

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЗАОЧНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ю. К. Ежовский, О.В. Денисова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2005

Утверждено редакционно-издательским советом университета

УДК 621.382

Ежовский Ю.К., Денисова О.В. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов: Учеб. пособие .-СПб. : СЗТУ, 2005.- 80 с.

Учебное пособие по дисциплине «Физико-химические основы технологии РЭС» соответствует требованиям государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по направлению подготовки дипломированного специалиста 654300 – «Проектирование и технология электронных средств» (специальность 200800 - «Проектирование и технология радиоэлектронных средств») и направлению подготовки бакалавра 551100 – «Проектирование и технология электронных средств».

В учебном пособии рассматриваются особенности технологии глубокой очистки веществ, механизм и кинетика роста кристаллов, основные методы выращивания монокристаллов, а также основы технологии получения полупроводниковых материалов и их свойства, приводятся вопросы и задания.

Учебное пособие предназначено для студентов 3-го курса, изучающих дисциплину «Физико-химические основы технологии ЭС».

Научный редактор В.Н.Воронцов, д-р техн. наук, проф.

Рецензенты: кафедра физической электроники РГПУ им.Герцена (И.И.Хинич, канд. физ.-мат. наук, доц.), Дубровенский С.Д. канд. хим. наук, доц. кафедры химической технологии материалов и изделий электронной техники СПбГТИ (ТУ).

© Северо-Западный государственный заочный технический университет, 2005

© Ю.К.Ежовский, О.В.Денисова, 2005

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие состоит из трех глав, в которых рассматриваются особенности технологии глубокой очистки веществ, механизм и кинетика роста кристаллов, основные методы выращивания монокристаллов, а также основы технологии получения полупроводниковых материалов и их свойства .

В конце каждой главы приводятся вопросы и задания для самоконтроля усвоения знаний. Имеется библиографический список учебной и научно-технической литературы.

ВВЕДЕНИЕ

Основными факторами, определяющими развитие современной электроники, являются разработка новых сверхчистых материалов, совершенной высокопроизводительной технологии и подготовка высококвалифицированных кадров. В то же время, развитие всех современных наукоемких технологий, в частности твердотельной технологии в микро- и нанoeлектронике, невозможно без углубления и совершенствования наших взглядов на природу твердого вещества, взаимосвязь его свойств с составом и строением.

В настоящее время созданы новые направления развития полупроводникового материаловедения. Это технология новых полупроводниковых материалов, например соединений группы $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, твердых растворов на их основе, технология различного вида сэндвич-структур типа металл - диэлектрик полупроводник (МДП), металл - диэлектрик - металл (МДМ). Особый практический интерес представляют полупроводниковые наноструктуры, позволяющие создать новый тип приборов работающих на квантовых размерных эффектах. При всем этом актуальным остаются вопросы получения чистых веществ и совершенных монокристаллов, являющиеся основой современного электронного приборостроения.

1. Чистые и сверхчистые вещества

1.1. Характеристика веществ высокой чистоты

Основой технического прогресса в настоящее время во многих областях техники и, в первую очередь, электроники является производство чистых и особо чистых веществ. Это производство составляет основу так называемых «высоких технологий». Особые требования к чистоте материалов предъявляет полупроводниковая техника и микроэлектроника. Как правило, заключение о пригодности полупроводникового материала к использованию делается в том случае, если концентрация примесных носителей тока не подавляет собственную. Однако работа большинства полупроводниковых приборов основана на примесной проводимости. Более того, наступление собственной проводимости выводит такой прибор из строя. Поэтому для каждого полупроводникового материала, идущего на изготовление приборов, важно не только знать, но и задавать определенное содержание только конкретных примесей.

Анализировать вещество на содержание в нем всех примесей (а это около 100 элементов) задача, конечно, непосильная. Да и необходимости в этом особой нет. Поэтому в нашей стране и за рубежом принято контролировать содержание только определенных, так называемых нормируемых примесей. Число таких примесей обычно не превышает 20 единиц, причем их точное количество может и не определяться, а указываться их максимальное содержание. К числу таких нормируемых (определяемых) примесей относят три типа.

1. Технологические – примеси, вводимые в целевой продукт в процессе его получения и переработки. Примером может служить углерод в железе.
2. Специфические – примеси, оказывающие сильное влияние на практически важные свойства материалов, например бор и сурьма в германии и кремнии.

3. Сопутствующие, или закономерные – примеси, являющиеся химическими аналогами данного элемента и сопутствующие ему в природе. Примером может служить олово в кремнии, галлий в алюминии.

Все высокочистые вещества принято подразделять на вещества эталонной чистоты (ВЭЧ) и особо чистые вещества (ОСЧ). В первых лимитируют небольшое количество особо нежелательных примесей, например специфических. При этом указывают общее содержание примесей в виде цифр перед индексом ВЭЧ, а также количество определяемых примесей и их суммарное содержание. Например, обозначение 005ВЭЧ4-7 соответствует материалу с общим содержанием примеси 0,005 масс.%, с четырьмя определяемыми примесями, количество которых равно 10^{-7} масс.%. По сравнению с материалами класса ВЭЧ вещества ОСЧ характеризуются большей чистотой и большим количеством определяемых примесей, поэтому общее содержание примесей практически соответствует сумме определяемых. В обозначение веществ ОСЧ входят числа, указывающие количество нормируемых примесей и их общее содержание в массовых или атомных процентах, причем суммарное содержание примесей также обозначается в виде отрицательного десятичного логарифма их процентного содержания. Например, запись ОСЧ18-5 соответствует особо чистому веществу с восемнадцатью определяемыми примесями и их общим содержанием не более 10^{-5} %. Следует иметь в виду, что количество некоторых примесей может быть значительно ниже указанного процента. В то же самое время, в этой классификации, также как и в ВЭЧ, не находит отражения вопрос о содержании примесей, присутствие которых не определялось, но которые в нем могут находиться.

По принятой ранее классификации, которая используется до настоящего времени, все чистые вещества делятся на три класса: *A*, *B* и *C*.

К классу *A* относят вещества, в которых содержание суммы примесей от 0,1 до 0,01 % (соответственно *A1* и *A2*). Их определение проводится методами прямого химического анализа. К классу *B* и *C* относятся веществ-

ва, в которых примеси определяются специальными физико-химическими методами. В этих классах по четыре подкласса (B3-B6 и C7-C10).

Каждому классу чистоты соответствует определенный цвет этикетки на таре (табл. 1.1).

Для особо чистых веществ класса B и C предусматриваются особые требования при хранении, транспортировке и использовании. Их хранение допустимо только в специальной таре (стеклянной, полиэтиленовой или даже кварцевой) и в дополнительной полиэтиленовой оболочке. Хранятся эти вещества в сейфах. Отбор проб производится в боксах. В специальных журналах записываются все проведенные операции. При длительном хранении или частом отборе проб класс вещества (особенно C) понижается. Необходимо учитывать, что при работе с особо чистыми препаратами к вспомогательным материалам (реактивам, посуде, помещению) предъявляются также высокие требования по чистоте.

Т а б л и ц а 1.1

Классификация чистоты полупроводниковых материалов и их маркировка

Маркировка		Содержание, %	
класс, подкласс	цвет этикетки на таре	основного вещества	примеси
A1	Коричневый	99,9	10^{-1}
A2	Серый	99,99	10^{-2}
B3	Синий	99,999 (99,9)	10^{-3}
B4	Голубой	99,9999 (99,9)	10^{-4}
B5	Темно-зеленый	99,9	10^{-5}
B6	Светло-зеленый	99,9	10^{-6}
C7	Красный	99,9	10^{-7}
C8	Розовый	99,9	10^{-8}
C9	Оранжевый	99,9	10^{-9}
C10	Светло-желтый	99,9	10^{-10}

1.2. Физико-химические основы очистки веществ

Абсолютно чистое вещество можно представить только теоретически. Чем меньше концентрация примеси в материале, тем труднее его дальнейшая очистка. Это наглядно поясняется концентрационной зависимостью энтропии смешения - $S_{см}$. Под этой величиной понимают разность энтропий неупорядоченного твердого раствора ($S_{тр}$) и чистых компонентов (S_A, S_B), то есть $S_{см} = S_{тр} - (S_A + S_B)$.

Найти энтропию смешения можно, если использовать статистическое определение энтропии и рассмотреть задачу о размещении n атомов примеси по N местам кристаллической решетки основного вещества. При условии неразличимости атомов одного сорта:

$$S = k \ln W = k \frac{N!}{n!(N-n)!} = k(\ln N! - \ln n! - \ln(N-n)!). \quad (1.1)$$

Используя приближение Стирлинга: $\ln x! \approx x(\ln x - 1)$, получим:

$$S_{см} = k[N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)]. \quad (1.2)$$

Введем в уравнение (1.2) обозначение мольных долей примеси B (x_B) в основном веществе A : $x_B = n/N$, $x_A = 1 - x_B = 1 - n/N$ и $N - n = N(1 - x_B)$, тогда $S_{см} = k[N \ln N - x_B N \ln x_B N - N(1 - x_B) \ln(1 - x_B)]$, откуда после сокращения и введения x_A для одного моля вещества ($R = kN$), окончательно получим

$$S_{см} = R[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]. \quad (1.3)$$

Полученная зависимость имеет куполообразный вид (рис.1.1), причем максимум этой функции, то есть $dS/dx_B = 0$ находится при $x_A = x_B = 0,5$, а ее тангенс наклона $dS/dx \rightarrow \infty$ при $x_A, x_B \rightarrow 1$ или $x_A, x_B \rightarrow 0$.

Изменение свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, являющееся критерием направленности процесса, при малых x_B будет иметь большие отрицательные значения, что указывает на трудность получения высокочистых веществ.

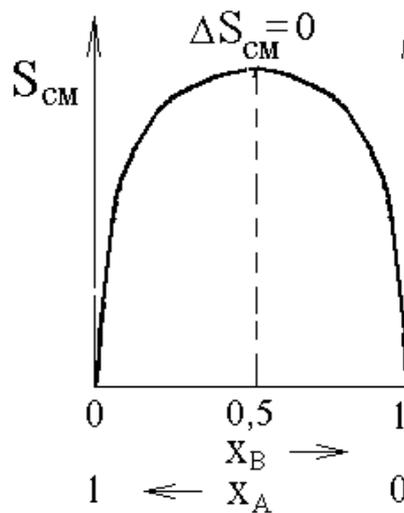


Рис.1.1. Графический вид зависимости $S=f(x_A, x_B)$

Любая очистка всегда является многостадийным процессом и состоит из серии элементарных актов разделения, каждый из которых характеризуется термодинамическим коэффициентом разделения:

$$K = \frac{y(1-x)}{x(1-y)}, \quad (1.4)$$

где y и x - мольная доля примеси в обедненной и обогащенной фракциях соответственно.

Процесс очистки должен отвечать неравенству $y < y_o < x$, где y_o - мольная доля примеси в исходном веществе. Применительно к глубокой очистке веществ, когда $x \ll 1$ и $y \ll 1$, соотношение (1.4) запишется в более простом виде:

$$K = y/x. \quad (1.5)$$

1.3.Классификация и общая характеристика методов очистки веществ

Процесс очистки веществ часто сравнивают с получением высокого вакуума. Природа не терпит ни пустоты, ни чистоты. Существует достаточно много методов очистки, причем каждый из них позволяет избавиться от ограниченного числа примесей. Только применяя последовательно несколько методов, можно добиться желаемых результатов.

Все методы очистки можно условно разделить на пять групп в зависимости от физико-химического принципа, лежащего в основе метода.

1. Методы, основанные на различной растворимости примесей в двух соприкасающихся фазах. Это наиболее широко применяемая группа методов. Сюда входят жидкостная экстракция и кристаллизация из расплава (направленная кристаллизация и зонная перекристаллизация).

2. Методы, основанные на различиях в сорбционных характеристиках веществ. К этой группе относятся: адсорбционные методы, ионный обмен, хроматография.

3. Группа методов, основанных на различной упругости паров примеси и очищаемого вещества. Это дистилляционные, ректификационные и сублимационные методы.

4. Химические методы разделения веществ основаны на различии в константах равновесия или константах скоростей реакций с участием основного вещества и примеси. На химических методах разделения смесей основаны классические методы химического анализа.

5. Методы, основанные на различии в диффузионных характеристиках компонентов смеси. Сюда входят высоковольтный диализ и термодиффузия. Эффективность разделения этими методами определяется отношением скоростей диффузии компонентов A и B (V_A и V_B):

$$\frac{V_A}{V_B} \approx \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}} \approx \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}, \quad (1.6)$$

где ρ_A , ρ_B , M_A , M_B - плотности и молекулярные веса соответственно компонентов A и B .

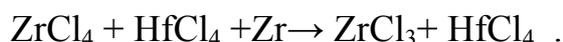
Термодиффузия используется для разделения газообразных веществ и зависит от градиента температуры. Обычно ее проводят в специальных вертикальных колонках (трубках), в центре которых помещается нагреваемая проволока, а стенки охлаждаются водой. Легкие молекулы концентрируются в горячей зоне и подхватываются восходящим потоком, а тяжелые - в холодной и попадают в нисходящий поток.

При высоковольтном диализе диффузию осуществляют в электрическом поле при напряженности поля около 250 В/см и токе в доли ампера, используя полупроницаемую перегородку. Диализом очищают оксиды кремния, титана, магния.

Наилучшие результаты достигаются при использовании комплекса различных методов.

1.4. Характеристика химических методов очистки

При использовании химических методов разделения и очистки веществ как правило идут по пути образования промежуточных соединений основного вещества или примеси, которые сравнительно легко разделяются иными способами (фильтрование, центрифугирование, отгонка). Такими соединениями могут быть хлориды, гидриды или элементарорганические соединения примеси или основного вещества, различие в физико-химических свойствах которых позволяет провести их разделение. Примером могут служить методы избирательного окисления или восстановления примеси или очищаемого вещества. Так, например, разделение циркония и гафния или очистка тетрахлорида германия от мышьяка. В первом случае, трудно разделяемую смесь тетрахлоридов циркония и гафния подвергают термической обработке с порошком циркония:



Полученная смесь трихлорида циркония и тетрахлорида гафния достаточно легко разделяется вакуумной возгонкой. При очистке германия от мышьяка смесь GeCl_4 и AsCl_3 обрабатывают хлором для перевода As^{3+} в As^{5+} . Далее осуществляют экстракцию пентахлорида мышьяка концентрированной соляной кислотой, в которой его растворимость значительно лучше, чем тетрахлорида германия.

При образовании галогенидов как промежуточных соединений обычно используют летучие галогениды, под которыми подразумевают галогениды, имеющие давление насыщенного пара при 500 К более 10^3 Па.

Такие галогениды впоследствии легко разделяются методами перегонки. К таким относятся, например, галогениды III, IV и V групп периодической системы.

Ряд элементов может быть подвергнут очистке по следующей схеме: перевод в гидрид - очистка гидрида - термическое разложение гидрида на элемент и водород. Такой метод очистки обычно называют гидридным. Применение этого метода зависит от того, обладает ли гидрид данного элемента необходимыми свойствами. Обычно ими обладают простейшие неорганические гидриды элементов B, C, Si, Sn, P, As, Sb, S, Se, Te. Для гидридного метода характерна высокая селективность, что обуславливает достаточно высокую степень разделения уже в стадии синтеза гидрида. Однако основным недостатком этого метода является высокая токсичность и взрывоопасность некоторых гидридов.

В последнее время все большее значение приобретает метод получения высокочистых металлов, диэлектрических и полупроводниковых материалов через металлоорганические соединения (МОС). Этот метод по своей структуре аналогичен гидриднему и осуществляется по аналогичной схеме: синтез МОС – очистка МОС – термораспад МОС. Для этого метода характерна также высокая селективность. Его преимущества перед галогенидным или даже гидридным – более низкие температуры термораспада для ряда соединений и больший круг летучих МОС, практически для большинства металлов периодической системы. Однако выделяющийся при термораспаде МОС металл, часто бывает загрязнен углеродом или карбидом этого металла. Однако если такой процесс проводить в присутствии водорода вероятность образования этих продуктов значительно уменьшается и углерод может быть практически «вымыт» из металла. Следует отметить, что реакции совместного термораспада МОС и гидридов лежат в основе современных методов получения сложных полупроводниковых материалов, известных как МОС-гидридная технология.

В практике получения высокочистых металлов широко используется и карбонильный метод. Обычно при этом методе, как и в предыдущих, используют химические транспортные реакции, когда образуемое газообразное соединение очищаемого вещества переносится в другую часть системы, где разлагается с выделением целевого продукта. Примером может служить очистка никеля через образование легколетучего тетракарбонила по реакции:



В низкотемпературной области ($T_1=318-328$ К) образуется тетракарбонил никеля, который переносится в высокотемпературную область ($T_2 =453-473$ К), где идет обратная реакция с выделением более чистого металла.

Перенос вещества в газотранспортных процессах может осуществляться как потоком газа-реагента (иногда его разбавляют инертным газом), так и молекулярной диффузией или конвекцией.

Глубокую очистку веществ химическими методами осуществить практически невозможно, так как в их основе лежат одноступенчатые процессы разделения, которые эффективны только при отделении примесей со свойствами, существенно отличающимися от свойств основного вещества. Кроме этого, химические методы разделения смесей всегда сопровождаются загрязнением очищаемого материала используемыми химическими реагентами.

1.5. Кристаллизационные методы глубокой очистки

1.5.1. Равновесный и эффективный коэффициент распределения примеси

Особое и первостепенное место в технологии очистки полупроводниковых материалов и металлов занимают методы кристаллизационной очистки. Создание и развитие электронной техники во многом обязано именно этим методам.

Все методы кристаллизационной очистки основаны на различной растворимости примесных компонент в растворе или расплаве и равновесной с ним твердой фазе основного вещества. Для глубокой очистки веществ кристаллизация из раствора применяется реже, чем кристаллизация из расплава, поскольку растворитель всегда загрязняет очищаемое вещество.

При кристаллизации из расплава различие между соотношением компонентов в жидкой и равновесной с ним твердой фазе характеризуется коэффициентом распределения

$$K = c_{\text{ТВ}} / c_{\text{Ж}} , \quad (1.7)$$

где $c_{\text{ТВ}}$, $c_{\text{Ж}}$ - концентрация примеси в твердой и жидкой фазах соответственно.

Коэффициент распределения (иногда его называют коэффициентом сегрегации или коэффициентом ликвации) является важнейшей количественной характеристикой процесса очистки. Он определяет поведение примеси при кристаллизации и характер распределения ее в выращенном кристалле. Величина K зависит от целого ряда факторов: природы примеси и основного вещества, условий кристаллизации, ее скорости и интенсивности перемешивания, но в первую очередь – от типа фазовой диаграммы соответствующей системы. Если рассмотреть участок диаграммы состояния двухкомпонентной системы с полной взаимной растворимостью при малых концентрациях второго компонента (B -примесь) (рис. 1.2), то можно отметить, что примесь, понижающая температуру плавления основного вещества (A), будет растворяться в расплаве лучше, чем в твердой фазе, то есть $c_{\text{ТВ}} < c_{\text{Ж}}$ и $K < 1$. Кристаллизующаяся фаза при этом будет чище расплава.

