

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Т. Н. Воробьева

ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА: МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Рекомендовано

Учебно-методическим объединением

*по естественнонаучному образованию в качестве пособия
для студентов учреждения высшего образования, обучающихся*

по специальности 1-31 05 01 «Химия (по направлениям),

направлениям специальности 1-31 05 01-01 Химия

(научно-производственная деятельность),

*1-31 05 01-02 Химия (научно-
педагогическая деятельность)*

Минск
БГУ
2013

УДК 541.011.2(075.8)

Рецензенты:

доктор химических наук *А. И. Кулак*;
кандидат физико-математических наук *А. В. Юхневич*

Рекомендовано

советом химического факультета
6 сентября 2012 г., протокол № 1

Воробьева, Т. Н.

Прикладная химия твердого тела: материалы и процессы твердотельной электроники [Электронный ресурс] : пособие / Т. Н. Воробьева. – Минск : БГУ, 2013.

ISBN 978-985-518-859-0.

Представлены сведения о материалах, используемых в изделиях электронной техники, их свойствах, методах получения и обработки, о наиболее важных технологических процессах, применяемых в производстве полупроводниковых приборов, печатных плат и ряда других изделий электронной техники.

УДК 541.011.2(075.8)

ISBN 978-985-518-859-0

© БГУ, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. История развития электроники как области науки и техники	9
Глава 2. Полупроводниковые материалы: Физические свойства, особенности химической связи	17
2.1. Особенности электрофизических свойств полупроводниковых материалов.....	17
2.2. Особенности химической связи в полупроводниковых материалах ...	24
2.3. Влияние различных факторов на ширину запрещенной зоны.....	29
2.4. Влияние различных факторов на подвижность носителей	35
2.5. Влияние примесей и отклонений от стехиометрического состава на величину и тип проводимости кристаллов полупроводников.....	36
2.6. Сложные полупроводниковые соединения.....	41
2.7. Стеклообразные полупроводники.....	44
2.8. Органические полупроводники.....	45
Глава 3. Современные методы синтеза неорганических веществ с заданной структурой. Выращивание монокристаллов	48
3.1. Пути управления химическим составом и структурной организацией твердых тел при получении материалов с заданными свойствами.....	48
3.1.1. Классификация физических и химических способов синтеза веществ в твердом состоянии с заданным химическим составом.....	49
3.1.2. Термодинамика зародышеобразования	51
3.1.3. Термодинамика роста зародышей. Скорость зародышеобразования	54
3.1.4. Влияние несовершенств поверхности на скорость образования зародышей. Кинетика роста кристаллов	55
3.2. Выращивание и очистка монокристаллов	56
3.2.1. Выращивание монокристаллов из расплавов	56
3.2.2. Выращивание монокристаллов из растворов и расплавов – растворов	60
3.2.3. Выращивание монокристаллов из паровой фазы.....	65
3.2.4. Очистка монокристаллов.....	67
Глава 4. Легирование твердых тел. Получение <i>p-n</i>-переходов в монокристаллах полупроводников	73
4.1. Вплавление	73
4.2. Диффузия	74
4.3. Ионная имплантация	77

Глава 5. Пленки в электронной технике	80
5.1. Общие представления о пленках. Области применения, стадии формирования, адгезия к подложке	80
5.1.1. Применение пленок.....	80
5.1.2. Стадии формирования	82
5.1.3. Адгезия пленок	83
5.1.4. Методы определения адгезионной прочности	87
5.2. Свойства пленок, методы измерения, взаимосвязь со структурой пленок	88
5.2.1. Толщина пленок, влияние на другие свойства пленок, методы измерения	89
5.2.2. Пористость пленок, методы измерения	90
5.2.3. Механические свойства пленок	91
5.3. Вакуумные методы получения пленок.....	93
5.3.1. Механизмы формирования пленок при протекании физических процессов	93
5.3.2. Состав пленок, получаемых термическим испарением, катодным напылением	95
5.3.3. Термическое испарение	96
5.3.4. Катодное распыление	101
5.4. Получение пленок в паровой фазе с использованием химических реакций	104
5.4.1. Парофазные методы получения пленок металлов, полупроводников, диэлектриков	104
5.4.2. Получение пленок с использованием процессов термического разложения металлоорганических соединений	106
5.5. Получение пленок из растворов с использованием реакций гидролиза.....	111
5.5.1. Применение пленок оксидов металлов	111
5.5.2. Методика получения пленок оксидов и оксосоединений с использованием золь-гель технологии.....	112
5.6. Получение пленок оксидов термическим окислением поверхности подложки	116
5.6.1. Получение пленок оксида кремния	116
5.6.2. Получение пленок оксида меди(I)	118
5.7. Электрохимическое и химическое окисление поверхности металлов и полупроводников в растворах	119
5.7.1. Химическое окислирование в растворах	120
5.7.2. Электрохимическое окислирование в растворах	121
5.8. Химическое осаждение пленок металлов из растворов	123
5.8.1. Используемые реакции. Термодинамика процессов	123
5.8.2. Кинетика реакций химического осаждения металлов из растворов	126
5.8.3. Способы предотвращения восстановления ионов металлов в объеме растворов. Стабилизация растворов	128

5.8.4. Активация поверхности с целью осаждения пленок металлов.....	129
5.8.5. Фотоселективное осаждение металлов на заданные участки подложки.....	131
5.8.6. Химическое осаждение сплавов металлов и композиционных покрытий.....	133
5.9. Электрохимическое осаждение металлических покрытий из растворов.....	134
5.9.1. Область применения, осаждаемые металлы.....	134
5.9.2. Термодинамика и кинетика процессов.....	135
5.9.3. Состав растворов.....	138
5.9.4. Состав, микроструктура и физические свойства покрытий.....	139
5.9.5. Электрохимическое осаждение сплавов.....	140
Глава 6. Основные стадии производства полупроводниковых приборов.....	143
6.1. Механическая обработка монокристаллов. Микроклимат производственных помещений.....	143
6.2. Очистка поверхности. Жидкофазное травление. «Сухое» травление.....	146
6.2.1. Очистка поверхности.....	146
6.2.2. Общие представления о процессах травления и их применение.....	147
6.2.3. Химическое травление в растворах.....	149
6.2.4. Электрохимическое травление.....	155
6.2.5. Парогазовое травление.....	156
6.2.6. Ионно-плазменное травление.....	157
6.3. Фотолитография.....	159
6.4. Производство интегральных схем.....	162
Литература.....	167

ВВЕДЕНИЕ

Пособие «Прикладная химия твердого тела: материалы и процессы твердотельной электроники» предназначено в помощь студентам, изучающим спецкурсы, связанные с прикладными проблемами химии твердого тела, относящимися к области материаловедения и производства полупроводниковых приборов, а также нанесения пленок и покрытий на изделия электронной техники. Специалисты такого профиля готовят на химическом факультете Белорусского государственного университета для электронной и радиопромышленности, производства средств связи, приборостроения и родственных отраслей, а также для научных учреждений, в которых проводятся исследования материалов и процессов твердотельной электроники и смежных с нею научно-технических дисциплин. Из-за указанной направленности спецкурса круг рассматриваемых веществ и процессов ограничен нуждами научной и практической деятельности специалистов-химиков с университетским образованием в области твердотельной электроники и приборостроения. Изучение материалов и процессов электронной техники и смежных с ней областей требует хорошей подготовки по основным фундаментальным химическим дисциплинам и по этой причине может осуществляться лишь на старших курсах.

Необходимость создания данного пособия продиктована отсутствием единого учебника для специалистов-химиков с университетским образованием по проблемам материалов, процессов и технологий в электронной технике. По указанной тематике имеется обширная, но, к сожалению, разрозненная литература; рассматриваются, как правило, либо только материалы, либо только технологии производства изделий, не раскрываются сферы приложения знаний по химии и пути создания новых материалов, модифицирования состава и структуры уже имеющихся материалов и проблемы разработки новых технологий.

Определенное внимание уделено вопросам, связанным с понятием «особо чистые вещества», с методами их получения, используемыми при этом физическими и химическими процессами, которые описаны на примерах наиболее распространенных в твердотельной электронике материалов. Описаны способы выращивания монокристаллов и путей их механической обработки, а также очистки поверхности. Рассмотрены особенности микроклимата производственных помещений электронной техники (чистота воздуха, воды, способы контроля чистоты). Несколько более подробно представлен раздел по жидкофазному травлению поверхности полупроводников, способам контроля и управления качеством получаемой поверхности

и скоростью процессов. Проанализированы процессы «сухого» травления в парах или плазме, легирования твердых тел различными способами, получения твердотельных структур заданной конфигурации с использованием фотолитографии и осаждения пленок металлов, полупроводников, диэлектриков разнообразными методами. Эти разделы для химиков представляют наибольший интерес и являются самой богатой сферой приложения знаний именно специалистов-химиков.

Пособие демонстрирует, насколько разносторонние и глубокие знания разных разделов химии необходимы для выполнения задач, связанных с исследовательской деятельностью, с разработкой новых материалов и технологий, с обслуживанием сложных наукоемких технологических процессов. В частности, такого рода знания из области химии твердого тела необходимы для тонкого синтеза веществ с заданными составом, структурой и свойствами, для изготовления из них изделий электронной техники, для выполнения технологических задач, конструирования приборов и решения научных проблем.

Содержание и строение пособия соответствует программе спецкурса «Прикладная химия твердого тела и тонких пленок», который является логическим продолжением общего курса «Химия твердого тела» и связан с курсами физической, коллоидной, неорганической, органической химии. Цель его – углубление и расширение знаний студентов в области физико-химии различных материалов – полупроводников, металлов, диэлектриков, которые находят применение в современной электронной и радиотехнике, в приборостроении. Решается задача научить студентов систематизировать и классифицировать вещества, исходя из их состава, прогнозировать не только химические, но и физические свойства, определять возможности и конкретные пути изменения этих свойств при синтезе и последующих обработках, предопределяющих получение твердых тел с заданной структурой.

Важнейшей задачей прикладной химии твердого тела является разработка способов синтеза твердых тел не просто с заданным химическим составом (например, элементарные полупроводники, полупроводниковые оксиды, халькогениды, галогениды, нитриды, фосфиды, тройные полупроводниковые соединения), но и с требующейся структурой (монокристаллы, поликристаллические и эпитаксиальные пленки и покрытия, стекла, жидкие кристаллы, слоистые структуры, сложные композиционные материалы, многоярусные селективно осажденные пленочные структуры, нанопористые и наноструктурированные материалы и т. д.). Возможные пути решения этой задачи рассматриваются на лекциях, на семинарских и лабораторных занятиях, в процессе самостоятельной работы студентов.

В задачу спецкурса входит ознакомление с физико-химическими основами современных технологий, используемых в производстве изделий электронной и радиотехники, включая вопросы микроклимата производственных помещений, экологической безопасности производств, материаловосбережения и первичной переработки отходов, а также изучение связанных с этим производством процессов: выращивание и обработка монокристаллов, очистка, травление и модифицирование состава и микроструктуры поверхности твердых тел в растворах, парах и в плазме, легирование и ионная имплантация, литография (включая фотолитографию, электронно-лучевую и рентгено-лучевую литографию), фотоформинг как получение токопроводящих рисунков без фоторезистов, проблемы сборки полупроводниковых приборов и интегральных схем, получение печатных плат и электроконтактов, контроль качества материалов и готовой продукции. Эти вопросы рассматриваются в содержательной части пособия, соответствующей программе спецкурса «Прикладная химия твердого тела и тонких пленок» и включающей методы получения монокристаллов и пленок, их очистку, травление, легирование, обзор основных полупроводниковых материалов, общие сведения о технологиях изготовления интегральных схем и печатных плат, представляющие интерес для химиков. Также в пособии представлен иллюстративный материал к лекциям, дан список основной и дополнительной литературы по программе спецкурса.

В издании лишь в малой степени нашли отражение новые направления прикладной химии твердого тела – проблемы нанотехнологий, использования органических и биоорганических полупроводниковых структур, проблемы магнито-, опто-, акустоэлектроники, квантовой электроники. Эти вопросы подробнее изучаются в других спецкурсах, а основное внимание в данном курсе уделено проблемам реально существующих и получивших наиболее широкое распространение технологических направлений.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ КАК ОБЛАСТИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

Любая отрасль промышленности в большей или меньшей мере использует технологические процессы, основанные на протекании химических реакций, а также готовые материалы – продукты химических превращений, которые специально подбираются, разрабатываются с учетом конкретных требований к процессам и изделиям. В электронной промышленности круг химических задач особенно широк, а требования к условиям проведения химико-технологических процессов и к получаемой продукции крайне сложны и разнообразны. В связи с бурным развитием электроники, с расширением сферы и объема использования изделий электронной техники, с необходимостью уменьшения размеров приборов, увеличения их точности, выполнения ими все более сложных и многочисленных функций для химиков – ученых, инженеров, разработчиков – ставятся все более сложные задачи получения материалов не просто заданного состава, а с заданной структурной организацией, задачи сочетания материалов друг с другом и их соединения в конструкции приборов.

История развития электроники как области науки и техники насчитывает более 100 лет, начинаясь с открытия возможности передавать электрическую энергию на расстояние и с изобретения прообраза современных средств связи – телефона и телеграфа. В устройствах XIX в. использовали пассивные элементы (конденсаторы, магниты, катушки индуктивности, соединительные токопроводящие элементы, переключатели, реле). С этим периодом связаны имена А. С. Попова (Россия), А. Г. Белла (Шотландия), Г. Маркони (Италия) (рис. 1.1).

Второй период в развитии радиоэлектроники начался с изобретения Дж. А. Флемингом в конце XIX в. первого активного прибора, способного преобразовывать (усиливать) электрические сигналы – электронной лампы, или лампового детектора. Активные приборы позволили передавать без проводов не только разговорную речь, но и разные виды звуковой и зрительной информации. Уже на заре развития радиоэлектроники было понятно, что физики, изучая и используя в практических целях пути передачи электромагнитных сигналов и управления ими, не могут обойтись без химиков. Для создания приборов требовались специальные, часто но-

вые материалы. Необходимо было решать массу химических задач. Укажем лишь малую часть из них: поиск металлов и сплавов, не подвергающихся коррозии (важно для выводов, контактов, тонких проводников в условиях разогрева); создание материалов для корпусов приборов; решение проблем пайки (разработка составов коррозионно-стойких токопроводящих припоев и флюсов для пайки); склеивание материалов различной химической природы; поиск материалов, обладающих заданными функциональными свойствами (сопротивлением, коэффициентом термического расширения, пластичностью, магнитными свойствами) и т. д.

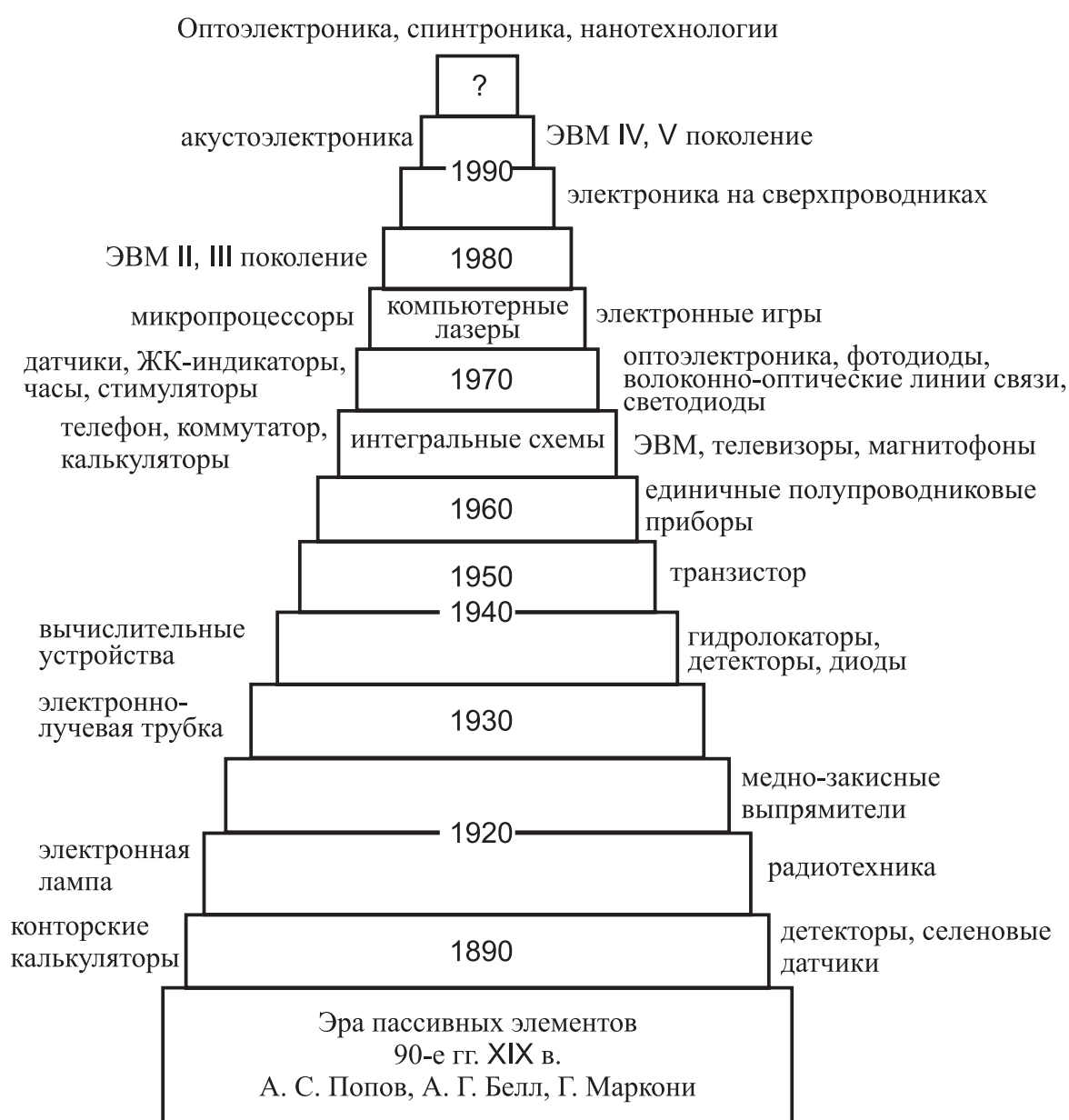


Рис. 1.1. История развития электроники

Следует отметить, что принципиальную возможность преобразовывать электрические сигналы (усиливать, ослаблять, выпрямлять переменный ток) человечество обнаружило задолго до появления телеграфа, впервые столкнувшись с необычными свойствами полупроводников. В 1833 г. английский физик М. Фарадей заметил возрастание электропроводности сульфида серебра при нагревании, в то время как у металлов, наоборот, электропроводность при повышении температуры снижается. Впоследствии были обнаружены необычные электрические, оптические и другие свойства веществ, обладающих электропроводностью большей, чем у диэлектриков, но меньшей, чем у металлов, и поэтому названных полупроводниками. К таким свойствам относятся зависимость величины и типа проводимости от ничтожно малых количеств примеси, возникновение электрического тока при облучении светом или ультрафиолетовым излучением, отсутствие прямо пропорциональной зависимости между током и напряжением на контактах (неомическое поведение).

