, главным образом $BaTiO_3$, и твердые растворы на его основе. В ряде случаев находят применение $SrTiO_3$, твердые растворы на основе $PbNb_2O_6$. Керамика на основе чистого титаната бария характеризуется тремя точками фазовых переходов: — 80; 0; 120 °С. При температуре ниже —80 °С кристаллы обладают ромбоэдрической структурой; в диапазоне температур от —80 до 0 °С имеют ром-

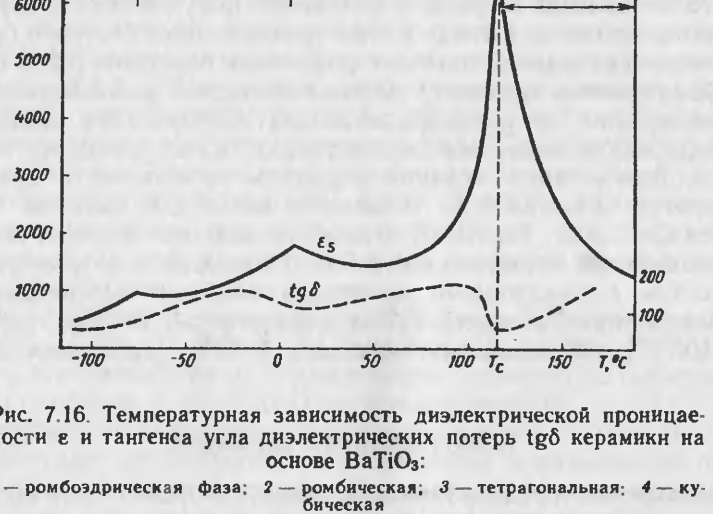



Рис. 7.16. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ керамики на основе $BaTiO_3$:

*1* — ромбоэдрическая фаза; *2* — ромбическая; *3* — тетрагональная; *4* — кубическая

бическую структуру; от 0 до 120 °С — тетрагональную, а при температуре выше точки Кюри (120 °С) у $BaTiO_3$ возникает кубическая структура и спонтанная поляризация исчезает. При этом кристалл из сегнетоэлектрика превращается в параэлектрик. Все отмеченные фазовые переходы сопровождаются изменениями в процессах поляризации, что находит свое отражение на зависимостях ε и tg δ от температуры (рис. 7.16). Как видно из рис. 7.16, ε при комнатной температуре примерно равна 1500, а вблизи температуры Кюри имеет острый максимум, достигая значений 6000—10 000. Такой характер температурной зависимости ε позволяет использовать керамику на основе $BaTiO_3$ в интервале температур от —55 до +85 °С со значением $\varepsilon \approx 1500$. Повышение рабочего значения ε и увеличение ее стабильности при изменении температуры осуществляют на основе следующих принципов: в керамику на основе титаната бария вводят добавки, понижающие температуру Кюри и вызывающие размытие максимума диэлектрической проницаемости при фазовом переходе (этот принцип используется при получении

керамики на основе однофазных твердых растворов); в керамике создают две (или более) отличающиеся по свойствам фазы, приводящие к сглаживанию температурной зависимости $\varepsilon$.

Рассмотрим особенности технологии получения материалов по первому принципу. Он в основном используется при получении керамики, относящейся к группе материалов с максимальной диэлектрической проницаемостью. Для получения диэлектриков данной группы в качестве кристаллической основы применяют однофазные твердые растворы с размытым фазовым переходом (РФП). При этом электрические характеристики материала должны определяться в основном характеристиками этой фазы. Твердые растворы с максимальной диэлектрической проницаемостью в рабочем интервале температур обычно имеют точку Кюри в области температур, близких к комнатной. Наиболее распространены твердые растворы в бинарных системах $BaTiO_3$—$BaZrO_3$, $BaTiO_3$—$BaSnO_3$, $BaTiO_3$—$CaSnO_3$, $BaTiO_3$—$CaZrO_3$.

Диэлектрическая проницаемость этих твердых растворов вблизи комнатной температуры достигает наибольших значений не только за счет смещения точки Кюри, но и за счет сближения температур фазовых переходов из кубической в тетрагональную и из тетрагональной в ромбическую фазы. Наиболее высокие значения диэлектрической проницаемости могут быть достигнуты в керамике с крупнозернистой структурой, которая способствует развитию доменной структуры зерен. При температурах, близких к температуре фазового перехода, механически не зажатые домены вносят заметный вклад в ориентационную составляющую диэлектрической проницаемости. Следует также подчеркнуть, что большую степень размытия фазового перехода в бинарных системах на основе $BaTiO_3$ имеют его твердые растворы с несегнетоэлектрической компонентой (цирконаты и станнаты щелочно-земельных металлов). Твердые растворы $BaTiO_3$ с сегнетоэлектриками структуры перовскита — $SrTiO_3$ или $PbTiO_3$—имеют практически неразмытые фазовые переходы. Однако даже в твердых растворах титанат бария—не сегнетоэлектрик, степень размытия фазового перехода недостаточна для обеспечения необходимой стабильности диэлектрической проницаемости в рабочем интервале температур. Поэтому в технические материалы на основе этих твердых растворов, как правило, вводятся добавки, приводящие к более размытому фазовому переходу.

Особенность поляризации сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом заключается в том, что в таких составах наибольший вклад в диэлектрическую проницаемость дает ориентационная составляющая поляризации, связанная с движением доменных стенок в зернах керамики. При этом нелинейные свойства материалов проявляются даже при температурах, несколько превышающих точку Кюри, за счет наличия остаточной доменной структуры. При более высокой температуре доменная нелинейность исчезает. Предполагается, что на размытие фазового перехода оказывает влияние флук-

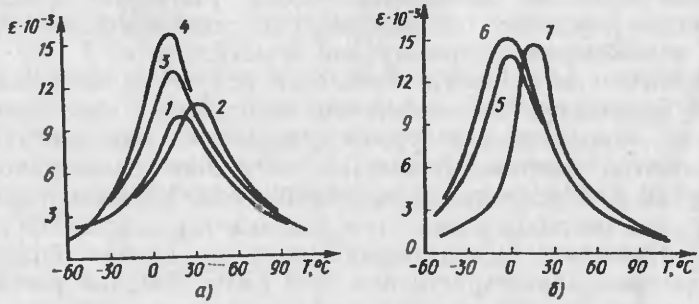



Рис. 7.17. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетокерамических материалов при разных температурах обжига:

*1, 2* — $T$=8000, $T_{обж}$=1320 и 1380 °С соответственно; *3, 4* — ВС=1; $T_{обж}$=1340 и 1400 °С; *5, 6* — БКС, $T_{обж}$=1340 и 1380 °С; *7* — $T$=10000, $T_{обж}$=1360 °С

туация состава, а также механические напряжения, действующие на зерна керамики и их отдельные области — двойники в пределах зерен.

На рис. 7.17 приведены температурные зависимости ε керамических материалов с максимальной диэлектрической проницаемостью, используемых в конденсаторном производстве, а в табл. 7.2 представлены основные характеристики этих материалов.

Изменения диэлектрической проницаемости в интервале температур обжига обусловлены следующими процессами. Сдвиг точки Кюри материала Т-8000 в зависимости от температуры обжига связан с изменением степени сформированности твердого раствора. Для материалов ВС-1 и БКС заметное изменение положения точки Кюри от температуры обжига не наблюдается. Для них ход зависимостей

Таблица 7.2

| Марка материала | ε при 20° С | Интервал рабочих температур, °С | Изменение реверсивной ε (до $E$=0,5 кВ/мм), % | Электрическая прочность, кВ/мм | Основная кристаллическая фаза | Температура Кюри, °С |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Т-8000 | 8000—10000 | —60÷+85 | ±30 | 4—5 | Твердый раствор $BaTiO_3$—$BaZrO_3$ | 20—40 |
| ВС-1 | 12000—14000 | —60÷+85 | ±30 | 4—5 | Твердый раствор $BaTiO_3$—$CaZrO_3$ | 10—20 |
| 0КС | 10000—11000 | —60÷+85 | ±50 | 5—6 | Твердый раствор $BaTiO_3$—$CaSnO_3$ | 0—10 |
| Т-10000 | 12000—15000 | —40÷+85 | ±50 | 3—4 | То же | 20—30 |

меняется только до температуры Кюри (в сегнетоэлектрической области), что связано с увеличением вклада доменного механизма поляризации вследствие укрупнения кристаллитов за счет рекристаллизации при повышенных температурах.

Для приведенных в табл. 7.2 материалов характерно высокое удельное объемное сопротивление не менее $10^{11}$ Ом·см и значение $\mathrm{tg}\delta \approx 0{,}01 \div 0{,}02$ на частоте 1 кГц.

Как видно из зависимостей $\varepsilon = f(T)$ (рис. 7.17), на основе однофазных твердых растворов практически невозможно получить сегнетокерамические материалы с малым изменением диэлектрической проницаемости в широком интервале температур. Поэтому для получения керамических материалов второй группы, т. е. с повышенной температурной стабильностью диэлектрической проницаемости, используют второй из отмеченных выше принципов — в керамике создают две (или более) отличающиеся по свойствам фазы, приводящие к сглаживанию температурной зависимости ε. Рассмотрим две имеющие практическое значение композиции в виде двухфазной смеси.

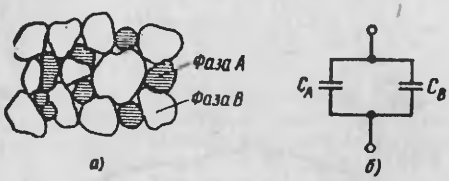



Рис. 7.18. Керамическая композиция на основе смеси двух сегнетоэлектрических фаз *A* и *B* с высокой диэлектрической проницаемостью *(а)* и ее эквивалентная схема *(б)*

Первая композиция представляет собой керамику в виде двух сегнетоэлектрических фаз с высокой диэлектрической проницаемостью, отличающихся точками Кюри, она и ее эквивалентная схема изображены на рис. 7.18. Если фаза *A* имеет высокую диэлектрическую проницаемость, а фаза *B* — низкую, то фаза *B* будет просто подавлять пик диэлектрической проницаемости фазы *A* вблизи температуры Кюри, причем этот эффект оказывается не слишком большим. Однако если фазы *A* и *B* имеют высокие диэлектрические проницаемости, но различные точки Кюри, и если они могут стабильно существовать в единой керамике, то на температурной зависимости диэлектрической проницаемости такого материала возникает два (или более) максимума. Соответствующим подбором фаз *A* и *B* так, чтобы максимумы их ε лежали недалеко друг от друга, удается получать керамические материалы со слабо меняющейся ε в широком диапазоне температур. Примером такого материала является керамика в системе $BaTiO_3$ (95 % мол.) — $NiSnO_3$ (5 % мол.). Получение ее осуществляют обжигом порошков $BaTiO_3$, NiO и $SnO_2$ при температуре 1300—1400 °С. При этом протекает твердофазная реакция

$$95BaTiO_3 + 5NiO + 5SnO_2 \rightarrow \underbrace{x\,Ba(Ti,\,Sn)O_3}_{\text{Фаза } A} + \underbrace{y\,(Ba,\,Ni)TiO_3}_{\text{Фаза } B}$$

в результате которой образуется гетерогенная структура, подобная изображенной на рис. 7.18. Зависимость ε от температуры полученного материала представлена на рис. 7.19. Керамика имеет достаточно высокую диэлектрическую проницаемость, слабо меняющуюся в широком диапазоне температур. На зависимости едва просматриваются слабые максимумы ε при двух температурах: 40 и 110 °С.

Другими примерами гетерогенных композиций рассмотренного вида являются керамические материалы на основе систем $BaO—TiO_2—CeO_2—SnO_2$, $BaO—TiO_2—CeO_2—ZrO_2$, $BaO—TiO_2—CeO_2—TiO_2$, $BaO—TiO_2—CoO—ZrO$, $BaO—TiO_2—La_2O_3—TiO_2$, $BaO—TiO_2—CoO—SnO_2$. Свойства таких керамических материалов, в которых существуют фазы $A$ и $B$ с разными точками Кюри, очень хорошо технологически воспроизводятся и имеют высокую временну́ю стабильность.

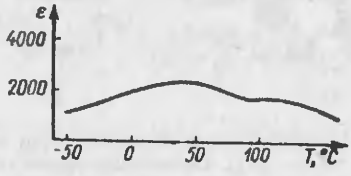



Рис. 7.19. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики в системе $BaTiO_3$ (95% мол.)—$NiSnO_3$ (5% мол.)

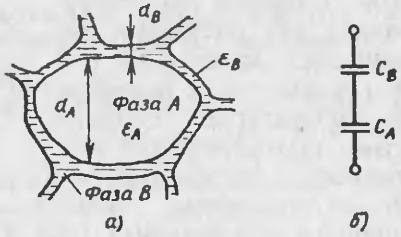



Рис. 7.20. Керамическая композиция на основе фаз с высокой (фаза $A$) и низкой (фаза $B$) диэлектрической проницаемостью:
*а* — модель структуры распределения фаз; *б* — эквивалентная схема модели

Принципиально отличной от рассмотренной является гетерогенная композиция из смеси, содержащей фазу с низкой диэлектрической проницаемостью и фазу с высокой диэлектрической проницаемостью. Структура такой керамики вместе с эквивалентной схемой показана на рис. 7.20. Вокруг зерен с высокой диэлектрической проницаемостью (фаза $A$) расположен непрерывный слой с низкой диэлектрической проницаемостью (фаза $B$). Так как диаметр зерен фазы $A$ ($d$ $A$) много больше толщины прослоек фазы $B$ ($dB$) а $\varepsilon_A \gg \varepsilon_B$, то статические емкости $C_A$ и $C_B$ имеют примерно одинаковое значение, а в целом эти емкости создают бесчисленное количество параллельных и последовательных соединений. Это приводит к подавлению пика диэлектрической проницаемости фазы $A$. Кроме того, если фазы $A$ и $B$ имеют различные температурные коэффициенты линейного расширения, то в фазе $A$ возникнут механические напряжения и максимум диэлектрической проницаемости в точке Кюри у нее еще более сгладится.

Рассмотрим два важнейших способа реализации описанной композиции. Согласно *первому способу*, формирование непрерывного слоя с низкой диэлектрической проницаемостью вокруг зерен с высокой диэлектрической проницаемостью осуществляют путем подбора такой пары мало растворимых друг в друге материалов, в которой фаза $B$ переходит в жидкость при более низкой температуре, чем фаза $A$. Например, в качестве фазы $A$ используют зерна $BaTiO_3$ или $Ba(Sn, Ti)O_3$, а в качестве фазы $B$ — $Bi_2(TiO_3)_3$ или $Bi_2(SnO_3)_3$ (в количестве 3 % мол.), плавящиеся при температуре 1300—1400 °С. Изготовление композиции осуществляется следующим образом. Предварительно синтезируется $BaTiO_3$ обжигом смеси $BaCO_3$ и $TiO_2$ при температуре 1000—1400 °С. Затем составляется шихта из порошков $BaTiO_3$, $Bi_2O_3$ и $SnO_2$.