Если примесь повышает температуру плавления основного вещества, то она растворяется лучше в твердой фазе, чем в расплаве, то есть $c_{\text{ТВ}} > c_{\text{Ж}}$ и $K > 1$.

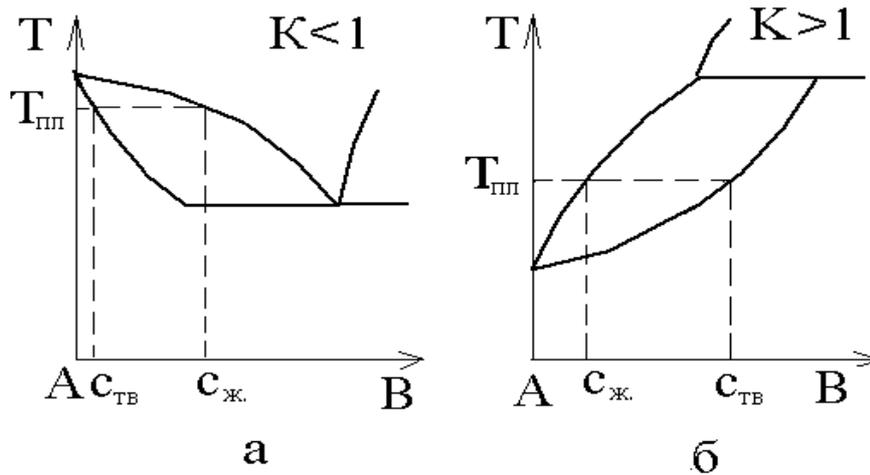


Рис.1.2. Участки диаграмм состояния «основное вещество (А) – примесь (В)» в области разбавленных растворов: а - примесь понижает температуру плавления, б - примесь повышает температуру плавления основного вещества

Коэффициент распределения можно рассчитать по отношению отрезков горизонтальных линий от оси температур до их пересечения с линиями солидуса и ликвидуса. При малых концентрациях можно использовать для описания состояния системы законы разбавленных растворов и считать, что линии солидуса и ликвидуса близки к линейным. Если угол между ними мал и концентрации $c_{ТВ}$ и $c_{ж}$ близки, то $K \approx 1$. Такое наблюдается при большом сходстве природы и характера химической связи основного вещества и примеси.

Коэффициенту распределения можно дать термодинамическое толкование. В этом случае его можно определить из химических потенциалов примеси в твердой (μ_1) и жидкой (μ_2) фазах:

$$K = \frac{a_1}{a_2} = \exp\left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{RT}\right), \quad (1.8)$$

где a_1 и a_2 - активности примеси в твердой и жидкой фазах соответственно. Очевидно, что если $K \approx 1$ ($\mu_1 \approx \mu_2$), то никакой очистки происходить не будет. Чтобы решить вопрос о целесообразности использования методов кристаллизационной очистки необходимо знать значения коэффициентов распределения примесей. На первый взгляд кажется, что проще всего оп-

ределить равновесный коэффициент распределения из соответствующих диаграмм состояния. Однако это практически невозможно. Дело в том, что, во-первых, положения линий солидуса и ликвидуса в области малых концентраций очень близки и либо совсем неизвестны, либо весьма приближены. Поэтому оценка K была бы весьма приближенной.

Кроме этого, понятие равновесного коэффициента распределения - понятие термодинамическое и, строго говоря, применимо только к процессу равновесной кристаллизации. А равновесная кристаллизация предполагает переход из жидкого состояния в твердое с бесконечно малой скоростью. Поэтому на практике коэффициент распределения определяют опытным путем и, поскольку имеют дело с конечной скоростью процесса, вводят понятие эффективного коэффициента распределения $K_{эф}$, который отличается от равновесного $K = c_{тв} / c_{ж}$.

Различие между эффективным и равновесным коэффициентами возникает еще из-за того, что при конечной скорости кристаллизации (состояние системы неравновесное) движущийся фронт оттесняет примесь (если $K < 1$) быстрее, нежели она успевает диффундировать вглубь расплава. Поэтому перед фронтом кристаллизации (поверхностью раздела расплав - твердое) возникает слой, обогащенный примесью, который называют диффузионным слоем. Этот слой характеризуется определенной толщиной δ (рис. 1.3), которая обычно лежит в пределах 0,001 - 0,01 см и уменьшается с увеличением интенсивности перемешивания расплава. Повышение концентрации примеси в расплаве на фронте кристаллизации приводит к ее возрастанию в твердой фазе, то есть $c_{тв}^* > c_{тв}$.

Дело в том, что $c_{тв}^* - c_{тв} \neq c_{ж}^* - c_{ж}$, а поэтому и $K \neq K_p$. При $K > 1$ ситуация аналогичная, только перед фронтом кристаллизации возникает диффузионный слой обедненный примесью и значения $c_{тв}^*$, $c_{ж}^*$ понижаются. Таким образом, экспериментально определяемый коэффициент распределения является эффективным и количественная связь между K и $K_{эф}$ определяется выражением:

$$K_{эф} = \frac{K}{K + (1 - K) \exp\left(-\frac{V\delta}{D}\right)}, \quad (1.9)$$

где V — скорость перемещения фронта кристаллизации; D - коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе; δ - толщина диффузионного слоя.

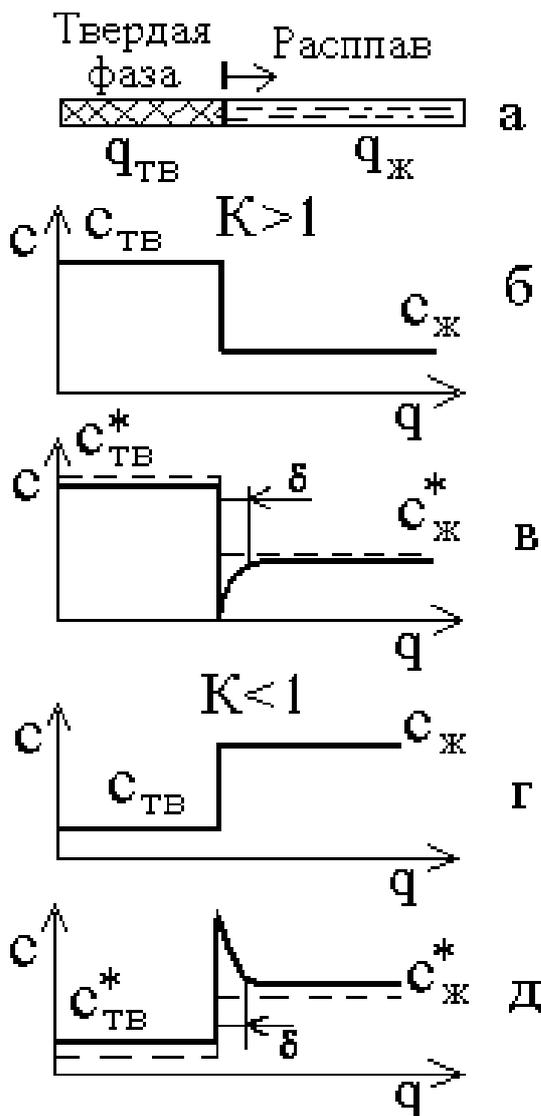


Рис.1.3. Распределение примеси у фронта кристаллизации при различных условиях: $K > 1$ (б, в); $K < 1$ (г, д); а - схема направленной кристаллизации (стрелкой показано направление движения фронта кристаллизации); б, г - равновесные условия; в, д - кристаллизация с конечной скоростью (δ - диффузионная длина)

Величина $V\delta/D$ называется приведенной скоростью и от нее существенно зависит значение $K_{эф}$. При интенсивном перемешивании, когда $\delta \rightarrow 0$, или очень малых скоростях кристаллизации, когда $V \rightarrow 0$, $K_{эф} \rightarrow K$.

Определить равновесный коэффициент распределения можно следующим образом. Кристаллизацию проводят при различных скоростях,

определяя $K_{эф}$. Затем полученные значения экстраполируют к нулевой скорости процесса. Для удобства вычислений K соотношение (1.9) используют в виде:

$$\lg\left(\frac{1}{K_{эф}} - 1\right) = \lg\left(\frac{1}{K} - 1\right) - \frac{V\delta}{2,3D} \quad (1.10)$$

Построив график зависимости $\lg[(1/K_{эф})-1]=f(V)$, определяют K из отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой линией. При этом полагают, что величина δ не зависит от V , что, конечно же, не совсем так. Помимо этого, адсорбция примеси на поверхность растущего кристалла тоже может играть существенную роль, снижая значения $K_{эф}$. Для примера в табл. 1.2 приведены значения коэффициентов распределения для некоторых примесей в кремнии, германии и антимониде индия.

Т а б л и ц а 1.2

Коэффициенты распределения ($K = c_{тв}/c_{ж}$) некоторых примесей в кремнии, германии и антимониде индия

Примесь	Коэффициент распределения K		
	Si	Ge	InSb
B	20	0,68	
Al	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
Ga	0,1	$4,0 \cdot 10^{-3}$	
In	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
P	0,12	0,04	0,16
As	0,04	0,07	5,4
Sb	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	
Bi	$4,0 \cdot 10^{-5}$		
Cu	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Au	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$

1.5.2. Направленная кристаллизация

Метод очистки веществ направленной кристаллизацией обычно сопровождается процессом выращивания монокристаллов из расплава в поле с перемещающимся градиентом температуры. На этом принципе основан целый ряд известных методов выращивания кристаллов, среди которых наибольшее распространение получили методы Бриджмена и Чохральского. Теория этих методов практически одинакова и отличаются они только по деталям практического осуществления.

Вывод уравнения, описывающего распределение примесей при однократной направленной кристаллизации, делается обычно при следующих допущениях.

1. Распределение примеси в жидкой фазе (расплаве) равномерное.
2. Диффузия в твердой фазе пренебрежимо мала по сравнению с диффузией в жидкой фазе.
3. Скорость перемещения фронта кристаллизации постоянна.
4. Плотности жидкой и твердой фаз равны.
5. Содержание примеси отвечает разбавленному раствору, поэтому коэффициент распределения остается постоянным.

Не все из этих допущений в реальных условиях выполняются в достаточной степени. Особенно это относится к поддержанию равномерного распределения примеси в расплаве в процессе кристаллизации. Поддержание однородности состава жидкой фазы только за счет молекулярной диффузии недостаточно, поэтому необходимо ее перемешивание. Однако механическими мешалками это сделать не всегда удается, и используют другие методы: наложение поля центробежных сил вращением контейнера с расплавом, воздействием электромагнитного поля или ультразвуком. Плотности жидкой и твердой фаз также всегда отличаются, что приводит к нежелательным явлениям и с ними приходится бороться. Схематически процесс направленной кристаллизации показан на рис. 1.3.

Рассмотрим случай, когда $K > 1$. Тогда при бесконечно малом понижении температуры и образовании зародыша кристаллической фазы (dq) концентрация примеси в расплаве уменьшается на величину dc и становится равной $c - dc$. Одновременно уменьшится и масса расплава (q) истанет равной $q - dq$, а масса примеси в нем - $(c - dc)(q - dq)$. В образовавшейся твердой фазе масса примеси при этом будет равна $c_{m\phi} dq$. Общий баланс примеси по массе запишется в виде:

$$(c - dc)(q - dq) + c_{m\phi} dq = cq \quad (1.11)$$

После преобразований, пренебрегая малыми величинами второго порядка (dc, d, q), получим:

$$\frac{dq}{q} = \frac{dc}{c_{m\phi} - c} \quad (1.12)$$

Интегрируя выражение (1.12) при начальных условиях $q = q_0$ и вводя замену $c_{m\phi} - c = c(c_{m\phi}/c - 1) = c(K - 1)$, так как разбавление велико, получим:

$$\ln \frac{q}{q_0} = \frac{1}{K - 1} \ln \frac{c}{c_0} \quad (1.13)$$

Переходя к параметрам твердой фазы с учетом $c = c_{m\phi}/K$ и приравняв исходную массу материала к единице ($q_0 = 1$), а долю закристаллизовавшейся части расплава к $(1 - q_{m\phi})$, получим:

$$C_{m\phi} = KC_0(1 - q_{m\phi})^{K-1} \quad (1.14)$$

Кривые, характеризующие распределение примеси по длине слитка и описываемые выражением (1.14), представлены на рис.1.4, из которого видно, что чем меньшая доля закристаллизовавшейся части слитка используется, тем она чище.

Следует отметить, что температура расплава в области фронта кристаллизации обогащенной примесью несколько ниже (если $K < 1$), и это вызывает так называемое концентрационное переохлаждение. Наличие концентрационного переохлаждения делает плоскую границу фронта кристаллизации неустойчивой, приводящей к нежелательным явлениям: по-

явлению выступов и других неоднородностей. Подробнее этот вопрос будет обсужден при рассмотрении процессов выращивания монокристаллов.

Для очистки материалов метод направленной кристаллизации удобен вследствие своей простоты. Его основной недостаток - ограниченная эффективность, так как повторение процесса на том же слитке не дает никакого эффекта.

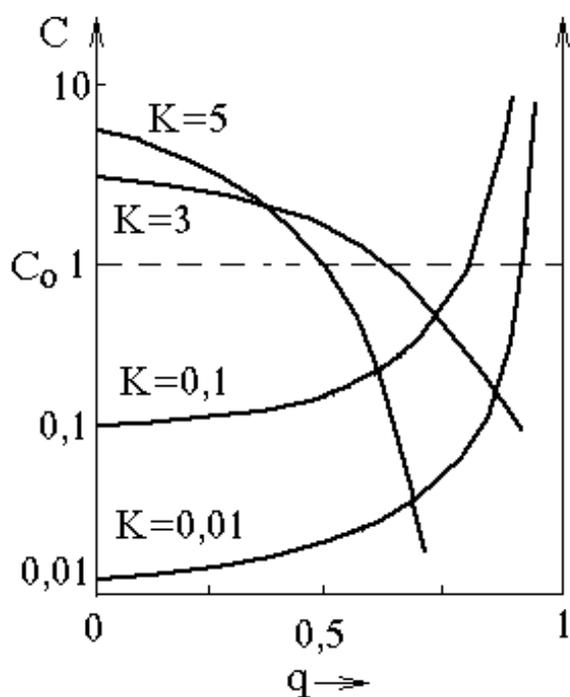


Рис.1.4. Зависимость концентрации примеси в твердой фазе от относительной доли затвердевшей части образца в процессе направленной кристаллизации при различных значениях K

При повторном плавлении уже очищенного кристалла концентрация примеси вновь выравнивается за счет перемешивания расплава. Поэтому для получения вещества высокой степени чистоты слитки делят на части, объединяя от отдельных слитков части с близкой концентрацией примесей и вновь проводя перекристаллизацию. Это значительно усложняет процесс, делая его малопродуктивным. Ликвидировать этот недостаток позволяет метод зонной плавки (зонной перекристаллизации).

1.5.3. Зонная перекристаллизация (зонная плавка)

Метод зонной плавки был предложен Пфаном в 1952 г. Это один из наиболее эффективных и высокопроизводительных методов глубокой очистки.

По методу зонной плавки расплавляется не весь кристалл, а только его узкая часть, называемая зоной, которая перемещается вдоль стержня, последовательно расплавляя и вновь кристаллизуя его (рис. 1.5). Поскольку примесь должна накапливаться в расплавленной зоне и выводиться на конечную часть кристалла этот метод обычно используется для очистки от примесей с $K < 1$.

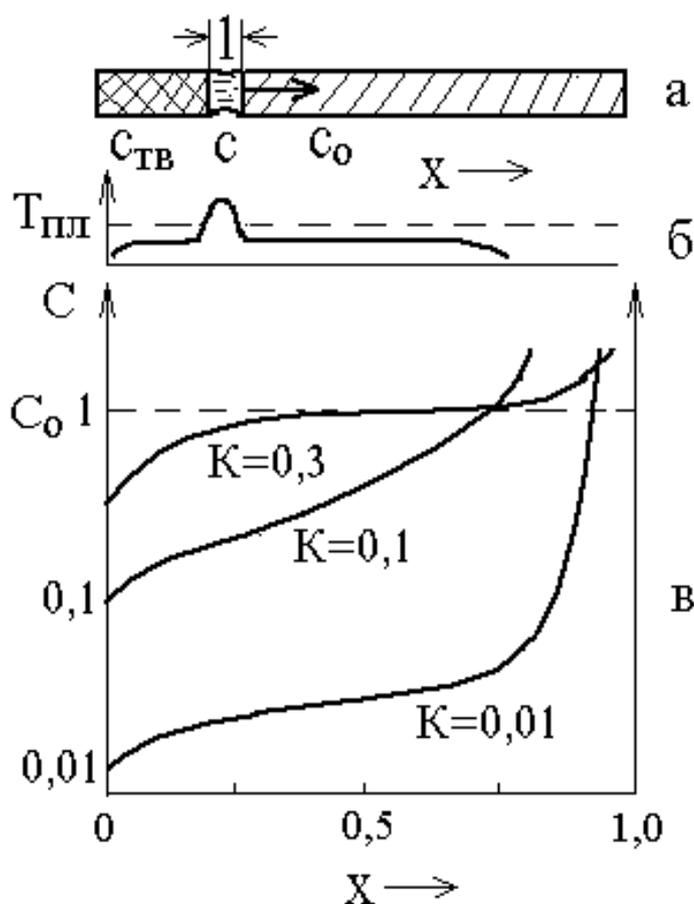


Рис.1.5. Схема метода зонной плавки (а, б) и кривые распределения примеси (в) по длине закристаллизовавшейся части слитка при однократном проходе зоной и различных значениях K

Рассмотрим зависимость, определяющую распределение примеси вдоль слитка после одного прохода зоны. Пусть зона перемещается слева направо (см. рис. 1.5). При этом впереди зоны на фронте плавления расплавля-

ется твердая фаза, которая питает зону. Позади нее на фронте кристаллизации затвердевает более чистое вещество.

У фронта кристаллизации происходит накапливание примесей, которые должны быть оттеснены в глубь расплавленной зоны. Вещество, переходящее в зону, должно легко транспортироваться к фронту кристаллизации, поэтому, как и в методе направленной кристаллизации, необходимо хорошее перемешивание расплава. На практике это осуществить нелегко, поэтому скорость перемещения зоны должна быть соизмерима со скоростью диффузии примеси в расплаве.

Рассмотрим теорию зонной плавки при следующих допущениях (допущения Пфана):

1. Диффузия в твердой фазе чрезвычайно мала по сравнению с жидкой.
2. Расплав полностью перемешивается.
3. Примесь в исходном материале распределена равномерно.
4. Слиток имеет постоянное сечение.
5. Кристаллизация происходит в условиях сильного разбавления, то есть коэффициент распределения можно считать постоянным.
6. Плотности жидкой и твердой фаз равны.
7. Расплавленная зона имеет постоянную длину.