Для дальнейшего изучения свойств самых разнообразных веществ в кристаллическом состоянии, влияния добавок и примесей на их свойства, для поиска и создания новых материалов с комплексом любопытных полупроводниковых свойств физики объединили свои усилия с химиками. Накопление подобного рода информации о свойствах нового типа веществ послужило фундаментом для новой отрасли науки и техники – электроники. Однако ее официальное рождение произошло значительно позже. За последующие 70 лет после наблюдений М. Фарадея полупроводниковые приборы почти не выходили за стены научных лабораторий, хотя круг веществ с полупроводниковыми свойствами постепенно расширялся и обнаруживались все новые эффекты. Лишь с 1920 г. появились детекторы и датчики на основе селена, выпрямители электрического тока на основе монооксида меди. В 1929 г. советский академик А. Ф. Иоффе впервые указал на особую перспективность повышения коэффициента полезного действия термоэлектрогенератора на полупроводниковых материалах. Расширение сферы применения полупроводников происходило крайне медленно из-за недостатка не только знаний об их свойствах, но и о способах получения особо чистых веществ и культуре обращения с ними, о путях выращивания монокристаллов и пленок на их основе, о методах введения в них заданного количества примеси (легирования) с определенным распределением ее в объеме твердого тела.

К 20-м гг. XX в. полупроводниковая электроника еще только зарождалась, и для ее дальнейшего развития необходимым было развитие теории твердого тела, квантовой статистики, химии особо чистых веществ, син-

тетической химии новых материалов с требуемыми свойствами, способов выращивания монокристаллов и нанесения пленок. Радиотехническая отрасль промышленности к этому времени уже сформировалась. Она на этот период своего развития обходилась без полупроводников, довольствовалась возможностями разнообразных пассивных и соединительных элементов и, казалось, неисчерпаемыми возможностями электронной лампы. В 1930 г. в СССР появилось механическое телевидение, позволявшее передавать на расстояние изображения неподвижных объектов, а к концу 1930-х гг. его заменило электронное телевидение с электронно-лучевой трубкой.

После триумфа бытовой техники (телефон, телеграф, телевизор, конторские калькуляторы) в 1940-х гг. бурно развивалась военная электроника. Появились радио- и гидролокация, произошла миниатюризация самолетной и ранцевой аппаратуры, были созданы радиовзрыватели, совершенствовались вычислительные машины, призванные на военный период рассчитывать баллистические траектории и астрономические таблицы для навигации.

К концу 1940-х гг. характеристики и надежность электронных ламп достигли теоретического предела по своим габаритам, прочности, срокам службы, быстродействию и универсальности. Любопытно отметить, что лучшие в мире немецкие радиоприемники 1940-х гг. были по размеру с небольшой сундук. Мощные вычислительные машины имели размеры двух-, трехкомнатной квартиры. Из тупика электронику вывело изобретение в 1948 г. в США транзистора, авторами которого были В. Шокли, Дж. Бардин и В. Х. Браттейн. В. Шокли о своем изобретении писал: «Мне пришло в голову, что в принципе возможно создание усилителя, в котором был бы использован не вакуум, а полупроводник». Когда прибор был создан, придумали и название: в полупроводниковом усилителе увеличение мощности сигнала происходит благодаря преобразованию, регулированию сопротивления (*transresistance*), откуда и возникло слово «транзистор». Новый прибор, сделанный из монокристалла германия, продемонстрировали в схеме радиоприемника, не содержащего обычных ламп, затем – в телефонной системе и в телевизионном устройстве.

Транзистор выполнял все функции электронной лампы, а также роль переключателя, имел малые габариты. Данное открытие было рождено, с одной стороны, практической потребностью, с другой – некоторыми успехами в технологии получения чистых веществ и выращивания монокристаллов, причем именно германий удалось к этому моменту в истории развития электроники получать в довольно чистом виде и выращивать из него наиболее совершенные кристаллы. Тем не менее катастрофически

не хватало нужной степени чистоты и совершенства кристаллов, не были разработаны способы их надежной защиты от воздействия окружающей среды. По этим причинам первые транзисторы имели плохо воспроизводимые, во многом зависящие от случайных факторов параметры.

Необходимо отметить, что в дальнейшем германий во многих полупроводниковых приборах постепенно заменяли кремнием, поскольку приборы, в которых используют кристаллы кремния, могут работать при более высоких температурах и иметь большую мощность. Кроме того, германий – рассеянный и не особенно распространенный в земной коре элемент в отличие от кремния, который является одним из самых распространенных элементов.

Третий этап в развитии радиоэлектроники, начавшийся с изобретения транзистора, был периодом совершенствования полупроводниковых единичных приборов, каждый из которых выполнял какую-либо одну определенную функцию и изготавливался как самостоятельное целое. Усложнялись и технологии их изготовления: требовалась разработка методов синтеза особо чистых веществ полупроводниковой степени чистоты, методов выращивания крупных, массой до нескольких килограммов, совершенных монокристаллов. Их совершенство и однородность должны были обеспечить возможность разделения кристаллов на отдельные идентичные по своим свойствам составляющие – будущие диоды, транзисторы массой до нескольких граммов. Разрабатывались и совершенствовались процессы крепления кристаллов к корпусам, выводов к кристаллам, для чего химиками создавались новые материалы. Все более жесткими становились требования к миниатюризации изделий, к воспроизводимости их параметров, усложнялись процессы сборки сотен отдельных кристаллов в один прибор. Это неизбежно вызывало появление обрывов выводов, коротких замыканий и других дефектов сборки. Требовалось создание принципиально новых технологий, способных решить назревавший конфликт требований к качеству изделий электроники и технических возможностей их выполнения.

Частично решить проблему сборки удалось благодаря химикам, создавшим специальные компаунды. Ими заполняли ячейки (модули), в которые предварительно собирали все необходимые элементы. После затвердевания расплава или раствора компаунда из ячейки извлекали монолит, содержащий в своем объеме активные, пассивные, соединительные элементы, выведенные наружу контакты. Такая технология позволила повысить плотность монтажа, надежность приборов, а также создать приборы, выполняющие новые функции (генераторы, триггеры и др.).

Плотность монтажа при модульном способе сборки достигала 3,5 тыс. элементов/дм³, но и этого было уже недостаточно.

В 1960-х гг. химия и физика, наука и техника, наконец, смогли дать человечеству ценный подарок – интегральные схемы (ИС). Это миниатюрные приборы, сочетающие в себе от нескольких десятков до тысяч элементов разного назначения, все из которых производятся в одном цикле и заключены в герметическую оболочку. Первоначальное применение ИС ограничивалось такими областями промышленности, как производство боевых ракет, средств противоракетной обороны и пилотируемых космических летательных аппаратов, но уже к концу 1960-х гг. ИС начали применяться практически во всех изделиях электронной промышленности: электронно-вычислительные машины, настольные калькуляторы, телевизоры, радиоприемники, магнитофоны, телефонные коммутаторы и т. д.

Первые ИС делали на кристаллах кремния площадью несколько квадратных миллиметров, а минимальные размеры элементов составляли 10–12 мкм. Для связи с блоками системы кристаллы имели по 8–10 выводов, быстродействие их находилось в пределах 20–40 нс. По мере миниатюризации размеров элементов цифровые компьютеры заменялись микрокомпьютерами, микропроцессорами, а электроника постепенно превращалась в микроэлектронику. В 90-х гг. XX в. были созданы быстродействующие ИС, содержащие более 40 тыс. транзисторов, время переключения составляло около 2 нс. Размеры наименьших элементов в кристаллах приближались к 0,2–0,5 мкм, кристаллы имели до 200 внешних контактов. Монтаж ИС в приборы стал возможен лишь с использованием специальных устройств – печатных плат с высокой плотностью расположения элементов. Для обеспечения сборки столь сложных и миниатюрных приборов начали применять многослойные платы с очень жестко выдержанными параметрами.

Следующим шагом было увеличение быстродействия приборов, причем требования к скорости перемещения электронов или дырок в электрическом поле превысили допустимые возможности кремния. Отметим, что среднюю скорость передвижения носителей заряда (см/с), вызванного полем единичной напряженности 1 В/см, называют подвижностью носителей, и ее размерность – см²/В · с. Наиболее приемлемым вариантом решения проблемы быстродействия оказалось создание ИС на основе арсенида галлия GaAs, поскольку подвижность электронов в его кристаллах особенно велика. Она составляет 12 000 см²/В · с в сравнении с 1500 и 3900 см²/В · с в случае кремния и германия соответственно.

Одновременно с совершенствованием технологий ИС в электронике развивались и другие направления. Так, в 1970-х гг. было создано производство различных индикаторов, среди которых особое место заняли жидкокристаллические индикаторы, а также стимуляторы сердечной деятельности, вживляемые в тело человека. 1980-е гг. стали эпохой замены механических часов электронными часами, периодом повального увлечения электронными играми. Сегодня изделиями микроэлектроники снабжены электронные весы и стиральные машины, оборудование для медицинской диагностики и т. д. Особое место занимает производство разнообразных газовых сенсоров, датчиков различных излучений, температуры, давления.

Параллельно полупроводниковой микроэлектронике формировалась оптоэлектроника – направление, охватывающее использование одновременно оптических и электрических методов обработки, хранения и передачи информации. Отметим, что передача информации с помощью светового луча не сопровождается накоплением и рассеиванием электромагнитной энергии в линии. Отсюда следует высокое быстродействие и минимальный уровень искажения информации. Прообразами активных элементов оптоэлектронных устройств можно считать фотодиоды и фоторезисторы. В конце 1950-х гг. появились полупроводниковые квантовые генераторы, идея о создании которых была высказана советскими учеными Н. Г. Басовым, А. М. Прохоровым, а также одновременно в США Ч. Таунсом и реализована с применением полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$, где A – Zn, Cd, Hg; B – S, Se, Te. Создание лазеров, быстродействующих фотодиодов и оптических волокон послужило базой для волоконно-оптических линий связи. Оптоэлектроника сегодня является потребителем широкого спектра твердотельных материалов и требует непрерывного совершенствования состава, микроструктуры используемых материалов и приемов химической и физической сборки приборов.

Конец тысячелетия ознаменовался переходом к нанотехнологиям, которые обеспечивают создание устройств, наименьшие рабочие элементы которых достигают размеров в десятки нанометров и сопоставимы с размерами молекул и атомов. Следует отметить, что такой переход означает качественно новую ступень в электронике, поскольку тела с размерами, приближающимися к нанометрам, имеют необычные свойства, т. е. у них проявляются так называемые квантоворазмерные эффекты. В наибольшей мере данные эффекты сказываются на оптических свойствах: например, наноразмерные кристаллики кремния становятся способными к излучению, что обеспечивает новые возможности передачи информации.

В Республике Беларусь электронная и радиопромышленность, приборостроение – эффективно работающие отрасли, изделия которых находят широкий спрос не только на внутреннем, но и на внешнем рынке. Предприятия электронной и радиопромышленности – ОАО «Интеграл» (г. Минск), ОАО «Коралл» (г. Гомель), ОАО «Эвистор» (г. Витебск), холдинг «Горизонт» (г. Минск), ОАО «Амкодор-Белвар» (г. Минск) – поставляют свою продукцию как для сборки, так и в виде готовых изделий в страны СНГ. Научоемкие производства обслуживают коллективы таких научно-исследовательских учреждений, как Институт физики НАН Беларуси, Минский НИИ радиоматериалов, Белорусский государственный университет и др.

В мире выпускается более 80 тыс. различных электронных приборов, и их число с каждым годом возрастает. В основном это единичные приборы – диоды, транзисторы, датчики, газовые сенсоры. Около десятка тысяч составляют интегральные схемы с разными числом и размерами включенных в них элементов и размерами самих схем. Одни из них производятся по тонкопленочным технологиям подобно строительству многоэтажного здания, в котором фундаментом является диэлектрическое основание, а затем в виде сложных конструкций выстраиваются этажи различной планировки. Каждый из этажей содержит определенный ярус многочисленных расположенных по соседству элементов – транзисторов, конденсаторов, соединительных, токопроводящих и т. д. Другие ИС производятся по принципу строительства подземного города, когда все эти элементы как бы вырастают вовнутрь кристаллов. Используемыми во всех случаях материалами являются полупроводники, металлы, диэлектрики. Обычно это неорганические вещества, но все чаще начинают использовать и органические вещества с полупроводниковыми, диэлектрическими свойствами и даже сверхпроводимостью.

Глава 2

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В параграфе сопоставляются особенности физических свойств, кристаллической структуры и химической связи в полупроводниковых материалах различного химического состава.

2.1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Первое и одно из основных отличий полупроводников от металлов и диэлектриков состоит в их высокой электрической проводимости, обусловленной зонной структурой и характером заполнения зон электронами. Металлы обладают высокой электропроводностью ($\sigma = 10^6 - 10^8 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$), диэлектрики имеют $\sigma \leq 10^8 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, полупроводники занимают промежуточное положение ($\sigma = 10^{-7} - 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$), хотя приведенные граничные значения электрической проводимости довольно условны.

Второе отличие в том, что электрическая проводимость полупроводников и диэлектриков быстро возрастает с ростом температуры, в то время как у металлов при повышении температуры она довольно ощутимо уменьшается (рис. 2.1). Причина этого состоит в следующем. Величина электропроводности определяется концентрацией носителей заряда (n , см^{-3}), подвижностью этих носителей (μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и величиной заряда (e):

$$\sigma = ne\mu. \quad (2.1)$$

Для всех электронных проводников, в отличие от ионных, величина заряда e постоянна. Величина подвижности слабо уменьшается с ростом температуры из-за увеличения интенсивности столкновений между движущимися носителями заряда и фононами, т. е. из-за рассеяния электронов вследствие колебаний узлов кристаллической решетки. Концентрация носителей заряда (n) в металлах не зависит от температуры, в то время как в полупроводниках и диэлектриках n обычно экспоненциально растет

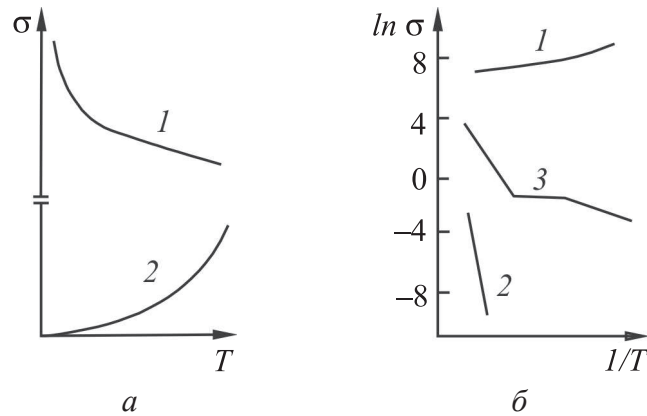


Рис. 2.1. Зависимость электропроводности от температуры: металлов (1), диэлектриков (2), полупроводников (3)

с повышением температуры. При высоких температурах электрическая проводимость отдельных диэлектриков может достигать величины, характерной для полупроводников, и, наоборот, при низких температурах некоторые полупроводники становятся диэлектриками.

Третье отличие полупроводников и диэлектриков от металлов состоит в малой концентрации носителей заряда. В металлах n сопоставимо с числом узлов кристаллической решетки ($10^{22} \div 10^{23} \text{ см}^{-3}$), а в полупроводниках – на много порядков меньше.