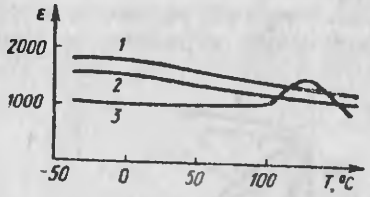



Рис. 7.21. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики в системе $BaTiO_3$ (97% мол.) — $Bi_2(SnO_3)_3$ (3% мол.). Температура предварительного спекания $BaTiO_3$ (°С):
*1* — 1000; *2* — 1200; *3* — 1400

Хорошее спекание сформованного изделия происходит в интервале температур 1320—1400 °С в результате протекания преимущественно следующей реакции:

$$97BaTiO_3 + 3Bi_2O_3 + 9SnO_2 \longrightarrow \underbrace{97BaTiO_3}_{\text{Фаза } A} + \underbrace{3Bi_2(SnO_3)_3}_{\text{Фаза } B}.$$

При этом происходит плавление $Bi_2(SnO_3)_3$ и формование непрерывного тонкого слоя вокруг зерен $BaTiO_3$. На рис. 7.21 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости получаемых таким способом керамических материалов при разных значениях температуры предварительного спекания $BaTiO_3$. Видно, что в достаточно широком диапазоне температур имеет место очень плавная зависимость ε от температуры. Сдвиг кривых в зависимости от температуры предварительного спекания $BaTiO_3$ объясняется различной его химической активностью, приводящей к частичному образованию $BaSnO_3$ и $Bi_2(TiO_3)_3$ при спекании композиции, причем фаза $BaSnO_3$ характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью, а фаза $Bi_2(TiO_3)_3$ — низкой.

*Второй способ* создания керамических материалов, соответствующих рассматриваемой композиции, основан на создании фаз $A$ и $B$ в пределах одного зерна, т. е. на формировании *зонально-оболочечной структуры зерен*. Практически важным примером реализации этого способа является использование следующих двух фаз — титаната бария (температура Кюри 120 °С) и твердого раствора на его основе с размытым фазовым переходом (фаза $B$), температура Кюри которого находится в интервале от —10 до +10 °С, при этом центральная часть зерна представляет собой титанат бария, а

оболочка — твердый раствор. Твердые растворы с указанными свойствами получают путем гетеровалентного замещения титаната бария добавками простых или сложных оксидов трех- и пятивалентных металлов, ионы которых замещают ионы титана или бария, при этом возможны различные схемы компенсации заряда. На рис. 7.22 приведены концентрационные зависимости температуры Кюри некоторых твердых растворов в системах $BaTiO_3$—$Me_2O_3$ ($Me_2O_5$). Для получения керамики с зонально-оболочечной структурой зерен

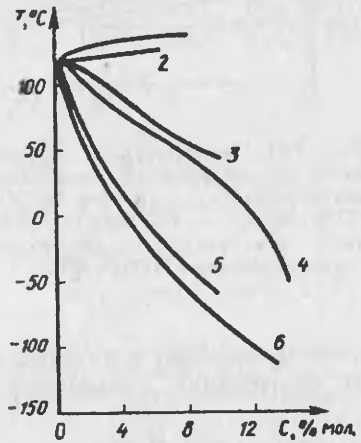



Рис. 7.22. Концентрационная зависимость температуры Кюри твердых растворов $BaTiO_3$ с добавками оксидов: $Al_2O_3$ (*1*); $Yb_2O_3$ (*2*); $Dy_2O_3$ (*3*); $Sm_2O_3$ (*4*); $Pr_2O_3$ (*5*); $Nb_2O_5$ (*6*)

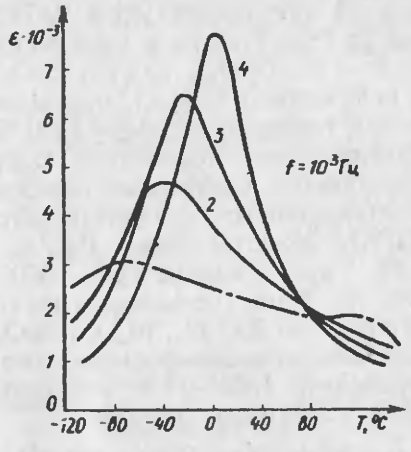



Рис. 7.23. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердого раствора на основе $BaTiO_3$ (96% мол.) — $Ba_{0,5}NbO_3$ (4% мол.). Температура обжига (°С): *1* — 1280; *2* — 1350; *3* — 1420; *4* — 1500

практическое применение получили следующие системы: $BaTiO_3$—$Ba_{0,5}NbO_3$, $BaTiO_3$—$Sm_2O_3$, $BaTiO_3$—$Nb_2O_5$, $BaTiO_3$—$Bi_4Ti_3O_{12}$ и др.

Электрические свойства керамики с зонально-оболочечной структурой зерен очень чувствительны к технологическим режимам приготовления масс и обжига заготовок. Электрические свойства керамики определяются соотношением в зернах концентраций титаната бария и твердого раствора с размытым фазовым переходом (РФП), относительной величиной максимумов диэлектрической проницаемости, присущих $BaTiO_3$ и твердому раствору, а также степенью сформированности твердого раствора, определяющей положение максимума его диэлектрической проницаемости на шкале температур.

В качестве примера на рис. 7.23 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики на основе твердого раствора 96 $BaTiO_3$—4 $Ba_{0,5}NbO_3$ при разных температурах

обжига. Как следует из зависимостей, с повышением температуры обжига максимум диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$ в точке Кюри подавляется, максимум ε фазы твердого раствора растет и смещается в область более высоких температур. Это связано с тем, что с увеличением температуры обжига полнее происходит образование твердого раствора с РФП за счет более глубокого проникновения добавок в глубь зерен. Аналогично, и при варьировании дисперсности компонентов керамической массы также изменяется степень сформированности твердого раствора, что сказывается на температурной зависимости ε получаемого материала. Чем меньше размер исходных частиц шихты, тем в большей их доле происходит образование твердого раствора с РФП, а это приводит к подавлению максимума диэлектрической проницаемости, обусловленного присутствием в середине зерен непрореагировавшего титаната бария. На рис. 7.24 на примере материала ТНС-2500 (система $BaTiO_3$ + твердый раствор $BaTiO_3$—$Sm_2O_3$—$Nb_2O_5$) хорошо видно влияние размера исходных частиц $BaTiO_3$ на температурную зависимость диэлектрической проницаемости керамики.

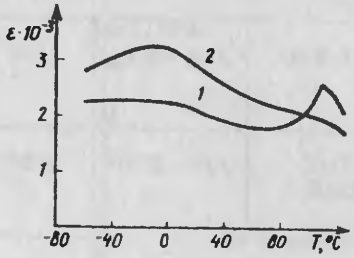



Рис. 7.24. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики ТНС-2500 при различной дисперсности порошка массы. Удельная поверхность порошка (см²/г): *1* — 3000; *2* — 1300

Технологическое развитие принципа получения керамических материалов с зонально-оболочечной структурой привело к созданию новых материалов с повышенной температурной стабильностью диэлектрической проницаемости ($\varepsilon \approx 2500$) и с повышенной диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon \approx 3500$) при стабильности, удовлетворяющей группе Н-50. Характеристики сегнетокерамических материалов стабильных групп по ε приведены в табл. 7.3. Природа этих материалов обусловливает относительно малую зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля. Эти материалы имеют $\operatorname{tg}\delta \approx \approx 0{,}01 \div 0{,}2$ и высокое удельное объемное сопротивление — не менее $10^{11}$ Ом·см.

При рассмотрении особенностей технологии получения конденсаторных сегнетокерамических материалов следует подчеркнуть, что диэлектрическая проницаемость сегнетокерамики и ее температурная зависимость определяются не только составом материала, но и технологией приготовления керамической массы и обжига заготовок.

Отметим некоторые проблемы и перспективы материаловедения конденсаторной сегнетокерамики.

Таблица 7.3

| Марка материала | ε при 20 °С | Относительное изменение ε в интервале температур от −60 до +125 °С | Изменение реверсивной ε (до $E=0{,}5$ кВ/мм), % | Электрическая прочность, кВ/мм | Основная кристаллическая фаза |
|---|---|---|---|---|---|
| Т-1000 | 1600—1800 | ±20 | ±10 | 6 | BaTiO+твердый раствор (Ba, Bi) $TiO_3$ |
| Т-2000 | 2000—2200 | ±30 | ±10 | 6 | $BaTiO_3$+твердый раствор (Ba, Bi), $TrO_3$ |
| ТНС-2500 | 2500—2700 | ±30 | ±10 | 5 | $BaTiO_3$+твердый раствор $BaTiO_3$—$Sm_2O_3$—$Nb_2O_5$ |

Одной из проблем является повышение рабочей напряженности электрического поля в диэлектрике. Важнейшим фактором, определяющим ее величину, является устойчивость титансодержащей керамики к электрохимическому старению, которая зависит при прочих равных условиях от наличия кислородных вакансий в структуре. Электрохимическое старение проходит более интенсивно при образовании кислородных вакансий независимо от вида твердого раствора. С учетом этого принципа сейчас разрабатываются уже все технические материалы. Однако для дальнейшего увеличения рабочих напряженностей электрического поля необходимы проведение исследований и выработка новых концепций оптимальной структуры керамических материалов, материалов со специально подобранными поверхностными фазами зерен, ограничивающими подвижность носителей заряда, и др. При этом обязательным условием является уменьшение зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля. Получение таких материалов требует нахождения компромисса между приемлемыми величинами диэлектрической проницаемости и электрической прочности.

Необходимо дальнейшее изучение фаз на поверхности зерен, по своему составу и структуре отличающихся от их объема. Это обусловлено тем, что такие фазы образуются в сегнетокерамике и во многом определяют ряд специфических свойств этих материалов. В частности, с созданием поверхностных фаз связано и получение полупроводниковой керамики с межзеренными слоями, диэлектрическая проницаемость которой на порядок превышает ε традиционных материалов, достигая 40 000—50 000 и более. В этом случае материалы с межзеренными слоями представляют собой совокупность

полупроводниковых зерен, имеющих изолирующую оболочку. Малая толщина, большая диэлектрическая проницаемость и достаточно высокое удельное сопротивление межзеренных слоев в конечном счете и определяют основные свойства материалов. Керамика с межзеренными слоями может быть получена, например, одновременным легированием титаната бария или изоморфных твердых растворов на его основе двумя видами добавок. К первому виду добавок, ответственных за формирование полупроводниковых свойств зерен, относятся оксиды элементов с валентностью большей, чем у $Ba^{2+}$

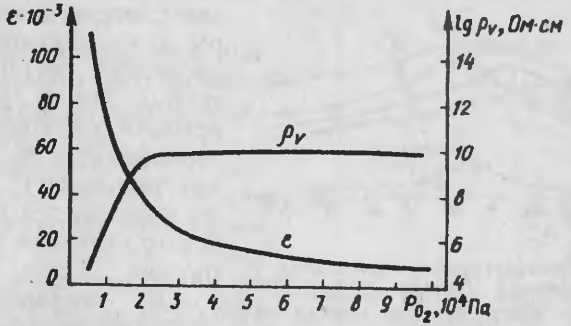



Рис. 7.25. Зависимость ε и $\rho_V$ керамики с межзеренными слоями от парциального давления кислорода

или $Ti^{4+}$, способных замещать последние в кристаллической решетке. Такими оксидами являются, например, $Sb_2O_3$, $Y_2O_3$, $Nb_2O_5$ и некоторые оксиды редкоземельных металлов.

Ко второму виду добавок, обусловливающих формирование диэлектрических свойств межзеренных слоев, относятся компенсирующие добавки — оксиды меди, железа и некоторые другие. Количество вводимых добавок мало (десятые и сотые доли процента) и с позиции получения требуемых свойств материалов очень критично. При этом значительное влияние на электрические свойства керамики оказывают технологические факторы: размер зерен, параметры газовой среды при обжиге, в частности парциальное давление кислорода, определяющее концентрацию кислородных вакансий в кристаллической структуре. Так, например, действие восстановительной газовой среды (малые концентрации кислорода) приводит к образованию кислородных вакансий и соответствующего количества донорных центров (трехвалентный титан или ионизированные кислородные вакансии). При высоких парциальных давлениях кислорода компенсация избыточного положительного заряда, вносимого легирующей добавкой, осуществляется преимущественно за счет вакансий по барию и не связано с образованием донорных центров. Это хорошо иллюстрируется рис. 7.25, где на примере керамики с меж-

зеренными слоями (основная кристаллическая фаза — твердый раствор $BaTiO_3$—$BaSnO_3$, легирующие добавки — оксиды сурьмы и меди) представлены зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объемного сопротивления от парциального давления кислорода при обжиге при температуре 1380 °С. Оптимальное сочетание характеристик ($\varepsilon \approx 50\,000$, $\rho_V \approx 10^9$ Ом·см) обеспечивается при давлении кислорода $2 \cdot 10^4$ Па, что примерно соответствует его содержанию в воздухе (см. рис. 7.25). На рис. 7.26 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов, обожженных при этом давлении в различных режимах. Для сравнения показана зависимость $\varepsilon$ от температуры для исходного твердого раствора $BaTiO_3$—$BaSnO_3$. Видно, что с уменьшением времени выдержки точка Кюри смещается в область низких температур, одновременно наблюдается размытие фазового перехода. Сдвиг температуры Кюри объясняется только неравномерным распределением добавок по объему зерна, поскольку их слишком мало, чтобы существенно влиять на положение этой точки в случае равномерного распределения. Керамический материал с межзеренными слоями на основе системы $BaTiO_3$—$BaSnO_3$, приготовленный по технологии, близкой к оптимальной, при использовании в качестве легирующих добавок оксидов сурьмы и меди имеет $\varepsilon \approx 40 \div 50$ тыс., $\rho_V = 10^9 \div 10^{10}$ Ом·см и $tg\delta = (3 \div 5) \cdot 10^{-2}$.

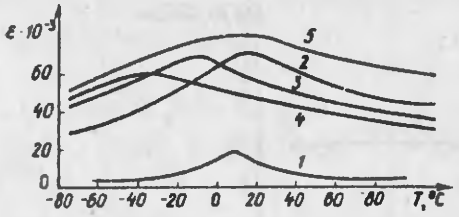



Рис. 7.26. Температурная зависимость $\varepsilon$ твердого раствора $BaTiO_3$—$BaSnO_3$ *(1)* и керамики с межзеренными слоями на его основе для различных режимов обжига *(2—5)*

Наряду с разработкой полупроводниковой керамики с межзеренными слоями важной проблемой является также повышение диэлектрической проницаемости сегнетокерамики. Хотя возможности твердых растворов или сложных соединений на основе титаната бария нельзя считать исчерпанными, большие перспективы для создания керамических материалов с еще более высокой диэлектрической проницаемостью связываются с твердыми растворами на основе свинецсодержащих соединений со структурой перовскита, например $PbFe_{2/3}^{\prime}W_{1/3}O_3$—$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, на основе которых были получены составы с $\varepsilon \approx 18000$. Кроме того, необходимы глубокие фундаментальные исследования принципиально новых путей получения диэлектриков со сверхвысокой диэлектрической проницаемостью.

## Пьезокерамические материалы

Общие требования, предъявляемые к пьезокерамическим материалам:

1. Высокие значения пьезомодуля и коэффициента электромеханической связи.
2. Высокая добротность (низкие потери).
3. Высокая стабильность. Материалы должны иметь малый температурный коэффициент частотной постоянной и хорошие характеристики по временны́м изменениям (старению).

Рассмотрим особенности технологии пьезокерамики на примере твердых растворов цирконата — титаната свинца $PbZrO_3$—$PbTiO_3$ (сокращенно ЦТС), которые являются одними из основных для изготовления пьезокерамических элементов. Кроме того, технология этих материалов отличается рядом характерных особенностей, поэтому они имеют важное значение и для технологии керамики вообще.