Как и в случае направленной кристаллизации, эти допущения имеют ограничения. Несоблюдение этих допущений при зонной плавке приводит к явлениям, проявление которых еще более нежелательно, и для их устранения принимаются технические решения, которые будут рассмотрены ниже.

Будем пользоваться теми же обозначениями, что и при направленной кристаллизации, и примем: l — длина расплавленной зоны; S - площадь сечения слитка. Если передвинем расплавленную зону на расстояние dx , то в нее поступит масса примеси $m_1 = c_0 S dx$, а покинет зону масса примеси $m_2 = c_m S dx = Kc S dx$. При этом изменение концентрации примеси в зоне составит:

$$dc = \frac{c_0 S dx - Kc S dx}{lS} = \frac{(c_0 - cK) dx}{l} \quad (1.15)$$

или

$$\frac{dx}{l} = \frac{dc}{c_0 - Kc} \quad (1.16)$$

Интегрируя выражение (1.16) с заменой $y = c_0 - Kc$ ($dc = -dy/K$), получим:

$$\frac{x}{l} = -\frac{1}{K} \ln \frac{c_0 - Kc}{c_0(1-K)} = \frac{1}{K} \ln \frac{c_0(1-K)}{c_0 - c_{ТВ}} \quad (1.17)$$

После преобразований уравнения (1.17) получим для распределения примеси вдоль перекристаллизовавшейся части слитка следующее выражение:

$$c_{мс} = c_0 \left[1 - (1-K) \exp\left(-\frac{Kx}{l}\right) \right] \quad (1.18)$$

Выражение (1.18) исключает расчет $c_{мс}$ для конечной части кристалла, равной длине зоны, так как в этом случае нарушаются условия питания зоны и процесс переходит в условия направленной кристаллизации и справедливо выражение (1.14). Графическое распределение примесей при однократном прохождении слитка расплавленной зоной было показано на рис. 1.5.

На эффективность очистки при зонной плавке кроме коэффициента распределения влияет и длина зоны. Если длина зоны мала, то есть $l \rightarrow 0$, тогда $c_{ТВ} \rightarrow c_0$ и очистка не осуществляется, поэтому делать ее очень малой не целесообразно. В то же время, если длина зоны равна длине слитка (при $l \rightarrow x$), достигается наибольший эффект очистки. Следовательно, при однократном прохождении зоны более эффективным является метод направленной кристаллизации. Однако метод зонной перекристаллизации все же и более эффективен, и, самое главное, технологичен, так как позволяет сделать сколько угодно проходов зоны (или последовательно пустить несколько зон). При многократном прохождении зоны расчет величины $c_{ТВ}$ по уравнению (1.18) усложняется, так как c_0 есть уже интегральная функция

$$c_0 = \frac{1}{l} \int c(x) dx, \quad (1.19)$$

и значение c_0 зависит от числа проходов зоны. На рис. 1.6 приведено семейство кривых распределения примеси ($K < 1$) при различном числе проходов зоны N по слитку размером в 10 зонных длин.

Характер распределения примеси по слитку (за исключением последнего участка длиной в одну зону) в полулогарифмических координатах, как показано Пфаном и представлено на рис.1.6, при большом числе проходов зоны будет приближаться к прямолинейному. Следовательно, распределение примеси при этом можно описать уравнением вида:

$$c = A \exp(B c x), \quad (1.20)$$

где A и B – константы.

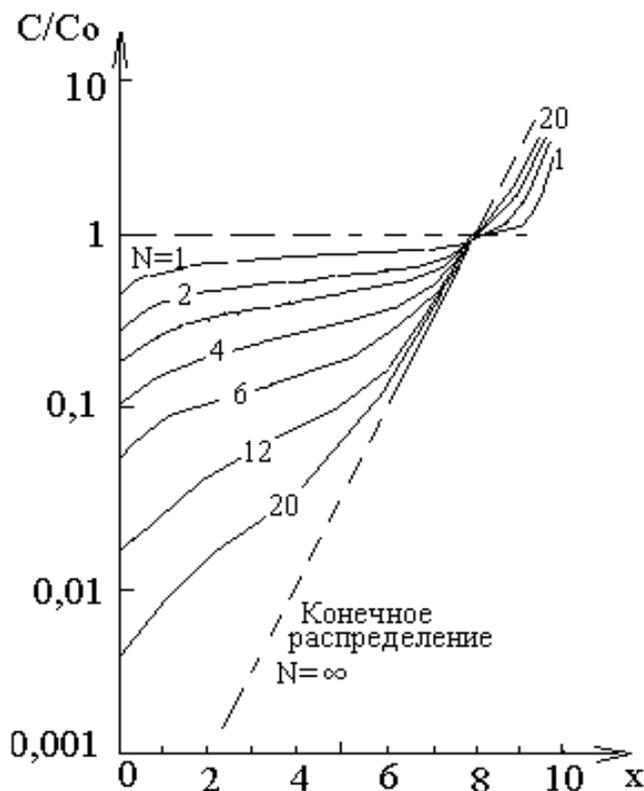


Рис.1.6. Распределение примеси по длине слитка при различном числе проходов зоны N

Для повышения эффективности зонную плавку можно осуществлять в тепловом поле с градиентом температуры. Это увеличивает перемешивание в

расплавленной зоне и делает более равномерным распределение в ней приме-
си.

Следует учесть, что из-за различной плотности вещества в твердой и жидкой фазах (нарушение шестого допущения Пфана), которая часто наблюдается для алмазоподобных полупроводников (Si, Ge, GaAs, и др.), возникает явление массопереноса, которое мало заметно при одном проходе зоны, но становится существенным после нескольких проходов. Так, если зона перемещается вдоль слитка слева направо и при плавлении материала происходит уменьшение его объема, то заметная масса вещества переносится в конец слитка (см. рис. 1.7). Для веществ, при плавлении которых объем увеличивается, массоперенос будет проходить в направлении, обратном движению зоны. Это не желательное явление можно предотвратить, наклонив слиток под определенным углом (рис. 1.7). Рассчитать угол наклона можно по формуле:

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{2h_0(1-\beta)}{l}, \quad (1.21)$$

где $\beta = d_{мс} / d_{жс}$ – соотношение плотностей вещества в твердой и жидкой фазах, h_0 – начальная высота загрузки в контейнере или начальный диаметр стержня, l – длина расплавленной зоны.

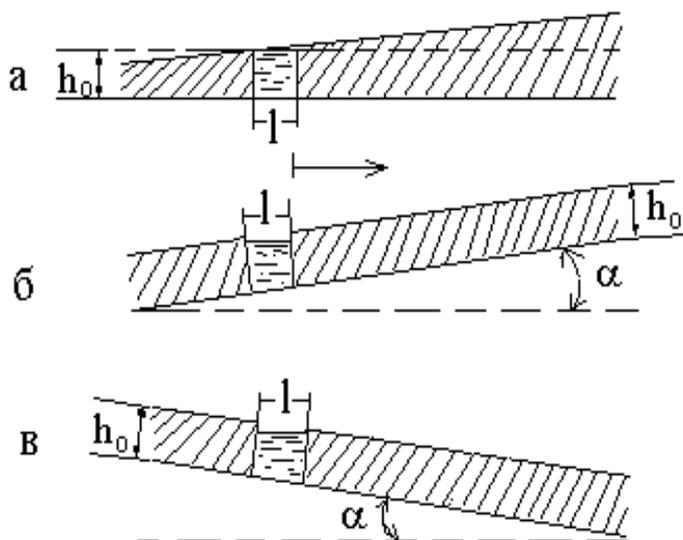


Рис. 1.7. Массоперенос при зонной плавке (а) и его устранение, если плотность расплава больше плотности кристалла (б) и плотность расплава меньше плотности кристалла (в). Стрелкой показано направление движения зоны

Высокая степень очистки от примесей зонной плавкой зачастую ограничивается возможностью загрязнения очищаемого вещества материалом контейнера, в котором проводят процесс. Поэтому для глубокой очистки используют бестигельную зонную плавку. В этом случае процесс проводят в вакууме, осуществляя электронно-лучевой или высокочастотный нагрев зоны, а нагрев всего стержня очищаемого материала – прямым пропусканием тока.

Применяют зонную плавку не только для очистки, но и для других целей, например для выравнивания концентрации примеси, сращивания двух кристаллов или получения пленок на поверхности кристалла. В последнем случае процесс называется методом движущегося растворителя.

Для очистки веществ, являющихся в обычных условиях жидкостями, определенный интерес представляет метод зонного замораживания. В этом методе исходное очищаемое вещество, как и в методе направленной кристаллизации, находится в жидком состоянии. Оттеснение примеси из одного конца материала в другой осуществляется не путем ее последовательного направленного затвердевания, а путем прохода через расплав отвердевающей зоны определенных размеров, или как говорят зоны замораживания, создаваемой, например, охлажденным участком печи (если очищается расплав) или холодильником с циркулирующим через него хладагентом. Позади движущейся зоны замораживания вещество вновь оказывается в жидком состоянии. Этот процесс особенно эффективен и для очистки расплавов от примесей с $K > 1$, которые концентрируются в твердой фазе. В этом случае, по окончании процесса примесь будет сконцентрирована в конце образца в перемещенной сюда зоне замораживания.

Особенно эффективен процесс зонного замораживания, если его проводить с одновременным перемещением вдоль образца очищаемого вещества нескольких кристаллических зон, подобно процессу многократной зонной перекристаллизации. Если расстояние между зонами сделать небольшим, процесс очистки вещества за счет зонного замораживания будет усили-

ваться эффектом очистки за счет зонной перекристаллизации, поскольку жидкость, заключенная между двумя кристаллизующимися зонами будет играть роль расплавленной зоны. Последнее позволяет для оценки глубины очистки вещества методом зонного замораживания использовать уравнение материального баланса типа (1.15) и пользоваться понятием конечного распределения примеси по образцу, как это делается при многократной зонной перекристаллизации.

Вопросы и задания к главе 1

1. В чем заключается принципиальное отличие зонной перекристаллизации германия и кремния?
2. В каких случаях при очистке целесообразно использовать направленную кристаллизацию, а в каких зонную плавку?
3. Какой метод очистки сопровождается выращивание монокристаллов методом Чохральского?
4. Почему при формировании областей p -типа в кремниевых планарных приборах в качестве диффундирующей примеси используется бор, хотя галлий и алюминий имеют более высокие коэффициенты диффузии?
5. Коэффициент распределения цинка в кремнии $K=1 \cdot 10^{-5}$. Оценить скорость направленной кристаллизации, при которой эффективный коэффициент распределения будет не выше $1 \cdot 10^{-2}$, если диффузионная длина $\delta=150$ мкм, и коэффициент диффузии $D = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с.
6. Оценить, как изменится коэффициент распределения примеси, если скорость кристаллизации увеличить в 2 раза и в 10 раз?
7. Определить какая часть кремниевого слитка может быть использована как материал класса В4 при его очистке направленной кристаллизацией от примесей, имеющих эффективный коэффициент распределения $K=1 \cdot 10^{-3}$, если их исходная концентрация $c_o = 0,05$ %.

8. Определить от каких примесей (с каким $K_{\text{эфф.}}$) будет проходить очистка германиевого стержня при направленной кристаллизации, если ее проводить со скоростью 15 мм/ч. Принять $D=10^{-5}$ см²/с, $\delta=100$ мкм.

9. Равновесный коэффициент распределения индия в кремнии $K=3 \cdot 10^{-4}$. Как изменится эта величина, если направленную кристаллизацию проводить со скоростью 0,01 и 0,1 м/ч. Принять $D=10^{-4}$ см²/с, $\delta=60$ мкм.

10. Исходное содержание примесей в кристалле кремния массой 1 кг составляет $2 \cdot 10^{-2}$ г. Какая часть кристаллического стержня диаметром 27 мм может быть очищена зонной перекристаллизацией при однократном проходе зоной с $l=1$ см до концентрации примесей не выше $1 \cdot 10^{-5}$ %, если $K_{\text{эфф.}}=1 \cdot 10^{-3}$.

11. Сформулируйте основные условия полной взаимной растворимости компонентов при образовании твердых растворов на основе бинарных полупроводников.

12. Какое количество сурьмы необходимо для выращивания кристалла германия n -типа с удельным сопротивлением $\rho=0,01$ Ом·м из расплава массой $m = 4$ кг в предположении равномерного распределения примеси по объему кристалла. Коэффициент распределения сурьмы между жидкой и твердой фазами $K=3 \cdot 10^{-3}$, плотность расплава $d=5600$ кг/м³, подвижность электронов $\mu=0,38$ м²/В·с.

13. Определить количество бора необходимое для выращивания кристалла германия p -типа с удельным сопротивлением $\rho=0,05$ Ом·м из расплава массой $m=1$ кг в предположении равномерного распределения примеси по объему кристалла. Коэффициент распределения бора между жидкой и твердой фазами $K=20$, плотность расплава $d=5600$ кг/м³, подвижность дырок $\mu=0,19$ м²/В·с.

14. Оценить удельное сопротивление при 300 К кремния легированного сурьмой, если в 1 кг материала содержится 22 мг сурьмы, подвижность электронов $0,19$ м²/В·с. Примесь распределена равномерно.

2. Рост кристаллов

2.1. Образование зародышей твердой фазы

Процесс роста кристаллов можно разделить на две стадии: образование зародышей твердой фазы и непосредственно рост кристалла, то есть увеличение его массы. Возникновение зародыша твердой фазы, в то же время, является результатом двух элементарных процессов, не зависящих от того, как происходит кристаллизация из газообразной или жидкой фазы. Это образование способного к росту кристаллического зародыша и дальнейшее его превращение в микроскопический кристалл, ограниченный поверхностями, характерными для данного вещества и условий роста.

Образование зародышей может быть гомогенным и гетерогенным. В первом случае зародыши возникают внутри гомогенной фазы, например в расплаве. Гетерогенное образование зародышей происходит на уже готовой поверхности раздела, например на взвешенных твердых частицах, стенках сосуда, которые представляют собой центры кристаллизации. На практике чаще всего приходится иметь дело именно с гетерогенным образованием зародышей.

Поясним некоторые понятия и термины, принятые при описании процессов зародышеобразования. Зародышем новой фазы следует считать ассоциат минимального размера, стабильность которого не зависит от времени. Образование зародыша сопровождается возникновением фазовой границы - границы раздела, что связано с затратой работы. Выделяющаяся при кристаллизации теплота должна эффективно отводиться для обеспечения изотермических условий. Иначе кристаллическая фаза не образуется. Это связано с тем, что в предкристаллизационный период в жидкости или газе образуются некоторые флуктуации плотности - ассоциаты в пределах ближнего порядка. Образование такой гомогенной флуктуации плотности в расплаве или газе при температуре кристаллизации невозможно, поскольку выделяющаяся теплота кристаллизации будет способствовать их разрушению, то есть для образования зародыша необходимо не-

которое переохлаждение, которое компенсирует выделение тепла. Иногда его называют пересыщением, используя понятие не пониженной температуры, а повышенного давления пара, которое в итоге есть разность химических потенциалов двух фаз.

Существуют различные способы выражения пересыщения. При кристаллизации из газовой фазы под пересыщением α понимают разницу в реальном давлении пара P и давлении насыщенных паров P_0 . Кроме этого, часто используют понятия коэффициента пересыщения γ или относительного пересыщения β . Выражения для пересыщения в этих случаях записываются в виде:

$$\alpha = P - P_0; \quad \gamma = P/P_0; \quad \beta = (P - P_0)/P_0 = \gamma - 1. \quad (2.1)$$

Для растворов используют понятия концентрационного пересыщения

$$\alpha = C - C_0; \quad \gamma = C/C_0; \quad \beta = (C - C_0)/C_0 = \gamma - 1, \quad (2.2)$$

где C_0 и C соответственно предельная растворимость и реальная концентрация вещества. По Фольмеру пересыщение - это разность химических потенциалов для исходной, например, газообразной и твердой фаз:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_{m0} = RT \ln P/P_0 = \Delta g_V V_m, \quad (2.3)$$

где Δg_V - изменение удельной объемной энергии, V_m - молекулярный объем.

Рассмотрим процесс образования зародышей с термодинамических позиций. Наиболее проста и наглядна теория гомогенного образования зародышей, развитая еще в трудах Гиббса. Ее рассмотрение проведем с учетом следующих допущений.

1. Система находится в равновесии (граница применимости классической термодинамики).
2. Свойства микрообъектов (зародышей) подчиняются законам макрообъектов.
3. Система закрыта - то есть не обменивается энергией с внешней средой.

4. Будем считать зародыши сферическими. Общее изменение свободной энергии ΔG выразится уравнением:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_g \quad , \quad (2.4)$$

где ΔG_V - объемная составляющая, равная разнице свободных энергий равных объемов жидкой и твердой фаз при данной температуре;

ΔG_S - поверхностная составляющая, соответствующая изменению свободной энергии при образовании новой поверхности;

ΔG_g – составляющая, обусловленная энергией упругой деформации. Она весьма мала при фазовых переходах пар - кристалл и расплав - кристалл и ею можно пренебречь.

Если предположить, что свойства кластеров как микрочастиц можно описывать термодинамическими параметрами, то изменение полной энергии образования (ΔG) куполообразного (сферического) зародыша, без учета составляющей упругой деформации, равно сумме изменений объемной (ΔG_V) и поверхностной (ΔG_S) энергий:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi r^3 g_v + 4\pi r^2 \sigma_s \quad , \quad (2.5)$$

где r - радиус зародыша; σ_s - удельная свободная энергия поверхности раздела конденсат – пар.

Удельная объемная энергия (g_v) (из 2.3) связана с пересыщением $\gamma = P/P_0$

зависимостью:
$$\Delta g_v = -\frac{kT}{V_m} \cdot \ln \gamma \quad . \quad (2.6)$$

В выражении (2.5) первый член всегда отрицательный, так как при образовании твердой фазы выделяется теплота кристаллизации, а второй - всегда положительный, поскольку на образование поверхности затрачивается работа, причем при малых значениях r второй член больше первого, в то время как при больших наоборот. Графический вид зависимости (2.5) и ее составляющих представлен на рис. 2.1.

Величина свободной энергии образования зародыша имеет максимум, когда скопление адсорбированных атомов достигнет критического размера. Такой зародыш называется критическим и ему соответствует радиус r^* . Это означает, что при $r < r^*$ самопроизвольное протекание процесса (уменьшение ΔG) способствует уменьшению r , то есть зародыш исчезает, а при $r > r^*$ самопроизвольное протекание процесса будет способствовать его росту, то есть образованию новой (твердой) фазы; r^* - и есть радиус критического зародыша. Иными словами: убыль хотя бы одного атома из критического зародыша способствует его разрушению, в то время как добавление одного атома - стабилизации и росту.