Четвертое отличие заключается в необычных свойствах контактов полупроводников с металлами либо двух разных полупроводников друг с другом. Такие контакты называют неомическими, поскольку зависимость возникающего напряжения от тока не линейна и не подчиняется закону Ома. Это происходит потому, что в узкой приповерхностной зоне вблизи контакта концентрация носителей заряда становится отличной от их концентрации в объеме твердого тела, причем изменение происходит по-разному для электронов и дырок, от чего может даже поменяться тип проводимости. При контакте двух твердых тел (металл – металл, металл – полупроводник, полупроводник – полупроводник) электроны переходят из вещества с большей энергией уровня Ферми в вещество с меньшей энергией уровня Ферми до тех пор, пока не будет достигнута такая величина электрического поля (пространственного заряда), которая будет препятствовать дальнейшему переходу электронов.

На рис. 2.2 представлена зонная диаграмма выпрямляющего контакта металла с полупроводником. На диаграмме показано, что в состоянии равновесия уровень Ферми в контактирующих твердых телах выравнивается вследствие появления контактной разности потенциалов (напомним, что уровень Ферми – это наивысший заполненный при 0 К энергетический

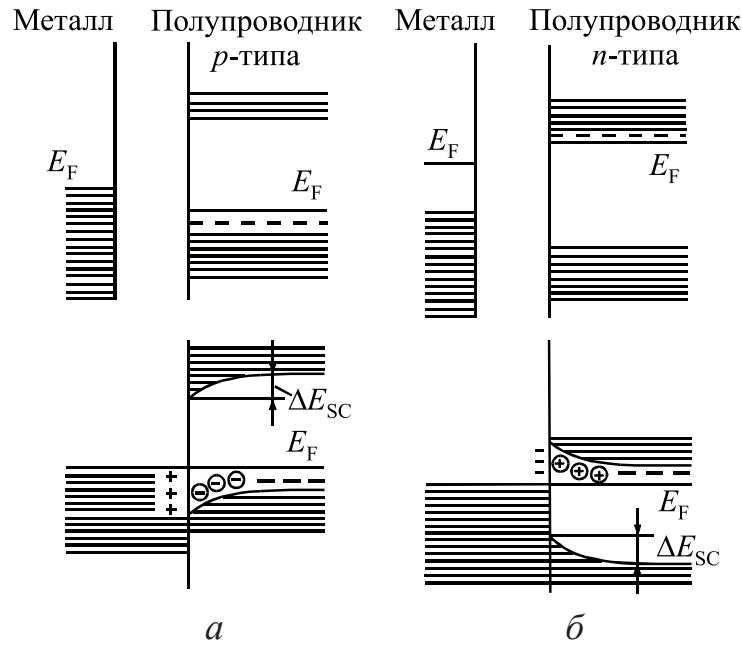


Рис. 2.2. Схема, иллюстрирующая образование на границе контакта металл – полупроводник области пространственного заряда (помечена наличием зарядов в приповерхностном слое металла и полупроводника):

a – контакт с полупроводником p -типа, b – контакт с полупроводником n -типа;
 E_F – уровень Ферми, ΔE_{SC} – падение потенциала в области пространственного заряда

уровень в твердом теле). Если знак контактной разности потенциалов таков, что концентрация носителей в приповерхностном слое становится меньшей, чем в объеме полупроводника, то этот слой определяет электрическое сопротивление всей системы. Приложенное внешнее электрическое поле в зависимости от знака разности потенциалов либо дополнительно уменьшает концентрацию носителей в приконтактной области, либо увеличивает их концентрацию. Таким образом, сопротивление контакта для токов в прямом и обратном направлениях существенно различается, что и обеспечивает выпрямляющие свойства контакта.

Протяженность области пространственного заряда в полупроводниках существенно больше, чем в металлах ($10^{-6} \div 10^{-7}$ м и $10^{-9} \div 10^{-10}$ м соответственно), а концентрация зарядов, наоборот, меньше. Такие особенности позволяют широко использовать контактные явления на практике. Так, работа большинства полупроводниковых приборов (например, диодов, транзисторов) основана на использовании контактных явлений на границе между электронным и дырочным полупроводником.

Пятое отличие состоит в величине термоэлектродвижущей силы (термо-ЭДС), которая возникает в месте контакта двух твердых тел и за-

висит от их природы и температуры. Подобные явления подразделяются на ряд разновидностей, составляющих группу термоэлектрических явлений (эффекты Томсона, Пельтье, Зеебека), на которых основана работа термопар, используемых для измерения температуры, термоэлектрических холодильных установок и термоэлектрических источников энергии.

Эффект Томсона обязан своему происхождению тем, что подвижность и кинетическая энергия носителей заряда возрастают с увеличением температуры. Поэтому при установившемся температурном режиме тепловая энергия электрона на горячем конце стержня больше, чем на холодном. Таким образом, от горячего конца к холодному переходит большее количество носителей заряда, чем в обратном направлении. В итоге между холодным и горячим концом стержня возникает разность потенциалов. Результирующая термо-ЭДС задается соотношением

$$E = \sigma \Delta T, \quad (2.2)$$

в котором коэффициент пропорциональности σ называется коэффициентом Томсона, а E составляет несколько милливольт.

Выделяющееся количество теплоты Q пропорционально силе тока I , времени t , разности температур ΔT и равно

$$Q = \sigma \Delta T I t. \quad (2.3)$$

В случае полупроводников знак термо-ЭДС зависит от типа проводимости (p - или n -тип).

Эффект Пельтье состоит в том, что при пропускании электрического тока в определенном направлении на границе двух разнородных проводников (или полупроводника и металла) выделяется или поглощается теплота. Зонная структура контакта металл – полупроводник n -типа, характерная для приповерхностных областей обоих твердых тел после установления равновесия и, соответственно, создания области пространственного заряда, приведена на рис. 2.3.

В полупроводнике n -типа уровень Ферми расположен на глубине U ниже дна зоны проводимости. Поэтому для перемещения электронов в электрическом поле через контакт слева направо необходима энергия U для перехода из валентной зоны металла в зону проводимости полупроводника и еще дополнительно энергия, равная $3/2k_B T$, соответствующая кинетической энергии свободных электронов. По этой причине прохождение электронов через место контакта приводит к его охлаждению, что используется в термоэлектрических холодильных установках. При прохождении электрического тока в обратном направлении, справа

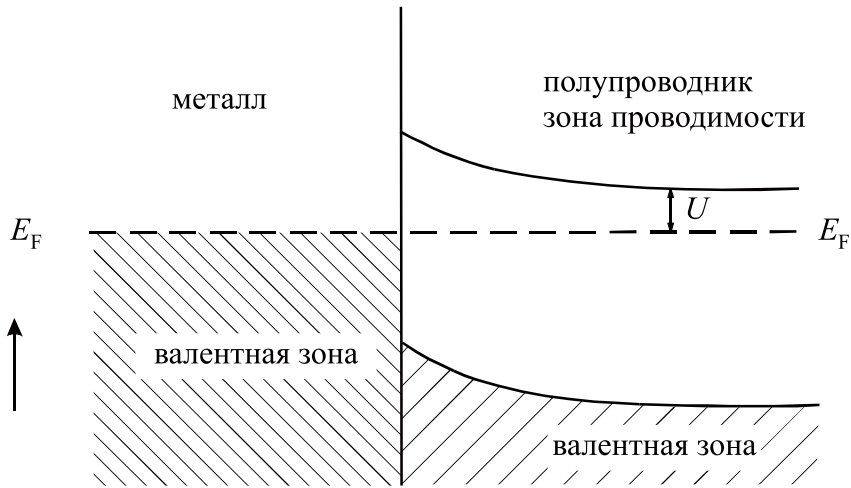


Рис. 2.3. Зонная структура на границе контакта металл – полупроводник, объясняющая возникновение эффекта Пельтье

налево, место контакта, наоборот, разогревается. Количество поглощаемой или выделяющейся теплоты определяется соотношением

$$Q = \Pi It = I/e_0(U + 3/2k_B T), \quad (2.4)$$

где Π – коэффициент Пельтье.

Эффект Зеебека проявляется, когда термо-ЭДС возникает в замкнутом контуре, образованном двумя разнородными проводниками, причем оба их контакта находятся при разной температуре. Поскольку градиенты температуры устанавливаются в обоих проводниках, в них появляется термо-ЭДС Томсона. Также на каждом из контактов двух разнородных тел возникает термо-ЭДС Пельтье. Результирующая по всему контуру термо-ЭДС равна алгебраической сумме двух термо-ЭДС Томсона и двух термо-ЭДС Пельтье. Коэффициенты Пельтье и Зеебека (α) связаны между собой соотношением

$$\Pi = \alpha T, \quad (2.5)$$

где T – абсолютная температура.

Эффект Зеебека лежит в основе действия термопар, способных с высокой точностью измерять температуру, и что особенно важно – в области высоких температур, ограничиваемых лишь температурой плавления материалов, составляющих контур. Набор из n последовательно соединенных термопар образует термобатарею, термо-ЭДС которой в n раз больше, чем у одной термопары. Такие термобатареи используются для преобразования солнечной энергии, в космических исследованиях. Материалы с большими коэффициентами Пельтье и Зеебека применяются в термоэлектрических

источниках энергии и системах охлаждения. Поскольку полупроводники характеризуются гораздо большими значениями коэффициентов, чем металлы, казалось бы, их применение особенно эффективно. Однако следует отметить, что из-за низкой электропроводности большие потери энергии происходят вследствие выделения джоулевого тепла. По этой причине оптимальным является использование полупроводниковых материалов с малой теплопроводностью (например, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , PbTe). Полупроводниковую термопару изготавливают на основе халькогенида, причем одна ветвь имеет n -тип, а другая – p -тип проводимости.

Шестое отличие полупроводников от металлов состоит в природе носителей заряда. В металлах носителями заряда являются только электроны, в то время как в полупроводниках – электроны, дырки, иногда – катионы или анионы (ионная проводимость).

Получить информацию о природе проводимости (если она электронная или дырочная) можно с помощью эффекта Холла. Этот эффект относится к гальваномагнитным явлениям и заключается в том, что если образец, через который протекает ток I , поместить в магнитное поле напряженностью H , но в направлении, перпендикулярном электрическому полю и току, возникает электрическое холловское поле и появляется электродвижущая сила (рис. 2.4). При несильных магнитных полях холловское напряжение (E_H) пропорционально произведению силы тока и напряженности магнитного поля

$$E_H = R_H IH/d, \quad (2.6)$$

где d – толщина пластинки, R_H – коэффициент пропорциональности, называемый постоянной Холла, причем:

$$R_H = 1/ne \text{ (см}^3/\text{к)}. \quad (2.7)$$

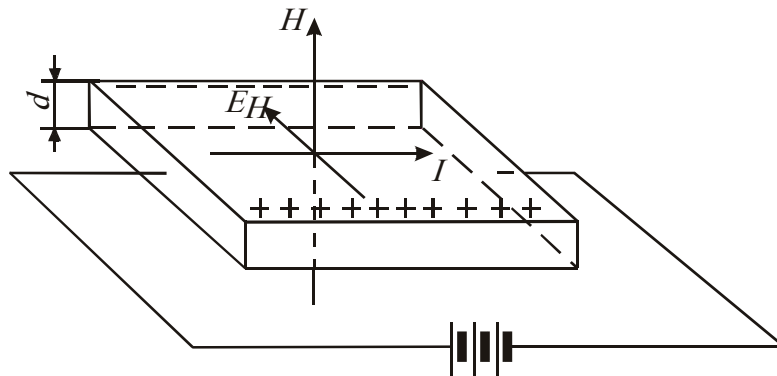


Рис. 2.4. Возникновение эффекта Холла в полупроводнике

Перемножив уравнения (2.1) и (2.7), получим

$$\sigma R_H = \mu. \quad (2.8)$$

Таким образом, экспериментально (и независимо) определяя удельную электрическую проводимость и постоянную Холла, можно вычислить подвижность носителей заряда, а также их концентрацию. Большинство металлов имеет отрицательные коэффициенты Холла, а значит, носителями заряда в них являются электроны. Положительное значение R_H указывает на тот факт, что носителями заряда являются дырки.

Отметим, что в собственных полупроводниках число свободных электронов равно числу дырок, и при равенстве подвижности носителей заряда обоих знаков результирующая ЭДС Холла должна быть равной нулю. В действительности же электроны, как правило, более подвижны, чем дырки, в результате чего возникает результирующая R_H , не равная нулю и свидетельствующая о проводимости n -типа. В таких случаях концентрация носителей, вычисленная из коэффициента Холла, не соответствует действительности, что свидетельствует о необходимости осторожного отношения к интерпретации величины R_H .

Ионные проводники обычно имеют очень низкие значения μ и n , что не дает возможности наблюдать эффект Холла, хотя в некоторых твердых электролитах с относительно большой подвижностью ионов эффект Холла может быть обнаружен (например, в RbAg_4I_5 , где относительно высока Ag^+ -ионная проводимость, $\sigma = 1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Исследования ионной проводимости состоят в определении относительной подвижности ионов. Для этого кристалл помещают в электрическое поле между двумя металлическими электродами. При доминировании катионного тока увеличивается масса катода. Если доминирует анионный ток, возрастает масса анода.

Седьмой особенностью подавляющего большинства полупроводников в сравнении с металлами является способность к резкому изменению электрических свойств при введении ничтожно малого количества электрически активных примесей, а также чрезвычайная чувствительность к дефектам в кристаллах. Границей чувствительности к примесям, способным повлиять на величину сопротивления полупроводника, является концентрация примеси 10^{-10} ат. %. Влияние примесей и дефектов иллюстрирует и тот факт, что кремний в зависимости от того, является он моно- или поликристаллическим, а также от уровня легирования и природы легирующей примеси, может иметь удельное сопротивление в широком диапазоне $0,005 \div 2000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Собственная проводимость полупроводника становится заметной лишь при достаточно высокой температуре, значение которой зависит от ширины запрещенной зоны. Чем больше E_g , тем выше эта температура. При комнатной температуре собственная проводимость становится ощутимой, если $E_g \leq 0,2$ эВ (например, антимонид индия).

Практически более важной является примесная проводимость. Различают два вида примесных энергетических уровней: донорные и акцепторные. Первые располагаются в запрещенной зоне немного ниже дна зоны проводимости, и именно с них электроны переходят в зону проводимости. При этом доноры превращаются в положительно заряженные ионы, которые не участвуют в электронной проводимости, а полупроводник имеет *n*-тип проводимости. Акцепторные уровни располагаются выше потолка валентной зоны и захватывают электроны от нее, оставляя свободные электронные состояния – дырки. Этот захват сопровождается превращением акцепторов в положительно заряженные ионы, которые также не участвуют в электропроводности. В таком случае полупроводник приобретает дырочный или *p*-тип проводимости. Энергия ионизации электрически активных примесей составляет обычно не более 0,1 эВ.

Восьмой особенностью полупроводниковых материалов является их высокая чувствительность к свету и ионизирующим излучениям. Под действием электромагнитного излучения в полупроводниках может возникать фототок, т. е. генерируются пары электрон – дырка, причем электроны и дырки обладают разной подвижностью и разным временем жизни; в результате фиксируют резко возросшую электронную (реже – дырочную) проводимость. Собственное поглощение излучения (т. е. не электронами примеси, а собственными электронами валентной зоны) возможно лишь при энергии излучения не меньшей, чем ширина запрещенной зоны. Эта минимальная энергия $h\nu = E_g$ называется порогом, или краем, поглощения. Это означает, что для длин волн $\lambda > \lambda_{\text{макс}} = 2\pi hc/E_g$ чистый полупроводник прозрачен.

Такое свойство полупроводников находит применение для создания фоторезисторов, фотодатчиков, фотодиодов, приемников излучения, для записи информации.

2.2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Зонная теория твердого тела является разделом квантовой механики, в котором рассматривается движение электронов в твердом теле с периодическим расположением узлов. Она удовлетворительно объясняет спец-

ифические особенности именно кристаллических полупроводников. Однако открытие огромного разнообразия полупроводниковых соединений различной природы, в том числе аморфных и стеклообразных, органических полупроводников, жидких кристаллов, свидетельствует о том, что полупроводниковые свойства в первую очередь определяются не кристаллической структурой, а природой химической связи в соединениях или характером межатомных связей всех атомов, входящих в состав данного вещества.

Попытаемся определить особенности химической связи, характерной для веществ с полупроводниковыми свойствами. Для этого сравним характерные признаки металлической, ионной и ковалентной связи.

Основные признаки *металлической связи* – ее ненаправленность, ненасыщаемость, нелокализованность. Валентные электроны атомов металла хотя и обобществлены, что характерно также для ковалентной связи, однако делокализованы по всей кристаллической решетке. Количество носителей заряда велико и сопоставимо с числом атомов, оно не может быть увеличено с повышением температуры или под воздействием света. Энергетические зоны, сформированные внешними *s*- и *p*-орбиталями, перекрываются. Значит, запрещенная зона отсутствует. Рассмотренные выше электрофизические свойства не могут реализовываться для твердого тела с металлической связью.

Доминирующим механизмом образования химических связей в ионных кристаллах является электростатическое кулоновское взаимодействие: притяжение между разноименными ионами и отталкивание одноименных ионов. Сила этого взаимодействия (F) зависит от заряда ионов (e_A и e_B) и расстояния между ними ($r_A + r_B$):

$$F\varepsilon = e_A e_B : (r_A + r_B)^2, \quad (2.9)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость твердого тела. Ионы одного знака окружены возможно большим числом противоположноименных ионов, которые отталкиваются друг от друга, и система в целом характеризуется шаровой симметрией.