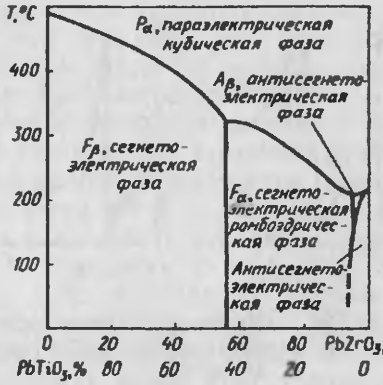



Рис. 7.27. Диаграмма состояния твердого раствора в системе $PbTiO_3$—$PbZrO_3$

Диаграмма фазового состояния твердых растворов состоит из сегнетоэлектрика $PbTiO_3$ и антисегнетоэлектрика $PbZrO_3$ (рис. 7.27). Область существования антисегнетоэлектрической фазы очень узкая, она находится только вблизи $PbZrO_3$. В сегнетоэлектрической фазе при соотношении Zr : Ti=55 : 45 проходит граница, разделяющая ее на тетрагональную и ромбоэдрическую модификации, фазовый переход между которыми является морфотропным.

Керамика, имеющая состав, близкий к этой фазовой границе (53—54 % мол. $PbZrO_3$ и 47—46 % мол. $PbTiO_3$), характеризуется очень высокими пьезоэлектрическими характеристиками.

Достоинством керамики ЦТС помимо большого пьезоэффекта является отсутствие фазовых переходов в интервале температур от —55 до +300 °С, что позволяет создавать пьезокерамические элементы с большим интервалом рабочих температур.

Для модификации свойств керамики ЦТС в нее вводят добавки. Введение ионов $Ba^{2+}$, замещающих ионы $Pb^{2+}$, приводит к понижению температуры Кюри и повышению диэлектрической проницаемости при комнатной температуре. При частичной замене $Pb^{2+}$ на $Sr^{2+}$ наблюдается аналогичный эффект и, кроме того, облегчается проведение обжига.

Если ввести 1—3 % таких оксидов трех- и пятивалентных металлов, как $La_2O_3$, $Nd_2O_3$, $Nb_2O_5$, $Ta_2O_5$, $Sb_2O_3$, $Bi_2O_3$, то понижается коэрцитивная сила и облегчается поляризация, при этом можно получить коэффициент электромеханической связи свыше 0,5. Удельное сопротивление керамики в этом случае возрастает на 2—3 порядка, а механическая добротность снижается в несколько раз, получают сегнетомягкий материал.

При введении $Fe_2O_3$ коэрцитивная сила возрастает; следовательно, поляризация становится более затрудненной, коэффициент электромеханической связи понижается, а механическая добротность повышается, получают сегнетотвердый материал.

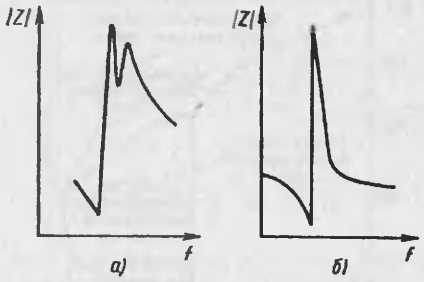



Рис. 7.28. Частотная зависимость полного сопротивления трубчатого вибратора:
*а* — расщепление резонансной частоты; *б* — пример нормальной характеристики

Введение $Cr_2O_3$ или $U_2O_3$ значительно улучшает температурную характеристику частотной постоянной (до $10^{-5}$ $K^{-1}$).

Свойства пьезоэлементов весьма чувствительны к условиям формования заготовок. Проиллюстрируем это на примере вибраторов трубчатой формы.

Как было отмечено в § 7.1, при формовании заготовок прессованием имеет место неравномерное распределение давления и соответственно плотности массы по заготовке. Когда цилиндр формуют двусторонним прессованием, то возникают зоны с неравномерным распределением давления, занимающие 10 % расстояния по диаметру с внешней стороны, а также примерно по 10 % сверху и снизу. Остальная часть заготовки довольно однородная. После обжига такой неоднородной заготовки в керамике могут сформироваться зоны неодинаковых величин упругих констант, что приведет к расщеплению резонансной частоты вибратора (рис. 7.28). Поэтому после операции формования заготовок зоны с неравномерной плотностью, обусловленные неравномерным распределением давления, должны стачиваться, после чего заготовка поступает на обжиг, который проводят при температуре 1200—1300 °С. Чтобы предотвратить взаимодействие заготовок в процессе обжига с инородной подставкой, приводящее к деформации изделий, заготовки должны устанавливаться на подложках, изготовленных также из керамики ЦТС. Очень важной особенностью технологии обжига керамики ЦТС (так же как и других свинецсодержащих керамических материалов) является испарение оксида свинца из заготовок в процессе их спекания при температуре свыше 1100 °С. Следовательно, обычными методами плотную, с воспроизводимыми свойствами керамику получить не удается. Испарение оксида свинца в процессе обжига сви-

нецсодержащих образцов зависит от вида используемых исходных компонентов, способа прессования, в частности давления прессования, от компонента, с которым PbO вступает во взаимодействие, и от того, проводился предварительный обжиг или нет. Наиболее интенсивно испарение оксида свинца происходит из $PbZrO_3$, причем оно происходит постепенно начиная с поверхности, а затем из внутренних областей заготовок и контролируется процессом диффузии пара. Чем выше плотность спрессованной заготовки (т. е. чем выше давление прессования), тем более затруднен массоперенос PbO.

Зависимость скорости испарения от вида исходных компонентов определяется химическим сродством к ним PbO. Так, химическое сродство между PbO и $TiO_2$ больше, чем между PbO и $ZrO_2$, отсюда и скорость испарения из $PbTiO_3$ меньше, чем из $PbZrO_3$.

Таким образом, для изготовления качественной керамики ЦТС с хорошо воспроизводимыми свойствами обжиг заготовок необходимо производить в квазизамкнутой системе с атмосферой, контролируемой по давлению PbO. Для этого заготовки прессуют при максимально возможном давлении (150—800 МПа), чтобы уменьшить испарение PbO, помещают на подложки из керамики ЦТС и накрывают тиглями из платины либо двуслойными тиглями — наружный слой изготовлен из никеля, а внутренний — из $ZrO_2$. Для поддержания в квазизамкнутом объеме нужного давления PbO между заготовками помещают источники паров PbO, сделанные, например, из цирконата свинца и спрессованные при давлениях, значительно меньших, чем заготовки изделий. Так как процесс испарения PbO из прессовок лимитируется диффузионным массопереносом, то необходимое в атмосфере давление паров PbO будет обеспечиваться источниками паров, вследствие чего процесс испарения PbO из заготовок подавляется.

Для предотвращения процесса испарения оксида свинца эффективно использование процессов, приводящих к снижению температур спекания заготовок. Одним из них является получение исходных порошков твердых растворов ЦТС методом термического разложения соосажденных солей. На первом этапе получают керамические порошки твердых растворов $ZrO_2$—$TiO_2$ разложением соосажденных гидроксидов циркония и титана. Осаждение гидроксидов осуществляют введением смеси водных растворов солей $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $TiCl_4$ с заданным молярным отношением компонентов в концентрированный раствор аммиака. Образующийся в результате реакции аморфный осадок гидроксидов после фильтрования, промывки и сушки обжигают при температуре 500—1000 °С. В полученные путем разложения осадки порошков добавляют в требуемом соотношении нитрат свинца. Смесь перемешивают в планетарной мельнице и далее обжигают при температуре 500—700 °С, получая таким образом твердые растворы ЦТС. Метод дает хорошие результаты и при синтезе шихты более сложных составов, например порошков

твердых растворов цирконата — титаната свинца — лантана. Образование шихты твердого раствора происходит при температуре на 200 °С ниже, чем при спекании порошков соответствующих оксидов.

Предотвращение процесса испарения оксида свинца достигается и при формовании заготовок из смеси порошков оксидов горячим прессованием, так как температуры обжига в этом случае снижаются на 400 °С и составляют 800 °С. При этом получают пьезокерамику такой же плотности, что и при обычном обжиге, но с несколько худшими пьезоэлектрическими свойствами.

Отличительной чертой технологии изготовления пьезокерамических изделий является необходимость их поляризации сильным постоянным электрическим полем после спекания. Значения получаемых при этом пьезоэлектрических характеристик в значительной степени определяются параметрами режима поляризации: напряженностью электрического поля, температурой и временем выдержки. Напряженность поля может быть снижена в 4—6 раз, если поляризацию проводить при повышенной температуре, но более низкой, чем точка Кюри данного материала. При этом сохраняются высокие пьезоэлектрические характеристики. Для предотвращения поверхностного перекрытия в сильном электрическом поле поляризацию проводят в изолирующей среде: трансформаторном масле или кремнийорганической жидкости. Время выдержки в поле обычно составляет 1—2 ч.

В течение первых нескольких дней после поляризации наблюдается некоторое уменьшение пьезоэлектрических модулей, сопровождающееся также повышением резонансных частот пьезоэлементов и увеличением их механической добротности. После 3—5 сут. эти параметры стабилизируются. Причиной «старения» пьезокерамики является длительный процесс установления стабильной доменной конфигурации, происходящий после снятия электрического поля.

### Ферритовая керамика

Основной кристаллической фазой ферритовой керамики являются сложные по составу соединения оксида железа $Fe_2O_3$ с оксидами других металлов. Требования к магнитным и другим параметрам ферритов зависят от конкретного назначения ферритовых изделий. Большинство этих параметров, такие, как коэффициенты прямоугольности и квадратности петли гистерезиса для ферритов, используемых в вычислительной технике; коэрцитивная сила и начальная магнитная проницаемость для высокопроницаемых ферритов; пороговое поле и ширина линии ферромагнитного резонанса для СВЧ-ферритов, зависят не только от кристаллохимических факторов (химического состава и кристаллической структуры соединений). Они весьма чувствительны и к микроструктуре ферритовых изделий, определяемой технологией их получения, т. е. к величине

зерна и степени ее однородности, к форме зерен и их границ, к наличию и характеру распределения пористости, к кристаллографической текстуре, к отклонениям от стехиометрии оксидов, определяемым давлением кислорода при обжиге, и др. Таким образом, для разработки управляемой технологии получения ферритовых изделий с высоким уровнем выхода годных и обладающих требуемыми магнитными и другими характеристиками, необходимо обеспечение не только заданной кристаллохимии материала, но и стабильного получения заданной микроструктуры.

Рассмотрим особенности технологии изготовления ферритов и зависимость их свойств от параметров получаемой микроструктуры.

Среди разнообразных технологических схем изготовления ферритов наибольшее распространение получили следующие:

технологическая схема, основанная на механическом смешивании порошков оксидов и солей;

технологическая схема, основанная на термическом разложении солей;

технологическая схема, основанная на совместном осаждении углекислых солей и гидроксидов.

Все эти три схемы имеют много общего между собой и уже рассматривались в § 7.1 при описании общей технологии изготовления керамических материалов.

В первой технологической схеме исходными веществами для изготовления ферритов являются оксиды металлов, взятых в соотношении, отвечающем химической формуле получаемого материала. Иногда часть оксидов может быть заменена углекислыми солями соответствующего металла. Далее помол, перемешивание, гранулирование, обжиг и другие операции полностью соответствуют общей схеме керамической технологии.

Во второй схеме в качестве исходных веществ для производства ферритовых используют растворимые сернокислые, азотнокислые, солянокислые и другие соли металлов, взятые в пропорциях, соответствующих химическому составу ферритов. Каждую соль грубо измельчают, перемешивают между собой и растворяют в воде. Затем следует нагрев водного раствора, выпаривание и обезвоживание смеси. Удаление кристаллизационной воды производится при температуре до 300 °С. После обезвоживания смесь нагревают до температуры 900—1000 °С, в результате чего происходит термическое разложение солей, которое осуществляют до полного удаления газов — продуктов разложения. При этом могут быть совмещены операции прокаливания солей и предварительного обжига смеси, причем отпадает необходимость в брикетировании или гранулировании шихты.

Отличительной чертой третьей схемы изготовления ферритов является совместное осаждение смесей из растворов солей. Соли смешивают и растворяют в дистиллированной воде вместе с соответст-

вующим осадителем. Растворы солей и осадитель после фильтрации постепенно сливают при непрерывном перемешивании и проводят осаждение. В некоторых случаях растворы нагревают для ускорения процесса осаждения.

Кроме этих схем также перспективным является так называемый бездиффузионный метод приготовления твердых растворов оксидов. Этот метод основан на использовании солей типа шенитов, общая формула которых имеет вид $^1/_3\ MeSO_4 \cdot {}^2/_3\ FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. При нагревании смеси таких солей их термическое разложение сопровождается образованием твердого раствора без диффузии ионов металлов. Это позволяет получать ферриты при относительно низких температурах с более высокой однородностью, чем при получении их другими способами.

Рассмотрим теперь зависимость свойств ферритов от параметров их микроструктуры, формирующейся в процессе высокотемпературного обжига отформованных заготовок.

Микроструктура включает следующие основные параметры, определяющие свойства ферритов: средний размер зерна $\overline{D}$, характер и степень разнозернистости $\sigma^2/\overline{D}$, где $\sigma^2$ — среднеквадратичное отклонение зерен по размерам, наличие и характер текстурированности зерен, совершенство их формы и состояние межзеренных границ, наличие и характер распределения включений различных фаз, характер пористости и т. д.

Ввиду разнообразия областей применения ферритов к их эксплуатационным характеристикам и, следовательно, к параметрам их микроструктуры предъявляются различные требования. В связи с этим рассмотрим зависимости свойств от параметров микроструктуры керамики на конкретных примерах некоторых важнейших групп ферритов.

Для *ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса* параметры микроструктуры определяют уровень следующих наиболее важных эксплуатационных характеристик: коэрцитивной силы, коэффициентов прямоугольности и квадратности, времени перемагничивания и др. При этом важное значение играет величина зерна: чем она выше, тем ниже коэрцитивная сила и тем больше время перемагничивания. Так, на рис. 7.29 приведены зависимости коэрцитивной силы $H_c$ и времени перемагничивания $\tau_з$ от средней величины зерна для литиевого феррита $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$. Эти зависимости очень важны для практики, так как показывают, что мелкозернистые ферриты являются более быстродействующими, т. е. перемагничиваются с большей скоростью, чем крупнозернистые. Увеличение разнозернистости микроструктуры вследствие разброса коэрцитивной силы отдельных зерен приводит к пологому закруглению углов петли гистерезиса и к ухудшению прямоугольности петли (рис. 7.30). Увеличение степени разнозернистости микроструктуры приводит также и к увеличению коэрцитивной силы материала при том же среднем значении размера зерна (рис. 7.30).

Приведенные зависимости обусловлены тем, что зародыши доменов обратной намагниченности возникают обычно в местах искажений кристаллической решетки ферромагнетика: у включений второй фазы, посторонних примесей и пустот, границ зерен и поверхности кристалла. Отсюда для достижения высоких значений коэффициента прямоугольности и квадратности петли гистерезиса вытекают следующие требования к характеристикам керамики:

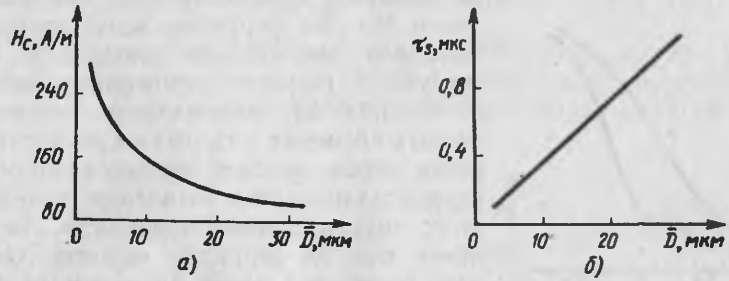



Рис. 7.29. Зависимость коэрцитивной силы $H_c$ (*а*) и времени перемагничивания $\tau_s$ (*б*) от средней величины зерна литиевого феррита

плотность, близкая к теоретической; высокая химическая однородность; однородность твердого раствора и однородное распределение зерен по размерам.