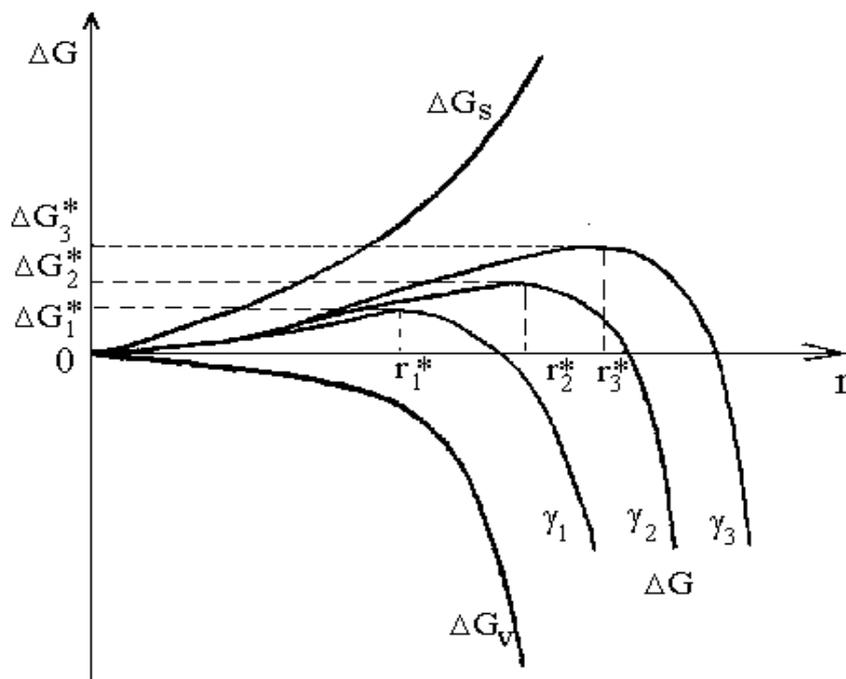


Рис. 2.1. Полная свободная энергия образования группировки атомов в зависимости от их размеров при различных пересыщениях ($\gamma_1 > \gamma_2 > \gamma_3$)

Рассчитать величину r^* можно из условия:

$$d(\Delta G)/dr = 8\pi r^* \sigma_s - 4\pi \Delta g_V = 0$$

Откуда
$$r^* = \frac{2\sigma_s}{\Delta g_V} \quad (2.7)$$

С учетом (2.6) можно получить выражение для расчета радиуса критического зародыша по пересыщению:

$$r^* = \frac{2\sigma_s V_m}{RT \ln \gamma} \quad (2.8)$$

Энергию образования критического зародыша (ΔG^*) можно определить из соотношения (2.5), подставив в него значения радиуса критического зародыша (r^*)

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3g_V^2} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m}{3(RT \ln \gamma)} \quad (2.9)$$

Гетерогенное зарождение, в отличие от гомогенного, уже имеет поверхность раздела фаз - подложку. Матрица-подложка значительно снижает энергию образования зародыша и ускоряет зарождение твердой фазы. Свободная энергия гетерогенного зарождения кристалла зависит от характера связи пленка - подложка, то есть от контактного угла смачивания между материалом зародыша и подложкой или поверхностных энергий границ раздела: конденсат-подложка (σ_{c-s}), конденсат-пар (σ_{c-v}) и подложка-пар (σ_{s-v}). Контактный угол в этом случае определяется как:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s-v} - \sigma_{c-s}}{\sigma_{c-v}} \quad (2.10)$$

Теория гетерогенного зародышеобразования в ее классическом термодинамическом представлении была рассмотрена Фольмером, который получил выражение для изменения свободной энергии критического зародыша куполообразной формы (ΔG_g) как функцию контактного угла θ и энергии гомогенного зарождения ΔG :

$$\Delta G_g = \Delta G \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (2.11)$$

Число частиц (атомов или молекул) i , из которых состоит критический зародыш, можно определить из простых геометрических соотношений:

$$i = \frac{4\pi r^{*3}}{3\nu} = \frac{r^{*3}}{R^3}, \quad (2.12)$$

где ν и R - объем и радиус атома или молекулы, входящих в критический зародыш.

Используя обычные рассуждения для квазихимической реакции $iA \rightarrow A_i$ с энергией активации ΔG , получим для скорости образования кристаллических зародышей выражение:

$$I = Z \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right), \quad (2.13)$$

где Z - предэкспоненциальный множитель, учитывающий время жизни критического зародыша. Анализ выражения (2.13), графический вид которого представлен на рис. 2.2, показывает, что для конечной скорости образования зародышей при $\Delta G^* \neq 0$ необходимо некоторое критическое пересыщение $\gamma_{кр} = P/P_0$.

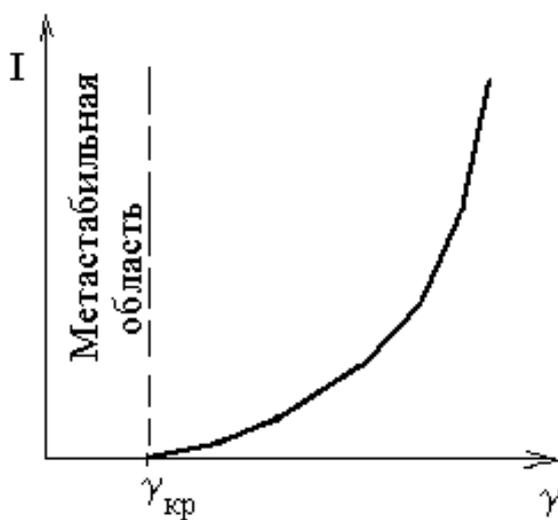


Рис. 2.2. Влияние пересыщения на скорость образования зародышей твердой фазы

Зарождение и рост кристаллов из расплава отличаются от рассмотренного процесса конденсации из паровой фазы. Это вызвано тем, что на рост

твердой фазы большее влияние оказывает диффузия, обусловленная вязкостью расплава. В этом случае скорость зарождения определяется выражением:

$$I_l = n \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta Q_D}{RT}\right), \quad (2.14)$$

где Q_D — энергия активации диффузии; n - концентрация атомов или молекул в расплаве; ν_D - частота, с которой атомы или молекулы пересекают фазовую границу раздела.

Очевидно, что для получения монокристалла необходимо создавать условия, отвечающие малой скорости зародышеобразования, то есть подавить образование множества центров кристаллизации. И одним из таких путей является снижение пересыщения, способствующее увеличению критического зародыша.

2.2. Кинетика и механизм роста кристаллов

Теория роста кристаллов делится на теорию роста совершенных кристаллов и теорию роста несовершенных кристаллов. Молекулярно-кинетическая (термодинамическая) теория роста совершенных кристаллов исходит из предпосылки, что самая большая вероятность процесса роста имеется на тех местах поверхности кристалла, в которых закрепление атома или молекулы дает наибольший энергетический выигрыш. Поверхность кристалла не является атомно-гладкой, а содержит ступени, изломы и т. д. Поэтому была предложена модель поверхности растущего кристалла (рис. 2.3).

Рассмотрим основные положения этой модели на примере атомного кристалла с простейшей кубической решеткой. Атомы (или молекулы для молекулярных кристаллов) изобразим в виде кубиков. В зависимости от положения частицы на поверхности энергия взаимодействия ее с кристал-

лической поверхностью будет различна, и ее величина определяется числом связей с соседними атомами.

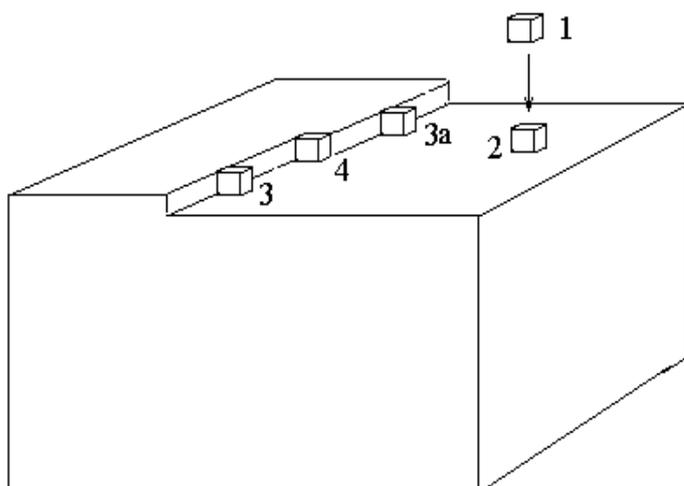


Рис. 2.3. Схема растущей поверхности кристалла по молекулярно-кинетической теории Косселя-Странского. Положения атомов: 1- в газовой фазе; 2- на поверхности; 3, 3а - на ступеньке; 4 -в изломе ступеньки

Очевидно, что наиболее выгодно положение 4, однако прямое попадание атома из газовой фазы в угол ступени (переход $1 \rightarrow 4$) маловероятно, и большая часть атомов будет адсорбироваться в другие положения, например в 2 ($1 \rightarrow 2$). При этом атом способен десорбироваться ($2 \rightarrow 1$), однако при наличии пересыщения этим процессом можно пренебречь. Атом в положении 2 теряет одну степень свободы и имеет возможность только двумерного движения - поверхностной диффузии. В этом случае наиболее вероятно перемещение атомов с переходом их на ступеньку в положение 3 или 3а ($2 \rightarrow 3, 3а$) с потерей еще одной степени свободы и их дальнейшая одномерная диффузия в пределах ступеньки с закреплением в положении 4. В этом случае атом теряет все три степени свободы и встраивается в кристаллическую решетку. Обратные процессы в условиях пересыщения маловероятны и протекают, например, при испарении. Таким образом, скорость роста грани будет определяться адсорбцией атомов и их поверхностной диффузией на этой плоскости. Когда ступень достигнет края растущей грани, ее рост должен остановиться и для его продолжения необходимо образование новой ступе-

ни. Таким источником ступеней является двумерный зародыш, как бы молекулярный островок на плоской грани. Образование такого зародыша начинается с адсорбции одиночных атомов, их поверхностной диффузии, образования ассоциата и требует больших пересыщений, чем для развития образовавшегося зародыша. В целом скорость роста кристалла по молекулярно-кинетической теории может быть определена линейным перемещением растущей грани кристалла параллельно самой себе в единицу времени и описывается выражением:

$$V_k = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right), \quad (2.15)$$

которое учитывает свободную энергию образования критического зародыша и теплоту кристаллизации (ΔH_c); A – постоянная размерности.

Исходя из этого, было подсчитано, что даже для скорости роста порядка атомного слоя в секунду необходимо пересыщение $\gamma \sim 1,25-1,50$. Однако экспериментальные данные показывают, что большинство кристаллов растут с большей скоростью даже при значительно меньших пересыщениях ($\gamma \sim 1,01$), причем при наблюдении ступеней роста в электронном микроскопе оказалось, что они имеют высоту большую, чем высота монослоя, что совершенно не согласовывалось с выводами теории. Однако многие ее положения и выводы внесли существенный вклад в понимание процессов формирования кристаллов. Так, при дальнейшем развитии этой теории было показано, что грани идеального кристалла по своей поверхностной структуре могут быть гладкими и с более или менее выраженной шероховатостью. Согласно представлениям Коссея - Странского, все грани подразделяют на три типа: сингулярные, вицинальные и несингулярные (рис.2.4).

Сингулярные грани, они же плотноупакованные, гладкие, могут расти только за счет образования и развития на них двумерных зародышей. Вицинальные грани, имеющие ступенчатую структуру, способны присоеди-

нять атом на изломе (в положении 3, см. рис. 2.3). Поскольку концентрация точек роста (ступеней, изломов) на вицинальных гранях значительно больше чем на сингулярных, их скорость роста будет выше. Несингулярные грани растут параллельно самим себе за счет прямого присоединения отдельных атомов, и их скорость роста будет еще выше.

Кроме рассмотренных факторов на скорость роста кристаллических граней влияет плотность атомов на этой грани (ретикулярная плотность) и скорость поступления атомов на нее. Очевидно, что грани с малой ретикулярной плотностью растут быстрее, поскольку для их построения требуется меньше вещества. Для сравнительной оценки скорости роста граней необходимо учитывать как ее тип (см. рис. 2.4), так и ее ретикулярную плотность.

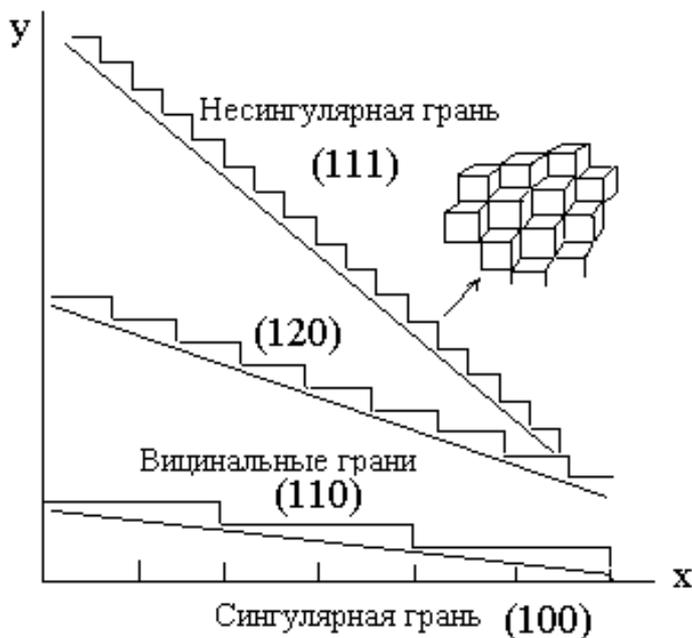


Рис. 2.4. Схематическое изображение профиля различных граней кубического кристалла

Несложно показать (рис. 2.5), что, если кристаллический зародыш имеет различные грани, то при одинаковом поступлении атомов на их поверхность медленно растущие грани ab и cd вытесняют быстро растущую грань bc . Это обусловлено тем, что в процессе роста кристалл сохраняет равновесную форму, определяемую законом постоянства двумерных углов (см. рис.2.5). Таким образом, огранка кристалла, его форма будут

определяться наиболее медленно растущими гранями, что хорошо подтверждается экспериментально.

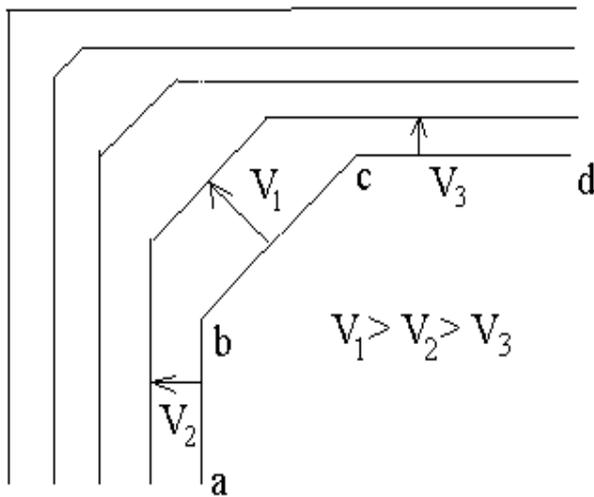


Рис. 2.5. Вытеснение быстро растущей грани полупроводниковых материалов медленно растущими *ab* и *cd*

Отмеченные ранее недостатки термодинамической теории были в значительной степени устранены в теории роста несовершенных кристаллов - дислокационной теории, которая была выдвинута Франком и развита Бартоном и Кабрерой. Эта теория объединяет классические представления о росте кристаллов. Однако дислокационная теория исходит из предпосылки о наличии дислокационной ступеньки в кристаллическом зародыше, которая перемещается за счет присоединения атомов параллельно самой себе (рис. 2.6). Вся кинетика роста определяется движением ступенек, поэтому нет необходимости в появлении новых двумерных зародышей. В результате последовательного роста ступенек возникает новая, параллельная начальной, ступенька и так же ориентированная, но находящаяся на более высоком уровне. При таком механизме роста полностью заполненных ступеней нет, присоединение частиц происходит по спирали. Спираль образуется совокупностью ступеней и закреплена в месте выхода дислокации. Дислокационный рост хорошо подтверждается визуальными наблюдениями в микроскопе. Для образцов с достаточно совершенной структурой плотность дислокаций, выходящих на поверх-

ность, достигает 10^4 см^{-2} . Поэтому рост такой поверхности происходит во многих точках одновременно и микрорельеф ее оказывается не гладким.

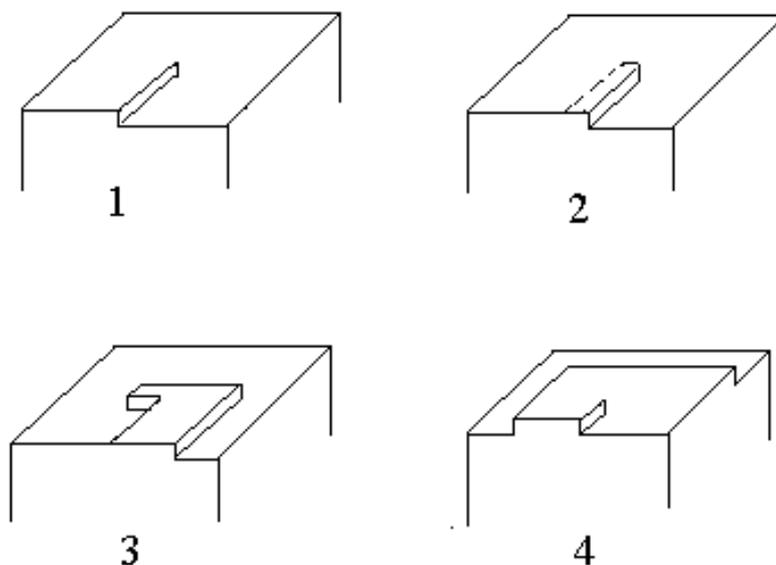


Рис.2.6. Схема, отображающая дислокационный рост кристаллической грани
1- дислокационная ступенька; 2 , 3 – этапы развития дислокационной ступеньки;
4 – образование новой дислокационной ступеньки, параллельной начальной

По дислокационной теории рассчитанные условия и характеристики роста кристалла достаточно хорошо согласуются с экспериментальными результатами, что в значительной степени определило успехи в прогнозировании условий выращивания совершенных монокристаллов.

2.3. Методы выращивания монокристаллов

Получение монокристаллов полупроводниковых и целого ряда других материалов, используемых в электронной технике, осуществляют в основном методами, которые делят на две группы: кристаллизация из расплава и из газовой фазы.

Методы выращивания из расплава монокристаллов элементарных и сложных веществ имеют ряд преимуществ. Это высокая скорость роста, достаточно хорошая воспроизводимость свойств и возможность получения

больших монокристаллов. Однако эта группа методов неприменима для материалов, плавящихся инконгруэнтно, то есть с разложением, или, если наблюдается фазовый переход в твердом состоянии. Кроме этого, для некоторых веществ, например для оксидов, требуется использование достаточно высоких температур, что также ограничивает применение жидкофазных методов.