В идеальной кристаллической ионной решетке катионы и анионы имеют, как правило, устойчивую электронную оболочку инертного газа и поэтому только при сильных энергетических воздействиях способны принимать или отдавать электроны. В рамках представлений о зонной структуре ионных кристаллов указанная особенность приводит к тому, что на энергетической диаграмме имеется широкая запрещенная зона. По этим причинам чистые ионные кристаллы стехиометрического состава явля-

ются диэлектриками. Электронная проводимость в них ничтожно мала, и слабо проявляется ионная проводимость, которая усиливается при появлении в кристаллах вакансий. Так, катионная проводимость наблюдается при введении галогенида щелочно-земельного металла в кристаллы галогенида щелочного металла вследствие возникновения катионных вакансий, которые компенсируют «лишний» положительный заряд в узлах решетки, занимаемых ионами Me^{2+} . В случае отклонений состава ионных кристаллов от стехиометрического наблюдается слабая электронная или дырочная проводимость, причины которой мы рассмотрим позже.

Идеально ионных соединений в природе практически не существует. К чисто ионным соединениям близки только галогениды щелочных металлов, хотя и для них степень ионности связи составляет 70–90 %. Кроме того, эффективные заряды на электроотрицательных атомах в ионных бинарных соединениях не превосходят $1e$, поскольку энергия присоединения двух электронов к атомам отрицательна, в то время как заряды на атомах металлов могут быть больше единицы. Следовательно, оксиды, сульфиды не являются чисто ионными соединениями.

Представления об ионной связи многих соединений сформировались исторически с учетом результатов исследований электролитической диссоциации в водной среде, а также под влиянием представлений об окислительно-восстановительных реакциях, согласно которым число отдаваемых или присоединяемых электронов определяется по условной степени окисления атомов. В большинстве реальных соединений связи являются *ионно-ковалентными*: шаровая симметрия нарушена, электронные облака деформированы, наблюдается явление поляризации. Дипольный момент (μ) определяется зарядом иона (z) и расстоянием между противоположными ионами (Δd) или же напряженностью электрического поля, создаваемого катионом (E), и поляризуемостью аниона (α):

$$\mu = z\Delta d = E\alpha. \quad (2.10)$$

Чем больше заряд катиона и меньше его радиус, тем более сильное поле создает катион, оказывая поляризующее действие на анион. Последний тем более поляризован, чем сильнее электрическое поле, создаваемое катионом, и больше радиус (размытие электронных облаков) аниона.

Для веществ с полупроводниковыми свойствами характерна *ковалентная связь*. Эта связь в простейшем случае образуется путем обобществления электронов двух атомов и характеризуется такими признаками, как локализованность, направленность, насыщенность. Так, при образовании ковалентных связей в кристаллической решетке кремния четыре валентных электрона ($3s^2, 3p^2$) участвуют в sp^3 гибридизации и образуют электронные

облака, направленные к вершинам тетраэдра таким образом, чтобы потенциальная энергия системы была минимальна. Каждая пара атомов связана парой электронов с симметричным распределением электронной плотности. У германия характер связи аналогичен, но в гибридованном состоянии находятся 4 *s* и 4 *p* электроны; связывающие электронные облака более протяженны и имеют меньшую плотность в области перекрывания.

При образовании связи между атомами в химических соединениях электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома. Возникает полярная или ионно-ковалентная связь. В случаях, когда электронные облака, осуществляющие ковалентную связь, деформированы и размыты, т. е. связь не особенно прочна, электроны могут возбуждаться, и уже при не особенно больших затратах энергии возможен разрыв химической связи с формированием подвижного электрона и электронной вакансии (дырки). Исходя из представлений о зонной структуре таких твердых тел, валентный электрон, повысив свою энергию на величину, равную или немного превышающую энергию ширины запрещенной зоны, попадает в зону проводимости и становится способным перемещаться по кристаллу. Важными характеристиками, позволяющими прогнозировать наличие полупроводниковых свойств в твердотельных материалах, являются степень ионности связи в соединениях и разность электроотрицательностей (рис. 2.5).

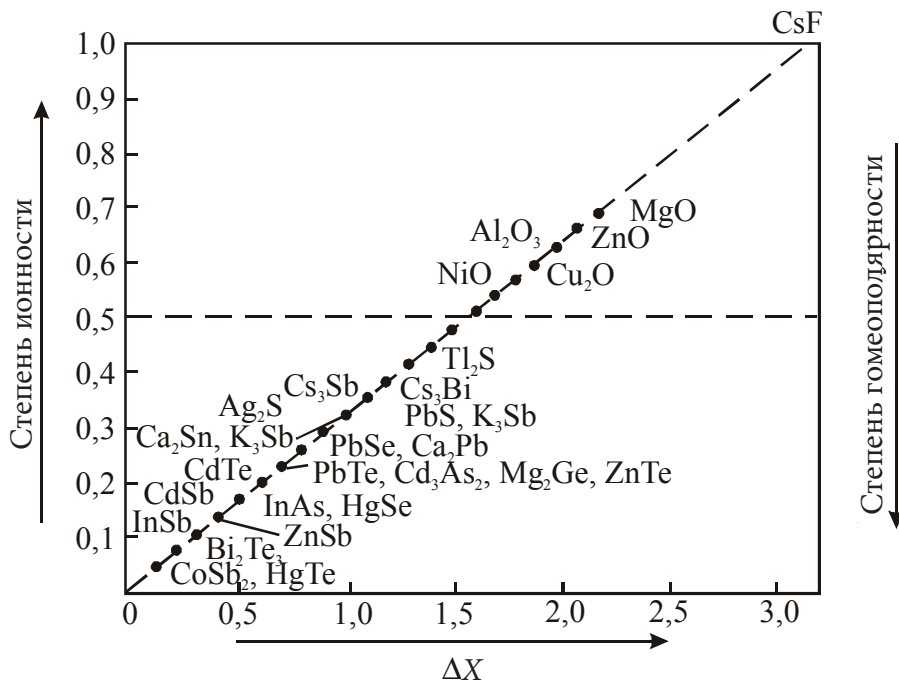


Рис. 2.5. Зависимость степени ионности от разности электроотрицательностей (ΔX) в соединениях с разным типом связи

Напомним, что для CsF *степень ионности связи* максимальна и равна 1. Разность электроотрицательностей (Δx) по одной из наиболее распространенных шкал Полинга определяется экспериментально как разность между энергией диссоциации соединения АВ ($D_{(A-B)}$) и полусуммой энергий диссоциации молекул A_2 ($D_{(A-A)}$) и B_2 ($D_{(B-B)}$):

$$\Delta x = D_{(A-B)} - 1/2[D_{(A-A)} + D_{(B-B)}]. \quad (2.11)$$

Как следует из данных рис. 2.5, в большинстве случаев полупроводниковые соединения имеют степень ионности связи менее 0,5, т. е. химическая связь в них носит преимущественно ковалентный характер.

Таким образом, вещества с полупроводниковыми свойствами – это не металлы, не вещества с идеальной ионной связью и не вещества с очень прочной ковалентной связью (как алмаз, у которого делокализация электронов энергетически крайне затруднена). Для полупроводниковых веществ характерны не особенно прочные ковалентные связи, ковалентные связи с определенной долей ионности или ионные поляризованные (т. е. с долей ковалентности) связи.

Количество материалов с полупроводниковыми свойствами очень велико. Одним из возможных способов их классификации является разделение на типы по признакам кристаллической структуры и химической природы. Этот способ позволяет выделить девять типов полупроводниковых материалов:

1. Полупроводники с алмазоподобной решеткой (кубическая гранецентрированная решетка) – кремний, германий, α -олово, антимонид индия, арсенид галлия.

2. Полупроводники с молекулярной решеткой: селен, теллур, органические полупроводники (антрацен).

3. Халькогениды, имеющие кристаллическую решетку типа сфалерита – сульфиды, селениды, теллуриды цинка, кадмия, ртути, свинца.

4. Ионные кристаллы (решетка типа NaCl): хлориды, бромиды серебра, меди(I).

5. Оксиды: Cu_2O , NiO (тип NaCl), ZnO – (тип вюртцита).

6. Тройные полупроводниковые соединения: $CuFeS_2$ – халькопирит (тип сфалерита); $ZnGeAs_2$, SbSI.

7. Аморфные и стеклообразные полупроводники: Te, AsSe.

8. Полимеры с сопряженными связями: полиацетилен, полиакрилонитрил.

9. Комплексы с переносом заряда: фенилендиамин (донор π -электронов), тетрацианохинодиметан (акцептор π -электронов).

2.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ШИРИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Ширину запрещенной зоны можно оценить исходя из особенностей химической связи, сравнивая вещества в рядах однотипных соединений или же эти ряды между собой. Такой принцип оценки сходен с предсказанием свойств химических элементов на основе использования Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Для удобства введем понятия электронной концентрации и изоэлектронных, изоядерных, изоструктурных аналогов.

Электронная концентрация $[e]$ – это среднее число электронов на внешних электронных оболочках атомов, находящихся в связи. Приведем примеры расчета $[e]$:

$$\begin{aligned} \text{GaAs: } [e] &= (3 + 5)/2 = 4; & \text{ZnS: } [e] &= (2 + 6)/2 = 4; \\ \text{CuZn: } [e] &= 3/2 = 1,5; & \text{In}_2\text{Se}_3: [e] &= (6 + 18)/5 = 4,8; \\ \text{Cu}_3\text{Al: } [e] &= 6/4 = 1,5; \\ \text{CuBr: } [e] &= 8/2 = 4. \end{aligned}$$

Существует критерий принадлежности веществ к полупроводникам: в случае простых веществ $[e]$ находится в пределах от 3 до 7; у полупроводниковых соединений $[e]$ имеет значения от 2 до 7. Таким образом, CuZn и Cu₃Al не обладают полупроводниковыми свойствами, они – металлы. К элементарным полупроводникам помимо кремния и германия относятся селен, теллур, некоторые модификации олова, фосфора, мышьяка, сурьмы, бора. Химические соединения с одинаковой электронной концентрацией (в нашем примере это арсенид галлия, сульфид цинка, бромид меди) называют *изоэлектронными* аналогами.

Изоядерными являются аналоги, у которых одинакова сумма порядковых номеров элементов, входящих в их состав. Например, к изоядерным аналогам германия относятся арсенид галлия, селенид цинка, бромид меди, фосфид индия, сульфид кадмия, хлорид серебра, антимонид алюминия, теллурид магния.

Изоструктурные аналоги имеют одинаковый тип кристаллической решетки. Так, алмазоподобную решетку имеют изоядерные аналоги германия – селенид цинка, фосфид индия, но не бромид меди (велико различие радиусов ионов меди и брома). Если элементы, образующие изоэлектронные изоядерные аналоги, находятся в одном и том же периоде, то такие вещества называют *горизонтальными аналогами* (например, горизонтальные аналоги германия – арсенид галлия и селенид цинка). Если

элементы, образующие изоэлектронные изоядерные аналоги, расположены в периодической системе по диагонали, то такие вещества называют диагональными аналогами и обозначают (/) (например, InP) или (\) (например, AlSb). Изоэлектронные изоструктурные, но не изоядерные аналоги могут быть расположены в периодической системе и по вертикали (например, алмаз, кремний, германий, α -олово или другой ряд: фосфид алюминия, арсенид галлия, антимонид индия).

Рассмотрим закономерности изменения ширины запрещенной зоны в рядах аналогов. В табл. 2.1–2.4 приведены данные о ширине запрещенной зоны полупроводников (E_g , эВ), подвижности носителей (μ , см²/В · с), энергии атомизации (Ω , кДж/моль), а также коэффициенте (q), который связывает ширину запрещенной зоны с энергией атомизации выражением

$$E_g = q\Omega. \quad (2.12)$$

Коэффициент пропорциональности не является постоянной величиной, что видно из табл. 2.1, и зависит от типа химической связи. Условно можно считать, что

$$q = c + p - m, \quad (2.13)$$

где член c отображает влияние ковалентной, p – ионной, m – металлической составляющих химической связи.

Таблица 2.1

**Ширина запрещенной зоны и подвижность носителей
изоэлектронных изоядерных аналогов германия**

Параметры	Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
E_g , эВ	0,80	1,45	2,80	2,94
$\mu_{\text{электронов}}$, см ² /В · с	3900	12000	700	30–60

$Z = 32$ средний порядковый номер; $\Sigma A = 64$ – сумма атомных номеров; $[e] = 4$

Таблица 2.2

**Ширина запрещенной зоны и подвижность носителей
изоэлектронных изоядерных аналогов олова**

Параметры	Sn	InSb	CdTe	AgI
E_g , эВ	0,08	0,18	1,50	2,80
$\mu_{\text{электронов}}$, см ² /В · с	2500	100000	1800	30

$Z = 50$; $\Sigma A = 100$; $[e] = 4$

Таблица 2.3

**Ширина запрещенной зоны и подвижность носителей
изоэлектронных изоэдерных аналогов гипотетического
полупроводника SnGe**

Параметры	SnGe	InAs	CdSe
E_g , эВ	–	0,46	1,88
$\mu_{\text{электронов}}$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	–	33000	600

$$Z = 41; \Sigma A = 82; [e] = 4$$

В таком случае становится понятным существенное снижение ширины запрещенной зоны при переходе от алмаза к α -олову, что связано с уменьшением как энергии связи в кристаллической решетке, пропорциональной изменению Ω , так и ковалентности связи s , поскольку электронные облака становятся более протяженными и размытыми и увеличивается металлическая составляющая p . Ионная составляющая для простых веществ, указанных в табл. 2.1, равна 0. Аналогичны закономерности изменения ширины запрещенной зоны и в табл. 2.2–2.4. В приведенных рядах соединений наблюдается возрастание E_g в связи с ростом ионной составляющей. При переходе же от одних вертикальных аналогов к другим (например, от GaAs к InAs или от ZnSe к CdTe) E_g уменьшается в связи с уменьшением энергии атомизации (длина связи растет) и с увеличением металлической составляющей (электронные облака валентных электронов становятся более размытыми и удаленными от ядер атомов). Такой подход позволяет на качественном уровне оценивать ширину запрещенной зоны.

Таблица 2.4

Свойства бинарных полупроводниковых соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$

Элемент	N	P	As	Sb	Свойства
B	3000 1200 4,6 –	2500 – 5,9 70 (p)	2000 – 3,2 –	– – 2,6 –	$T_{\text{пл}}$, °С $H_{\text{ат}}$, кДж/моль E_g , эВ μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
Al	2200 1000 3,8 –	2000 – 2,4 –	1700 – 2,2 –	1065 600 1,6 200 (e), 550 (p)	$T_{\text{пл}}$, °С $H_{\text{ат}}$, кДж/моль E_g , эВ μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$

Элемент	N	P	As	Sb	Свойства
Ga	1300	1500	1237	712	$T_{пл}$, °C
	830	712	630	560	$H_{ат}$, кДж/моль
	3,25	2,24	1,45	0,79	E_g , эВ
	–	300 (<i>e</i>), 150 (<i>p</i>)	12000 (<i>e</i>), 400 (<i>p</i>)	4000 (<i>e</i>), 1420 (<i>p</i>)	μ , см ² /В · с
In	1200	1055	943	536	$T_{пл}$, °C
	720	610	520	500	$H_{ат}$, кДж/моль
	2,0	1,28	0,46	0,18	E_g , эВ
	–	6000 (<i>e</i>), 650 (<i>p</i>)	33000 (<i>e</i>), 500 (<i>p</i>)	100000 (<i>e</i>), 750 (<i>p</i>)	μ , см ² /В · с

Возможен также приближенный расчет ширины запрещенной зоны бинарных полупроводниковых соединений с использованием эмпирических методов. Способ первый пригоден для горизонтальных аналогов. Зная E_g элементарного полупроводника, можно рассчитать E_g его изоэлектронного изоядерного аналога, используя коэффициент пересчета, равный отношению номеров групп, которым в периодической системе принадлежит анионообразователь В и катионообразователь А, в степени 1,2. Например:

$$E_{g \text{ Ge}} = 0,75; \quad E_{g \text{ GaAs}} = (5/3)^{1,2} \cdot 0,75 = 1,4; \quad E_{g \text{ ZnS}} = (6/2)^{1,2} \cdot 0,75 = 2,8.$$

Точность расчета ширины запрещенной зоны таким способом (при заданной температуре) составляет около 0,2 эВ. Для диагональных аналогов необходимо учитывать явление поляризации: чем оно более ярко выражено, тем больше степень перекрывания электронных облаков и сильнее сказывается вклад ковалентной составляющей s . По этой причине наибольшая величина E_g у диагональных аналогов типа (\backslash), поскольку атом катионообразователя с эффективным положительным зарядом, имея меньший радиус и более плотное электронное облако, оказывает существенное поляризующее действие. В то же время несущий отрицательный заряд атом анионообразователя с большей по величине и более размытой электронной оболочкой, у горизонтальных и тем более диагональных аналогов типа ($/$) сильнее поляризуется. Поправка с учетом явления поляризации невелика и составляет 0,2–0,4 эВ.