Для *магнитомягких ферритов с округлой петлей гистерезиса* (высокопроницаемых ферритов) к основным магнитным параметрам предъявляются требования, определяемые областями применения: большая начальная магнитная проницаемость $\mu_H$, малая коэрцитивная сила $H_c$, низкий относительный температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости $ТК_{\mu_H}$ и др. Большая часть этих параметров зависит не только от химического состава, но и от основных параметров микроструктуры ферритов: пористости (межзеренной и внутризеренной), величины зерна, его однородности по размерам и т. д.

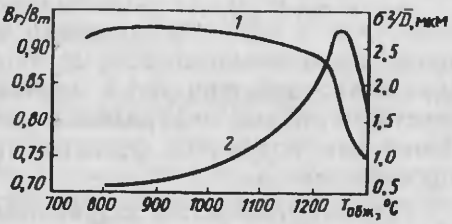



Рис. 7.30. Зависимость коэффициента прямоугольности петли гистерезиса $B_r/B_m$ (*1*) и разнозернистости $\sigma^2/D$ (*2*) от температуры спекания литиймарганцевого феррита с 4% мас. $Bi_2O_3$

Сосредоточенные в основном в области границ зерен, такие неоднородности структуры, как поры, включения, искажения кристаллической решетки, являются основными препятствиями, задерживающими движение доменной границы. В этом случае начальная магнитная проницаемость линейно увеличивается с возрастанием

среднего размера зерна. Причем на угол наклона зависимости существенно влияют способы изготовления сырья, однородность химического состава по сечению образца, технология получения и т. д. Так, например, образование внутризеренной пористости изменяет механизм движения доменных границ, в результате чего зависимость $\mu_H$ от $\overline{D}$ становится нелинейной. Образование внутризеренной пористости в значительной степени зависит от условий роста зерна. Так, например, при изготовлении Mn—Zn ферритов по схеме с механическим смешиванием оксидов и солей требуются высокие температуры обжига (1150—1300 °С), приводящие при определенных временах выдержки к интенсивному росту зерен за счет процесса вторичной рекристаллизации и появлению вследствие этого внутризеренной пористости. Изготовление этих же ферритов методом совместного осаждения солей позволяет получать материал уже при 900 °С с более однородной микроструктурой, в которой практически отсутствует внутризеренная пористость. Это, в свою очередь, существенно отражается на ходе зависимости $\mu_H$ от величины среднего размера зерен (рис. 7.31). Внутризеренная пористость (а также другие немагнитные включения) существенно влияет на начальную магнитную проницаемость. При одинаковом среднем размере зерна $\mu_H$, например, в Mn—Zn ферритах может отличаться значительно (от 2000 до 40 000); образцы с малой величиной $\mu_H$=2000 характеризуются значительной внутрезеренной пористостью в отличие от образцов с $\mu_H$=40 000. Это имеет важное значение для получения ферритов с высокой начальной магнитной проницаемостью.

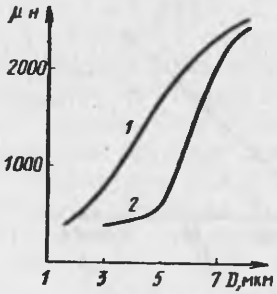



Рис. 7.31. Зависимости начальной магнитной проницаемости от среднего размера зерна марганец-цинковых ферритов; исходный состав (% мол.): $Fe_2O_3$ 53, MnO 30, Zn—17, полученных методами соосаждения солей (*1*) и механическим смешиванием оксидов и солей (*2*)

Помимо отмеченного значительного влияния величины среднего размера зерен на начальную магнитную проницаемость ферритов важное значение имеет также и их однородность по размерам. Формирование однородной зеренной структуры приводит к уменьшению температурного коэффициента начальной магнитной проницаемости $ТК_{\mu H}$, к снижению электромагнитных потерь, обеспечивает более высокую механическую прочность.

Важное влияние на начальную магнитную проницаемость оказывает и форма границ между зернами (определяемая характером межзеренных границ). Так, например, для прямолинейных границ $\mu_H$ выше, чем для извилистых.

Частотные характеристики магнитной проницаемости также являются структурно-чувствительными и существенно зависят от распределения зерен как по размерам, так и по внутризеренной пористости.

Параметры *магнитотвердых ферритов* (коэрцитивная сила, остаточная индукция и $(BH)_{max}$ на основе гексаферритов (общая формула $MeO \cdot 6\,Fe_2O_3$, где Me — это Ba, Pb, Sr) формируются главным образом в процессе спекания и также относятся к категории структурно-чувствительных.

Коэрцитивная сила $H_c$ магнитотвердых ферритов растет с уменьшением размера зерна (рис. 7.32). Это соответствует теоретическим представлениям, согласно которым высоких значений коэрцитив-

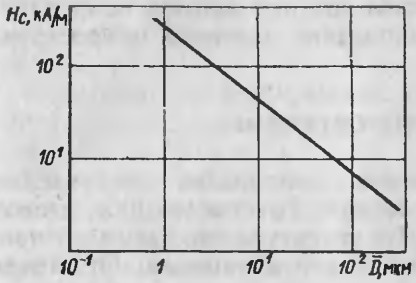



Рис. 7.32. Зависимость коэрцитивной силы для бариевых ферритов от средней величины зерна

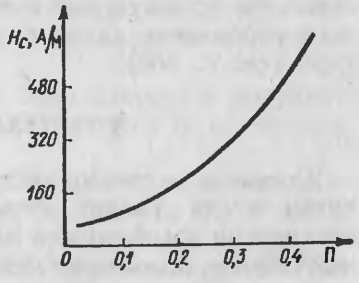



Рис. 7.33. Зависимость коэрцитивной силы от пористости $П$ феррита $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

ной силы можно достичь тогда, когда размер зерен кристаллитов достигает величины, характерной для однодоменного состояния. Определенный размер однодоменных зерен для бариевого гексаферрита, согласно теории, лежит в пределах 1—1,3 мкм, что должно обеспечивать в материале коэрцитивную силу до 640 кА/м. Эта величина $H_c$ не достигнута пока в практике (рис. 7.32), так как в феррите кристаллиты не изолированы в магнитном отношении друг от друга, вследствие чего границы доменов могут прорастать без разрывов через границы кристаллитов.

На свойства рассматриваемых магнитотвердых ферритов влияет не только абсолютный размер, но и форма зерен, так как в гексаферритах они обычно имеют вид тонких пластинок. При этом зависимость коэрцитивной силы обратно пропорциональна квадрату радиуса приведенного объема зерна.

Пористость (П) также существенно влияет на основные свойства гексаферритов. С увеличением пористости растет коэрцитивная сила (рис. 7.33), что объясняется с общетеоретических позиций аналогично влиянию немагнитных включений. В образцах с большой пористостью приведенная зависимость отклоняется от линейной,

что связано с уменьшением общего числа доменных границ в материале.

Увеличение пористости также приводит к снижению чувствительности коэрцитивной силы к воздействию внешних механических напряжений. При этом, как правило, происходит уменьшение индукции и снижение магнитной энергии $(BH)_{max}/2$, так как происходит уменьшение эффективного сечения образца. Кроме того, увеличение пористости отрицательно сказывается на ряде физико-механических параметров ферритов.

Из проведенного рассмотрения следует, что для получения ферритовых изделий с заданными характеристиками одним из необходимых условий является формирование в материалах микроструктуры с определенными параметрами. Поэтому на разных стадиях технологического процесса необходимо использование методов направленного управления условиями формирования заданной микроструктуры (см. с. 360).

## § 7.3. ТЕХНОЛОГИЯ СИТАЛЛОВ

*Ситаллы* — стеклокристаллические материалы, получаемые путем почти полной стимулированной кристаллизации стекол специально подобранного состава. По структуре они занимают промежуточное положение между стеклами и керамикой. От стекла ситаллы отличаются тем, что имеют кристаллическое строение, а от керамики и других кристаллических материалов — более тонкой и однородной микрокристаллической структурой. Благодаря мелкозернистой кристаллической структуре ситаллы обладают достаточно высокими физико-химическими свойствами: большой механической прочностью (примерно в 10 раз прочнее прокатного стекла), высокой твердостью и устойчивостью к истиранию, высокой температурой размягчения (до 1350 °С) и хорошей термостойкостью (300—700 °С), низкой плотностью 2,3—2,8 мг/м³ и хорошими электроизоляционными характеристиками.

Получение ситаллов путем кристаллизации обычных стекол затруднено. Так, при низких температурах, близких к температуре стеклования $T_g$, эти стекла имеют очень большую вязкость, препятствующую гомогенному образованию и росту центров кристаллизации, вследствие чего требуется очень длительное время для формирования кристаллической структуры. Кристаллизация при более высокой температуре вызывает деформацию изделий и не позволяет обеспечить им нужную микроструктуру. Чтобы сохранить форму изделия с целью получения однородной микрокристаллической структуры, необходимо стимулировать образование большого числа центров кристаллизации по всему его объему. Для этого в шихту вводят вещества, катализирующие кристаллизацию, и проводят термообработку сформованных изделий по специальному режиму.

Требования, которым должны удовлетворять соединения или элементы, чтобы они могли быть катализаторами кристаллизации следующие:

катализатор должен иметь неограниченную растворимость в стекле при высоких температурах (температуры варки и выработки) и ограниченную растворимость при низких температурах (вблизи температур размягчения и ниже);

катализатор должен уменьшать энергию активации образования центров кристаллизации в стекле в области пониженных температур;

ионы или атомы катализатора должны иметь повышенную скорость диффузии при низких температурах по сравнению с основными компонентами стекла;

граница зародыш кристалла — стекло должна иметь низкую поверхностную энергию, чтобы обеспечить смачивание кристалла стеклом;

параметры кристаллической решетки катализатора и выделяющейся кристаллической фазы должны быть близки и не отличаться более чем на 10—15 %.

Существует несколько механизмов действия катализаторов. Катализатор, растворенный в расплаве, при охлаждении может выделяться в виде атомных или молекулярных группировок, которые по мере укрупнения образуют центры, инициирующие кристаллизацию маточного расплава (стекла). В некоторых случаях, например при введении оксидных катализаторов, кристаллизации предшествует расслоение в жидкой фазе (микроликвация). Резкое увеличение скорости зародышеобразования вследствие ликвации обусловливается развитием поверхности между образующимися стеклообразными фазами и приближением химического состава микрофаз к составу будущих микрокристаллов, что повышает скорость их кристаллизации. В связи с этим исходные составы ситаллов часто выбирают по диаграммам состояния в области концентрационных участков (или вблизи них), в которых установлены области ликвации.

Кристаллизация стекла в присутствии соединений, содержащих катионы светочувствительных металлов $Cu^+$, $Ag^+$ или $Au^+$, сводится к восстановлению их в стекле до нейтральных атомов с последующей коагуляцией частичек металлов до субмикроскопических коллоидальных размеров. Эти коллоидальные частички и служат центром кристаллизации для основной силикатной массы стекла. Процесс восстановления ионов указанных металлов, образование и рост центров кристаллизации, а также размеры и форму микрокристаллов можно регулировать и получать ситаллы с нужными свойствами. Для интенсификации процесса восстановления ионов светочувствительных металлов в состав шихты вводят сенсибилизаторы, действующие при относительно низких температурах; в качестве таких сенсибилизаторов для оксидных стекол применяют соединения

поливалентных элементов, например $SnO_2$, $SbO_3$, $Ce_2O_3$ и др. Регулирование же интенсивности процесса восстановления и полноты его протекания в отформованном стеклоизделии осуществляют путем облучения его квантами коротковолнового излучения электромагнитного спектра (рентгеновскими или ультрафиолетовыми лучами). В результате облучения в стекле появляются свободные электроны (фотоэлектроны), испускаемые светочувствительными ионами. Наличие фотоэлектронов в облученном стекле, временно локализованных вблизи ионов металла и в структурных дефектах, создает метастабильное состояние, которое устойчиво сохраняется при обычной температуре (образование скрытого изображения). Интенсивность и длительность облучения влияют на полноту процесса восстановления ионов. При этом соединения Sn, Ce и Sb сокращают время облучения стекла излучением.

Чтобы вызвать кристаллизацию, изделие после облучения подвергают термообработке, которая заключается в нагреве и выдержке его при температурах размягчения $T_g$—$T_f$. При этом ионы металлов восстанавливаются до нейтрального состояния, становятся свободными и группируются в частицы (проявление скрытого изображения). Происходит рост частиц, которые при дальнейшем повышении температуры служат в качестве зародышей для кристаллизации основной массы стекла.

В качестве ускорителей кристаллизации оксидных стекол применяют катализаторы в виде элементов (Cu, Ag, Au, Si, Pt) и соединений ($TiO_2$, $P_2O_5$, $Cr_2O_3$, $ZrO_2$, ZnO, $SnO_2$, $WO_3$, $MoO_3$, $CeO_2$, фториды, селениды и сульфиды). Исследования показывают, что в качестве катализаторов можно использовать также галоиды, сульфаты, углерод, оксиды некоторых редкоземельных металлов, например лантана, и др. Часто весьма эффективно использование комбинированных, т. е. смеси из двух (или более) катализаторов, например $As_2O_3+MoO_3$ ($WO_3$, $Sb_2O_3$); $TiO_2+MeF_2$ ($ZrO_2$, ZnO, $P_2O_5$); $ZnO_2+TiO_2$ ($P_2O_5$, $V_2O_5$, CoO, NiO, $MoO_3$, $Fe_2O_3$, $ThO_2$); AgCl—$SnO_2$; $La_2O_3+Cu_2O$. При этом весьма малые добавки некоторых оксидов ($Cr_2O_3$, $B_2O_3$, $Na_2O$, NiO и др.) к основному катализатору ($TiO_2$) не только ускоряют процесс кристаллизации, но в ряде случаев меняют очередность выделения фаз.

Стеклокристаллические материалы можно классифицировать по разным признакам. В зависимости от способа изготовления их разделяют на фотоситаллы и термоситаллы. *Фотоситаллы* получают облучением стеклоизделий, содержащих в качестве катализаторов ионы светочувствительных металлов. У *термоситаллов* кристаллизация протекает в результате только одной термической обработки, без предварительного облучения. Таким образом, подбором химического состава стекла и катализаторов, а также выбором оптимального режима кристаллизации можно осуществлять процесс регулируемой гетерогенной кристаллизации и получать микрокристаллические материалы с заданными свойствами. Поскольку гетероген-

ная кристаллизация в присутствии добавок кристаллизаторов протекает в вязкой стекломассе, это позволяет сохранить форму, приданную изделию при выработке.

**Технологические стадии получения ситаллов.** Получение ситаллов осуществляют по видоизмененной и дополненной технологии стекольного производства, а также на основе керамической технологии.

При использовании технологической схемы производства изделий из стекла (получение шахты → варка стекла → формование изделий → отжиг изделий) ее дополняют еще одним технологическим этапом — кристаллизацией изделий, которая может следовать за формованием, минуя отжиг, или осуществляться после отжига.

В некоторых случаях, например при производстве деталей очень сложной конфигурации, для получения ситаллов применяют керамическую технологию по следующей схеме: получение шихты → варка стекла → гранулирование → измельчение стекла в порошок → получение шликера → формование изделий → спекание и кристаллизация. Спеченный ситалл получают двумя методами: спеканием порошков стекла (размер зерен 10 мкм) с добавкой порошка катализатора или спеканием порошка стекла, в который катализатор введен на стадии его варки. Эта технологическая схема в отличие от предыдущей менее совершенна, так как получаемые изделия имеют небольшую пористость.