Скорость роста кристалла во всех случаях будет определяться двумя факторами: скоростью образования зародышей кристаллизации и скоростью отвода тепла от фронта кристаллизации. На формирование монокристалла из расплава существенное влияние оказывает и форма фронта кристаллизации, так как рост кристалла всегда происходит в направлении, перпендикулярном фронту кристаллизации. Форма фронта кристаллизации зависит от способа нагрева и отвода тепла от расплава и растущего монокристалла. Если тепло отводится с периферийной части кристалла, то фронт кристаллизации может иметь вогнутую форму. Это наблюдается при выращивании монокристаллов непосредственно в контейнере, например по методу направленной кристаллизации. При вытягивании кристалла из расплава тепло отводится через растущий кристалл, и фронт кристаллизации при этом может иметь выпуклую форму. Очевидно, что в обоих случаях в кристалле будут возникать дополнительные напряжения, однако выпуклый фронт более предпочтителен, так как в этом случае увеличивается вероятность исчезновения в процессе роста побочных центров кристаллизации.

Следует также учитывать, что практически в любом расплаве присутствуют примеси, а реальные процессы кристаллизации всегда связаны с относительно большими скоростями роста так, что равновесие между расплавом и растущим кристаллом не успевает устанавливаться, то есть отесняемая от фронта кристаллизации примесь (при $K < 1$) не успевает равномерно распределяться по расплаву и накапливается вблизи фронта кристаллизации. Это приводит к так называемому концентрационному переохлаждению. Такое явление возникает при недостаточно крутом градиенте

температур в экспериментальной установке и приводит к переохлаждению жидкости вблизи фронта кристаллизации, так как температура плавления слоя оказывается выше фактически существующего распределения температуры (рис. 2.7). В переохлажденной жидкости могут спонтанно возникать новые центры кристаллизации, в результате чего велика вероятность роста поликристалла. Во избежание этого необходимо создавать как можно более крутой градиент температур (рис.2.7, б).

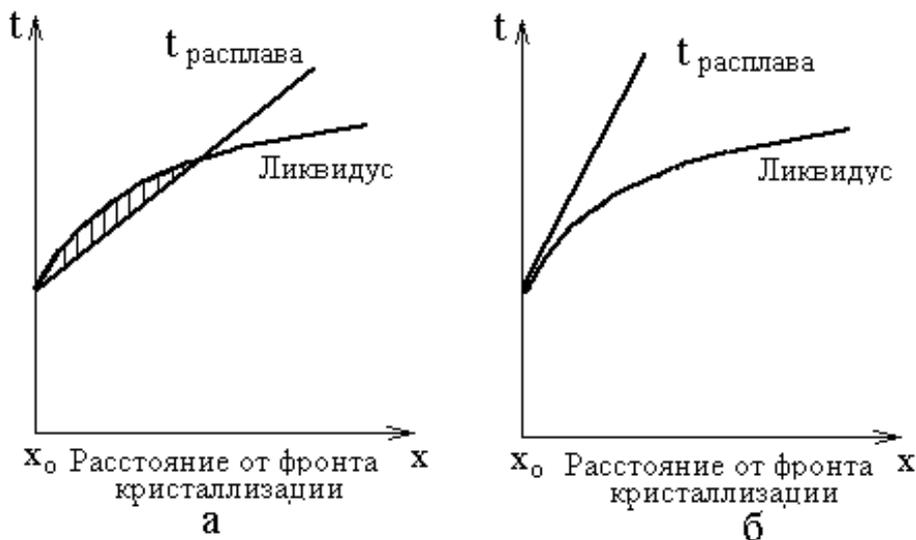


Рис.2.7. Кристаллизационное переохлаждение (а) и способ его устранения (б)

При выращивании монокристаллов используют ряд технических приемов, например, установкой теплового экрана, что позволяет ликвидировать или значительно снизить влияние указанных недостатков.

Выращивание монокристаллов может осуществляться как с монокристаллической затравкой, так и без нее. В этом случае используют капилляр, который способствует развитию кристаллического зародыша в одном направлении.

Все методы выращивания монокристаллов из расплава можно условно разделить на три группы: направленная кристаллизация в контейнере; вытягивание кристалла из расплава и рост кристалла на «пьедестале». Процесс может осуществляться в инертной среде, в вакууме или в атмосфере какого-либо газа. В последнем случае выращивание монокристалла прово-

дят, если данное вещество частично разлагается с выделением газообразного компонента.

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные методы выращивания монокристаллов кристаллизацией из расплавов (рис.2.8).

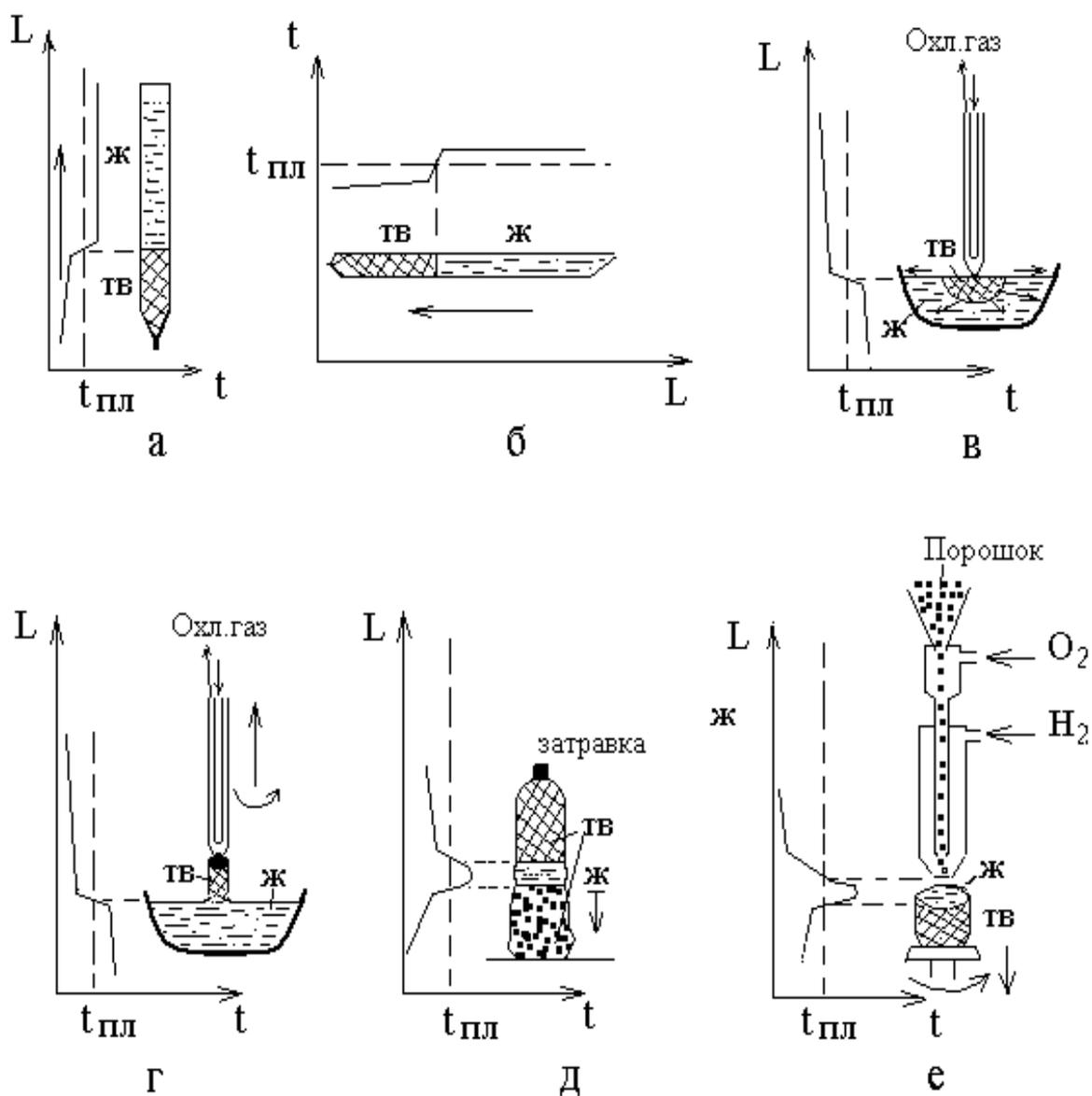


Рис. 2.8. Схематическое изображение методов выращивания монокристаллов. Направленная кристаллизация в вертикальном (а) и горизонтальном (б, в) контейнерах; вытягивание монокристалла из расплава (г); выращивание на «пьедестале» по методу Хорна (д) и Вернейля (е)

Направленная кристаллизация чаще всего осуществляется в контейнере вертикальной или горизонтальной формы, причем расплав затвердевает постепенно от одного конца контейнера к другому (рис. 2.8, *а*, *б*). Выращивание монокристалла этим методом обычно совмещают с его очисткой. Рассмотрим некоторые из вариантов направленной кристаллизации.

По методу Шубникова (1924 г.) используется вертикальный контейнер (рис. 2.8, *а*), причем он имеет на конце капилляр для образования одного зародыша. Печь с температурным градиентом перемещается относительно контейнера.

Горизонтальный вариант направленной кристаллизации по методу Бриджмена (1925 г.) использует контейнер, имеющий коническую верхушку, что способствует образованию единственного зародыша. В этом случае контейнер перемещается относительно печи.

Метод Стокбакера (1939 г.) аналогичен методу Бриджмена, только в этом случае используются две печи, между которыми устанавливается металлический тепловой экран для увеличения температурного градиента, что способствует диффузионному отеснению примесей вглубь расплава и улучшает условия очистки выращиваемого монокристалла.

Метод Киропулоса (1926 г.) чаще используется для выращивания монокристаллов большого диаметра (рис. 2.8, *в*). Затвердевание расплава осуществляется в контейнере за счет отвода тепла через точечный контакт расплава с охлаждаемым «пальцем» с затравкой, который вводится в поверхностную часть расплава в середину контейнера, имеющего небольшую глубину. Отвод тепла в этом варианте направленной кристаллизации осуществляется через растущий кристалл, что делает профиль фронта кристаллизации выпуклым, что, как уже отмечалось, более предпочтительно.

По методу Капицы (1928 г.) используется горизонтальный вариант направленной кристаллизации (см. рис. 2.8, *б*) с монокристаллической затравкой на коническом конце. В принципе, этот метод аналогичен методу Бриджмена.

Выбор вертикального или горизонтального варианта направленной кристаллизации чаще всего обусловлен разницей в плотностях расплава и твердой фазы данного вещества. Если плотность твердой фазы меньше, что наблюдается, например, для кремния и других алмазоподобных полупроводников, то для избежания всплывания кристалла используют горизонтальный вариант. Во всех случаях направленной кристаллизации, кроме метода Киропулоса, отвод тепла осуществляется через периферийную часть, делая фронт кристаллизации вогнутым, то есть менее предпочтительным для роста монокристалла.

Вытягивание монокристалла из расплава было впервые использовано Нансеном в 1915 г. Для выращивания монокристалла он использовал монокристаллическую затравку, которая укреплялась на охлаждаемом вертикальном штоке, с малой скоростью перемещающемся вверх.

Метод Чохральского (1918 г.) один из наиболее распространенных методов выращивания полупроводниковых кристаллов (рис. 2.8, з). Он является дальнейшим совершенствованием метода Нансена. В этом методе может использоваться как готовая монокристаллическая затравка, так и затравка, выращенная в капилляре, укрепленном на конце охлаждаемого вертикального пальца, который еще и вращается вокруг оси. Вращение кристалла при вытягивании из расплава улучшает условия кристаллизации и очистки монокристалла от примесей за счет лучшего перемешивания расплава вблизи фронта кристаллизации. Для разлагающихся соединений, например полупроводников группы $A^{III}B^V$, процесс проводят в запаянной ампуле. Вытягивание монокристалла осуществляют перемещением внешнего магнита вдоль камеры выращивания. Такой процесс требует использования повышенного давления легколетучего компонента и используется сравнительно редко.

Выращивание монокристаллов на «пьедестале» по методу Хорна (1952 г.) (рис.2.8, д) осуществляется следующим образом. Поликристаллическая заготовка, выполняемая чаще всего обычным прессованием порош-

кообразного исходного сырья, помещается в печь с перемещающейся (плавающей) зоной. В расплавленную часть (зону) вводится монокристаллическая затравка. Готовый монокристалл образуется посредством медленного перемещения расплавленной зоны вдоль прессованной заготовки. Иногда его просто вытягивают из расплавленной части, которая медленно перемещается в обратном направлении. По сути, это комбинация методов вытягивания из расплава и зонной плавки.

По методу Вернейля (1902 г.) исходный порошкообразный материал подается в пламя горелки с температурой выше его температуры плавления, например водородной, где расплавляется. Расплав кристаллизуется на готовой затравке, которая помещается на тугоплавкий пьедестал и вращается (рис. 2.8, *e*). По мере роста расплавленной зоны, порошок добавляют в пламя горелки, медленно передвигая пьедестал вместе с затравкой вниз, что обеспечивает необходимую скорость кристаллизации. Пламя горелки регулируют так, что в верхней части вещество остается в расплавленном состоянии и сцепляется с остальной частью благодаря поверхностному натяжению. Этот метод используется для выращивания монокристаллов оксидов с высокой температурой плавления, например Al_2O_3 (рубин, сапфир), ZrO_2 и др. Его существенным недостатком является трудность получения монокристалла большого диаметра и постоянного сечения.

Остановимся на некоторых вариантах и особенностях использования метода направленной кристаллизации для выращивания монокристаллов соединений, разлагающихся при температурах близких к температурам плавления и имеющих высокую упругость паров одного из компонентов и сравнительно низкую температуру плавления другого. К таковым относятся полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^V$, в частности фосфиды и арсениды алюминия, галлия и индия. Прямое использование метода направленной кристаллизации требует использования высоких давлений элемента V группы, поэтому выращивание монокристаллов этих соединений осуществляют методом градиентной направленной кристаллизации из

нестехиометрических расплавов. Обычно в качестве растворителя используется более легкоплавкий компонент, например, для соединений $A^{III}B^V$ металл (алюминий, галлий, индий). При этом монокристалл выращивается при температурах значительно ниже температуры плавления данного соединения.

На рис. 2.9 представлено схематическое изображение двух вариантов градиентной кристаллизации из нестехиометрических расплавов с участком T - X диаграммы ниже температуры плавления соединения AB .

В первом случае исходный расплав соответствует составу X_2 (избыток легкоплавкого компонента A как растворителя) и кристаллизация проводится в выбранном диапазоне состава расплава $X_1 - X_2$ и соответствующих ему температур $T_1 - T_2$. По мере кристаллизации соединения расплав обедняется компонентом B и для последующей осаждения требуется более низкая температура. При этом процесс начинается с «горячего» конца (T_2, X_2) и заканчивается на «холодном» (T_1, X_1) перемещении лодочки как показано на рис. 2.9, а. Перемещать можно как контейнер с расплавом, так и печь с температурным градиентом.

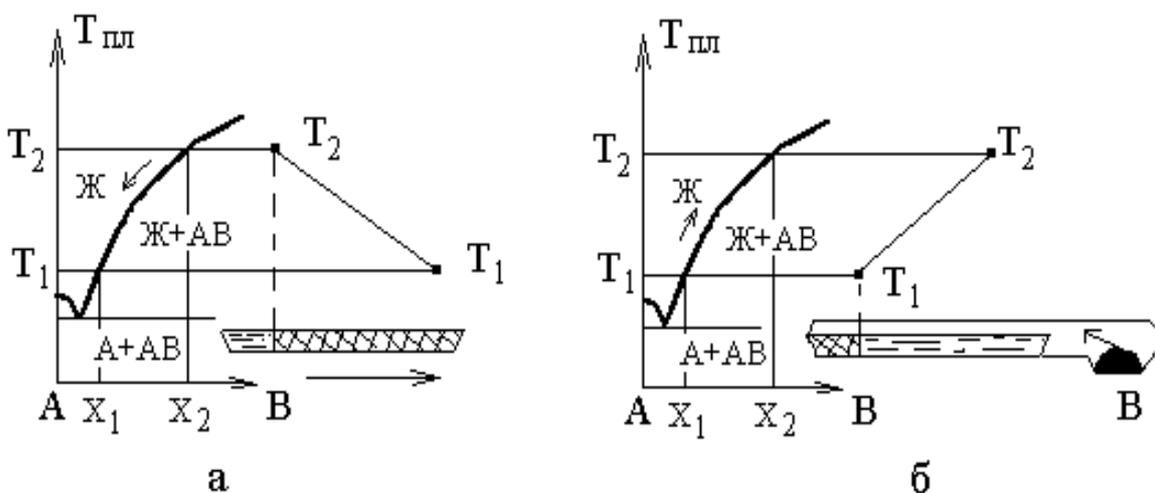


Рис. 2.9. Процесс кристаллизации соединения AB из расплава нестехиометрического состава:

а – градиентная кристаллизация с перемещением лодочки (или температурного градиента); б - градиентная кристаллизация методом насыщения

Во втором случае (рис.2.9, б), который называется градиентная кристаллизация методом насыщения или двухтемпературный синтез, в расплав с легкоплавким растворителем-компонентом A состава X_1 (компонент В) через газовую фазу дополнительно вводится второй компонент B , делая раствор-расплав пересыщенным при данной температуре. По мере добавления этого компонента (повышения температуры его источника) состав расплава приближается к стехиометрическому и кристаллизация осуществляется по участку диаграммы $T_1, X_1 \rightarrow T_2, X_2$, т.е. кристаллизация начинается с «холодного конца». Скорость роста монокристаллов определяется скоростью нагрева источника паров компонента B .

Методами градиентной направленной кристаллизации из нестехиометрических расплавов получают совершенные монокристаллы фосфидов и арсенидов галлия со скоростью роста 1-2 см/ч.

Выращивание монокристаллов из газовой (паровой) фазы осуществляется, как правило, для соединений, имеющих высокую температуру плавления, а их компоненты - высокую упругость пара. К таковым относятся, например, полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$ – халькогениды подгруппы кадмия и цинка. При выращивании монокристаллов из газовой (паровой) фазы используют или газотранспортные реакции, или рекристаллизацию. Типичным примером служит синтез монокристаллов сульфида кадмия, который проводится при непосредственном взаимодействии паров элементов при пониженном давлении или в инертной среде (аргон) (рис. 2.10). Процесс, как правило, проводят в восстановительной атмосфере, добавляя в инертный газ водород.

При этом смесь H_2+Ag пропускают над нагретыми до соответствующих температур источниками компонентов, например кадмия или серы (рис. 2.10). В реакционной камере, имеющей более высокую температуру, идет взаимодействие компонентов и рост монокристаллов соединения с зародением на стенках камеры.