Второй эмпирический способ расчета для соединений АВ предложил Бьюб по формуле:

$$E_g = C([e]_B - [e]_A) : (A_A + A_B), \quad (2.14)$$

где А и В – катионо- и анионообразователи, $([e]_B - [e]_A)$ – разность числа валентных электронов атомов А и В, $(A_A + A_B)$ – сумма их порядковых номеров, C – постоянная, величина которой зависит от электронной концентрации и типа кристаллической решетки. Для наиболее изученных алмазоподобных полупроводников $C = 43$. Приведем пример расчета:

$$E_{g \text{ GaAs}} = 43(5 - 3) : (31 + 33) = 1,34,$$

в то время как экспериментально определенная ширина запрещенной зоны арсенида галлия составляет 1,40 эВ.

Необходимо отметить, что все эмпирические оценки ширины запрещенной зоны являются довольно приближенными, поскольку не могут учесть тонкие особенности химической связи, кристаллической структуры и состава твердых тел. Так, при высокой степени отклонения от стехиометрии проводимость полупроводника может быть аномально высокой, а ширина запрещенной зоны – небольшой. Примером здесь служит нитрид индия: $E_{g \text{ InN}} = 2,0$ эВ, в то время как его аналог – нитрид галлия имеет $E_{g \text{ GaN}} = 3,5$ эВ.

Экспериментально ширину запрещенной зоны E_g находят из температурной зависимости электропроводности полупроводников:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g / 2k_B T). \quad (2.15)$$

В логарифмической форме уравнение соответствует прямой

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_g / 2k_B) \cdot 1/T, \quad (2.16)$$

где $E_g = 2k_B \text{tg}\varphi$; φ – угол наклона прямой, $\ln \sigma_0$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Найденную величину часто обозначают $E_{g \text{ терм}}$.

Значение ширины запрещенной зоны находят также по длинноволновому краю полосы поглощения, обозначая найденную величину $E_{g \text{ фотон}}$:

$$E_{g \text{ фотон}} = hc/\lambda_{\text{край}} = 1,24/\lambda \text{ (эВ)}, \quad (2.17)$$

где $\lambda(\text{нм})$ – длина волны края спектра поглощения.

В случае ковалентных связей $E_{g \text{ терм}} = E_{g \text{ фотон}}$, поскольку имеет место только возбуждение электронов.

При значительной ионности связи $E_{g \text{ терм}} < E_{g \text{ фотон}}$, поскольку часть энергии $h\nu$ тратится на смещение ядер. В случае экситонного эффекта $E_{g \text{ терм}} > \Delta E_{\text{фотон}}$, так как $h\nu$ тратится на образование экситона, который сам при тепловых колебаниях дает электрон в зону проводимости.

Ширина запрещенной зоны слабо зависит от давления и температуры:

$$\Delta E_g = (\partial E_g / \partial p)_T \Delta p + (\partial E_g / \partial T)_p \Delta T. \quad (2.18)$$

Это уравнение аналогично уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T(d\Delta G/dT)_p, \text{ где } \Delta H = (d\Delta G/dp)_T \Delta p. \quad (2.19)$$

В таблицах 2.4–2.6 представлены данные о ширине запрещенной зоны различных бинарных полупроводниковых соединений. Их сопоставление подтверждает возможность полуколичественного прогнозирования ширины запрещенной зоны вследствие ее четко выраженной зависимости от характера и прочности химической связи.

Таблица 2.5

Свойства бинарных полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI}

	S	Se	Te	Свойства
Zn	1830 3,6 140 (e), 5 (p)	1515 2,7 700 (e), 28 (p)	1295 2,2 1450 (e), 300 (p)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ $E_g, \text{эВ}$ $\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
Cd	1750 2,4 350 (e), – (p)	1260 1,8 600 (e), 50 (p)	1100 1,5 1800 (e), 600 (p)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ $E_g, \text{эВ}$ $\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
Hg	1450 1,8 250 (e)	800 0,2 18500 (e), – (p)	670 0,01 25000 (e), 100 (p)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ $E_g, \text{эВ}$ $\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$

Таблица 2.6

**Свойства бинарных полупроводниковых соединений
в изоэлектронных рядах**

Тип соединения	A ^{IV} A ^{IV}	A ^{III} B ^V	A ₂ ^{III} B ₃ ^{VI}	A ^{II} B ^{VI}	A ^I B ^{VII}
Формула соединения	Ge	GaAs	Ga ₂ Se ₃	ZnSe	CuBr
$E_g, \text{эВ}$ $\mu_{\text{электронов}}, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	0,80 3900	1,45 12000	1,85 10	2,70 700	2,94 30
Формула соединения	α -Sn	InSb	In ₂ Te ₃	CdTe	AgI
$E_g, \text{эВ}$ $\mu_{\text{электронов}}, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	0,08 2500	0,18 100000	1,12 15–70	1,50 1800	2,80 30

2.4. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ

Напомним, что *подвижностью носителей* (μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) называется дрейфовая скорость их перемещения в поле единичной напряженности:

$$\mu = V/\Sigma, \quad (2.20)$$

где V – скорость дрейфа носителей, Σ – напряженность электрического поля. Величина подвижности носителей в полупроводниках колеблется в зависимости от разных факторов в широких пределах и может быть более высокой, чем в металлах. Например, $\mu_{\text{Cu}} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, в то время как $\mu_{\text{InAs}} \approx 3 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Напомним, что носители рассеиваются (их движение замедляется) либо под действием тепловых колебаний узлов кристаллической решетки (т. е. фононов или так называемых акустических колебаний), либо электрическим полем, создаваемым этими узлами (так называемые оптические колебания). Соответственно, подвижность уменьшается с увеличением частоты и интенсивности указанных колебаний, что происходит с повышением температуры твердого тела, а также с увеличением заряда узлов кристаллической решетки и плотности их расположения, т. е. с уменьшением межплоскостных расстояний.

Обращаясь к таблицам 2.1–2.6, можно выявить такие закономерности изменения подвижности носителей в рядах аналогов бинарных полупроводниковых соединений, как повышение μ с увеличением суммарного порядкового номера (в результате увеличения расстояний между узлами), а также с уменьшением степени ионности связи. В рядах аналогов подвижность растет с уменьшением ширины запрещенной зоны. Однако такой подход является довольно упрощенным, поскольку не учитывает влияния на μ не только E_g , но и строения энергетических зон кристаллов в целом, а также влияния дефектов, которые либо тормозят перемещение носителей, создавая свои электрические поля, либо захватывают носители. Указанный подход не учитывает также влияния прочности химических связей на время жизни носителей, а следовательно, и на их подвижность.

Примером влияния дефектов кристаллической решетки является «аномально» малая подвижность носителей в соединениях типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, которые, являясь твердыми растворами вычитания, содержат огромное количество катионных вакансий, имеющих эффективный отрицательный заряд. Другим примером, иллюстрирующим сложную зависимость подвижности от ряда факторов, является тот факт, что в рядах изоэлектронных изоядерных изоструктурных аналогов элементарные полупроводники имеют μ меньшую, чем полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ (на примере

германия и арсенида галлия), хотя степень ионности связи в первых равна нулю. Этот факт можно объяснить большой прочностью ковалентной связи в элементарных полупроводниках и, следовательно, малым временем жизни носителей.

Подвижность носителей определяется механизмом проводимости. Так, в стеклообразных и многих органических полупроводниках подвижность носителей мала вследствие прыжкового механизма проводимости, сущность которого рассмотрена в разделах 2.7 и 2.8.

2.5. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ОТКЛОНЕНИЙ ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ВЕЛИЧИНУ И ТИП ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Примеси, входящие в состав полупроводниковых кристаллов, образуют твердые растворы замещения или внедрения в зависимости от соотношения размеров атомов основного вещества, примеси и размеров междоузлий. Здесь мы не рассматриваем случаи, когда примесь формирует индивидуальную фазу или распределена по междоузлиям. Если атомы примеси имеют небольшую энергию ионизации (до 0,1 эВ при стандартных условиях), энергии тепловых колебаний решетки достаточно для возбуждения этих атомов, и они проявляют электрическую активность. На энергетической диаграмме появляются примесные уровни вблизи потолка валентной зоны или зоны проводимости. При большей энергии ионизации примесь не проявляет электрической активности при низких температурах, энергия возбуждения примесных атомов сопоставима с энергией, необходимой для генерирования собственных носителей заряда.

В элементарных полупроводниках без примесей концентрации генерируемых электронов и дырок равны между собой. Исходя из представлений о равновесных процессах количество образующихся свободных носителей при заданной температуре определяется константой равновесия $K_p = n \cdot p / N$. Поэтому увеличение концентрации одного из типов носителей приводит к уменьшению концентрации носителей другого типа. Так, при введении в кристаллы кремния примеси бора атомы бора в соответствии со своими размерными характеристиками образуют твердый раствор замещения. Поскольку они имеют не четыре, а три валентных электрона, на этих атомах локализуются дырки, т. е. носители положительного заряда, способные перемещаться по кристаллу. Электрическая проводимость дырочного типа растет, а электронная проводимость уменьшается.

Соответственно при замещении атомов кремния в узлах кристаллической решетки атомами фосфора, имеющими пять валентных электронов, примесный атом ионизируется, т. е. отдает электрон в зону проводимости, и увеличивается проводимость электронного типа.

Аналогичные явления наблюдаются при введении примесных атомов в полупроводниковые соединения. Если образуется твердый раствор замещения, то примесные атомы с числом валентных электронов большим, чем у замещаемых ими атомов, обеспечивают появление электронного типа проводимости. Примером может быть примесь в арсениде галлия атомов серы (замещение по анионной подрешетке из-за близости атомных радиусов и электроотрицательностей мышьяка и серы) или примесь в GaAs германия (замещение по катионной подрешетке по причине близости свойств атомов галлия и германия). При меньшем числе валентных электронов у атомов примеси появляется проводимость дырочного типа. Примеры – антимонид индия с примесью цинка (замещение по подрешетке индия) или селенид цинка с примесью мышьяка (замещение по подрешетке селена).

Если при введении атомов примеси формируется твердый раствор внедрения (размеры атомов примеси достаточно малы, чтобы эти атомы поместились в междоузлиях), электрически активные примесные атомы металлов легко отдают свои электроны и придают полупроводнику электронный тип проводимости (примесь лития в германии). Примесные атомы неметаллов, как правило, являются акцепторами и обеспечивают появление проводимости дырочного типа. Такое поведение часто характерно для примесных атомов кислорода.

При наличии большого числа собственных структурных дефектов в полупроводниковых кристаллах примесь может не влиять на проводимость, потому что генерируемые электроны или дырки могут взаимодействовать с дефектами по разным механизмам. Например, катионные вакансии, имея эффективный отрицательный заряд, захватывают дырки. Край экстраплоскости (ось дислокации) или концы макромолекул – цепочек из атомов селена, имея оборванные ненасыщенные связи, также акцептируют носители заряда. Захваченная на каком-либо дефекте дырка может рекомбинировать с электроном. Кроме того, структурные дефекты влияют на характер распределения электронной плотности в кристаллах и замедляют перемещение носителей заряда, т. е. уменьшают их подвижность.

Примеси не оказывают заметного влияния на величину и тип электрической проводимости соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, поскольку в этих структурах – твердых растворах вычитания – катионная подрешетка содержит

вакансии (одна вакансия на три узла). Аналогично отсутствие влияния примесей на электрофизические свойства у стеклообразных полупроводников, в которых отсутствует дальний порядок.

Электрически неактивные примеси в силу высокой энергии ионизации не могут быть поставщиками электронов или дырок, однако и в этом случае примесные атомы, локально нарушая распределение электронной плотности в кристаллах, могут оказывать влияние на подвижность и время жизни носителей заряда в кристаллах.

Во всех рассмотренных случаях введение атомов электрически активных примесей обуславливает появление электронных возбужденных состояний (либо электронов, либо дырок).

Несколько иная картина наблюдается, если дефектная структура кристаллов обусловлена отклонением от стехиометрии. Примерами нестехиометрических соединений являются оксиды, халькогениды, карбиды, нитриды металлов, нередко интерметаллические соединения. Бинарные соединения могут быть нестехиометрическими по разным причинам. Избыток атомов А или В может реализовываться двумя путями: 1) «лишние» атомы находятся в междоузлиях, 2) в узлах катионной либо анионной подрешетки имеются вакансии.

Состав твердофазных веществ, которым свойственны отклонения от стехиометрии, зависит от метода и условий синтеза, а также от их последующей обработки или хранения. Так, при обработке сульфида свинца паром серы создается избыток атомов серы, а при вакуумировании кристаллов, наоборот, сера, как более летучий компонент, испаряется. Кристаллы в таком случае содержат серы меньше, чем это соответствует стехиометрическому составу. Величина предельных отклонений от стехиометрического состава для каждого конкретного соединения ограничена и определяется экспериментально. По фазовым диаграммам состояния можно определить как эту величину предельного отклонения, так и состав нестехиометрического соединения при заданных условиях его синтеза в условиях, когда достигается равновесие. Например, на рис. 2.6 справа в крупном масштабе показана область отклонения от стехиометрии бинарного соединения с избытком компонента А (например, свинца в PbS), а слева – с избытком компонента В (например, серы в PbS). Увеличение масштаба (в данном случае – степенное, в 10^6 раз) необходимо, потому что величина отклонения от стехиометрии в полупроводниковых соединениях невелика и обычно не превышает нескольких сотых атомных процентов и менее.

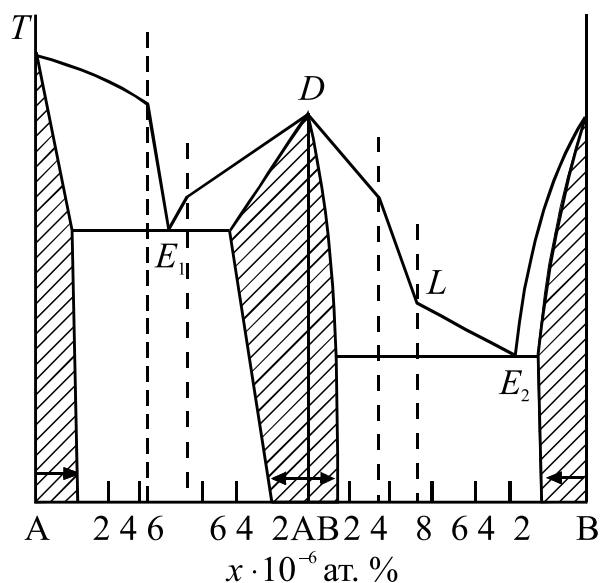


Рис. 2.6. Диаграмма состояния с крупномасштабными участками вблизи ординат, соответствующих соединению и индивидуальным компонентам

Возможность отклонения от стехиометрии и величину этого отклонения можно прогнозировать исходя из представлений о характере и прочности химической связи в соединении. Нестехиометрическими могут быть соединения с непрочной ковалентной связью со значительной долей ионной составляющей, когда отсутствуют жесткие ограничения направленности, локализованности, насыщенности химической связи. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ имеют стехиометрический состав (за редким исключением, к которым относятся нитриды) вследствие ковалентного характера полярной химической связи в этих соединениях. Наиболее яркими представителями нестехиометрических полупроводников являются соединения $A^{II}B^{VI}$, в которых доля ионности ковалентной связи существенно выше, чем в $A^{III}B^V$. Отклонения от стехиометрии, хотя и очень малые, могут наблюдаться даже у кристаллов галогенидов щелочных металлов в случае обработки их при достаточно высоких температурах парами галогена или щелочного металла, а также при прокаливании.

Рассмотрим подробнее, каким образом реализуется отклонение от стехиометрии, к появлению каких дефектов это приводит и как это сказывается на величине и типе проводимости полупроводниковых соединений.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что сверхстехиометрический избыток катионообразователя приводит к появлению проводимости электронного типа, а избыток анионообразователя — к появлению проводимости дырочного типа. Первый случай можно про-

иллюстрировать на примере оксида цинка, кристаллы которого вследствие большей летучести кислорода, чем цинка, являются полупроводниками *n*-типа. Процесс испарения кислорода с поверхности кристаллов ZnO и возникновение в результате перехода оказавшихся «лишними» атомов цинка в междоузлия описывается квазихимическим уравнением:



Чем больше атомов кислорода испаряется, тем выше электронная проводимость кристаллов. Менее вероятным, но возможным является переход в междоузлия ионов Zn^{2+} . В таком случае свободных электронов появляется больше, проводимость изменяется сильнее. Электронная проводимость ZnO растет с понижением давления кислорода или повышением температуры. Выведем зависимость электропроводности (σ) от давления кислорода p , используя представления о равновесном протекании квазихимической реакции и записав равенство константы равновесия квазихимического уравнения K произведению концентраций продуктов реакции. Произведение концентраций реагирующих веществ в данном случае равно единице, поскольку участниками реакции являются ионы регулярной кристаллической решетки твердого тела.

$$K = p^{1/2} [\text{Zn}^+_i][e'], \quad (2.22)$$

где $[\text{Zn}^+_i] = [e'] = 1/2 [\text{O}_2] \sim 1/2p$, из уравнения (2.21) квазихимической реакции. С учетом этих соотношений:

$$K = p^{1/2}[e']^2, \quad (2.23)$$

откуда $\sigma \sim [e'] \sim p^{-1/4}$.

В случае образования двухзарядных междоузельных ионов цинка квазихимическое уравнение имеет вид:

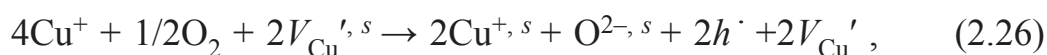


Поскольку из уравнения квазихимической реакции $[\text{Zn}^{2+}_i] = 1/2 p = 2[e']$, константа равновесия может быть выражена следующим образом:

$$K = 2[e'] p^{1/2} [e']^2 = 2e'^3 p^{1/2}, \quad (2.25)$$

откуда $\sigma [e'] \sim p^{-1/6}$.