Ситалловая шихта отличается от стекольной тем, что содержит катализатор кристаллизации. При этом требования к чистоте применяемых компонентов сырья, а также к однородности и осветленности стекломассы остаются такими же высокими. Химически неоднородное стекло с многочисленными газовыми включениями не может обеспечить высоких физических и химических свойств ситалла. Кроме того, примеси некоторых оксидов и в малых количествах могут оказать значительное влияние на процесс кристаллизации и соответственно на свойства получаемых ситаллов.

Варка стекломассы. Наряду с легкоплавкими стеклами, температура варки которых около 1300 °С, для получения ситаллов применяют и более тугоплавкие составы с температурой варки около 1700 °С. При использовании летучих катализаторов кристаллизации (фториды, сульфиды, некоторые оксиды) применяют специальные меры по предупреждению или по уменьшению потерь этих компонентов в процессе варки стекла. Так как количество катализатора должно быть строго заданным, то его уменьшение в результате улетучивания может сделать стекло непригодным для кристаллизации по используемому режиму.

При варке стекол, содержащих в качестве катализатора сульфидную серу, во избежание ее выгорания недопустимо присутствие кислорода в газовом пространстве печи. Варку таких ситалловых стекол следует проводить в строго контролируемых восстановительных или нейтральных условиях. Процесс улетучивания сульфидной

серы находится в определенной взаимосвязи с улетучиванием и ряда других компонентов, в первую очередь фтора и оксида цинка (при их совместном содержании в стекле). Фтор, как и сера, принадлежит к числу летучих компонентов, и концентрация его в стекле при изменении условий варки может значительно меняться. Стабилизация содержания этих добавок в стекле представляет собой сложный физико-химический процесс, который при прочих равных условиях (температурно-временной режим, основной химический состав) в очень сильной степени зависит от постоянства содержания сульфидной серы.

При получении ситаллов с использованием в качестве катализатора кристаллизации диоксида титана большую роль играют температурные и окислительно-восстановительные условия варки стекла. В зависимости от условий титан может присутствовать в стекле в различном валентном состоянии. Обычно преобладает наивысшая степень окисления $Ti^{4+}$, однако при высоких температурах содержание трехвалентного титана в расплаве и его устойчивость значительно возрастают. Влияние условий варки стекла на процесс его кристаллизации связано прежде всего с частичным восстановлением $Ti^{4+}$ до трехвалентного состояния. В зависимости от концентрации образующегося $Ti_2O_3$ меняется механизм его влияния на процесс кристаллизации стекла. При малых концентрациях $Ti_2O_3$ происходит только количественное изменение фазового состава ситаллов. При более высоких концентрациях (около 2 % $Ti_2O_3$) происходит качественное изменение процессов кристаллизации, причем $Ti_2O_3$ принимает непосредственное участие в образовании кристаллических фаз.

*Формование ситалловых стекол* имеет следующие особенности. Многие составы ситалловых стекол являются весьма короткими и имеют узкий интервал формования, который к тому же сдвинут в область повышенных температур. Разным способам формования соответствуют разные значения вязкости: от наименьших для литья до наибольших для вытягивания. Поэтому при формовании ситалловых стекол применяют литье и прессование. Для использования других методов формования необходимо корректировать состав стекла для достижения требуемого характера изменения вязкости с температурой. При этом необходимо учитывать, что такая корректировка химического состава меняет фазовый состав ситалла, а следовательно, и его свойства.

Кроме того, у стекол с повышенной способностью к кристаллизации, к которым принадлежат стекла для получения ситаллов, температурный интервал формования часто является областью наиболее интенсивной кристаллизации стекла. Это обстоятельство определяет необходимость вести формование таким способом, который позволяет миновать или быстро пройти опасную с точки зрения кристаллизации температурную область. В соответствии с этим наиболее распространенным приемом формования стекла для полу-

чения ситаллов является литье простое и центробежное. Литье позволяет относительно легко избежать частичной кристаллизации в процессе формования, оно производится при минимальной вязкости и соответственно при заведомо высокой температуре.

Для снятия внутренних механических напряжений, возникающих после формования, изделия подвергают отжигу (при температурах, соответствующих вязкости $1 \cdot 10^{12}$—$4 \cdot 10^{13}$ Па·с), после чего осуществляется следующий технологический этап — кристаллизация стекла. Для некоторых изделий этап кристаллизации может следовать сразу после формования, минуя отжиг. Для этого отформованное изделие сразу нагревают до температуры выделения максимального числа центров кристаллизации.

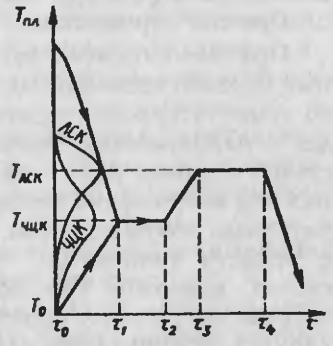



Рис. 7.34. Схема режима термической обработки стекла при его превращении в ситалл

*Этап кристаллизации стекла* осуществляется в процессе специальной термической обработки изделия. Ответственным элементом этого этапа является выбор наиболее эффективного температурного режима. Он должен обеспечивать образование максимального числа центров кристаллизации, необходимую степень закристаллизованности, заданный фазовый состав ситалла. Первое условие определяет мелкозернистость структуры, второе — возможно полное превращение стекла в поликристаллический материал, третье — выделение кристаллических фаз с определенными свойствами. Достаточно важным технологическим требованием к режиму термической обработки является его непродолжительность, т. е. время обработки должно быть минимальным.

Рассмотрим важнейшие особенности режима термической обработки стекла при его превращении в ситалл (рис. 7.34).

Одной из важнейших особенностей режима является существование двух характерных температур, одна из которых должна обеспечивать максимум образования центров кристаллизации, вторая — максимум линейной скорости их роста. На рис. 7.34 для наглядности кинетические зависимости образования и роста центров кристаллизации совмещены с температурно-временными. Это позволяет наглядно продемонстрировать связь частоты образования центров кристаллизации (ЧЦК) и линейной скорости кристаллизации (ЛСК) с режимом термообработки. Как видно из зависимостей, процесс кристаллизации может быть осуществлен как при охлаждении расплава, так и при нагревании застывшего стекла. Различие этих двух режимов может проявиться только в очередности выделения фаз. При этом важнейшее значение имеет нахождение оптимальных температур первой и второй остановок на

кривой термической обработки и длительности этих остановок. Необходимо, чтобы максимумы каждой из кинетических зависимостей совпадали с соответствующей температурой ступени термообработки (рис. 7.34). Нахождение температур и длительностей выдержки на этих двух ступенях термической обработки осуществляется экспериментально. Помимо этих параметров оптимизация режима термообработки предусматривает установление рациональных скоростей (темпа) нагревания (или охлаждения) на других отрезках температурно-временной зависимости. Темп нагревания может существенно повлиять на структуру закристаллизованного материала вследствие следующих процессов.

При очень быстром нагревании (выше 20—30 °С/мин) толстостенных изделий возможно их разрушение вследствие образования такого температурного градиента по толщине изделия, который приведет к напряжениям, превышающим предел прочности, причем для стекол с малым температурным коэффициентом линейного расширения эти напряжения менее опасны, чем для стекол с большим температурным коэффициентом. Далее, при высокой скорости нагревания в области температур, превышающих температуру размягчения стекла, возможна деформация изделий, если при заданном темпе нагрева не успевает пройти процесс образования кристаллического каркаса, армирующего изделие. И наконец, третьей причиной, ограничивающей скорость нагревания, является то, что даже при отсутствии градиента температур по толщине изделия в нем могут образоваться предельные напряжения, способные вызвать разрушение изделия или появление в нем трещин. Это имеет место в том случае, когда объемные изменения, сопровождающие кристаллизацию, проходят так быстро, что возникающие при этом напряжения между кристаллическими зернами разных фаз, а также между этими зернами и стеклофазой не успевают релаксировать вследствие быстрого темпа нагревания.

Из рассмотренных явлений следует, что выбираемый темп нагревания не должен сопровождаться явлениями, приводящими к нарушению целостности и формы изделия. С другой стороны, темп нагревания должен быть достаточно высоким, чтобы технологический цикл термообработки был возможно более коротким. Исходя из этих обстоятельств в технологии ситаллов скорость нагревания изделий обычно составляет 2—5 °С/мин, а для тонкостенных — может доходить до 10 °С/мин и более.

Рассмотрим теперь особенности первой и второй стадий термообработки изделий.

*Первая стадия термообработки* осуществляется вблизи температуры стеклования и обеспечивает условия образования центров кристаллизации. Если температура выдержки соответствует максимуму кривой ЧЦК (рис. 7.34), то длительность термообработки минимальна. При неоптимальном выборе температуры длительность

выдержки при ней возрастает. Нахождение оптимальной температуры термообработки осуществляют опытным путем.

*Вторая стадия термообработки* производится при температуре, соответствующей максимальной линейной скорости роста центров кристаллизации (рис. 7.34). Длительность выдержки изделия при этой температуре соответствует времени, которое требуется для кристаллизации стекла по всему объему. Температуру этой стадии определяют с помощью метода дифференциально-термического анализа по экзотермическому пику, возникающему вследствие максимальной скорости выделения той или иной кристаллической фазы. Задача определения оптимальной температуры усложняется, если при кристаллизации возможно образование нескольких фаз. Длительность выдержки определяется по изменению структуры и свойств ситаллов.

*Охлаждение* изделий из ситаллов для электронной техники осуществляют без особых предосторожностей, так как вероятность разрушения таких изделий вследствие их малости, тонкостенности, а также вследствие закалки весьма мала.

В качестве примеров рассмотрим режимы термообработки некоторых ситаллов, применяемых в электронной технике.

*Ситаллы кордиеритового состава* получают на основе системы $MgO$ — $Al_2O_3$ — $SiO_2$. Катализатором кристаллизации обычно служит добавка 9—11% $TiO_2$. Режим термобработки может быть одноступенчатым с выдержкой при температуре 1250—1300 °С в течение 1—16 ч. В зависимости от состава и режима термообработки в составе выделяющихся кристаллических фаз могут быть α-кордиерит, шпинель, сапфирин, муллит, рутил, алюмотитанаты магния, твердые растворы на основе β-кварца.

*Свинецсодержащие ситаллы* получают в системе $PbO$ — $ZnO$ — $B_2O_3$— $SiO_2$, в некоторых случаях дополнительно вводятся добавки $P_2O_5$, $BaO$, $CdO$ и др. Существует *множество* вариантов ситаллов в этой системе (% мас.): $PbO$ — 75—82, $ZnO$ — 7—14, $SiO_2$ — 1,5—3, $Al_2O_3$—0—3, $ZnO$ —48—52, $PbO$ — 16—18, $B_2O_3$ — 12—15, $SiO_2$—18—20. В качестве катализаторов кристаллизации в ситаллах этого типа применяют соединения $P_2O_5$, $WO_3$, $MoO_3$ и др. Режимы термообработки при кристаллизации зависят от состава и, например, имеют следующие параметры: I стадия осуществляется при температуре 500 °С в течение 2 ч., II стадия — при температуре 700 °С в течение 1 ч.

*Фотоситаллы* получают на основе светочувствительных стекол, например силикатных, в состав которых входят небольшие добавки светочувствительных металлов и сенсибилизаторы. Примером системы для получения фотоситаллов является $Li_2O$—$Al_2O_3$—$SiO_2$. Для этой системы составы исходного стекла лежат в пределах (% мас.): $SiO_2$ — 65—85, $Li_2O$ — 6—15, $Al_2O_3$ — 4—10. Содержание $K_2O$ и других компонентов может достигать 4 %. В качестве фоточувствительных металлов вводят $Au \approx 0{,}001 \div 0{,}03$ %; $Ag \approx 0{,}001 \div 0{,}3$ %; $Cu \approx 0{,}001 \div 1{,}0$ %, в качестве — сенсибилизаторов $CeO_2 \approx 0{,}01 \div 0{,}08$; $SnO_2 \approx 0{,}015$ %. После формования и отжига изделие облучают коротковолновым электромагнитным излучением, в результате чего происходит фотохимический процесс восстановления ионов $Ag^+$, $Cu^+$, $Au^+$, способствующих образованию

зародышей. После облучения изделия подвергают термообработке в течение нескольких минут при температуре 520—540 °С. При этом образуются коллоидальных размеров зародыши кристаллизации на атомах серебра, золота или меди. Затем температуру повышают и изделия выдерживают при повышенной температуре, что приводит к росту микрокристаллов силикатов. В результате кристаллизации изделие упрочняется. На определенной стадии упрочнения, когда опасность деформации изделия невелика, для ускорения процесса кристаллизации и достижения большой степени кристаллизации изделия его температуру постепенно повышают.

Свойства ситаллов зависят не только от состава исходного стекла, но и от кристаллической структуры, которая обусловливается интенсивностью облучения и режимом тепловой обработки. Содержание кристаллической фазы в ситаллах достигает порядка 95 %, размеры оптимально развитых микрокристаллов составляют 0,05—1 мкм. Изменение размеров изделий при кристаллизации не превышает 1—2 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрев теоретические основы технологии и методы получения важнейших полупроводниковых и диэлектрических материалов, отметим основные проблемы и направления научно-технического прогресса в области их производства, над которыми предстоит работать будущему инженеру электронной техники:

разработка более эффективных и прецизионных технологических процессов, обеспечивающих высокую точность и однородность состава, свойств и формы получаемых материалов; это осуществляется на основе глубоких физико-химических исследований технологических процессов, создания их физических и математических моделей, разработки высокоточного автоматизированного оборудования и рациональных алгоритмов управления с последующим переходом к автоматическим технологическим системам, обеспечивающим организацию АСУ ТП высшего уровня — систему управления предприятием или отраслью по производству материалов электронной техники;

интенсификация процессов производства полупроводниковых и диэлектрических материалов путем использования полей и излучений с целью оптимизации параметров известных и разработки принципиально новых технологий производства;

использование самосовмещающихся технологических операций на основе самоорганизации естественных физико-химических процессов с целью создания интегрированных технологических процессов, замкнутых функционально-модульных, экологически чистых, безотходных технологических систем.

Эти направления могут служить ориентирами для совершенствования уровня профессиональной подготовки специалиста, а также последующего самообразования после окончания института.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Контрольные вопросы и задачи составлены с целью использования их как для самоконтроля усвоения материала, так и для сдачи данного предмета по разделам в процессе обучения в течение семестра. Каждый вопрос (задача) может оцениваться в баллах, и при получении студентом заданного преподавателем количества баллов раздел может быть зачтен с оценкой (в зависимости от набранных баллов). В процессе изучения дисциплины студенты заранее подбирают вопросы и задачи, обеспечивающие получение нужного количества баллов, и после окончания раздела курса сдают его преподавателю в часы самостоятельных занятий и консультаций в форме собеседования по выбранным вопросам. Могут быть подготовлены альтернативные полные и недостаточно полные ответы на каждый вопрос, оцененные соответствующим баллом. Вопросы и ответы вводятся в память персональной ЭВМ (ПЭВМ). По мере диалога с ПЭВМ происходит набор баллов, и в зависимости от их числа ПЭВМ либо пропускает учащегося к ответу на следующий вопрос, либо, если набранного числа баллов недостаточно, возвращает его назад, к одному из предыдущих, для повторного ответа на вопросы. За определенную плату (вычитание) баллов ПЭВМ может делать подсказку. Конечная оценка выставляется ПЭВМ за общее количество набранных баллов и время прохождения лабиринта вопросов и ответов. Такой контроль качества усвоения раздела эффективно сочетается с дополнительным обучением.

Данный перечень вопросов и задач может быть основой экзаменационных билетов, а также входить в состав комплексных квалификационных заданий для аттестации выпускников государственными экзаменационными комиссиями вузов и Госкомитетом СССР по народному образованию в процессе государственной аттестации высших учебных заведений. Известность вопросов и задач контрольных заданий будет способствовать выравниванию уровня требований при подготовке специалистов в различных вузах страны.