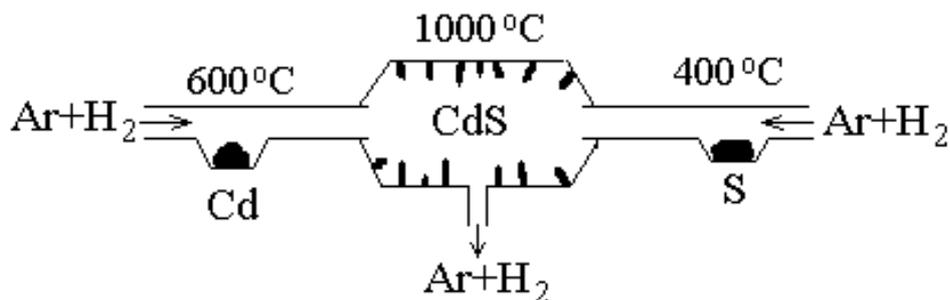


Рис.2.10. Схема получения монокристаллов сульфида кадмия из газовой фазы

Методами газофазного синтеза в настоящее время удается вырастить монокристаллические образцы размером не более нескольких сантиметров, что существенно ограничивает использование этих методов.

Вопросы и задания к главе 2

1. Определить плотность твердого раствора $Ga_{0,5}In_{0,5}P$ в предположении справедливости закона Вегарда. Периоды решеток исходных бинарных соединений GaP и InP , образующих твердый раствор, принять равными 0,545 и 0,587 нм.

2. Плотность кристаллов твердого раствора $Ga_xAl_{1-x}As$ равна 4683 кг/м^3 . Параметр кристаллической решетки: $a=0,5656 \text{ нм}$. Определить его состав x .

3. Используя правило Вегарда, определить параметр кристаллической решетки твердого раствора $Ga_xAl_{1-x}As$ ($x=0,6$), если параметры исходных бинарных соединений $GaAs$ и $AlAs$ составляют соответственно 0,5653 и 0,5661 нм.

4. Какими методами можно получить монокристаллы соединений типа $A^{III}B^V$?

5. Чем обусловлен выбор горизонтального или вертикального варианта направленной кристаллизации ?

3. Получение и свойства основных полупроводниковых материалов

3.1. Типы полупроводниковых материалов

Все полупроводниковые материалы можно разделить на две группы: элементарные полупроводники, то есть простые вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами, и сложные - полупроводниковые соединения. В первых двух группах Периодической системы элементов Д.И.Менделеева, обладающих полупроводниковыми свойствами, нет. Из элементов III группы слабые полупроводниковые свойства наблюдали только у бора. Из элементов IV группы к типичным полупроводникам относятся кремний и германий. Углерод также проявляет полупроводниковые свойства, однако его основные модификации сильно различаются по свойствам: алмаз - больше изолятор, а графит стоит ближе к металлам. Из элементов V—VII групп полупроводниковые свойства проявляют некоторые модификации фосфора, мышьяка, сурьмы, а также серы, селена и теллура.

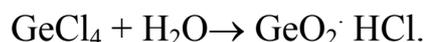
Класс сложных полупроводниковых соединений гораздо шире. Особое место занимают двойные соединения III—V, II—VI и IV—VI групп. Они классифицируются как полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$. Полупроводниковые фазы образуют соединения типа $A^{II}B^V$, $A_2^{III}B_3^{VI}$, а также соединения типа $A^I B^{III} C^{IV}$. К сложным полупроводникам также следует отнести твердые растворы элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений.

3.2. Получение и основные свойства германия

Германий был открыт в 1886 г. Винклером. Его содержание в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}$ масс.%, что является не такой уж малой величиной. Однако германий чрезвычайно рассеянный элемент, находящийся в виде сульфида вместе с сульфидами меди, серебра, олова, как, например, минерал аргиродит $4Ag_2S-GeS_2$ или канфильгит $4Ag_2S-GeS_2-SnS_2$. Однако указанные минералы встречаются очень редко и не являются промышленными

источниками германиевого сырья. Основными его источниками служат отходы цинкового производства, побочные продукты коксования каменных углей и германиевые концентраты, получаемые при переработке медно-свинцово-цинковых сульфидных руд. Указанные продукты, содержащие в основном оксид и сульфид германия, обрабатывают соляной кислотой в присутствии газообразного хлора, чтобы избежать образования низших хлоридов германия. Далее тетрахлорид германия подвергают химической и ректификационной очистке.

Следующий этап заключается в получении чистого оксида германия гидролизом GeCl_4 водой в присутствии чистейшего аммиака для связывания выделяющегося хлористого водорода:



Полученный осадок промывают и сушат при 170-220 °С. Далее белый порошок диоксида германия восстанавливают водородом. Процесс проводят в графитовых контейнерах в избытке водорода при температуре 675 °С. Большая температура недопустима, так как образующийся при этом монооксид германия сублимирует и не восстанавливается до элементарного германия. Дальнейший этап - получение плавленого материала. В результате восстановления образуется темно-серый порошок, который содержит много водорода. Его удаляют прогревом в сухом азоте с последующим плавлением при температуре 1100 °С в токе сухого чистого азота. Полученные слитки германия поступают на окончательную очистку и выращивание монокристаллов.

Германий кристаллизуется в структуре алмаза с параметром решетки $a=0,532$ нм, образуя твердые, но хрупкие кристаллы с металлическим блеском. Плотность германия 5,65 г/см³. В атмосфере сухого воздуха устойчив, хотя покрывается тонким слоем оксидов толщиной около 2 нм. Заметное окисление германия наблюдается только при температуре более 500 °С. Германий растворяется в концентрированных щелочах, царской водке и смеси HF-HNO_3 . Лучшим растворителем, лежащим в основе тра-

вителей, для германия является щелочной раствор перекиси водорода. Перекись водорода окисляет германий до оксида, который хорошо растворяется в щелочах.

В германии углерод практически не растворим, что делает возможным использование графитовых контейнеров и тиглей при его плавке и очистке.

Рассматривая основные электрофизические свойства германия можно сказать следующее.

Германий – полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g=0,785$ эВ при абсолютном нуле. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны имеет вид:
$$E_g = 0,785 - 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (3.1)$$

Структура энергетических зон германия представлена на рис. 3.1. Валентная зона представляет собой результат наложения трех различных зон. Для нее максимум энергии находится в центре зоны Бриллюэна (рис. 3.1), когда приведенный вектор $k = 0$ для всех трех зон. При этом в точке $k = 0$ все три зоны смыкаются так, что энергия в центре зоны Бриллюэна оказывается вырожденной. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что вырождение частично снимается - третья зона опущена на $E=0,28$ эВ. Это приводит к существованию в германии нескольких сортов дырок: легких с $m_l^* = 0,04$; тяжелых $m_t^*=0,34$. Средние дырки экспериментально не обнаруживаются. В состоянии теплового равновесия, согласно закону действия масс:
$$np = n_0^2, \quad (3.2)$$
 где n_0 – концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике.

Минимум зоны проводимости находится при $k \neq 0$ и смещен к кристаллографическому направлению [111]. Полупроводники с такой структурой зон относятся к полупроводникам с непрямым переходом.

Для чистого германия при 300 К $n_0 = 2,5 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Такой германий имеет удельное сопротивление 47 Ом·см и отвечает чистоте 99,99999999 %, то есть остающиеся примеси уже не влияют на его электрофизические свойства.

Подвижность носителей германия с содержанием примесей 10^{-8} % при комнатной температуре составляет для электронов $\mu_n = 3900 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и для дырок $\mu_p = 1900 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Германий легко легируется элементами III и V групп периодической таблицы, которые дают в запрещенной зоне соответственно акцепторные и донорные уровни с энергией активации 0,005-0,01 эВ. Акцепторные уровни с несколько большей энергией активации дают элементы I группы (Cu, Ag, Au) и переходные металлы.

Интересно поведение германия при термообработке. Если *n*-германий нагреть до температуры 500-700 °С, выдержать некоторое время, а потом быстро охладить (закалка), то он превращается в *p*-тип. Это явление называется термической инверсией типа проводимости. Это явление обусловлено изменением соотношения растворимости доноров и акцепторов с температурой.

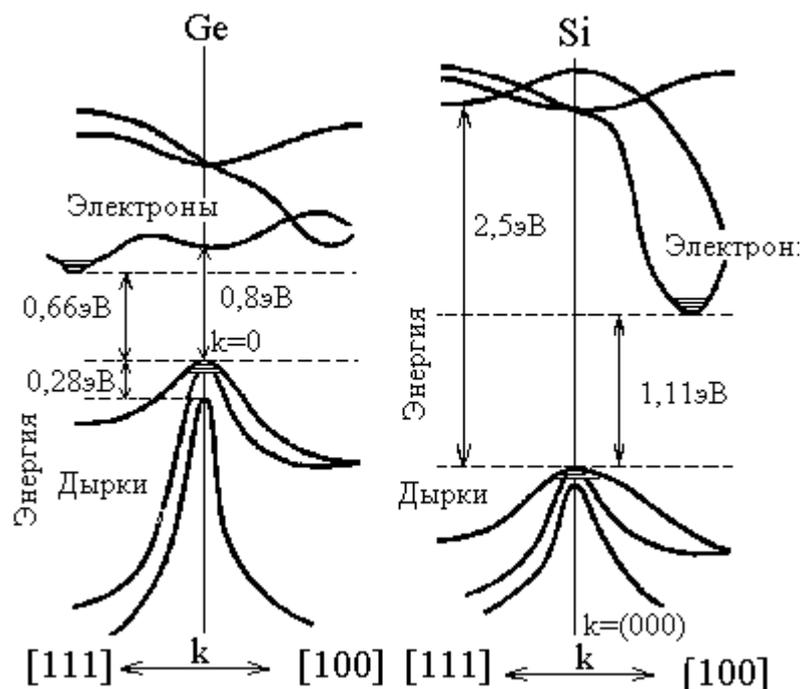


Рис. 3.1. Структура энергетических зон германия и кремния

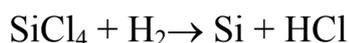
Германий благодаря сравнительно легкой очистке был одним из первых полупроводниковых материалов, нашедших широкое применение в технике. Он идет на изготовление диодов, транзисторов и других элементов по-

лупроводниковой электроники. Однако в последнее время он интенсивно вытесняется кремнием, но большая подвижность носителей делает его пока незаменимым при изготовлении высокочастотных приборов, а высокие уровни легирования – при создании переключающих приборов силовой электроники.

3.3. Получение и основные свойства кремния

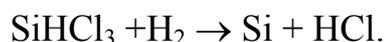
Преимущество кремния по сравнению с германием - большая ширина запрещенной зоны, то есть возможность работы приборов при более высокой температуре. Начиная с конца 1950-х гг., кремний становится ведущим полупроводниковым материалом благодаря успешному развитию методов зонной плавки для очистки полупроводников. По распространенности он второй элемент после кислорода. Сырьем для получения кремния служит чистый диоксид кремния, который восстанавливают углеродом в печах при температуре около 1700 °С. Однако чаще кремний получают в виде сплава с железом (ферросилиций) или магнием. Ввиду того, что очистка технического кремния очень сложна, его обычно переводят в легколетучие производные (SiCl_4 ; SiHCl_3 , SiH_4), которые подвергают глубокой ректификационной очистке. Из указанных соединений получают кремний сырец. Соответственно существуют три способа его получения.

1. Восстановление тетрахлорида кремния водородом. Тетрахлорид получают хлорированием сплава кремния с железом или магнием. Суммарная реакция восстановления тетрахлорида



протекает при 1050 – 1100 °С и ее проводят в 50-кратном избытке водорода.

2. Восстановление трихлорсилана водородом:



Трихлорсилан получают обработкой кремниевого сырья хлористым водородом при температуре 350-400 °С. Преимущество этой технологии - большая чистота получаемого кремния, так как трихлорсилан очищается значительно легче тетраоксида кремния.

3. Термическое разложение (пиролиз) моносилана. Исходный моносилан получают из тетраоксида с помощью литий-алюминий-гидрида:



или пиролизом триэтоксисилана в присутствии металлического натрия



Моносилан очищают низкотемпературной ректификацией и подвергают разложению при температуре 600-700 °С. Преимущество этой технологии - наилучшая чистота получаемого кремния; недостатки - высокая горючесть и взрывоопасность моносилана.

По всем трем технологиям (восстановление или пиролиз) кристаллический кремний получают в однотипных специальных установках, где он осаждается на нагреваемых прямым пропусканием тока тонких кремниевых стержнях.

Полученный любым из указанных способов кремний в дальнейшем очищается безтигельной зонной плавкой и поступает на выращивание монокристаллов по методу Чохральского.

Кремний, как и германий, образует твердые ковалентные кристаллы со структурой алмаза. Постоянная решетки $c=0,357$ нм, плотность кристаллов $2,33 \text{ г/см}^3$. Он несколько темнее и прочнее германия. Кристаллический кремний - довольно инертное вещество благодаря плотному слою оксида толщиной до 4,0 нм. Для кремния характерно большое сродство к фтору и кислороду. Хорошо растворяется кремний только в смеси $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ по реакции



которая лежит в основе действия многих травителей для кремния.

Некоторые электрофизические свойства кремния. По многим физическим свойствам кремний близок к германию, но имеет большую ширину запрещенной зоны, которая при абсолютном нуле имеет значение $E_g = 1,21$ эВ. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны имеет вид:

$$E_g = 1,21 - 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (3.3)$$

Структура зон кремния (см. рис.3.1) аналогична германию. Подвижность электронов и дырок в монокристаллическом кремнии при комнатной температуре имеет значение $\mu_n = 1500$ см²/В·с; $\mu_p = 480$ см²/В·с. Как и в германии, в кремнии существует два типа дырок: легкие с $m_l^* = 0,16$ и тяжелые $m_t^* = 0,49$. Поведение примесей в кремнии аналогично германию, хотя у кремния более выражено увеличение энергии ионизации акцепторных примесей сверху вниз по Периодической системе.

Кремний основной материал современной полупроводниковой и электронной техники. Он используется при изготовлении практически всех существующих в настоящее время приборов электронной техники (транзисторов, тиристоров, диодов и др.) и интегральных микросхем. Полупроводниковые фотоэлементы на кремнии имеют КПД до 15%. Основное потребление кремния – технология интегральных схем и микропроцессорной техники. Интегральные схемы на кремнии являются в настоящее время основными компонентами вычислительной техники и автоматики.

3.4. Полупроводниковые соединения A^{III}B^V

Полупроводниковые соединения типа A^{III}B^V образуются в результате взаимодействия элементов III группы (B, Al, Ga, In) и V группы (N, P, As, Sb) Периодической системы. Галлий и висмут не образуют соединений рассматриваемого типа.

Соединения типа A^{III}B^V кристаллизуются в структуру сфалерита. При этом каждый атом A^{III} соединен с четырьмя атомами B^V и наоборот каждый атом B^V тетраэдрически окружен атомами A^{III}.

Рассмотрим механизм возникновения и природу связи в этих соединениях. В настоящее время принята следующая трактовка образования тетраэдрической ковалентной связи, предложенная на основе результатов рентгеноспектральных исследований. Для элементов III и V групп характерно следующее распределение электронов на внешних оболочках: $A^{III} - s^2p^1$ и $B^V - s^2p^3$. Три ковалентные связи образуются за счет спаривания электронов s^2p^1 (A^{III}) и p^3 (B^V), а четвертая неподеленная пара s^2 (B^V) образует дативный (донорно-акцепторный) тип связи. Таким образом, из четырех связей одна имеет координационное происхождение, однако в конечном итоге все четыре связи равноценны. Как и в любом соединении, между неодинаковыми атомами химические связи в системе $A^{III}B^V$ должны характеризоваться определенной долей ионности. Благодаря большей электроотрицательности элементов V группы электронные облака в остове кристалла будут больше стянуты к этим элементам, в результате чего возникают эффективные заряды. Это предопределяет ряд некоторых очень важных свойств этих соединений.

Получение соединений $A^{III}B^V$ и выращивание их монокристаллов определяется особенностью диаграмм состояний $A^{III} - B^V$. Все методы синтеза, очистки и выращивания монокристаллов этих соединений основаны на непосредственном взаимодействии элементов и кристаллизации из расплава. Указанные соединения при температурах, близких к температуре плавления, диспропорционируют по реакции



причем в зависимости от летучести элемента V группы последний может легко переходить в газовую фазу, а элемент III группы обладает малой упругостью паров и может оставаться в жидком состоянии. Таким образом происходит диспропорционирование соединения и это затрудняет его синтез и выращивание монокристаллов из расплава. На рис. 3.2 представлены изобарные сечения $T-X$ диаграммы состояния системы соединений $A^{III}B^V$. С увеличением давления элемента V группы наблюдается постепенный пере-

ход от конгруэнтного плавления, характерного, например, для InSb, к инконгруэнтному (GaP).

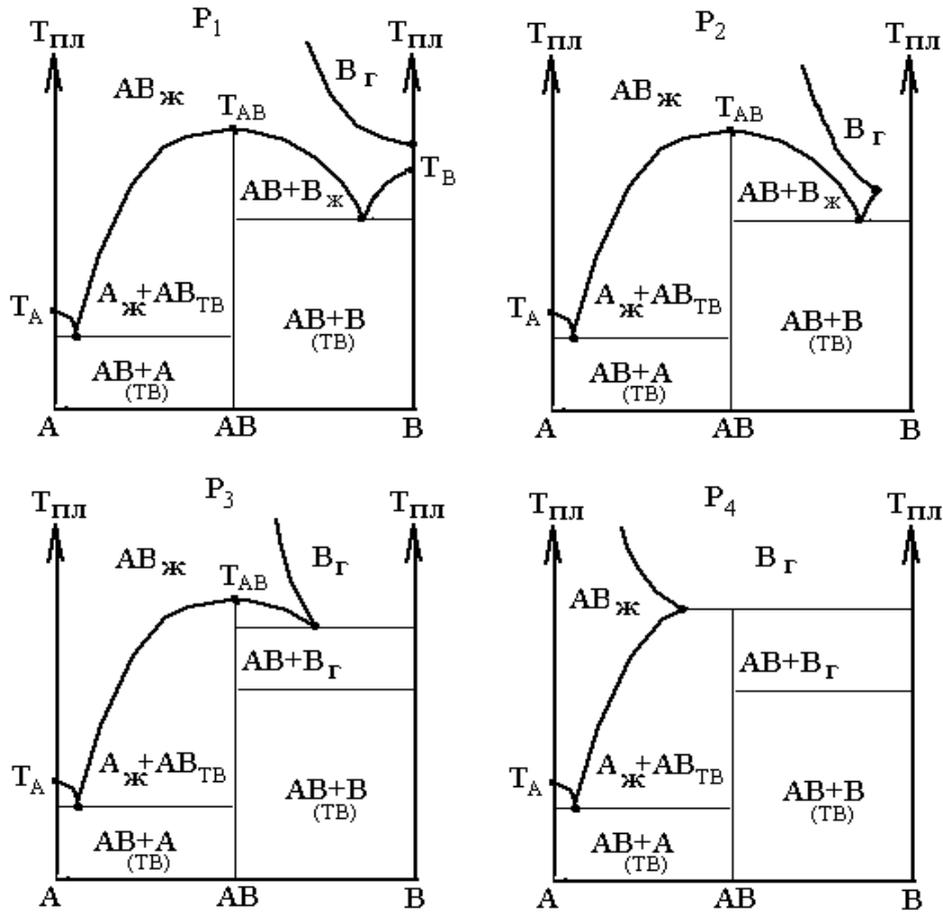


Рис. 3.2. Изменение вида изобарного сечения диаграммы состояния для соединений типа $A^{III}B^{IV}$ с увеличением упругости паров компонента B^V ($P_1 < P_2 < P_3 < P_4$)

Увеличение давления паров компонента B^V над расплавом может привести к обратному переходу. Однако создание высоких давлений над расплавом осложняет процесс выращивания кристалла. Так, например, если для антимонида индия упругость паров сурьмы при температуре плавления оценивается около 10^{-5} атм, то для фосфида индия давление пара фосфора составляет уже около 25 атм. Поэтому технология получения фосфидов гораздо сложнее технологии получения антимонидов. Арсениды занимают промежуточное положение. Во всех случаях выращивание кристаллов осуществляют из заранее очищенного сырья.