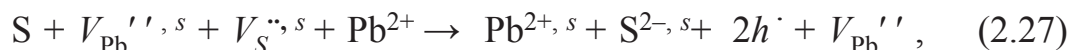
При избытке анионообразователя, например кислорода в оксиде меди, адсорбирующийся на поверхности кристаллов полупроводника кислород является акцептором электронов и ионы O^{2-} встраиваются в приповерхностный слой кристаллов, что приводит к появлению дырочной проводимости согласно квазихимическому уравнению:



где V_{Cu}^{\prime} – вакансия, $V_{\text{Cu}}^{\prime, s}$ – вакансия на поверхности, h^{\cdot} – дырка.

В данном случае носители заряда локализуются в узлах катионной подрешетки, занятых ионами Cu^{2+} .

Примером «амфотерного» нестехиометрического полупроводникового соединения является сульфид свинца, который в зависимости от давления паров серы и свинца может иметь дырочную или электронную проводимость в соответствии с квазихимическими уравнениями:



Дырки появляются в процессе отрыва электронов от ионов Pb^{2+} , а состояние высшей степени окисления атомов свинца Pb^{4+} передается по эстафете. Характеризуя природу дефектов в кристаллах нестехиометрических соединений с полупроводниковыми свойствами, следует подчеркнуть, что отклонение от стехиометрии приводит к появлению дефектов двух видов – электронных (дырки или электроны проводимости) и точечных (вакансии по какой-либо из подрешеток или междоузельные ионы). Ионный ток, возникающий благодаря этим точечным дефектам, на много порядков меньше, чем электронный (или дырочный) ток.

2.6. СЛОЖНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Известны тройные полупроводниковые соединения типа ABC_2 , где атомы А и В имеют эффективный положительный заряд, т. е. являются катионообразователями, а атомы С имеют отрицательный заряд и являются анионообразователями. Типичным представителем двухкатионных полупроводников является халькопирит CuFeS_2 . Он имеет кристаллическую решетку типа сфалерита, напоминающую по структуре решетку алмаза: два атома меди и два атома железа образуют правильный тетраэдр. От решетки сфалерита кристаллическая решетка халькопирита отличается некоторой вытянутостью вдоль одной из осей (ось С), т. е. является искаженной (тетрагональной) вследствие различия радиусов атомов, входящих в ее состав. Аналогами являются и другие соединения общей формулы $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VIII}}\text{C}_2^{\text{VI}}$. В табл. 2.7 приведены свойства этих соединений. Схема образования химической связи в этих соединениях представлена на рис. 2.7. Каждый атом анионообразователя связан четырьмя связями, формирую-

щимися как путем спаривания электронов, так и по донорно-акцепторному механизму, с атомами катионообразователей, в то время как последние не имеют общих электронных пар друг с другом.

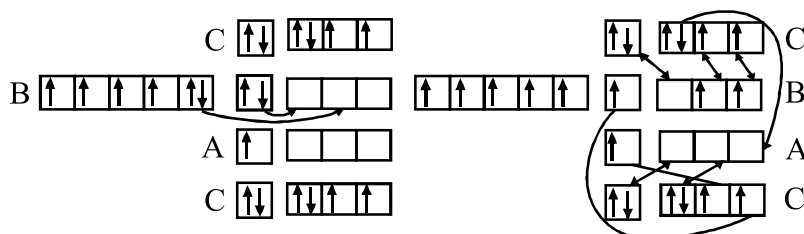


Рис. 2.7. Схема образования химической связи в соединениях $A^I B^{VIII} C^{VI}$

Приведенные данные свидетельствуют о сходстве типа химической связи средней электронной концентрации, кристаллической структуры и, следовательно, электрофизических параметров этих сложных полупроводниковых соединений со свойствами ряда бинарных полупроводников типа $A^{II} B^{VI}$, причем лишь тех из них, которые характеризуются небольшой шириной запрещенной зоны. Вместе с тем подвижность носителей у тройных полупроводниковых соединений меньше. Это понятно, поскольку вырастить совершенные монокристаллы тройных полупроводниковых соединений крайне сложно, число дефектов в них намного больше, чем в монокристаллах бинарных соединений, что и обуславливает меньшую подвижность носителей. Кроме того, кристаллическая решетка в случае тройных соединений более искажена, чем у двойных, из-за различий радиусов атомов трех элементов, входящих в их состав.

Таблица 2.7

Свойства соединений типа $A^I B^{VIII} C^{VI}$

Соединение	$T_{пл}$	E_g , эВ	$\mu(e)$, $см^2/В \cdot с$	$\mu(p)$, $см^2/В \cdot с$
$CuFeS_2$	875	0,53	–	>30
$CuFeSe_2$	574	–	–	<20
$CuFeTe_2$	740	0,16	–	<50
$AgFeSe_2$	736	0,23	250	–
$AgFeTe_2$	680	0,28	2000	–

Яркими представителями полупроводниковых соединений являются *тройные соединения типа* $A^{II}B^{IV}C_2^V$, где А – это Zn, Cd; В – Si, Ge, Sn, а С – As, Р. По ряду свойств (кристаллическая структура, тип химической связи, электронная концентрация, электрофизические параметры) они имеют много сходства с бинарными полупроводниками $A^{III}B^V$. Особенно важным является сходство в большой подвижности носителей. Так, ширина запрещенной зоны $CdSnAs_2$ составляет 0,26 эВ, а подвижность носителей – $22000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Такие особенности тройных полупроводниковых соединений открывают широкие перспективы их использования, однако нерешенной является проблема выращивания достаточно крупных и бездефектных кристаллов стехиометрического состава, что помимо всего прочего определяет воспроизводимость свойств будущих полупроводниковых приборов.

Важными для практического использования являются полупроводниковые *ферриты* типа AFe_2O_4 , где А – металл в степени окисления +2 (Mg, Zn, Cd, Fe, Co, Cu, Ni). Эти соединения имеют кристаллическую решетку типа шпинели, в которой атомы кислорода расположены по местам шаров плотной кубической упаковки, а атомы металла находятся в восьми тетраэдрических и шестнадцати октаэдрических пустотах. Если все атомы железа находятся в октаэдрических пустотах, то шпинель нормальная, обладает ферромагнитными свойствами вследствие параллельного расположения магнитных спинов неспаренных *d*-электронов атомов железа. Если половина атомов железа находится в тетраэдрических пустотах, а октаэдрические пустоты заняты как атомами железа, так и элемента А, то шпинель называется *обращенной*, проявляет антиферромагнитные свойства вследствие антипараллельного расположения магнитных спинов. Ферромагнитные материалы имеют доменную структуру. Удельная электропроводность большинства ферритов колеблется в пределах $10^{-8} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и зависит от условий синтеза и наличия примесей. Проводимость ферритов растет с увеличением температуры по экспоненциальному закону, характерному для полупроводников. Электропроводность ферритов обусловлена переходами электронов между атомами с различной валентностью, находящимися в одинаковых кристаллохимических позициях. Так, например, в феррите никеля(II) энергии теплового движения достаточно для переходов



Во внешнем электрическом поле этот статический обмен приобретает направленный характер, возникает ток. Такой механизм электропроводности называется эстафетным.

Благодаря высоким значениям магнитной проницаемости ферриты используются в элементах памяти электронно-вычислительных машин как постоянные магниты, магнитные вариометры и усилители. В отличие от ферромагнетиков семейства железа они обладают большим удельным сопротивлением, и поэтому при воздействии электрических полей в них практически не появляются токи Фуко. В результате отсутствует характерный при токах Фуко разогрев твердого тела, а следовательно, и потери электроэнергии. Такое сочетание свойств особенно необходимо для сердечников катушек индуктивности (например, в трансформаторах), для элементов высокочастотной аппаратуры.

2.7. СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Полупроводниковыми свойствами обладают не только кристаллические вещества с преимущественным ковалентным характером взаимодействия между атомами, но и ряд стеклообразных веществ, т. е. твердых тел, в которых дальний порядок отсутствует. Открытие Коломиец и Горюновой полупроводниковых свойств у халькогенидных стекол, признанное в 1972 г., через 20 лет после выхода в свет первых публикаций, перевернуло представления об обязательности кристаллического состояния полупроводников и зонного механизма их проводимости.

В настоящее время известны стеклообразные элементарные полупроводники (селен, теллур), халькогенидные стекла (например, AsSe , As_2Se_3 – As_2Te_3 , Tl_2Se – Sb_2Se_3 – As_2Se_3), оксидные стекла (например, V_2O_5 – P_2O_5 – BaO , V_2O_5 – P_2O_5 – Li_2O , V_2O_5 – P_2O_5 – Ag_2O). Отличительными признаками стеклообразного состояния, помимо аморфности структуры, являются размягчение в определенном интервале температур (а не при определенной температуре), большая вязкость и ее резкое повышение в процессе охлаждения, кинетическая заторможенность кристаллизации и прозрачность в определенном интервале длин волн.

В отличие от кристаллических полупроводников, полупроводниковые стекла обладают малой чувствительностью к примесям, малой подвижностью носителей, характерным образом взаимодействуют с различного рода излучениями: при облучении протекает фотодиффузия, фотокристаллизация, изменяются оптические свойства, фотопроводимость больше темновой σ на много порядков. От обычных стекол полупроводниковые отличаются прозрачностью в инфракрасной области, низкой температурой размягчения, величиной и механизмом проводимости. Последняя имеет значения 10^{-3} – 10^{-4} Ом⁻¹ · см⁻¹ (для халькогенидных и оксидных стекол соответственно).

Малые величины подвижности носителей и проводимости связаны с отсутствием в стеклообразных твердых телах дальнего порядка. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости флуктуируют. Величина этих флуктуаций может быть сопоставима с шириной запрещенной зоны в кристалле такого же химического состава, как и стекло. Переход носителя из одного положения в другое происходит прыжками и требует затраты энергии, которую носитель получает от какой-либо тепловой флуктуации. Энергии электронных состояний вблизи разных флуктуаций различны, поскольку сами флуктуации случайны и по расположению, и по величине. Носители с энергиями в области псевдозапрещенной зоны переходят от состояния, локализованного вблизи одной флуктуации к другой путем активированных перескоков. При низких температурах перескок электронов из одной ямы потенциального рельефа через барьер в соседнюю яму происходит посредством подбарьерного туннелирования. При более высоких температурах возможным становится также тепловой «заброс» носителей на высокие энергетические уровни. С учетом этих представлений о механизме проводимости становится понятным факт нечувствительности стеклообразных полупроводников к примесям.

Стеклообразные полупроводники применяются в передающих телевизионных трубках (благодаря огромной разнице в темновом и фотосопротивлении и прозрачности в ИК-области), для записи голограмм, в электрофотографии (главным образом при изготовлении ксерокопий).

2.8. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Применение органических полупроводников в электронной технике перспективно, поскольку материалы на их основе обладают полезными механическими свойствами, легко получают в виде тонких пленок, обладают широким спектром электрофизических параметров. К органическим полупроводникам (ОП) относят твердые вещества, которые имеют или приобретают под влиянием внешних воздействий электронную или дырочную проводимость. Как правило, ОП характеризуются наличием систем сопряжения, т. е. носители тока образуются в результате возбуждения π -электронов, делокализованных по системе сопряженных связей. Энергия активации, необходимая для образования носителей тока, снижается по мере увеличения числа сопряжений в молекуле и в полимерах может иметь величину порядка тепловой энергии. К ОП относятся ароматические соединения (нафталин, антрацен, виолантрен и др.), органические красители (например, метиленовый голубой, фталоцианины), некоторые природ-

ные пигменты (хлорофилл, β -каротин и др.), полимеры с сопряженными связями, молекулярные комплексы с переносом заряда, а также ион-радикальные соли. ОП существуют в виде монокристаллов, поликристаллических или аморфных порошков либо пленок. Величины удельной электропроводности ОП при комнатной температуре находятся в пределах от $10^{-20} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ до $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, увеличиваясь в ряду вышеуказанных соединений.

Ион-радикальные соли на основе анион-радикала – тетрацианохинондиметана (ТЦХ) – проявляют электропроводность металлического характера. Этот радикал является сильным акцептором π -электронов, а такие вещества, как парафенилендиамин, тетраметил-парафенилендиамин, тетрадио-фулвален (ТТФ), являются сильными акцепторами π -электронов. В кристаллических π -комплексах чередующиеся молекулы донора и акцептора образуют подобие штабеля. При этом электронные π -облака соседних разнородных молекул перекрываются, что позволяет осуществлять перенос заряда вдоль направления укладки штабеля. Существуют, кроме того, комплексы, в которых только один из компонентов содержит ароматическую π -электронную систему. Так, ТЦХ образует комплексы с переносом заряда со щелочными металлами, а ТТФ – с галогенами: $\text{Cs}_2(\text{ТЦХ})_3$, $(\text{ТТФ})_2\text{Br}$ соответственно. Комплекс $(\text{ТТФ})_2\text{Br}$ при низкой температуре (4,2 К) и высоком давлении проявляет сверхпроводящие свойства.

Полимеры с системой сопряженных связей (например, полиацетилен) представляют собой потенциальные проводники электричества в направлении оси макромолекул, однако в действительности электропроводность полиацетилена невелика: от 10^{-11} до $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ для цис- и трансформы соответственно, что сопоставимо с электропроводностью кремния. Небольшие значения σ объясняются тем, что электроны в сопряженной системе не полностью делокализованы. Введение специальных примесей в количестве 1–10 мол. % (акцепторы электронов – Br_2 , SbF_5 , WF_6 или доноры – щелочные металлы) повышает электропроводность трансполиацетилена до $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что сравнимо с проводимостью металлов. Еще более перспективным ввиду устойчивости к окислению на воздухе и довольно термостойким (до 250 °С) является полипиррол, проводимость которого после окисления перхлоратом достигает $10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

ОП обладают специфическими особенностями, которые определяются молекулярным характером их структуры и слабым межмолекулярным взаимодействием:

1) поглощение света вызывает возбуждение молекул, которое может мигрировать по кристаллу в виде экситонов;

- 2) образование носителей тока под действием света связано с распадом экситонов на дефектах структуры;
- 3) зоны проводимости узки ($\sim 0,1$ эВ);
- 4) подвижность носителей, как правило, мала (~ 1 см²/В · с);
- 5) наряду с зонным механизмом электропроводности осуществляется прыжковый механизм.

Широкое применение ОП сдерживается по причинам недостаточной стабильности в атмосферных условиях, при хранении, а также невысокими температурами плавления или деструкции, что ограничивает допустимые рабочие температуры, а значит, и мощности приборов на их основе. Тем не менее ОП применяются в качестве светочувствительных материалов в процессах записи информации, для изготовления различных датчиков. С ион-радикальными солями связана перспектива создания сверхпроводников с высокой критической температурой.

Таблица 2.8

Свойства органических полупроводниковых соединений

Тип соединений	Пример соединения	E_g , эВ	σ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	μ , см ² /В · с
Молекулярные кристаллы	Антрацен, нафталин, виолантрен	0,9–3,7	10^{-11} – 10^{-35}	0,4–7,5
Молекулярные комплексы	Виолантрен-иод, антрацен-калий, перилен-иод	0,02–0,85	10^{-11} – 10^{-18}	10^{-3}
Металлоорганические комплексы	Фталоцианины меди, магния	1,2–1,7	10^{-11} – 10^{-15}	–
Полимерные полупроводники с сопряженными связями	Полиакрилонитрид, полиацетилен, полифенилен	0,3–0,7	10^{-5} – 10^{-10}	10^{-2}
Пигменты	Индиго, родамин	1,6–2,9	10^{-14} – 10^{-20}	$3 \cdot 10^{-2}$

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В данной главе рассмотрены принципы получения материалов с заданной структурой, определяющей их структурно чувствительные свойства. Рассмотрены способы управления зародышеобразованием, ростом зародышей и их срастанием, описаны процессы выращивания монокристаллов и получения пленок заданного состава и с требуемой микроструктурой, представлены основные приемы легирования твердых тел как в процессе их получения, так и в готовых изделиях.

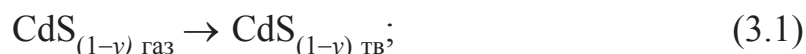
3.1. ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ И СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Цель данного параграфа – ознакомление с общими принципами получения веществ заданного химического состава в твердой фазе, с классификацией этих принципов, а также с термодинамическими подходами к кристаллизации, использование которых может быть полезным для управления структурной организацией твердых тел.

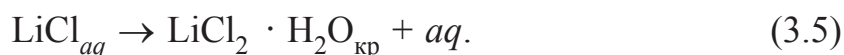
Различают несколько видов структурной организации твердотельных материалов: 1) особо чистые и совершенные монокристаллы; 2) монокристаллы с заданной дефектной структурой, концентрацией и распределением примесей; 3) порошки, состоящие из большого числа высокодисперсных кристаллов; 4) массивные поликристаллические или стеклообразные материалы (в виде таблеток, слитков, трубок, фигурного литья или пластин и т. д.); 5) тонкие пленки или покрытия; 6) скелетные структуры; 7) цеолиты; 8) периодические структуры (или сверхструктуры) – кристаллические тела с периодически изменяющимся в их объеме составом. Синтез твердотельных материалов предполагает управление как структурной организацией, так и их составом.