### К главе 1

**1.** Перечислите виды теплопередачи в технологических установках.

**2.** Что является движущей силой тепло- и массопередачи в технологической аппаратуре?

**3.** Поясните физический смысл коэффициента температуропроводности, укажите его размерность.

**4.** В каких условиях механизм передачи теплоты в технологических установках за счет теплового излучения приобретает доминирующее значение?

**5.** Какие тепловые экраны позволяют существенно ослабить лучистый теплообмен в технологической установке и тем самым повысить эффективность работы нагревательных устройств?

**6.** Сформулируйте условие движения пара от поверхности испарения в виде молекулярного пучка.

**7.** Дайте интерпретацию понятию «лимитирующая стадия» технологического процесса. Как осуществляют выявление лимитирующей стадии в конкретных условиях ведения технологического процесса?

8. Назовите основные виды моделей технологического процесса.

9. Перечислите и охарактеризуйте этапы математического и физического моделирования технологических процессов.

10. Что такое вычислительный технологический эксперимент? Назовите его основные задачи.

11. В чем заключается суть получения критериев подобия с помощью подобного преобразования дифференциальных уравнений и анализа размерностей?

12. Что отражает критерий гидродинамического, теплового подобия?

13. Что такое обобщенное или критериальное уравнение гидродинамики?

14. С помощью какого критерия подобия можно оценить вклад естественной конвекции при расчетах тепло- и массопередачи в технологических процессах?

15. Что такое термокапиллярная конвекция и с помощью какого критерия подобия можно оценить ее интенсивность?

16. Из каких этапов состоит процесс массопередачи? Почему процессы массопередачи часто называют диффузионными?

17. Что является движущей силой процессов массопередачи?

18. Назовите основные режимы движения жидкости в технологической аппаратуре.

19. С помощью какого критерия подобия можно оценить условия перехода от ламинарного к турбулентному потоку при массопередаче в технологических установках?

20. Назовите основные виды естественно-конвективных движений среды в технологической аппаратуре.

21. Каков механизм возникновения концентрационной, термокапиллярной, капиллярно-концентрационной конвекций?

22. При каких условиях необходимо учитывать термодиффузию при анализе кинетики технологического процесса?

23. Назовите основные этапы межфазной массопередачи.

24. Какое значение имеет электроперенос в жидкофазных технологических процессах?

25. Назовите основные режимы массопереноса вещества в вакууме. Каково применение их в технологии материалов электронной техники?

26. Как зависит плотность потока вещества, переносимого в режиме молекулярного пучка на поверхность подложки, от взаимного углового расположения поверхностей источника пара и подложки? Как изменится скорость осаждения пара, если коэффициенты испарения и конденсации уменьшатся в десять раз?

27. Какие тела называются абсолютно черным, прозрачным, белым, серым?

28. Что такое степень черноты тела и в каких технологических процессах это понятие играет определяющее значение? Зависит ли степень черноты тела от температуры и качества обработки поверхности?

29. В каких случаях говорят, что тело обладает селективным излучением? Какие компоненты технологической аппаратуры обладают большей или меньшей степенью селективности излучения?

30. Как влияют тепловые экраны на приведенную степень черноты системы?

31. Как изменится приведенная степень чертоты технологической системы, состоящей из двух плоских поверхностей со степенью черноты 0,7 каждая, если между ними поместить плоский экран со степенью черноты 0,01? Что будет, если поместить пять таких экранов?

32. Чем отличается действие плоского и цилиндрического экранов на теплообмен излучением в технологической аппаратуре?

33. Как при анализе технологических процессов используются понятия «диффузионный», «тепловой» и «гидродинамический» пограничные слои?

**34.** Как производят анализ тепловых условий протекания технологического процесса при сложном характере теплопередачи? Приведите пример такого анализа.

**35.** В чем заключается особенность анализа процессов тепло- и массопередачи с участием фазовых переходов, например при росте кристаллов из расплава?

**36.** Перечислите особенности процессов тепло- и массопередачи, протекающих в технологической аппаратуре в условиях микрогравитации. Как с учетом этого должна разрабатываться технология роста кристаллов из расплава?

**37.** Укажите основные этапы анализа гетерогенного химико-технологического процесса.

**38.** Как установить, диффузионная или кинетическая стадия лимитирует гетерогенный химико-технологический процесс?

**39.** Какими методами можно повысить активность твердофазных реагентов с целью интенсификации протекания химико-технологических процессов?

**40.** Во сколько раз может увеличиться интенсивность химической реакции с участием порошка диоксида кремния, механическая активация которого привела к относительным микроискажениям кристаллической решетки 0,001.

## К главе 2

**1.** С помощью каких методов производят грубое и тонкое измельчение материалов?

**2.** На чем основаны сорбционные процессы разделения и очистки веществ?

**3.** Укажите области применения изотерм адсорции Ленгмюра и Фрейндлиха.

**4.** Назовите наиболее распространенные на практике адсорбенты и области их применения.

**5.** В чем заключается сущность ионного обмена? Приведите примеры реакций и области применения ионного обмена.

**6.** Какова связь между коэффициентом разделения ионита и изотермой ионообмена?

**7.** Что такое емкость сорбента?

**8.** Охарактеризуйте основные хроматографические методы разделения и очистки веществ.

**9.** В чем заключается различие между проявительным и фронтальным методами жидкостно-адсорбционной хроматографии?

**10.** На чем основано разделение смесей с помощью жидкостной экстракции?

**11.** Какими правилами надо руководствоваться при выборе растворителей и экстрагентов для жидкостной экстракции?

**12.** С помощью трехкомпонентной фазовой диаграммы рассмотрите закономерности изменения коэффициента распределения третьего компонента от его концентрации и принцип экстракционного разделения.

**13.** Сформулируйте условия проведения экстракционного разделения с максимальной эффективностью.

**14.** Почему при анализе процессов кристаллизационной очистки все многообразие фазовых диаграмм сводят к двум отрезкам касательных к линиям ликвидуса и солидуса в точке плавления основного компонента?

**15.** Объясните принцип очистки кристаллизацией на примере фазовой диаграммы бинарной системы.

**16.** Какую роль при кристаллизационной очистке играют процессы диффузии примеси в твердой и жидкой фазах?

**17.** Объясните причины возникновения сегрегационных неоднородностей состава твердой фазы после кристаллизационной очистки.

18. В каком случае эффективность кристаллизационной очистки выше: когда получают твердую фазу в виде монокристалла или поликристалла?

19. Для чего вводится понятие эффективного коэффициента распределения в процессах кристаллизационной очистки?

20. Как будет изменяться эффективный коэффициент распределения примеси, если толщина диффузионного пограничного слоя уменьшается?

21. Как зависит характер распределения примеси у фронта кристаллизации от скорости его перемещения при $K_0 < 1$ и $K_0 > 1$?

22. С помощью какого метода может быть достигнута максимальная эффективность кристаллизационной очистки?

23. Для каких веществ целесообразно использование методов очистки, основанных на процессах перегонки через газовую фазу?

24. Для каких бинарных растворов дистилляция приведет их к разделению на один из чистых компонентов и азеотроп? С помощью каких методов необходимо вести дальнейший процесс разделения таких растворов?

25. Какова связь между коэффициентами распределения и разделения при дистилляции? Чему равен коэффициент разделения для идеальных бинарных жидких растворов?

26. Какие внешние факторы влияют на эффективность процессов разделения и очистки веществ дистилляцией? Рассмотрите влияние химически активных газов.

27. Сопоставьте между собой по эффективности очистки дистилляцию и ректификацию; сублимацию и очистку веществ с помощью химических транспортных реакций, используемых при очистке материалов электронной техники. Назовите основные факторы, которые могут лимитировать процесс очистки.

28. Приведите примеры важнейших типов химических транспортных реакций, используемых при очистке материалов электронной техники. Назовите основные факторы, которые могут лимитировать процесс очистки.

29. При каком условии массоперенос с помощью химической транспортной реакции будет осуществляться из холодной в горячую зону реактора?

## К главе 3

1. Назовите составляющие изменения свободной энергии системы при гомогенном образовании зародыша кристалла в газовой фазе.

2. Как зависит давление насыщенного пара над частицей вещества от ее размера? Зависит ли оно от ее формы?

3. Определить радиус капли критического размера кремния в газовой фазе при температуре плавления. Пересыщение пара кремния равно 10 % ($P/P_0 = 1{,}1$), удельная свободная энергия поверхности раздела жидкость — пар $\gamma_{ж\text{п}} = 0{,}73$ Дж/м$^2$, плотность расплава кремния $\rho = 2{,}5 \cdot 10^3$ кг/м$^3$; молярная масса $M = 28$ кг/кмоль; температура плавления 1414 °С.

4. Определить размер критического зародыша и число атомов в нем при гомогенной кристаллизации расплава арсенида галлия, переохлажденного на 100 К, если удельная свободная энергия поверхности раздела твердое — жидкое равна $18 \cdot 10^{-6}$ Дж/см$^2$, параметр кристаллической решетки 0,5653 нм, энтропия плавления арсенида галлия 69,4 Дж/(моль·град).

5. В каком случае работа образования гомогенного зародыша больше: при кристаллизации из газовой фазы или из расплава?

6. Какого зародыша вероятность образования выше гомогенного или гетерогенного?

7. Сформулируйте условия получения материалов в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

8. Для каких веществ при затвердевании расплава характерно образование стеклообразного состояния? Какие методы выращивания монокристаллов можно рекомендовать для таких веществ?

**9.** Как зависит работа образования капельки расплава при конденсации пара на подложку от угла смачивания подложки расплавом?

**10.** Где выше вероятность образования зародыша новой фазы: на гладкой поверхности или на ступени?

**11.** Какую межфазную границу раздела иазывают когереитной, полукогерентной и некогерентной? При какой границе раздела работа образования зародыша новой фазы минимальна?

**12.** Каково влияние примесей на процессы зародышеобразования новой фазы?

**13.** Как зависит скорость гомогенного и гетерогеинного образования зародышей новой фазы от пересыщения?

**14.** Назовите и охарактеризуйте по атомной структуре виды поверхности граней идеальных кристаллов. Каковы механизмы роста кристалла иа этих поверхиостях?

**15.** Представьте графики зависимостей иормальиой скорости роста от пересыщения для: сингулярных граней; для несингулярных граней; вициналъных граней, растущих по слоисто-спиральному механизму роста.

**16.** Назовите основные лимитирующие стадии роста кристаллов из газовой фазы, раствора, расплава.

**17.** Перечислите основные механизмы влияиия примесей на процессы роста кристаллов.

**18.** Какие факторы влияют на морфологическую устойчивость растущего кристалла?

**19.** Охарактеризуйте основные методы интенсификации процессов роста кристаллов.

## К главе 4

**1.** Что служит главным источником движущей силы рекристаллизации при деформационном отжиге твердых тел?

**2.** Нарисуйте распределение температуры при выращивании кристаллов направленной кристаллизацией расплава.

**3.** В чем заключаются особенности технологии выращивания монокристаллов из расплава конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся веществ?

**4.** В чем заключается особенность выращивания разлагающихся полупроводниковых соединений из стехиометрических расплавов? Каким образом устанавливают требуемое давление летучего компонента в процессе выращивания полупроводникового кристалла в замкнутом объеме?

**5.** Как производят синтез и выращивание монокристаллов арсенида галлия?

**6.** Монокристалл арсенида галлия получают из стехиометрического расплава. Какими способами можно понизить температуру кристаллизации этого соединения? Каков будет состав твердого раствора? От чего он будет зависеть? Какой будет лимитирующая стадия процесса кристаллизации?

**7.** Какие требования предъявляются к тиглям для выращивания кристаллов по методу Бриджмена? Обоснуйте эти требования.

**8.** Какие требования предъявляются к тиглям для выращивания кристаллов вытягиванием из расплава? Назовите тигельные материалы для выращивания монокристаллов кремния.

**9.** Как зависит диаметр вытягиваемого из расплава кристалла при: увеличении или уменьшении скорости вытягивания; при увеличении или уменьшении температуры расплава?

**10.** Какие технологические меры применяют для уменьшения плотности дислокаций, которые образуются на начальных стадиях получения кристаллов вытягиванием из расплава?

**11.** От каких факторов зависит форма фроита кристаллизации при вытягивании кристаллов из расплава? Какая форма фронта роста предпочтительнее?

**12.** Оценить значения термических напряжений, возникающих в кристалле, вытягиваемом по методу Чохральского, если перепад температур между осью и поверхностью кристалла составляет $\Delta T$.

**13.** Плотность дислокаций в монокристаллах, выращиваемых, например, по методу Чохральского, в осиовном определяется действием термических напряжений, возникающих в слитке в процессе его роста. Оценить связь между плотностью дислокаций и градиентом температуры в кристалле. Оценить плотность дислокаций в монокристаллах кремния и арсенида галлия, если осевой градиент температуры в монокристаллах в областях пластической деформации равен 80 К/см, а радиальный равен нулю.

**14.** При большой скорости охлаждения слитки, выращенные, например, по методу Чохральского, могут растрескиваться. Для устранения растрескивания слитков скорость охлаждения должна быть выбрана такой, чтобы максимальные перепады температур в них при охлаждении не превосходили некоторых критических величин. Оценить допустимую скорость охлаждения слитка.

**15.** Проанализируйте процессы теплопередачи при вытягивании кристаллов кремния методом Чохральского с точки зрения получения структурно совершенных кристаллов. Чем определяется возникновение у фронта кристаллизации хаотических колебаний температур расплава?

**16.** Какие факторы приводят к конвективным потокам расплава при получении кристаллов методом Чохральского? Какие меры применяют для снижения интенсивности этих потоков?

**17.** Что лимитирует увеличение скорости вытягивания кристаллов из расплава?

**18.** Оценить максимальную скорость выращивания кристаллов при вытягивании их из расплава и ее зависимость от радиуса слитка и градиента температуры в кристалле. Принять, что теплота кристаллизации отводится через границу раздела в кристалл и далее рассеивается излучением с его боковой поверхности. Градиентом температуры в расплаве пренебречь.

**19.** С помощью каких методов осуществляют стабилизацию диаметра кристаллов, вытягиваемых из расплава?

**20.** Обосиуйте широкое применение метода Чохральского по сравиению с другими методами выращивания кристаллов. Отметьте при этом и основные недостатки метода.

**21.** От чего зависит высота расплавленной зоны при выращивании кристаллов методом бестигельной зонной плавки?

**22.** Как можно бестигельной зонной плавкой вырастить монокристалл, диаметр которого больше диаметра индуктора?

**23.** Обоснуйте осиовные принципы выращивания бездислокациоиных кристаллов из расплава.

**24.** Монокристаллы каких веществ предпочтительнее выращивать методом Вернейля? Рассмотрите осиовные достоннства и недостатки метода.

**25.** Охарактеризуйте основные стадии процесса роста кристалла из раствора. Какая стадия, как правило, является лимитирующей?

**26.** Каким требованиям должен удовлетворять растворитель при выращивании полупроводниковых кристаллов из растворов? Подберите растворитель для выращиваиия чистых эпитаксиальных слоев арсенида галлия из раствора и докажите целесообразность его использования.

**27.** Как осуществляют интенсифицирование процесса роста кристаллов из растворов?

**28.** Какими методами создается пересыщение кристаллизуемого вещества при выращивании кристаллов из раствора? Укажите их достоинства и недостатки.

**29.** Что такое концентрационное переохлаждение и как его избегать при выращивании кристаллов из раствора?

**30.** Исследовать влияние неоднородного распределения мышьяка у фронта кристаллизации при выращивании GaP и GaAs из раствора в Ga на устой-

чивость плоского фронта кристаллизации вследствие концентрационного переохлаждения.