Мышьяк, фосфор, иногда и сурьму очищают методами вакуумной возгонки, а алюминий, индий, галлий, а также сурьму - зонной плавкой.

Синтез соединений $A^{III}B^V$ часто совмещают с выращиванием монокристаллов, которые получают в основном тремя методами:

1. Прямым сплавлением компонентов и последующим вытягиванием кристаллов из расплава, например по методу Чохральского. Так получают все антимониды и некоторые арсениды.
2. Направленной кристаллизацией нестехиометрических расплавов.
3. Кристаллизацией из нестехиометрических расплавов методом насыщения. Процесс проводят, как правило, в запаянной ампуле.

Направленная кристаллизация из нестехиометрических расплавов осуществляется либо перемещением лодочки, содержащей расплав соединения в одном из компонентов, вдоль неподвижного температурного градиента, либо изменением положения температурного градиента при неподвижной лодочке. Методом градиентной кристаллизации можно получать также монокристаллы и из стехиометрических растворов. Однако во всех случаях процесс выращивания монокристалла начинается и заканчивается при температурах ниже температуры плавления соединения, что позволяет исключить его разложение.

Свойства полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ обычно рассматривают, группируя их по принципу постоянства анионообразователя.

Наиболее характерным является закономерное изменение ширины запрещенной зоны с увеличением атомной массы элементов, входящих в состав $A^{III}B^V$, или суммарного атомного номера ($Z^{III}+Z^V$) (рис. 3.3). По мере увеличения атомных номеров (и массы) компонентов, химические связи становятся все более металлическими, однако это не означает, что электроны обобществляются, происходит все большее размывание (делокализация) электронных орбиталей ковалентных связей. Это приводит к снижению энергии связи в кристалле. Доказательством служит четкая линейная

зависимость температуры плавления от суммарного порядкового номера соединения ($Z^{III}+Z^V$) внутри каждой группы соединений аналогов (рис. 3.4). Поскольку ширина запрещенной зоны и температура плавления линейно зависят от суммарного порядкового номера, то между первыми двумя характеристиками также существует линейная зависимость (рис. 3.5).

Таким образом, чем больше ширина запрещенной зоны, тем выше температура плавления и наоборот. Ширина запрещенной зоны непосредственно зависит от характера химической связи. В соединениях рассматриваемого типа наряду с преимущественно ковалентным характером связи существует определенная доля ионности, а с ее ростом увеличивается асимметрия электронного облака и его локализация в узлах анионообразователя.

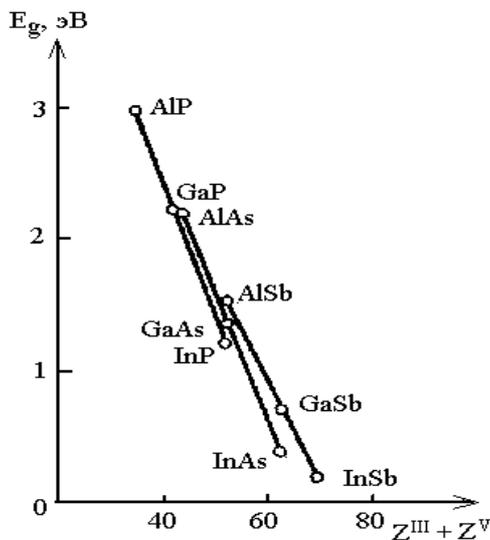


Рис. 3.3. Зависимость ширины запрещенной зоны соединений типа $A^{III}B^V$ от суммарного атомного номера компонентов

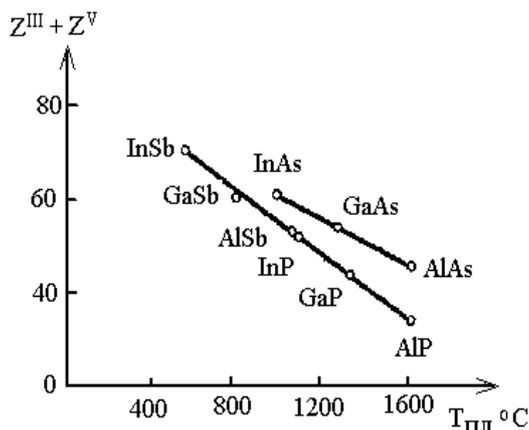


Рис. 3.4. Взаимосвязь между температурой плавления соединений $A^{III}B^V$ и суммарным атомным номером

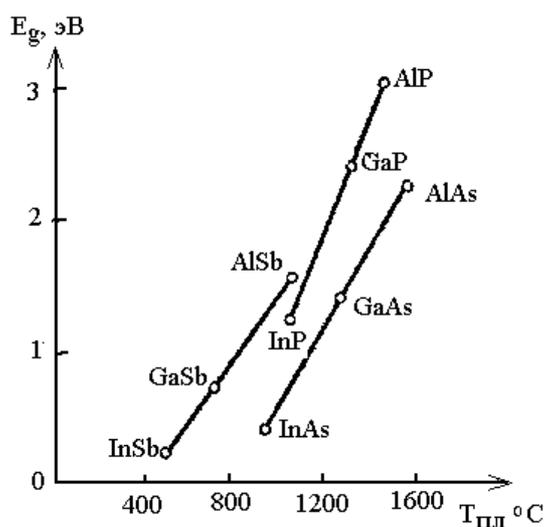


Рис. 3.5. Зависимость ширины запрещенной зоны полупроводников $A^{III}B^V$ от температуры плавления соединений

Это приводит к большей разнице между максимумом и минимумом в поле кристалла. Поскольку ширина запрещенной зоны прямо пропорциональна этой разнице, то с увеличением доли ионности она растет.

Полупроводники группы $A^{III}B^V$ имеют и несколько иное строение энергетических зон.

В полупроводниковых соединениях увеличение ширины запрещенной зоны обусловлено ростом ионной доли химической связи. Вместе с увеличением ионности растет роль оптической ветви колебания решетки, рассеивающей носители тока значительно сильнее, чем акустические колебания или фононы. Поэтому с увеличением ширины запрещенной зоны в пределах одного и того же класса веществ наблюдается закономерное уменьшение подвижности носителей тока. Особенно большими значениями подвижности носителей должны обладать полупроводниковые вещества с непрерывной пространственной сеткой тетраэдрических ковалентных связей, к которым относится большинство соединений $A^{III}B^V$. У них, во-первых, амплитуды тепловых колебаний атомов решетки малы вследствие жесткого каркаса тетраэдрических связей. Во-вторых, эффективная масса электронов также мала из-за того, что электронная плотность по тетраэдрическим направлениям не падает до нуля, как это бывает в ионной связи.

Таким образом, ширина запрещенной зоны и подвижность носителей зависят прежде всего от характера химической связи. Большая доля ионной связи обуславливает меньшую подвижность и увеличивает ширину запрещенной зоны. Если ширина запрещенной зоны находится в линейной зависимости от суммарного порядкового номера, то и подвижность носителей также будет зависеть от этой суммы.

Подвижности электронов и дырок в атомной решетке описываются за-

висимостью:

$$\mu = \frac{2\sqrt{2\pi e} h^4 \rho c^2}{3 m_{n,p}^{5/2} (kT)^{3/2} E_{1,2}}, \quad (3.4)$$

где h , k , и e - универсальные константы.

В уравнении (3.4) при переходе от одного вещества к другому меняются три величины:

- 1) произведение плотности на квадрат скорости продольных акустических колебаний ρc^2 ;
- 2) эффективная масса электронов и дырок m_n и m_p ;
- 3) энергия края зоны проводимости или валентной зоны $E_{1,2}$.

Произведение ρc^2 растет пропорционально с увеличением упругих констант решетки или (что равносильно) с повышением прочности кристаллической решетки. А прочность в координационных решетках целиком определяется прочностью химических связей. Исходя из уравнения (3.4), можно считать, что во многих соединениях $A^{III}B^V$ подвижность электронов превышает их подвижность в элементарных полупроводниках (а их можно рассматривать как соединения $A^{IV}A^{IV}$) из-за большого произведения ρc^2 . Прочность химических связей в $A^{III}B^V$ больше, чем в элементарных полупроводниках типа германия и кремния. Кроме того, $E_{1,2}$ уменьшается при переходе к структурам из неодинаковых атомов в решетке. Наконец, эффективные массы электронов в $A^{III}B^V$ меньше, чем в $A^{IV}A^{IV}$. Однако формула (3.4) применима для рассеяния носителей на акустических колебаниях решетки и не учитывает оптических колебаний, значительно силь-

нее рассеивающих электроны и дырки. Между тем, в соединениях $A^{III}B^V$ представлена определенная доля ионной связи. Об этом свидетельствует характер плоскости спайности в них. Оказывается, плоскости спайности в этих веществах совпадают с плоскостями (110), как в ZnS, а не с плоскостями (111), как в германии и кремнии. Спайность вдоль плоскостей (111) отсутствует вследствие электростатического притяжения между атомами III и V групп, образующими чередующиеся плоскости, каждая из которых заполнена только атомами одного вида. В то же время более тщательные исследования показали, что в таких соединениях, как InSb, InAs и GaSb, кроме спайности по (110), существует еще спайность по (111). Это указывает на большую ковалентность данных соединений по сравнению с остальными.

Определенная доля ионной связи, различная в разных соединениях $A^{III}B^V$, в какой-то степени понижает в них подвижность носителей тока. При небольшой доле ионности произведение pc^2 определяет подвижность и тогда можно пренебречь рассеянием носителей на оптической ветви колебаний решетки. К таким соединениям относятся InSb, InAs, GaSb, GaAs, InP. Для соединений AlAs, AlSb, в которых представлена значительная ионность, определяющим является рассеяние на оптической ветви колебаний решетки.

Следует отметить, что некоторые соединения $A^{III}B^V$ (InP, GaAs, AlSb) имеют большую запрещенную зону, чем кремний, но плавятся при значительно более низкой температуре (аналогично GaSb - Ge). Такое относительное понижение температуры плавления в этих соединениях по сравнению с элементами IV группы происходит благодаря некоторой доле ионности в связи. Ионность химической связи приводит к ее поляризации, а поляризация в свою очередь уменьшает ее ионность. Поляризованный остов всегда имеет более низкую температуру плавления (вспомним ряд H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te), так как при поляризации кристаллический остов как бы является уже «нагретым». Это дает преимущества соединениям

типа $A^{III}B^V$, так как чем ниже температура плавления, тем проще технология очистки и получения монокристаллов. Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ имеют еще одно важное преимущество перед элементарными полупроводниками: при несколько большей ширине запрещенной зоны они имеют существенно большую подвижность носителей. А это один из важнейших параметров полупроводников. Это явление также обусловлено поляризацией кристаллического остова.

Поляризация количественно определяется соотношением:

$$P = \frac{E_{ион}}{E_{ков}} (Z^{III} + Z^V)^{3/2}, \quad (3.5)$$

где $E_{ион}$ и $E_{ков}$ – энергия ионной и ковалентной составляющих связи.

С увеличением суммы $Z^{III}+Z^V$ поляризация растет. Отсюда становится понятным, почему такое соединение как InSb обладает колоссальной подвижностью электронов и в то же время плавится при сравнительно низкой температуре. В этом веществе вследствие большой суммы порядковых номеров поляризация значительна. А это ведет к понижению температуры плавления и росту ковалентной связи, вместе с которой увеличивается подвижность носителей.

Легирование соединений $A^{III}B^V$ элементами II группы (Zn, Cd, Hg) дает акцепторные уровни в запрещенной зоне и приводит к появлению дырочной проводимости. Хорошими донорными примесями являются элементы VI группы (S, Se, Te), образующие мелкие (0,05 - 0,01эВ) уровни и приводящие к электронной проводимости кристаллов. Донорами в системе $A^{III}B^V$ являются также элементы IV группы (Ge, Si, Sn).

В табл.3.1 приведены некоторые свойства соединений типа $A^{III}B^V$. Для сравнения даны свойства германия и кремния.

Практическое применение нашли пока только некоторые соединения $A^{III}B^V$. Это связано с относительной сложностью их очистки и выращивания кристаллов, что делает их еще достаточно дорогостоящими по сравне-

нию с германием и кремнием. Фосфиды галлия и индия используются для изготовления светодиодов и применяются для изготовления транзисторов и фотопреобразователей.

Т а б л и ц а 3.1

Некоторые свойства соединений $A^{III}B^V$

Соединение	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	Постоянная решеточная, Å	Температура плавления, °С	Ширина запрещенной зоны, эВ (300 К)	Подвижность носителей, см ² /В·с	
						электронов	дырок
AlP	57,0	2,42	5,43	2000	2,92	<100	-
GaP	100,6	4,10	5,45	1467	2,25	300	150
InP	145,8	4,74	5,87	1055	1,28	6000	650
AlAs	102,0	3,60	5,63	1700	2,16	-	-
GaAs	144,6	5,40	5,65	1237	1,48	12000	400
InAs	189,7	5,68	6,05	943	0,46	330000	500
AlSb	148,7	4,15	6,13	1070	1,6	200	550
GaSb	191,5	5,65	6,09	712	0,79	4000	1420
InSb	236,6	5,78	6,48	536	0,18	100000	750
Ge	72,60	5,23	5,65	937	0,78	3900	1900
Si	28,06	2,32	5,43	1421	1,21	1500	480

Антимонид индия, являющийся «рекордсменом» среди полупроводниковых соединений по подвижности носителей (см. табл. 3.1), используется для изготовления датчиков Холла. В антимониде индия эффект Холла можно обнаружить даже в магнитном поле Земли. Малая ширина запрещенной зоны позволяет применять его в качестве детекторов излучения инфракрасной области. Используется для изготовления ИК-фотоэлементов с высокой чувствительностью.

Из мышьяковистых соединений применяются пока только арсениды индия и галлия. InAs используется для изготовления датчиков Холла и высокочастотных транзисторов. Однако «лидером» среди полупроводниковых соединений этой группы в настоящее время считается арсенид галлия. Он идет на изготовление светодиодов, инжекционных полупроводниковых лазеров, туннельных диодов. Уже разработана промышленная технология сверхбольших интегральных схем (СБИС) на арсениде галлия, использующая МЭП- и ГМЭП-транзисторы (транзисторы с управляющими переходами металл-полупроводник и с гетероструктурным переходом). На арсениде галлия изготавливаются многие элементы СВЧ-техники, среди которых следует отметить диоды Ганна, работающие на одноименном эффекте.

В заключение отметим, что свойства и возможности применения полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ в настоящее время интенсивно изучаются. При этом особое предпочтение отдается нитридам алюминия, галлия и индия как широкозонным полупроводникам, способным работать при повышенных температурах. Эти материалы представляют также значительный интерес в связи с перспективами их использования в оптоэлектронике и СВЧ-технике. Сведений по получению и свойствам нитридов алюминия, галлия и индия не так много, как по рассмотренным соединениям этой группы полупроводников, поэтому приведем лишь их общую характеристику.

Нитрид алюминия получают прямым взаимодействием элементов или металла с аммиаком при температурах 1100-1500 °С.

AlN вещество голубовато-белого цвета с плотностью 3,26 г/см³. Кристаллизуется по типу вюртцита с периодами $a = 3,11$ и $c = 4,97$ Å. Температура плавления нитрида алюминия 2200 °С. Нитрид алюминия неустойчив на воздухе, медленно разлагается с выделением аммиака. При сплавлении с едкими щелочами также выделяется аммиак. С кислородом не взаимодействует до 1200 °С, после чего заметно начинает окисляться. AlN обнаруживает типично полупроводниковый ход температурной зависимо-

сти проводимости. Ширина запрещенной зоны у нитрида алюминия, определенная по спектрам поглощения, составляет около 3,8 эВ.

Нитрид галлия получают прямым взаимодействием галлия с аммиаком. Реакцию проводят в корундовом тигле при 1100 °С. Нитрид галлия в зависимости от чистоты имеет цвет от светло-серого до желтого. В отличие от AlN он кристаллизуется в решетке вюртцита с параметрами $a = 3,186$ и $c = 5,176$ А. Рентгенографическая плотность 6,10. Температура плавления нитрида галлия около 1500 °С.

На воздухе нитрид галлия устойчив. При нагревании около 800 °С начинает сильно сублимироваться. Медленно растворяется в горячей серной кислоте и горячем концентрированном растворе едкого натра. В концентрированных соляной и азотной кислотах, а также в царской водке нитрид галлия не растворяется.

Нитрид галлия является типичным полупроводником. По спектрам пропускания определена ширина запрещенной зоны, равная при комнатной температуре 3,26 эВ. С добавками различных активаторов нитрид галлия обнаруживает люминесценцию.

Нитрид индия получают при температуре около 1000 °С взаимодействием окиси индия с аммиаком. InN кристаллизуется в структуре вюртцита, плавится при 1200 °С. Ширина запрещенной зоны 2,4 эВ.

В настоящее время практическое применение нитридов галлия и индия связано с использованием их эпитаксиальных структур, на базе которых изготавливаются инжекционные полупроводниковые лазеры с излучением в оптическом диапазоне. Пленки твердого раствора InGaN используются для получения и исследования структур с квантовыми ямами.

3.5. Полупроводниковые соединения $A^{II} B^{VI}$

Из класса соединений II и VI групп Периодической системы наиболее выраженными полупроводниковыми свойствами обладают соединения между элементами подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg) и серы (S, Se, Te), причем

сульфид цинка ближе к диэлектрикам, а теллурид ртути – к металлам. Соединения $A^{II}B^{VI}$, или как их еще называют халькогениды, представляют интерес благодаря уникальным электрофизическим, фотоэлектрическим и оптическим свойствам. Многие из них хорошо известны как кристаллофосфоры и фотопроводники.