3.1.1. Классификация физических и химических способов синтеза веществ в твердом состоянии с заданным химическим составом

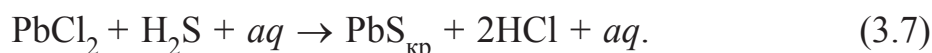
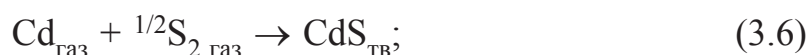
Поскольку известно огромное множество конкретных приемов получения веществ заданного состава, требуется системный подход к их выбору в каждом конкретном случае. Одну из наиболее удобных классификаций методов получения твердотельных материалов предложил Б. Ф. Ормонт, назвав ее *генетической систематикой*. Различают четыре основных типа синтеза: G_I и G_{II} – с использованием физических процессов, G_{III} и G_{IV} – с использованием химических реакций. Тип G_I включает способы получения твердых веществ из пара, из расплава или из твердой фазы, когда химический состав в процессе фазового перехода не меняется. Примеры соответствующих превращений:



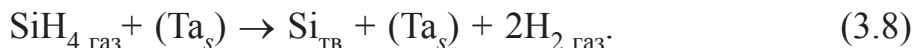
Тип G_{II} включает способы получения твердых веществ путем кристаллизации из растворов (т. е. системы двухкомпонентны), причем возможны случаи, когда растворитель не входит в кристаллическую решетку получаемого продукта или когда образуются кристаллогидраты (кристалло-сольваты), например:



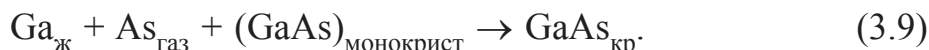
Тип G_{III} включает способы получения твердых веществ с использованием химических реакций, протекающих вне объема исходных кристаллов, либо во всем реакционном объеме с образованием порошка, либо кристаллизацию на подложке с образованием компактного материала – пленки, либо выращивание монокристалла на поверхности затравки – монокристалла такого же состава или другого состава, но с близкими получаемому продукту параметрами кристаллической решетки. Например, в объеме реакционной среды получают порошкообразные сульфиды кадмия, свинца:



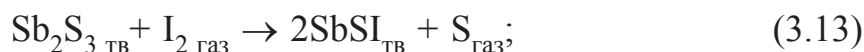
На подложке из тантала выращивают пленки кремния:



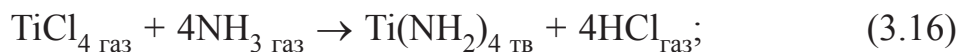
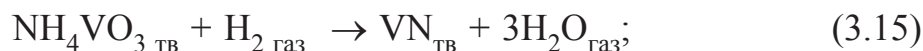
На затравке – монокристаллике арсенида галлия – выращивают крупные монокристаллы :



Тип G_{IV} включает способы получения твердых веществ в результате химических реакций, протекающих в объеме твердого тела. При этом используют окислительно-восстановительные реакции разложения, соединения, диспропорционирования, вытеснения, восстановления:



Использование химических превращений открывает перспективы получения тугоплавких веществ (например, нитридов) при относительно низких температурах:



Предложенная систематика позволяет целенаправленно искать новые пути получения и выделения в индивидуальном состоянии трудно синтезируемых по тем или иным причинам веществ. Однако для решения задач в области химии твердого тела недостаточно просто получить требуемое вещество, необходимо также обеспечить его кристаллизацию в виде кристаллов определенных размеров, степени дефектности и чистоты. Для

управления структурой твердых тел необходимо использовать представления о термодинамике, кинетике и механизме процессов зародышеобразования и роста кристаллов.

3.1.2. Термодинамика зародышеобразования

Кристаллизация может происходить из пара, расплава или раствора, а также в процессе твердофазных превращений лишь при условии уменьшения свободной энергии системы, т. е. когда изменение энергии Гиббса $\Delta G_{кр} < 0$. Это означает, что кристаллизация происходит из пересыщенного пара, переохлажденного расплава, из пересыщенного раствора или термодинамически нестабильной в данных условиях твердой фазы. Изменение свободной энергии в системе при формировании зародыша можно описать уравнением

$$\Delta G = \Delta G_{об} + \Delta G_{пов} + \Delta G_{деф}, \quad (3.18)$$

где $\Delta G_{об}$ – изменение энергии при формировании объемной части зародыша; $\Delta G_{пов}$ – аналогичное изменение при формировании поверхности зародыша; $\Delta G_{деф}$ – результат возникающих деформаций в системе; $\Delta G_{об} < 0$ при кристаллизации из насыщенных и пересыщенных растворов (переохлажденных расплавов, пересыщенного пара), но $\Delta G_{об} > 0$ в ненасыщенных растворах. Всегда сохраняются соотношения: $\Delta G_{пов} > 0$; $\Delta G_{деф} > 0$, причем $\Delta G_{деф}$ – малая величина по сравнению с $\Delta G_{об}$ и $\Delta G_{пов}$.

Выразим $\Delta G_{об}$ и $\Delta G_{пов}$ через радиус зародышей:

$$\Delta G_{об} = (\mu'' - \mu') \cdot \alpha r^3; \quad (3.19)$$

$$\Delta G_{пов} = \sigma \beta r^2, \quad (3.20)$$

где α и β – коэффициенты, зависящие от формы частиц; r – радиус зародышей; μ'' и μ' – химические потенциалы (или изобарно-изотермические потенциалы одного моля компонента) в новой и старой фазах соответственно. Учтем, что при переходе вещества из старой фазы в новую химический потенциал меняется от μ'_1 до μ''_1 и формируется поверхность раздела с поверхностным натяжением (или свободной энергией единицы поверхности), равным σ (Дж/см²). В случае сферических частиц $\alpha \sim 3/4\pi$ – объемный коэффициент, а $\beta \sim 4\pi$ – коэффициент, учитывающий поверхность сферы. Основное термодинамическое уравнение, характеризующее возможность кристаллизации из раствора, выглядит следующим образом:

$$\Delta G = 4/3\pi(\mu'' - \mu')r^3 + 4\pi r^2\sigma. \quad (3.21)$$

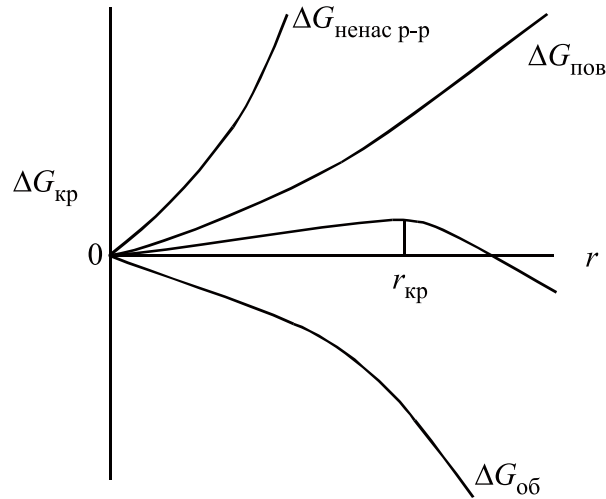


Рис. 3.1. Зависимость свободной энергии образования зародышей от их радиуса

Изобразим изменение ΔG зародышеобразования в насыщенных (пересыщенных) и ненасыщенных растворах от размера зародышей графически (рис. 3.1). В насыщенных и пересыщенных растворах $\Delta G_{об} < 0$ и убывает пропорционально r^3 ; а $\Delta G_{пов}$ всегда увеличивается пропорционально r^2 . Поэтому суммарная ΔG проходит через максимум при радиусе $r_{кр}$, соответствующем критическому зародышу. *Критическим* называют зародыш такого размера, при котором вероятности отрыва и присоединения атомов равны.

Из уравнения (3.21) определим $r_{кр}$:

$$(d \Delta G/dr)_{r=r_{кр}} = 4\pi r^2(\mu'' - \mu') + 8\pi r\sigma = 0; \quad (3.22)$$

$$r_{кр} = -2\sigma/(\mu'' - \mu') = 2\sigma/(\mu' - \mu''), \quad (3.23)$$

где $(\mu' - \mu'')$ – пересыщение. Поскольку в пересыщенных растворах кристаллизация происходит самопроизвольно, пересыщение больше нуля, так как $\mu' > \mu''$.

Размер критического зародыша можно выразить также через число атомов:

$$\Delta G = \Delta G_{об} + \Delta G_{пов} = (\mu'' - \mu')m + \alpha\sigma m^{2/3}, \quad (3.24)$$

откуда $d\Delta G/dm_{кр} = (\mu'' - \mu') + 2/3\alpha\sigma m_{кр}^{-1/3} = 0$;

$$m_{кр} = 8\alpha^3\sigma^3/27(\mu' - \mu''). \quad (3.25)$$

При кристаллизации из расплавов пересыщение определяется через энтальпию и энтропию плавления

$$\mu'' - \mu' = \Delta G_{\text{об}}^0 = \Delta H_{\text{пл}} - T\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}, \quad (3.26)$$

откуда

$$\mu'' - \mu' = \Delta H_{\text{пл}}\Delta T/T_{\text{пл}}, \quad (3.27)$$

где ΔT – переохлаждение; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$.

При кристаллизации из паровой фазы $\Delta p = p - p_s$, где p – давление; p_s – давление в насыщенной системе, а $\Delta\mu$ можно определить:

$$\Delta\mu = kT \ln p/p_s = kT \ln K_p, \quad (3.28)$$

где K_p – константа равновесия возгонки или кристаллизации.

Все представленные формулы приведены для случая образования зародышей в объеме раствора, расплава или паровой фазы. Зародышеобразование на подложке (гетерогенная кристаллизация) может быть энергетически более выгодным, чем в объеме системы, если имеет место адсорбция, смачивание. Форма зародышей в значительной степени зависит от поверхностной энергии подложки. Рисунок 3.2 иллюстрирует зависимость угла смачивания θ , а значит, высоты зародыша, от соотношения величин поверхностной энергии на границе раздела фаз при формировании зародыша на поверхности кристалла.

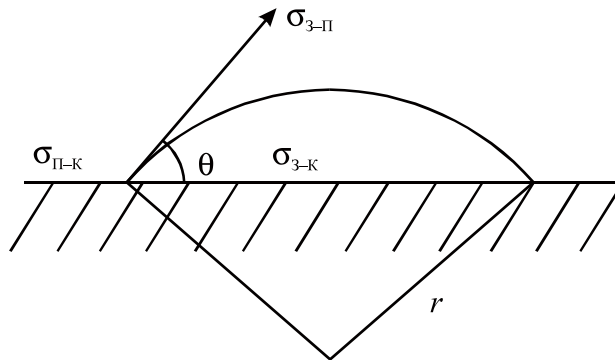


Рис. 3.2. Иллюстрация влияния на форму куполообразного зародыша поверхностной энергии на границах раздела формирующегося зародыша с подложкой, окружающей средой (пар) и подложки с паром:

θ – угол смачивания; $\sigma_{\text{п-к}}$, $\sigma_{\text{з-к}}$, $\sigma_{\text{з-п}}$ – свободная поверхностная энергия на границах раздела пар – кристалл, зародыш – кристалл, зародыш – пар

Из рисунка следует, что $\sigma_{\text{п-к}} = \sigma_{\text{з-к}} + \sigma_{\text{з-п}} \cos \theta$, откуда

$$\sigma_{\text{з-п}} = (\sigma_{\text{п-к}} - \sigma_{\text{з-к}}) / \cos \theta. \quad (3.29)$$

Чем меньше угол смачивания, тем меньше и величина $\sigma_{\text{з-п}}$. Соответственно, с улучшением смачивания уменьшается величина ΔG , а также r .

3.1.3. Термодинамика роста зародышей. Скорость зародышеобразования

Для увеличения размера зародыша, ограниченного гладкими, совершенными плоскостями, на его поверхности должен образоваться плоский зародыш с высотой, сопоставимой с параметром решетки. В дальнейшем при разрастании последнего на поверхности грани исходного кристалла образуется новый слой, и размер исходного объемного зародыша (или кристалла) увеличивается. Изменение ΔG системы описывается уравнением

$$\Delta G = (\mu'' - \mu') m + \alpha' \gamma m^{1/2}, \quad (3.30)$$

где m – число частиц в зародыше; γ – коэффициент линейного натяжения; α' – коэффициент, определяемый формой зародыша; $\alpha' \gamma m^{1/2}$ – характеризует прирост ΔG за счет образования линейной границы двухмерного зародыша:

$$(d\Delta G/dm)_{m = m_{\text{кр}}} = 0,$$

тогда $m_{\text{кр}} = \alpha'^2 \gamma^2 / 4(\mu' - \mu'')^2$ или

$$m_{\text{кр}} = \alpha'^2 \gamma^2 T^2 / (4H_{\text{пл}}^2 \Delta T^2). \quad (3.31)$$

В случае сферических частиц $\Delta G = \pi r^2 (H_{\text{пл}} \Delta T / T_{\text{пл}}) + 2\pi r \gamma$, тогда: $(d\Delta G/dr)_r = r_{\text{кр}} = (2\pi H_{\text{пл}} \Delta T / T_{\text{пл}}) r + 2\pi \gamma = 0$, откуда:

$$r_{\text{кр}} = -\gamma T / H_{\text{пл}} \Delta T. \quad (3.32)$$

Вероятность кристаллизации из растворов описывается уравнением

$$P = A \exp(-\Delta G/kT), \quad (3.33)$$

где P – вероятность появления гетерогенных флуктуаций; ΔG – изменение свободной энергии, вызванное появлением данной флуктуации.

Естественно, что скорость зародышеобразования пропорциональна вероятности появления гетерогенных флуктуаций. Однако зависимость на самом деле более сложная. Необходимо учесть степень отклонения от равновесия, концентрацию зародышей критического размера и увеличение

размеров зародышей за счет присоединения к ним атомов, диффундирующих по подложке, а также процессы десорбции атомов.

Скорость зародышеобразования V_3 с точки зрения механизма процесса можно описать следующим уравнением, вывод которого здесь не приводится:

$$V_3 = A_1 \Delta p \exp[(\Delta G_{\text{дес}} - \Delta G_{\text{диф}} - \Delta G_{\text{кр}})/kT], \quad (3.34)$$

где A_1 – константа, слабо зависит от T ; $\Delta G_{\text{дес}}$ и $\Delta G_{\text{диф}}$ – энергии Гиббса процессов десорбции и диффузии.

3.1.4. Влияние несовершенств поверхности на скорость образования зародышей. Кинетика роста кристаллов

Поскольку скорость зародышеобразования пропорциональна $\exp(-\Delta G_{\text{кр}})$, то при кристаллизации на подложке $\Delta G_{\text{кр гет}} = \Delta G_{\text{кр}} f(\theta)$, где $\Delta G_{\text{кр гет}}$ – изменение энергии Гиббса при кристаллизации на поверхности раздела фаз, θ – угол смачивания и $f(\theta) < 0$ при условии смачивания поверхности подложки кристаллизующимся зародышем. Если зародыш формируется на изломе ступени, то вместо $f(\theta)$ будет $F(\theta)$, где $F(\theta) < f(\theta)$. Следовательно, $\Delta G_{\text{кр гет излома}} \ll \Delta G_{\text{кр}}$, т. е. на несовершенствах поверхности типа изломов, ступенек процесс зародышеобразования более энергетически выгоден. Исходя из атомистических представлений можно утверждать, что формирование кластера на поверхности приводит к образованию хотя бы одной связи, а при формировании кластера на изломе образуется по меньшей мере две связи. Следовательно, при гетерогенном образовании кластера (зародыша) на изломе более существен выигрыш в энергии.

Примеси также влияют на скорость образования зародышей. Так, если $\sigma_{\text{прим}} < \sigma_{\text{подл}}$, то θ – (контактный угол) меньше на примеси, следовательно, в присутствии примеси $r_{\text{кр}}$ и $\Delta G_{\text{кр}}$ меньше, чем в ее отсутствие, а скорость зародышеобразования V_3 , наоборот, больше.

Различают экспоненциальный, квадратичный и линейный законы роста кристаллов. Они реализуются в случае разных механизмов роста – зародышевого, спирального и нормального соответственно. Механизм зависит от морфологии растущей поверхности. Так, на гладкой поверхности, а также поверхности с изломами и ступенями, которые постепенно зарастают, действует зародышевый механизм роста; он описывается экспоненциальным законом зависимости скорости V от давления P . На поверхности с выходом винтовой дислокации (бесконечная ступенька) действует

квадратичный закон роста. На диффузной (атомно-шероховатой) поверхности рост происходит по линейному закону.

Экспоненциальный закон:

$$V \sim \exp(-\Delta G/kT) \Delta p^n / (kT)^m. \quad (3.35)$$

Квадратичный закон:

$$V \sim \Delta p^2. \quad (3.36)$$

Линейный закон роста:

$$V \sim \Delta p / (2\pi M k T)^{1/2}. \quad (3.37)$$

Представления о термодинамике и кинетике формирования и роста зародышей позволяют целенаправленно варьировать *термодинамические параметры* для того, чтобы обеспечить выращивание совершенных монокристаллов, пленок, порошков. Так, монокристаллы можно вырастить при условии, если скорость роста зародышей существенно превышает скорость зародышеобразования. Такое соотношение возможно лишь при очень малом пересыщении или переохлаждении в системе. Если, наоборот, требуется получение большого числа мелких зародышей, пересыщение (или переохлаждение) в системе должно быть высоким.