**31.** Охарактеризуйте основные методы выращивания кристаллов из растворов. Для получения монокристаллов каких полупроводников и диэлектриков они применяются?

**32.** Получите выражение для скорости роста кристалла из раствора методом зонной плавки в градиенте температур, считая, что лимитирующей стадией процесса роста является диффузионный массоперенос.

**33.** Рассчитать скорость движения расплавленной зоны при получении эпитаксиальных слоев кремния из раствора в расплаве методом зонной плавки с градиентом температуры. Средняя температура процесса 1473 К, градиент температуры равен $5 \cdot 10^3$ К/м, в качестве растворителя используется алюминий. Определить время, необходимое для выращивания эпитаксиального слоя толщиной 300 мкм.

**34.** В чем особенности выращивания кристаллов из растворов в условиях одновременного протекания электрического тока через раствор?

**35.** Охарактеризуйте важнейшие этапы выращивания монокристаллов кварца из раствора.

**36.** Охарактеризуйте основные методы выращивания монокристаллов из газовой фазы. В чем их достоинства и недостатки по сравнению с другими методами выращивания кристаллов?

**37.** Какие стадии процесса роста кристаллов из газовой фазы могут быть лимитирующими? Как осуществляют интенсифицирование процесса роста кристаллов?

**38.** С помощью каких методов осуществляют управление стехиометрическим составом кристаллов при выращивании их из газовой фазы?

**39.** Что такое конституционное переохлаждение и как им управлять при выращивании кристаллов из газовой фазы?

**40.** Получите выражение для предельной скорости роста кристаллов из паровой фазы при условии, что скорость роста лимитируется: диффузионным массопереносом; конституционным переохлаждением пара в диффузионном слое у фронта кристаллизации.

**41.** Сформулируйте основные принципы формообразования для получения профильных монокристаллов.

**42.** Охарактеризуйте основные методы получения профильных монокристаллов.

**43.** Какие требования предъявляются к формообразователю при выращивании профильных кристаллов из расплавов?

### К главе 5

**1.** В чем суть и значение радиационного легирования монокристаллов кремния? Какие неоднородности легирования монокристаллов могут иметь место при таком методе легирования?

**2.** Изобразите зависимость коэффициента распределения примеси от степени переохлаждения расплава у фронта кристаллизации кристалла для случаев $K_0 < 1$ и $K_0 > 1$.

**3.** Существует ли такая бинарная система $A$ — $B$, в которой равновесный коэффициент распределения компонента $A$ в компоненте $B$ и равновесный коэффициент распределения компонента $B$ в $A$ оба были бы меньше единицы?

**4.** Фоновые примеси бора $K_0 = 0{,}8$ и фосфора $K_0 = 0{,}35$ содержатся в кремнии в одинаковых концентрациях. От какой из этих примесей и почему кремний может быть легче очищен методом зонной плавки?

**5.** Поясните понятие об эффективном коэффициенте распределения на графиках распределения примеси в твердой и жидкой фазах у фронта кристаллизации для $K_0 < 1$ и $K_0 > 1$. Чему равен $K_{эфф}$ при $f \to 0$ и $f \to \infty$?

**6.** Постройте зависимость эффективного коэффициента распределения от приведенной скорости роста кристалла для $K_0 > 1$ и $K_0 < 1$.

7. Объясните, от каких параметров кристаллизационного процесса зависит толщина пограничного диффузионного слоя. Укажите связь между этими параметрами.

8. В предположении, что коэффициенты распределения на фронте кристаллизации равны равновесным коэффициентам распределения и не зависят от скорости кристаллизации, построить зависимость эффективного коэффициента распределения от скорости роста в интервале $v = 0 - 1 \cdot 10^{-3}$ м·с$^{-1}$ при значениях равновесного коэффициента распределения $K_0 = 10$; 1,0; 0,5; 0,1; 0,01. Для построения зависимости $K_{эфф} = f(v)$ взять типичные значения $\delta = 10^{-4}$ м; $D = 10^{-8}$ м$^2$/с.

9. В предположении, что коэффициенты распределения на фронте кристаллизации равны равновесным коэффициентам распределения и не зависят от скорости кристаллизации и скорости вращения кристалла, построить зависимости эффективного коэффициента распределения сурьмы в германии от скорости кристаллизации в интервале $v = 0 - 8 \cdot 10^{-5}$ м/с при скоростях вращения монокристалла $\omega = 0{,}95$; 2,4; 24 об/с.

10. Перечислите основные допущения, используемые при выводе уравнения распределения примесей при направленной кристаллизации. Постройте распределение примеси $C_т$ по длине слитка для $K_0 < 1$ и $K_0 > 1$ при легировании методом зонной плавки. Что такое приведенная длина?

11. Поступление железа как фоновой примеси в монокристаллы кремния, выращиваемые методом Чохральского, происходит из материала кварцевого тигля при его растворении в расплаве кремния. Остаточное содержание примеси железа в кварце составляет $2 \cdot 10^{18}$см$^{-3}$. Предполагая, что в начальный момент вытягивания монокристалла в 7 кг расплава кремния растворилось 400 см$^3$ материала тигля, рассчитать концентрацию железа в начале ($g = 0$) и в конце ($g = 0{,}9$) слитка.

12. Углерод в кристаллах кремния является одной из трудноконтролируемых побочных примесей. Источники его поступления — масло паромасляных насосов, углеводороды в органике и т. д. По данным процесса выращивания монокристалла кремния зонной плавкой найти параметры легирования кремния углеродом. Условия эксперимента:
угловая скорость вращения 1,047 с$^{-1}$; вязкость расплава 0,0106 см$^2$/с.

| $v$, мм/мин | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| $K_{эфф}$ | 0,11±0,01 | 0,15±0,01 | 0,20±0,01 |
| $C_0$, см$^{-3}$ | $3{,}5 \cdot 10^{16}$ | $3{,}3 \cdot 10^{16}$ | $3{,}2 \cdot 10^{16}$ |

Здесь $v$ — скорость движения расплавленной зоны; $K_{эфф}$ — эффективный коэффициент распределения углерода; $C_0$ — начальная его концентрация в расплаве.

13. Какой из методов получения однородно легированных монокристаллов следует применить, чтобы получить монокристалл кремния, легированный цинком и фосфором с постоянной степенью компенсации?

14. Два элемента $A$ и $B$ полностью растворяются друг в друге, образуя непрерывный ряд идеальных жидких и твердых растворов. Теплоты и температуры плавления элементов соответственно равны: $L_A = 10{,}1 \cdot 10^6$ Дж/кг-ат, $L_B = 3{,}4 \cdot 10^6$ Дж/кг-ат и $T_A = 1200$ К, $T_B = 500$ К. Определить составы кристалла, расплава и коэффициент распределения элемента $B$ при вытягивании кристалла из расплава с температурой ликвидуса $T_L = 1175$ К. Чему

равна разность температур ликвидуса $T_L$ и солидуса $T_S$ для этого же состава?

**15.** В расплав полупроводника введены два легирующих компонента разного типа (донор и акцептор). Коэффициенты распределения их $K_1$ и $K_2$, причем $K_2 < K_1$. Определить условия получения и найти местоположение границы между дырочной и электронной областями ($p$-$n$-переход) монокристалла при вытягивании слитка из расплава, легированного двумя компонентами разного типа, с постоянной скоростью.

**16.** Для случая выращивания легированных кристаллов направленной кристаллизацией получить выражение для минимального градиента температуры в расплаве, необходимого для предотвращения образования концентрационного переохлаждения. Найти значение скорости роста кристаллов, выше которой будет возникать концентрационное переохлаждение, если градиент температуры в расплаве равен 10 град/см, угол наклона кривой ликвидуса $m = -3$ град/% ат.; коэффициент диффузии примеси в расплаве $D = 10^{-5}$ см$^2$/с, $K_p = 0{,}5$, концентрация примеси в твердой фазе у границы раздела кристалл — расплав $10^{-2}$ % ат.

**17.** Какая доля расплава вещества должна закристаллизоваться, чтобы в расплаве в первый раз появилась зона концентрационного переохлаждения? Условия получения кристалла: выращивание производится методом нормальной направленной кристаллизации со скоростью $4{,}1 \cdot 10^{-5}$ м/с; коэффициент диффузии примеси в расплаве $10^{-8}$ м$^2$/с; коэффициент распределения примеси 0,4; исходная концентрация примеси в расплаве 0,5 % ат.; наклон линии ликвидуса для заданных условий кристаллизации равен 4 К/% ат; градиент температуры в расплаве постоянен и равен $10^4$ К/м; толщина граничного диффузионного слоя в расплаве $10^{-4}$ м.

**18.** Расплав содержит два невзаимодействующих вещества с концентрациями 0,2 и 0,1 % ат. Коэффициенты диффузии обоих веществ в расплаве равны $10^{-8}$м$^2 \cdot$с$^{-1}$, а коэффициенты распределения — соответственно 0,1 и 0,3. С какой скоростью нужно выращивать кристалл из расплава, чтобы концентрации обоих веществ в твердом состоянии были равны, если толщина пограничного слоя равна $\delta = 10^{-4}$ м? Чему равна эта концентрация?

**19.** Определить среднюю степень очистки начальной части слитка длиной $10\,l$ при однократном проходе расплавленной зоны через равномерный в среднем исходный образец длиной $L = 11\,l$ ($l$ — длина зоны). Коэффициент распределения примеси $K_0 = 0{,}1$.

**20.** Приведите классификацию методов получения однородно легированных кристаллов при выращивании их из расплава. Дайте определение понятию «выход годного материала».

**21.** Объясните принцип однородного легирования монокристалла зонной плавкой, если исходный образец чистый. Приведите исходные условия и математическое выражение для распределения примесей, а также формулы для расчета выхода годного материала при прохождении легирующей зоны через чистый исходный образец.

**22.** Что такое целевая загрузка? Какой метод легирования при выращивании кристаллов методом зонной плавки следует выбрать для примеси с $K_0 = 0{,}001$ и $P = 10$ %? Для выбранного метода рассчитать выход годного материала. Приведенная длина кристалла $A = 10$. Рассчитайте выход годного материала в методе нормальной направленной кристаллизации, если примесь имеет $K_0 = 0{,}1$, а разброс состава составляет $\pm 10$ %.

**23.** Оценить теоретический выход процесса получения однородно легированных монокристаллов $R_P$ методом нормальной направленной кристаллизации. Расчет $R_P$ произвести для значений коэффициента распределения примеси $K_0 = 0{,}001 \div 0{,}8$ и предельно допустимых разбросов состава $P = 2 \div 20$ %. Разброс состава $P$ брать по отношению к составу частей кристалла, вырастающих в начале процесса.

**24.** Оценить теоретический выход процесса получения однороднолегированных монокристаллов $R_P$ при однократном проходе расплавленной зо-

ны через однородный в среднем исходный поликристаллический образец с концентрацией примеси $C_P$. Расчет $R_P$ провести для диапазона значений коэффициента распределения примеси $K = 0{,}01 \div 0{,}5$ и диапазона значений предельно допустимого разбора состава $P = 2 \div 10\ \%$. В качестве требуемого значения концентрации примеси в слитке $C_т$ брать величину концентрации в начальной части слитка $C_т(0)$.

**26.** На каких принципах основаны методы программированного роста равномерно легированных кристаллов?

**27.** Какие методы (подпиточные или программирования параметров роста) дают возможность получать более совершенные кристаллы и почему?

**28.** В чем суть механической и равновесной подпитки расплава при выращивании равномерно легированных кристаллов?

## К главе 6

**1.** В чем различие между аморфным и стеклообразным состояниями вещества? Каковы особенности переходов из этих состояний в кристаллическое при отжиге?

**2.** Как зависит мольный объем стекла от температурно-временных условий получения стекла?

**3.** Чем объясняется отсутствие определенной точки плавления у стекол?

**4.** Чем обусловлена одна из важнейших особенностей стеклообразного состояния — свобода нарушения стехиометрических пропорций?

**5.** Назовите стеклообразователи и модификаты важнейших классов стекол.

**6.** Рассмотрите основные виды и причины возникновения микронеоднородностей в строении стекла.

**7.** Как влияет химический состав стекла на его вязкость, на интервал температур формования стекла? Приведите графики зависимостей изменения вязкости стекла от температуры для стекломассы с длинным и коротким интервалами формования.

**8.** Перечислите основные компоненты для производства стекол и их назначение.

**9.** Охарактеризуйте основные методы производства чистого диоксида кремния.

**10.** Рассмотрите основные методы смешивания компонентов стекла.

**11.** Охарактеризуйте основные достоинства метода получения стеклообразующихся смесей соосаждением компонентов из водных растворов их соединений.

**12.** Перечислите и охарактеризуйте основные этапы стекловарения при варке силикатных стекол.

**13.** Рассмотрите основные факторы, влияющие на скорость стекловарения.

**14.** Для чего в стекломассу вводят материалы, вызывающие бурное газообразование и понижающие поверхностное натяжение стекломассы?

**15.** Рассмотрите основные виды пороков стекла и причины их образования.

**16.** В чем заключаются особенности процессов теплопередачи при формовании изделий из стекла?

**17.** Рассмотрите факторы,влияющие на технологические характеристики и динамику процесса формования стекла.

**18.** При формовании стекла методом вытягивания (например, при производстве стекловолокна) не происходит его контактного взаимодействия с сильно охлаждающимися формующими органами. В связи с этим процесс охлаждения и твердения развивается постепенно по мере вытягивания изделия в результате теплопроводности и излучения в самом стекле и свободного конвективного теплообмена с внешней воздушной средой. Предложить для дан-

ного случая формования аналитическую зависимость изменения температуры изделия от $T_1$ до $T_2$.

19. Зависимость вязкости стекла от температуры $\eta = f(T)$ (функция твердения) определяет значение и характер зависимости скорости твердения стекла $v_T = d\eta/d\tau$, являющейся важнейшим технологическим параметром процесса формования. Вывести обобщенное уравнение, связывающее между собой скорость твердения стекла при формовании с «длиной» стекла, величиной рабочего интервала вязкости и со скоростью охлаждения; получить выражение для продолжительности затвердевания стекла при формовании.

20. Охарактеризуйте основные способы формования стекла.

21. Проанализируйте основные процессы, протекающие при отжиге и закалке стекла.

22. Для анализа остаточных напряжений, возникающих в пластинах стекла при их закаливании, часто используют критерий Био (Bi), отражающий тепловое сопротивление пластины $Bi = d\alpha_T/\lambda$, где $d$ — полутолщина пластины; $\alpha_T$ и $\lambda$ — коэффициенты теплоотдачи и теплопроводности. Установлено, что с увеличением Bi значение остаточных напряжений возрастает. Исходя из критерия Био показать, с помощью каких параметров технологического процесса можно повысить интенсивность охлаждения и тем самым повысить степень закалки стекла.

23. Охарактеризуйте методы получения пленок стекла. От каких технологических факторов зависят структура, дефекты и свойства пленок стекла?

24. В чем заключаются достоинства технологии получения стекол в условиях микрогравитации?

25. Рассмотрите технологические особенности получения: лазерных стекол, светочувствительных стекол.

26. Какие требования предъявляются к составам стекол, используемых для изготовления волоконных оптических элементов? Рассмотрите важнейшие технологические методы изготовления оптических волокон.

27. Охарактеризуйте особенности технологии получения активных оптических волокон и пленок для задач интегральной оптики.

28. Рассмотрите закономерности стеклообразования и особенности технологии получения халькогенидных стекол в связи с характером химических связей, образующихся между атомами — компонентами стекол.

29. Рассмотрите основные методы получения гидрированных аморфных полупроводников. В чем особенности их технологии по сравнению с технологией получения пленок стекол?