Соединения $A^{II}B^{VI}$ кристаллизуются в основном в двух близких между собой алмазоподобных структурах: сфалерита и вюртцита (см. главу 1). В этих структурных типах каждый атом окружен четырьмя атомами другого вида, то есть они проявляют одинаковую валентность, равную четырем. Природа возникновения четырех ковалентных связей в соединениях $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ аналогична. Разница только в том, что в первых две координативные (донорно-акцепторные) связи, в то время, как в $A^{III}B^V$ только одна. Учитывая распределения электронов в валентных оболочках $A^{II}(s^2)$ и $B^{VI}(s^2p^4)$, считают, что донорно-акцепторные связи образуются за счет неподеленных электронов элемента VI группы (s^2p^4). В силу большей электроотрицательности элемента B^{VI} электронные орбитали деформированы в его сторону, причем, доля ионной связи здесь еще больше, чем в полупроводниках группы $A^{III}B^V$. Об этом свидетельствуют эффективные заряды атомов и весь комплекс оптических и электрофизических свойств. Кроме того, в системе $A^{II}B^{VI}$ наблюдается дополнительная спайность остова по плоскостям куба (100), характерная для вещества с большой долей ионности в связи.

С увеличением порядкового номера катионо- и анионообразователя на ковалентно-ионную связь в системах $A^{II}B^{VI}$ накладывается доля металлической компоненты вследствие легкой поляризуемости больших атомов. При этом увеличение доли металлической связи происходит в основном за счет уменьшения доли ионной. Именно поэтому внутри одной гомологической группы веществ наблюдается постепенный переход от почти диэлектрика ZnS к полуметаллу HgTe.

Установлено, что во всех соединениях $A^{II}B^{VI}$ халькогениды металлов являются единственными соединениями, что делает их подобными соединениям $A^{III}B^V$, где также наблюдается одно эквиполлярное соединение. Поэтому $T-X$ диаграммы состояния систем $A^{II}B^{VI}$ просты, с максимумом в точке плавления, отвечающей эквиполлярному составу.

Получение поликристаллов и порошков соединений типа $A^{II}B^{VI}$ не представляет особых трудностей, так как для этого применяются методы препаративной химии. Сульфиды осаждаются из водных растворов. Теллуриды получают прямым сплавлением компонентов. Селениды можно получать и тем и другим путем. Монокристаллы этой группы полупроводников получают в основном двумя способами: кристаллизацией из расплавов и выращиванием из газовой фазы. Используются также методы выращивания из расплавов нестехиометрического состава с избытком металла. Сложность технологии выращивания совершенных монокристаллов соединений типа $A^{II}B^{VI}$ из расплава, также как и полупроводников $A^{III}B^V$, вызвана их диссоциацией при высоких температурах: $A^{II}B^{VI} \rightarrow A^{II} + 1/2 B_2^{VI}$, которая значительна при температурах ниже температур плавления. В газовую фазу переходят оба компонента, то есть считают, что эти соединения испаряются конгруэнтно. Это значительно упрощает синтез пленок этих соединений вакуумными методами.

Монокристаллы сульфидов и некоторых селенидов получают преимущественно из газовой фазы либо непосредственным взаимодействием паров компонентов, либо взаимодействием паров металла с галогеноводородом.

Монокристаллы теллуридов и некоторых селенидов металлов подгруппы цинка выращивают методами, аналогичными для соединений типа $A^{III}B^V$. Синтез проводят в замкнутых камерах при повышенном давлении одного из компонентов, обладающего более высокой упругостью паров. Технология монокристаллов соединений типа $A^{II}B^{VI}$ еще более трудоемка

по сравнению с получением рассмотренных ранее полупроводниковых материалов.

Основные параметры полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ приведены в табл.3.2. Этот класс материалов относят к широкозонным полупроводникам. Исключение составляют лишь халькогениды ртути.

Т а б л и ц а 3.2

Некоторые свойства соединений $A^{II}B^{VI}$

Соединение	Молекул. масса	Плотность, г/см ³	Постоянная решетки, Å	Температура плавления, °С	Ширина запрещенной зоны, эВ (300 К)	Подвижность носителей, см ² /В·с	
						электронов	дырок
ZnS	97,4	4,08	5,41	1830	3,67	140	5
ZnSe	144,3	5,26	5,66	1515	2,70	700	
ZnTe	193,0	5,70	6,10	1295	2,12	30	
CdS	144,4	4,82	5,83	1750	2,40	1450	
CdSe	191,4	5,81	6,05	1228	1,88	300	
CdTe	240,0	5,86	6,48	1098	1,51	350	-
HgS	232,0	7,73	5,85	1450	1,80	600	
HgSe	279,5	8,26	6,07	800	0,20	50	
HgTe	328,2	8,42	6,46	670	0,01	1800	
						600	
						250	-
						18500	
						20	
						25000	
						100	

Легирующими примесями в соединениях кадмия и цинка, дающими донорные уровни с энергией активации 0,01- 0,3 эВ, являются элементы III группы (Al, In, Ga), а акцепторами - элементы I группы (Si, Ag, Au) Периодической системы. Их энергия активации обычно несколько больше чем доноров и лежит в пределах 0,2-1,2 эВ. Электрическая активность этих элементов как доноров, так и акцепторов понятна, так как они замещают основной металл в решетке, и если у элемента III группы избыточный электрон, то у элемента V группы – недостаток одного электрона.

Главной особенностью соединений $A^{II}B^{VI}$ является то, что собственные точечные дефекты (вакансии V_A , V_B или атомы в междоузлии A_i , B_i) являются активными центрами подобно примесным атомам. Обычно они бывают как одно- и двухзарядные центры, например V_A^+ и V_A^{2+} или A_i^- и A_i^{2-} , и выступают как акцепторные или донорные центры соответственно. Установлено, что преобладающими являются дефекты в подрешетке металла, то есть V_A и A_i . Свойства кристаллов сильно зависят от соотношения между концентрациями этих дефектов. Причем их произведение постоянно при данной температуре и определяется, например, для вакансий соотношением

$$[V_A] \cdot [V_B] = K_1 \quad , \quad (3.6)$$

где K_1 — константа, зависящая только от температуры.

В свою очередь концентрации $[V_A]$ и $[V_B]$ есть функции давления паров одного из компонентов, например,

$$[V_B] = K_2 \cdot P_A, \quad (3.7)$$

где K_2 - константа; P_A - давление паров металла.

Аналогичны соотношения и для концентрации междоузельных дефектов.

Учитывая лишь парциальное давление паров металла, которое связано с парциальным давлением халькогена, запишем:

$$P_A P_B^{1/2} = K_P \quad . \quad (3.8)$$

Поскольку установлено, что концентрации дефектов и соответствующих носителей тока связаны пропорциональной зависимостью:

$$[V_B], [A_i] = K_3 n_e \text{ или } [V_A], [A_i] = K_4 n_p \quad (3.9)$$

то, учитывая выражения (3.6 - 3.9), получим:

$$n_e \cdot n_p = K_5, \quad (3.10)$$

где K_5 учитывает все предыдущие константы.

Соотношение (3.10) является уже известным выражением, связывающим концентрации собственных носителей тока в полупроводниках.

Используя соотношения (3.6) – (3.9), можно получить зависимость, связывающую концентрацию носителей тока в полупроводниках с парциальным давлением одного из компонентов (рис. 3.6). Из этой зависимости следует, что, регулируя соотношение давления паров компонентов при синтезе кристаллов, можно получать кристаллы заданной проводимости.

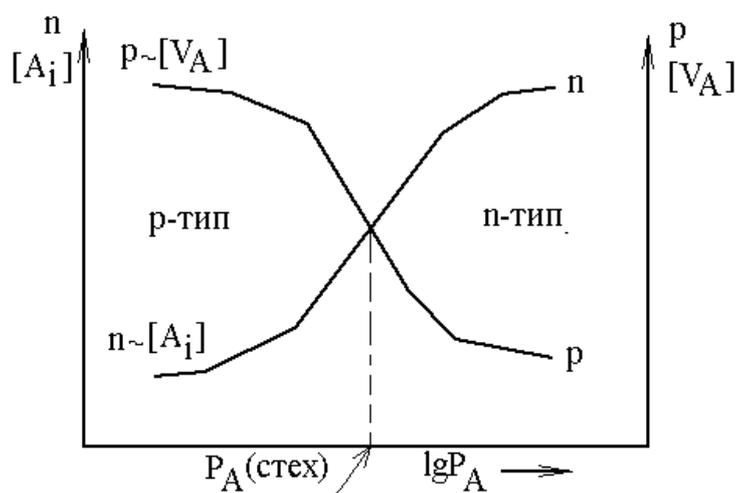


Рис. 3.6. Качественная зависимость между концентрацией носителей тока в системах $A^{II}B^{VI}$ и давлением паров металла

Практическое применение в настоящее время получили лишь некоторые материалы из группы соединений $A^{II}B^{VI}$. Сульфид цинка известен больше как люминофор и используется в производстве электронно-лучевых приборов. Удельное сопротивление кристаллов сильно зависит от условий получения и колеблется в пределах 10^8 — 10^{14} Ом·см, то есть

сульфид цинка ближе к изоляторам. В тоже время его можно отнести к широкозонным полупроводникам, который может быть получен *n* и *p*-типа. Однако легировать его до нужных значений проводимости очень трудно. Чистый ZnS обладает электронной проводимостью, а легированный медью – дырочной.

Селенид цинка во многом сходен с сульфидом. Кристаллы селенида цинка широко используются для создания оптических элементов квантовых генераторов ИК-диапазона. Ведутся разработки по созданию инжекционных лазеров на гетеропереходах GaAs—ZnSe, так как параметры кристаллических решеток этих соединений близки.

Сульфид и селенид кадмия, обычно в виде пленок, применяются как высокочувствительные фотоприемники при изготовлении видеоконв в видимом диапазоне длин волн. Перспективны эти материалы и для создания преобразователей солнечной энергии в электрическую.

Теллурид кадмия, как и арсенид галлия, имеет оптимальную ширину запрещенной зоны для создания солнечных батарей и поэтому весьма интенсивно изучается в этом направлении.

Из соединений ртути наибольший интерес представляет теллурид ртути, который, как и InSb, имеет большую подвижность носителей тока. Однако «рекордсменом» в этой области следует считать твердый раствор $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$, который имеет максимальную подвижность носителей тока из всех известных полупроводников. Он используется для создания высокочувствительных приемников теплового излучения.

Несмотря на уникальные свойства полупроводников группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, связанные с высокой чувствительностью этих материалов к различным видам излучения, ограничение в их использовании вызвано большой сложностью получения кристаллов с воспроизводимыми свойствами. Технология тонкопленочных структур этих материалов разработана гораздо лучше, что и обеспечивает их практическое применение.

Вопросы и задания к главе 3

1. Почему для изготовления большинства полупроводниковых приборов требуются монокристаллы и не могут быть использованы поликристаллические образцы?
2. Какие преимущества кремния обуславливают его широкое применение при изготовлении транзисторов и интегральных микросхем?
3. Чем можно объяснить, что полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$ проявляют электропроводность лишь одного типа, независимо от характера легирования?
4. Каким способом можно вырастить кристаллы теллурида кадмия с электронной или дырочной проводимостью, не используя при этом легирования третьим компонентом?
5. Предложить способ повышения или снижения удельного сопротивления чистых кристаллов селенида кадмия с электронной проводимостью без использования легирующих компонентов.
6. Каким способом можно получить из образца теллурида кадмия p -типа кристалл с электронной проводимостью, не используя при этом легирование третьим компонентом?
7. Ширина запрещенной зоны у кремния равна примерно 1,2 эВ, а у германия 0,75 эВ (при 0 К), для каких длин волн эти кристаллы непрозрачны?
8. Вычислить собственную концентрацию носителей заряда в кремнии при 300 К, если ширина его запрещенной зоны $E_g = 1,12$ эВ, а эффективные массы дырок и электронов $m^* = 1,05 m_0$, $m^* = 0,56 m_0$ соответственно.
9. Концентрация электронов проводимости в полупроводнике равна 10^{18} м^{-3} . Определить концентрацию дырок в этом полупроводнике, если известно, что собственная концентрация носителей заряда при этой же температуре равна 10^{16} м^{-3} .

10. В собственном германии ширина запрещенной зоны при температуре 300 К равна 0,665 эВ. На сколько надо повысить температуру, чтобы число электронов в зоне проводимости увеличилось в два раза? Температурным изменением эффективной плотности состояний для электронов и дырок при расчете пренебречь.

11. При комнатной температуре ширина запрещенной зоны в германии $E_g = 0,665$ эВ, а собственная концентрация носителей заряда $n_i = 2,1 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Во сколько раз изменится собственная концентрация n_i , если температуру повысить до 200 °С. Эффективные массы плотности состояний для электронов и дырок соответственно равны: $m^* = 0,55 m_0$, $m^* = 0,388 m_0$. Коэффициент температурного изменения ширины запрещенной зоны $b = -3,9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

12. Определить, как изменится концентрация дырок в германии, содержащем мелкие доноры в концентрации $N_D = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, при его нагревании от 300 до 400 К. При расчете использовать данные задачи 11.

13. Найти полную концентрацию ионизированных примесей $N_{\text{И}}$ в полупроводнике n-типа, если концентрация компенсирующих акцепторов N_a , а концентрация основных носителей заряда n .

14. Вычислить собственную концентрацию носителей заряда в арсениде галлия при температуре 300 и 500 К, если эффективные массы плотности состояний $m^* = 0,067 m_0$, $m^* = 0,48 m_0$, а температурное изменение ширины запрещенной зоны подчиняется закону:

$$E_g(T) = 1,522 - 5,8 \cdot 10^{-4} T^2 / (T + 300).$$

15. Определить положение уровня Ферми при температуре $T = 300$ К в арсениде галлия, легированном теллуром до концентрации $N_{Te} = 10^{23} \text{ м}^{-3}$. При расчете использовались данные задачи 10. Объяснить, почему и как смещается уровень Ферми этого полупроводника с понижением температуры.

16. Определить, как изменится концентрация электронов в арсениде галлия, легированном цинком до концентрации $N_{Zn} = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, при повышении температуры от 300 до 500 К. Полагать, что при 300 К все атомы цинка полностью ионизированы.

17. Кристалл арсенида индия легирован серой так, что избыточная концентрация доноров $N_D - N_A = 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Можно ли считать, что при температуре $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ электрические параметры этого полупроводника близки параметрам собственного арсенида индия, если эффективные массы плотности состояний для электронов $m^* = 0,023 m_0$, для дырок $m^* = 0,43 m_0$, а ширина запрещенной зоны InAs изменяется с температурой по закону $E_g = 0,462 - 3,5 \cdot 10^{-4} T$ (эВ).

18. В кристалле антимонида индия на каждые 10^6 атомов сурьмы приходится один атом кремния и два атома олова. Определить концентрации электронов и дырок в этом полупроводнике при комнатной температуре, если собственная концентрация носителей заряда в антимониде индия $n_i = 2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, а его плотность $d = 5780 \text{ кг/м}^3$.

19. В результате прецизионных структурных исследований установлено, что период решетки кристалла арсенида галлия $a = 0,565298 \text{ нм}$, а его плотность $d = 5316,62 \text{ кг/м}^3$. Полагая, что единственным видом нестехиометрических дефектов структуры являются вакансии в металлоидной подрешетке, определить точный состав твердой фазы и концентрацию дефектов. Плотность GaAs стехиометрического состава принять равной 5318 кг/м^3 .

20. Определить тепловую и дрейфовую скорости электронов при 300 К в германии n -типа с концентрацией доноров $N_D = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, если плотность тока через образец $j = 10^4 \text{ А/м}^2$, а эффективная масса электронов проводимости $m^* = 0,12 m_0$.

21. Оценить тепловую и дрейфовую скорости дырок при 300 К в кремнии p -типа с концентрацией акцепторов $N_A = 10^{21} \text{ м}^{-3}$, если плот-

ность тока через образец $j = 10^3 \text{ А/м}^2$, а эффективная масса дырок $m^* = 1,12 m_0$.

22. Определить, во сколько раз дрейфовая скорость электронов в германии n-типа с $N_D = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ отличается от дрейфовой скорости электронов в меди при пропускании через них электрического тока одинаковой плотности $j = 10^4 \text{ А/м}^2$. Объясните причину различия скоростей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в данном учебном пособии физико-химический подход обеспечивает научные основы технологии полупроводниковых материалов, который находит свое применение в научных исследованиях и технологии полупроводникового производства.

Существующие и развивающиеся методы получения полупроводниковых кристаллов успешно реализуются в технологических процессах производства, а получение кристаллов с заданными свойствами по существу является стартовым процессом, от которого зависит качество полупроводниковых приборов и интегральных схем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: Учебник для вузов. - М.: Высшая школа, 1990. – 423 с.
2. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов.- М.:Металлургия, 1995.-480 с.
3. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники: Учебник для вузов.- 3-е изд.- СПб.: Лань, 2001.-368 с.

4. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. - М.: Высшая школа, 1975.
5. Смит Р. Полупроводники. - М.: Иностранная литература, 1962.-с.435.
6. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию полупроводников.- М.: Высшая школа, 1982.- 528 с.
7. Курносов А.М. Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. - М.: Высшая школа, 1980.

Оглавление

Предисловие.....	3
Введение	3
1. Чистые и сверхчистые вещества.....	4
1.1. Характеристика веществ высокой чистоты.....	4
1.2. Физико-химические основы очистки веществ.....	7
1.3.Классификация и общая характеристика методов очистки веществ.....	8
1.4. Характеристика химических методов очистки.....	10
1.5. Кристаллизационные методы глубокой очистки.....	12
1.5.1.Равновесный и эффективный коэффициент распределения примеси.....	12
1.5.2. Направленная кристаллизация.....	18
1.5.3. Зонная перекристаллизация (зонная плавка).....	21
Вопросы и задания к главе 1.....	27
2. Рост кристаллов.....	29
2.1. Образование зародышей твердой фазы.....	29
2.2. Кинетика и механизм роста кристаллов.....	35
2.3. Методы выращивания монокристаллов	40
Вопросы и задания к главе 2	49
3. Получение и свойства основных полупроводниковых	

материалов.....	50
3.1. Типы полупроводниковых материалов.....	50
3.2. Получение и основные свойства германия	50
3.3. Получение и основные свойства кремния.....	54
3.4. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$	56
3.5. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$	67
Вопросы и задания к главе 3.....	73
Заключение.....	77
Библиографический список	77

Юрий Константинович Ежовский
Ольга Витальевна Денисова

Ю. К. Ежовский, О.В. Денисова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Учебное пособие

Редактор Т.В.Шабанова

Сводный темплан 2005 г.

Лицензия ЛР № 020308 от 14.02.97

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 78.01.07.953.П.005641.11.03 от
21.11.2003 г.

Подписано в печать Формат 60x84 1/16

Б. кн.-журн. П.л. 5,0. Б.л. 2,50. РТП РИО СЗТУ

Тираж 100. Заказ

Северо-Западный государственный заочный технический университет

РИО СЗТУ, член Издательско-полиграфической ассоциации вузов России

191186 Санкт-Петербург, ул.Миллионная , д.5