30. В чем заключаются особенности структуры и дефектов пленок гидрированных аморфных полупроводников? Какие технологические параметры влияют на эти характеристики пленок?

## К главе 7

1. Какие вещества используются в качестве исходных компонентов в производстве керамики?

2. Как производятся помол и перемешивание исходных компонентов?

3. Какое оборудование используется при помоле и перемешивании? Какие требования предъявляются к нему?

4. Что такое поверхностно-активные вещества и для чего они предназначены?

5. Для чего производят сверхтонкое измельчение исходных компонентов? Какие физико-химические процессы могут протекать в материалах при этом?

6. Рассчитать содержание компонентов в шихте для феррита состава $Y_3Fe_{4,1}Al_{0,7}O_{12}$ + 0,5 % мол. MnO сверхстехиометрии.

7. В чем заключаются особенности сухого и мокрого смешивания исходных компонентов в шаровых мельницах?

8. Охарактеризуйте химический метод смешивания исходных компонентов для производства керамики. В чем особенности криохимического метода смешивания?

9. Какие добавки для регулирования технологических процессов производства и свойств керамики вводятся в состав исходной шихты.

10. Назовите важнейшие пластификаторы, используемые в производстве керамических материалов электронной техники.

11. Какую роль выполняют связующие вещества при производстве керамики?

12. Для каких целей осуществляют гранулирование шихты? Как оно осуществляется?

13. Охарактеризуйте методы формования заготовок для изделий из керамики.

14. Представьте графики зависимостей распределения давления в прессовке при одностороннем и двустороннем прессовании.

15. Проанализируйте стадии уплотнения заготовки при холодном прессовании в пресс-форме.

16. Как влияет трение между частицами порошка на процесс прессования? Каким образом уменьшают коэффициент трения между частицами?

17. Как зависит величина упругого последействия от технологических условий прессования заготовок?

18. Охарактеризуйте основные пороки прессовок, получаемых методом холодного прессования.

19. В чем заключаются достоинства получения заготовок методом изостатического прессования?

20. От каких параметров технологического процесса зависит эффективность вибрационного уплотнения заготовок?

21. Рассмотрите особенности применения методов горячего литья для изготовления керамических заготовок.

22. Обоснуйте температурно-временной режим нагрева заготовки при удалении из нее связки в процессе термической обработки. Чем определяется скорость нагревания керамической заготовки в температурном интервале размягчения и удаления связки?

23. Каково назначение предварительного обжига и высокотемпературного спекания заготовок?

24. Охарактеризуйте важнейшие виды и механизмы спекания заготовок.

25. Обоснуйте движущие силы процессов для различных механизмов и стадий спекания керамики.

26. Укажите основные механизмы интенсификации процессов спекания при введении спекающих добавок.

27. В чем заключаются достоинства горячего прессования керамических изделий?

28. Кинетика рекристаллизации стекла (расстекловывание) при нагревании, керамики при горячем прессовании и других процессах твердофазных превращений хорошо описывается теорией Н. А. Колмогорова. Вычислить промежуток времени, в течение которого рекристаллизуется половина вещества, если скорость образования зародышей кристаллизации при температуре отжига составляет $1 \cdot 10^{-5}$ м$^{-3}$/с$^{-1}$, а линейная скорость роста зародыша равна $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ м/с$^{-1}$.

29. Используя условие предыдущей задачи, определить момент времени, отвечающий максимальной скорости превращения.

30. Как можно управлять размером зерен при спекании карамики?

31. В чем заключается суть физического и химического активирования процесса спекания керамики?

32. Как осуществляют управление структурообразованием в керамике в процессе спекания?

33. Охарактеризуйте методы получения пленочных керамических материалов.

**34.** От каких факторов зависит теплопроводность установочной керамики на основе оксида алюминия, оксида бериллия и карбида кремния?

**35.** Почему установочная керамика 22ХС имеет характерный розоватый оттенок?

**36.** Рассмотрите методы повышения рабочего значения относительной диэлектрической проницаемости и ее температурной стабильности при изготовлении конденсаторной керамики на осиове титаната бария.

**37.** Рассмотрите способы получения конденсаторной керамики с зонально-оболочечной структурой зерен и связь электрических свойств керамики с технологическими режимами синтеза.

**38.** Охарактеризуйте основные проблемы и перспективы материаловедения конденсаторной сегнетокерамики.

**39.** Проведите анализ особенностей технологии получения пьезокерамики ЦТС.

**40.** Как связаны свойства ферритовой керамики с параметрами ее микроструктуры? Рассмотрите методы управления микроструктурой керамики.

**41.** Как производят стимулирование процесса кристаллизации с целью получения у ситаллов однородной микрокристаллической структуры?

**42.** Проведите анализ технологических стадий получения ситаллов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Антонов П. И., Затуловский Л. М., Костыгов А. С.* и др. Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова. — Л.: Наука, 1981. 280 с.

2. *Богородицкий Н. П., Кальменс Н. В., Ротенберг Б. А.* и др. Радиокерамика. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1963. 554 с.

3. *Горелик С. С., Бабич Э. А., Летюк Л. М.* Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации. — М.: Металлургия, 1984. 110 с.

4. *Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. — М.: Наука, 1981. 320 с.

5. Керамика из высокоогнеупорных окислов/Под ред. *Д. Н. Полубояринова, Р. Я. Попильского.* — М.: Металлургия, 1977, 304 с.

6. *Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д.* Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. — М.: Металлургия, 1982. 352 с.

7. *Красюк Б. А., Корнеев Г. И.* Оптические системы связи и световодные датчики. Вопросы технологии. — М.: Радио и связь, 1985. 192 с.

8. Математическое моделирование. Получение монокристаллов и полупроводниковых структур/Под ред. *А. А. Самарского, Ю. П. Попова, О. С. Мажорова.* — М.: Наука, 1986. 198 с.

9. *Мильвидский М. Г., Освенский В. Б.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. — М.: Металлургия, 1984. 256 с.

10. *Нашельский А. Я.* Технология полупроводниковых материалов—М.: Металлургия, 1987. 336 с.

11. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков/Пер. с яп. *М. М. Богачихина, Л. Р. Зайонца.* — М.: Энергия, 1976. 336 с.

12. *Пасынков В. В., Сорокин В. С.* Материалы электронной техники.— М.: Высшая школа, 1986. 367 с.

13. *Поляков А. А.* Технология керамическнх радноэлектрониых материалов. — М.: Радио и связь, 1989. 200 с.

14. *Романенко В. Н.* Управление составом полупроводниковых кристаллов. — М.: Металлургия, 1976. 368 с.

15. *Рубашов М. А., Бердов Г. И.* Термостойкие диэлектрики и их спаи с металлом в новой технике /Под ред. *Н. Д. Девяткова.* — М.: Атомиздат, 1980. 409 с.

16. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. *Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева.* — М.: Энергоатомиздат, 1987, т. 2, 464 с.; 1988, т. 3, 727 с.

17. *Томашпольский Ю. Я.* Пленочные сегнетоэлектрики. — М.: Радио и связь, 1984. 193 с.

18. Химическая техиология стекла и ситаллов/Под ред. *Н. М. Павлушкина.* — М.: Стройиздат, 1983. 432 с.

19. *Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С.* и др. Современная кристаллография. — М.: Наука, 1980, т. 3. 408 с.

20. *Шашков Ю. М.* Выращивание монокристаллов методом вытягивания. — М.: Металлургия, 1982. 312 с.

21. *Цымбал В. П.* Математическое моделирование металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. 240 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ


Абсорбция 64
Адсорбция 55
Азеотропные растворы 78
Активированный уголь 57
Активирование технологического процесса 42
Амальгамная электрохимия 91
Анионит 57
Анодное рафинирование 91

Брокерит 373

Высаливатель 64
Выход годного 200
Вычислительный эксперимент 9
Выщелачивание 64
Волоконно-оптические элементы 293

Газоразрядное легирование 229
Гидродинамика при росте кристаллов 28
Гидростатическое прессование 341
Глушители 258
Градан 293
Градиентные структуры
— методы формирования 305
Граница раздела
— когереитная 108
— некогерентная 108
— полукогерентная 108

Декорирование 108
Десорбция 55
Диаграмма фазовая 67
Дистилляция 75
Диффузионная массопередача 16
Допустимый разброс состава 200
Дробление 49

Загрузка целевая 204
Задача Стефана 23, 119
Зародышеобразование
— гетерогенное 94
— гомогенное 94
— — в газовой фазе 95
— — в расплаве 99
— — в растворе 103
— — в твердой фазе 104
Закон
— Коновалова 77
— Рауля 76
Зонное выравнивание 205

Измельчение 49
Изостатическое горячее прессование 359
Изотерма
— адсорбции 56
— ионного обмена 59
Ионит 57
Ионный обмен 57
— коэффициент разделения 60

Капиллярный двойной тигель 211
Катионный обмен 57
Квазизамкнутая система 146
Керамика
— конденсаторная 375
— сегнетоэлектрическая 376
— установочная 370
— ферритовая 310
Коалесценция 353
Коионы 58
Кокиль 344
Конвекция
— в условиях микрогравитации 36
— естественная 27
— концентрационно-капиллярная 31
— тепловая 28
— термоакустическая 31
— термокапиллярная 29
Конгруэнтное плавление 125
Коэффициент
— активности 80
— массопередачи 21
— массоотдачи 21
— относительной летучести 80
— перенасыщения 97
— разделения 79

— распределения 71, 73
— — действительный 191
— — программирования 215
— — равновесный 188
— — эффективный 189
— температуропроводности 26
Критерий
— Бонда 30
— Грасгофа 29
— Марангони 30
— Пекле 26
— Прандтля 26
— Рейнольдса 25
— Рэлея 29
— Шмидта 27
Кристаллизационный процесс программирования 215
Кристаллизация расплава
— направленная 125
— — нормальная 126
Концентрационное переохлаждение пара 150
Концентрационное переохлаждение расплава 225

Лимитирующая стадия 39
Линия
— ликвидуса 68
— солидуса 68
Литьё керамических заготовок
— в кокиль 344
— горячее 344
— непрерывное 345
— под давлением 345
— сливное 344
— центробежное 345
Ликвация 285

«Магнитная вязкость» расплава 223
Массопередача 16
— в условиях микрогравитации 31
— межфазного переноса 18
Методы выравнивания состава кристалла
— активные 205
— подпиткой 206
— — из газовой фазы 212
— — из жидкой фазы 209
— — из твердой фазы 206
— пассивные 201
— целевой загрузки 204
Механизм роста кристаллов
— нормальный 115
— послойный 112
— с участием винтовой дислокации 114
Механохимическая активация 44
Микрогравитация в технологии 31, 223, 284
Микрокристаллический кремний 321
Минерализатор 332
Моделирование технологических процессов 8, 14, 230
Модификаторы 248
Морфологическая устойчивость грани кристалла 120

Неоднородности состава кристалла
— за счет конвекции расплава 221
— канальные 224
— локальные 199
— технологические 221
Несингулярная грань 112

Осадочный метод хроматографии 63
Осветление стекломассы 264
Очистка веществ
— анодным рафинированием 91
— в центробежном поле 92
— дистилляцией 75
— диффузией и термодиффузией 93
— ионным обменом 57
— кристаллизационными методами 66
— перегонкой через газовую фазу 75
— сорбционными методами 55
— сублимацией 75
— химическими транспортными реакциями 83
— хроматографическими методами 61
— экстракцией 64
— электролизом 90

Перекристаллизация 124
Переохлаждение 97
Пересыщение 96
— абсолютное 97
— критическое 99
— относительное 97
Плавни 333
Пластификаторы 333
Поверхности граней
— вицинальные 111
— несингулярные 112
— сингулярные 111
Поверхностно-активные вещества, примеси 104
Пограничный слой
— гидродинамический 25
— диффузионный 26

— тепловой 25
Подпитка расплава
— жидкой фазой 209
— из газовой фазы 213
— из капиллярного двойного тигля 211
— методом расплавленного слоя 206
— механическая 206
— равновесная 206
Поликор 371
Политипизм 47
Полихромные стекла 291
Пороки стекла 267
Прессование
— горячее 356
— двустороннее 337
— изостатическое 341
— одностороннее 337
— холодное 336
Пресс-порошок 334
Пресс-форма 298
Противоион 58
Процесс технологический
— комбинированный 7
— модели 8, 9
— непрерывный 6
— периодический 6

Радиационное легирование 183
Раствор азеотропный 78
Рекристаллизация
— первичная 353
— собирательная (вторичная) 353
Ректификация 82
Ретикулярная плотность 111
Рост кристалла
— в условиях микрогравитации 223
— гидротермальный 144
— из газовой фазы 145
— из растворов 139
— из твердой фазы 124
— методом Бриджмена 126
— — Вернейля 139
— — зонной плавки в градиенте температуры 142
— — Киропулоса 134
— — Степанова 157
— — Чохральского 129
— послойный 112

Свили 267
СВС синтез 46
Сегрегация 70, 186, 199, 200
Седиментации метод 368
Селфок 293
Силикатообразование 262
Синергетика 16
Ситаллы 396
Ситовая классификация 51
Спекание 348
Стеклование 102
Стеклообразователи 248
Степень измельчения 49
Сорбция 64
Составление шихты 325
Студка 266
Сублимация 75

Тепловой пограничный слой 25
Теплопередача с участием фазовых переходов 23
— сложная 22
Термоситаллы 398
Технологическое горение 46, 332
Трансмутационное легирование 183

Фазовая диаграмма 67
Флегма 83
Флуктуации гетерофазные 94
— гомофазные 94
Формование заготовок керамических изделий 335
— ситаллов 400
— стекла 268, 274
Фотоситаллы 413
Фотохромные стекла 289
Фритта 278

Халькогенидные стекла 307
Хемосорбция 55
Химические транспортные реакции 83
Хроматография 61

Центр новой фазы 96

Чистота вещества 52

Шихта
— гранулирование 259
— смешивание 325
— метод механический 326
— — крнохимический 331
— — соосаждения 260, 330
— — топохимический 261
— — химический 327
— составление 259, 325

Экстракция 64
Электролиз 90
Электродиализ 92
ЭТВ синтез 46
Эффект грани 160

*Юрий Михайлович Таиров*
*Валерий Федорович Цветков*

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебник для вузов

*Издание третье, стереотипное*

Генеральный директор *А. Л. Кноп*
Директор издательства *О. В. Смирнова*
Главный редактор *Ю. А. Сандулов*
Художественный редактор *С. Л. Шапиро*
Подготовка к переизданию *А. А. Крылов*
Выпускающий *О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97 г.

Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.001665.03.02
от 18.03.02, выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**
lan@lpbl.spb.ru www.lanpbl.spb.ru

193012, Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, 277,
*издательство:* тел./факс: (812)262-24-95, тел.: (812)262-11-78;
pbl@lpbl.spb.ru, print@lpbl.spb.ru

*торговый отдел:* 193029, ул. Крупской, 13, тел./факс: (812)567-54-93,
тел.: (812)567-85-78, (812)567-14-45; trade@lanpbl.spb.ru;

*Филиал в Москве:*
109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, 5,
тел.: (095) 919-96-00, 787-59-47, 787-59-48; lanmsk@gpress.ru

*Филиал в Краснодаре:*
350072, Краснодар, ул. Зиповская, 7, тел.: (8612)62-97-73.

Подписано в печать 18.10.02.
Бумага типографская. Формат 60×88 1/16.
Гарнитура Школьная. Печать офсетная.
Усл. п. л. 26,5. Тираж 3000 экз. Заказ № 3278 .

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ОАО «Типография „Правда“».
191119, С.-Петербург, Социалистическая ул., 14.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ю. М. ТАИРОВ, В. Ф. ЦВЕТКОВ