3.2. ВЫРАЩИВАНИЕ И ОЧИСТКА МОНОКРИСТАЛЛОВ

В данном параграфе описаны основные приемы выращивания монокристаллов из расплавов, растворов, расплавов – растворов, паровой фазы, способы регулирования совершенства кристаллов, введения в них примесей в процессах выращивания, а также физические и химические методы очистки монокристаллов.

3.2.1. Выращивание монокристаллов из расплавов

Монокристаллы выращивают из расплава (кремний) или из раствора – расплава. Примером последнего может быть расплав галлия, насыщенный парами мышьяка. Существует два приема выращивания монокристаллов из расплава: 1) в лодочке или тигле, со стенками которого кристалл соприкасается в процессе роста; 2) бестигельные методы, когда кристалл в процессе роста не соприкасается со стенками тигля.

Рассмотрим первый прием – направленная кристаллизация *по методу Бриджмена – Стокбаргера*. В лодочку с острым концом, где находится монокристаллическая затравка, загружают шихту и расплавляют ее в го-

рячем отсеке двухзонной печи (рис. 3.3). Далее лодочку медленно перемещают из горячей зоны 1, где температура немного превышает $T_{пл}$ в более холодную зону 2 с температурой ниже $T_{пл}$. Наиболее интенсивен теплоотвод в узкой части лодочки, поэтому именно там происходит переохлаждение, достаточное для роста кристалла. Небольшой градиент температур и медленное охлаждение нужны, чтобы не образовывались новые зародыши, а происходил рост только одного кристалла, заполняющего постепенно лодочку. Кроме того, таким образом предотвращают растрескивание кристалла. Недостатками метода является появление внутренних напряжений и дефектов в кристаллах, а также наличие примесей, поступающих из лодочки, неравномерность распределения примесей в объеме монокристаллов.

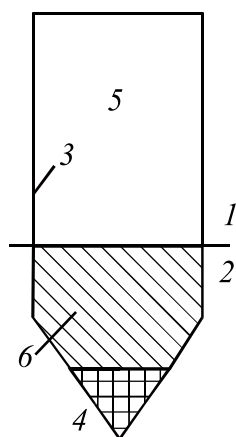


Рис. 3.3. Схема выращивания монокристалла методом Бриджмена – Стокбаргера:
1 и 2 – высоко- и низкотемпературные зоны печи; 3 – лодочка; 4 – монокристаллическая затравка; 5 – расплав; 6 – закристаллизовавшаяся часть монокристалла

Более совершенным является *метод Чохральского*, используя который наиболее часто выращивают монокристаллы кремния, германия, арсенида галлия, корунда, алюмо-иттриевого граната. Сущность его состоит в том, что кристалл как бы «вытягивают» из расплава (рис. 3.4). В тигле из кварца, помещенном в керамическую подставку, которая наполнена глиноземом, находится расплав кремния 1. В связи с высокой температурой расплава кварц размягчается, и поэтому нужна столь сложная система для сохранения прочности. Система находится в инертной атмосфере (аргон). До поверхности расплава дотрагиваются кристаллической затравкой 4, прикрепленной к штоку 5. После этого шток медленно поднимают, вращая его. Из-за вязкости расплава поверхностное натяжение удерживает столбик из расплава 2 на небольшой высоте над поверхностью основной его массы. Чем выше температура расплава и больше скорость подъема штока, тем уже столбик. В плоскости 3 над поверхностью расплава температура становится достаточно низкой для кристаллизации. Расплав кристаллизу-

ется на монокристаллической затравке 4. Постепенно на той же высоте 3 кристаллизуются новые порции расплава, а готовый кристалл поднимается. Вращение штока и тигля обеспечивает перемешивание расплава, что нужно для улучшения тепло- и массообмена. Длина получаемых таким методом кристаллов в зависимости от природы и условий выращивания может колебаться от нескольких десятков до сотен миллиметров, диаметр – от 30 до 100 мм и более.

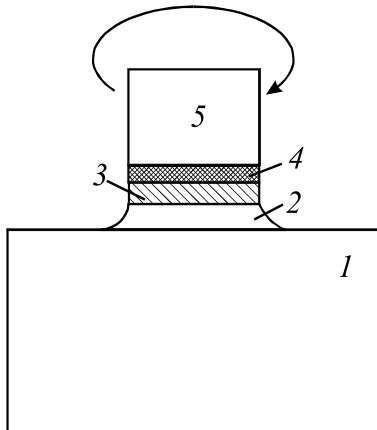


Рис. 3.4. Схема выращивания монокристалла методом Чохральского:

1 – расплав кремния в тигле из кварца, который находится в шихте глинозема, помещенной в керамическую подставку; 2 – столбик расплава над зеркалом расплава; 3 – фронт кристаллизации; 4 – монокристаллическая затравка; 5 – вращающийся шток, скорость подъема которого определяет положение фронта кристаллизации, диаметр столбика расплава, диаметр кристалла и скорость его роста

Отметим, что обычно выращивают монокристаллы, специально легированные примесью в строго заданном количестве, для придания определенного типа и величины проводимости. Для этого в шихту, из которой готовят расплав, заранее вводят примесь. Поскольку коэффициент распределения примеси между расплавом и растущим кристаллом не равен единице, концентрация примеси в расплаве постепенно изменяется. Как правило, она повышается. Вследствие увеличения концентрации примеси в расплаве возрастает ее содержание и в выращиваемом кристалле. В результате распределение примеси неравномерно по длине кристалла. Выравнивание распределения примеси в готовом монокристалле можно обеспечить лишь путем его длительного отжига. Чтобы сохранять постоянство состава расплава, его «подпитывают» дополнительными порциями вещества, из которого состоит выращиваемый монокристалл.

Естественно, огромную роль в процессах выращивания монокристаллов играют процессы тепло- и массообмена. Наиболее быстро в процессе роста слитка меняется состав расплава вблизи фронта кристаллизации. Там же повышается температура расплава из-за выделения теплоты кристаллизации. Асимметрия теплового поля вызывает неравномерное распределение примеси по сечению кристалла. По этим причинам особенно

важным является перемешивание расплава (путем вращения растущего слитка и тигля), а также тщательный подбор скорости вытягивания.

Метод Киропулоса отличается от метода Чохральского тем, что фронт кристаллизации расположен под поверхностью расплава и постепенно распространяется в глубь расплава. Это достигается путем более сильного охлаждения кристалла и замедления его подъема. Так выращивают крупные кристаллы галогенидов щелочных металлов. Недостатком метода является возможное образование новых («паразитных») кристаллов и изогнутая форма фронта кристаллизации, что вызывает изгиб плоскостей спайности.

Бестигельная зонная плавка также позволяет выращивать монокристаллы в условиях, когда ни расплав, ни кристалл не соприкасаются с лодочкой или тиглем (рис. 3.5).

Для этого вдоль слитка, из которого необходимо вырастить монокристалл, перемещают обогревательное устройство, обеспечивающее плавление слитка в его поперечном сечении. Толщина зоны расплава очень невелика. Перемещение зоны расплава начинают от монокристаллической затравки, на поверхности которой из переохлаждаемого (при удалении нагревательного элемента) расплава происходит кристаллизация. Затравка как бы разрастается в направлении перемещения расплавленной зоны.

Все перечисленные методы пригодны для выращивания монокристаллов веществ с относительно невысокими температурами плавления (как правило, ниже 1200 °С), а также с относительно небольшим давлением пара компонентов, составляющих вещество кристалла. Для тугоплавких веществ (рубина, шпинелей, рутила) используют бестигельный *метод Вернейля* (рис. 3.6).

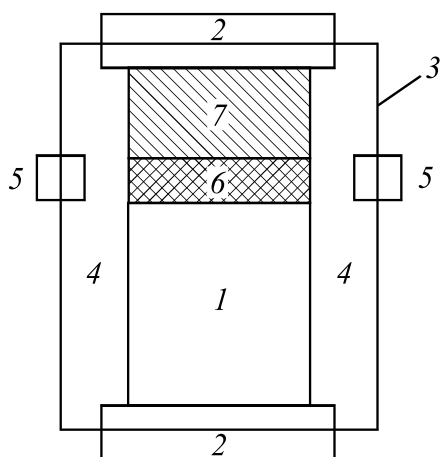


Рис. 3.5. Схема установки для бестигельной зонной плавки:
1 – стержень из кремния, 2 – вращающиеся штоки, 3 – кварцевая труба, 4 – вакуум или инертная атмосфера, 5 – индуктор, 6 – расплавленная зона, 7 – очищенная часть кристалла

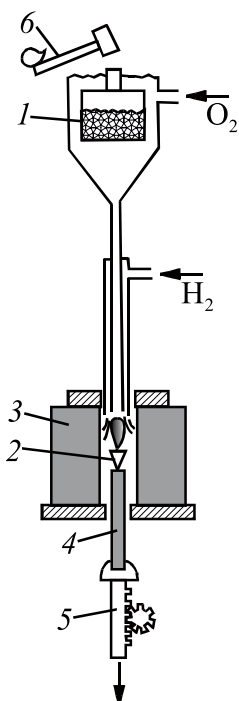


Рис. 3.6. Схема аппарата для выращивания монокристаллов методом Вернейля:

1 – бункер, 2 – монокристалл, 3 – печь,
4 – свеча, 5 – механизм опускания,
6 – механизм встряхивания

Вещество в виде порошка с размером частиц 2–100 мкм из бункера 1 подается через кислородно-водородное пламя, в котором образуются капельки расплава, не загрязненного посторонними веществами, на верхний оплавленный конец затравочного монокристалла 2, медленно опускающегося с помощью механизма 5. Таким образом можно вырастить монокристаллы веществ, не разлагающихся при плавлении и не содержащих летучие компоненты.

3.2.2. Выращивание монокристаллов из растворов и расплавов – растворов

Выращивание монокристаллов из растворов и расплавов – растворов широко применяется, если требуется получить кристаллы тугоплавкого вещества или синтезировать не простое, а сложное вещество. Получить из раствора – расплава монокристалл заданного состава особенно сложно, если необходимое вещество образуется в результате химического взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Например, выращивание монокристаллов арсенида галлия или теллурида кадмия из расплавов, содержащих галлий и мышьяк или кадмий и теллур. Не менее сложным является получение из раствора – расплава вещества А, легированного примесью В в заданном количестве.

Основные пути обеспечения кристаллизации: 1) охлаждение насыщенных растворов; 2) подпитка из твердой, жидкой или газообразной фазы; 3) испарение растворителя.

К растворителям предъявляются строгие требования: 1) растворитель должен снижать температуру начала кристаллизации; 2) уже при невысоких температурах должна быть высокой растворимость кристаллизующегося вещества; 3) растворитель должен иметь небольшое давление пара в области температур, в которой проводится кристаллизация; 4) растворитель должен иметь небольшую вязкость; 5) растворитель либо должен обеспечивать требуемое легирование, либо быть электрически неактивной примесью, если получают кристаллы полупроводника.

Выращивание из растворов возможно тремя способами: низкотемпературным (растворители – вода, спирты, растворы кислот или щелочей и др.), гидротермальным и высокотемпературным (растворители – расплавленные соли и др.). *Низкотемпературный* кристаллизатор представляет собой сосуд с раствором 1, в котором создается пересыщение, необходимое для роста кристаллов 2 путем медленного снижения температуры или испарением растворителя (рис. 3.7).

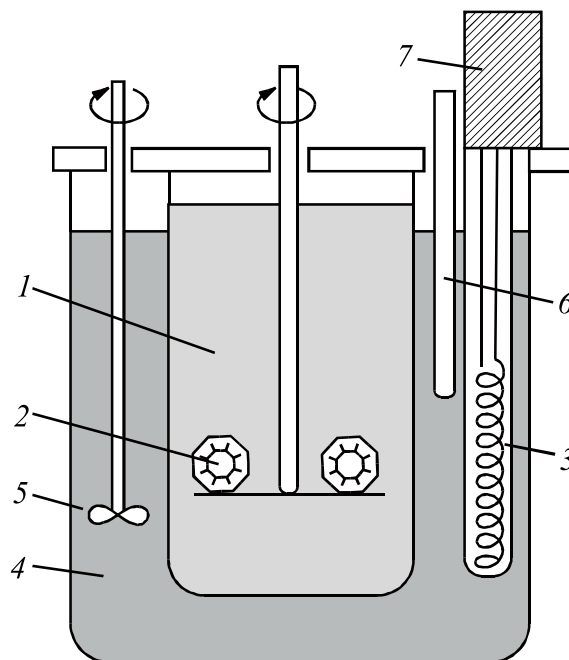


Рис. 3.7. Схема низкотемпературного кристаллизатора:

1 – раствор; 2 – кристалл; 3 – нагреватель;
4 – термостат; 5 – мешалка; 6 – контактный термометр; 7 – терморегулятор

Этот метод используют для получения крупных кристаллов сегнетовой соли, дигидрофосфата калия, нафталина и др. Реже подобный кристаллизатор применяют для выращивания кристаллов труднорастворимых веществ путем встречной диффузии. Для этого в растворитель на достаточно большом расстоянии друг от друга помещают бюксы, в которых находятся необходимые для протекания химической обменной реакции реагенты в твердом состоянии (например, щавелевая кислота и нитрат серебра). В процессе медленного растворения концентрации ионов достигают предела растворимости. Начинается кристаллизация (в приведенном примере – оксалат серебра), протекающая в условиях минимального пересыщения, что обеспечивает рост немногих крупных кристаллов.

Гидротермальный метод основан на зависимости растворимости вещества в водных растворах от давления и температуры. Необходимое пересыщение создают за счет высокого давления (до 300 МПа) и перепада температуры между верхней и нижней частями автоклава: например, $\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно при выращивании монокристаллов кварца (рис. 3.8). Перенос вещества осуществляется конвективным перемешиванием. В приведенном примере для увеличения концентрации растворенного в паровой фазе вещества (диоксида кремния) и ускорения процесса роста монокристалла кварца в систему добавляют гидроксид натрия. Такой метод используют для выращивания монокристаллов не только кварца, но и корунда, рубина.

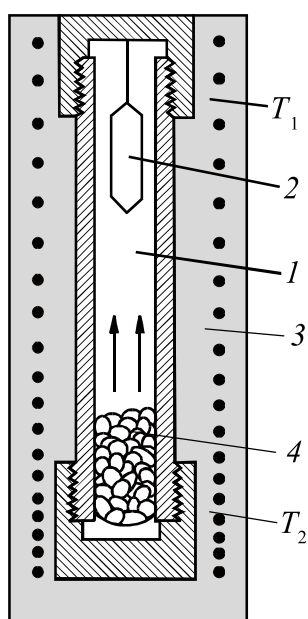


Рис. 3.8. Схема автоклава для выращивания монокристаллов гидротермальным методом:

- 1 – раствор; 2 – монокристалл;
3 – печь; 4 – исходное вещество

Рассмотрим несколько методов выращивания кристаллов из растворов – расплавов при относительно *высоких температурах*. Наиболее простым случаем является получение монокристаллов стехиометрических соединений, имеющих ограниченную растворимость или не растворимых в расплаве. Примером может служить выращивание кристаллов антимонида галлия из раствора – расплава сурьмы в галлии. Этой системе соответствует дистектическая диаграмма состояний (на которой отсутствуют области твердых растворов), представленная в общем виде для соединений типа $A^{III}B^V$ на рис. 3.9. На этом рисунке А – галлий, В – сурьма, АВ – GaSb, E_1 – эвтектика Ga – GaSb, E_2 – эвтектика GaSb – Sb. Для выращивания кристаллов GaSb готовят шихту из смеси галлия с сурьмой в молярном отношении 1 : 1, расплавляют ее при температуре, немного превышающей температуру плавления антимонида галлия, что необходимо для гомогенизации системы, а затем обеспечивают термодинамическое условие кристаллизации – переохлаждение. Медленное охлаждение продолжают вплоть до температуры эвтектики GaSb – Sb, при этом кристаллизуется только антимонид галлия.

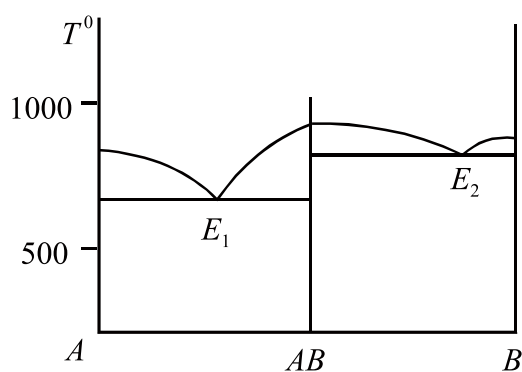


Рис. 3.9. Диаграмма состояния систем А–В с пологим пиком на линии ликвидуса

При соблюдении определенных условий выращивание монокристаллов возможно методами Бриджмена – Стокбаргера, Чохральского, зонной плавки. Своеобразным вариантом метода зонной плавки является выращивание монокристаллов арсенида галлия из раствора мышьяка в галлии с использованием приема подпитки. В данном случае условие кристаллизации обеспечивается путем создания пересыщения в системе $GaAs_{\text{поликрист}} - Ga_{\text{ж}} - GaAs_{\text{монокрист}}$ за счет диффузии атомов мышьяка из более горячей зоны, содержащей шихту арсенида галлия, в зону жидкого галлия к монокристаллической затравке и растущему монокристаллу.

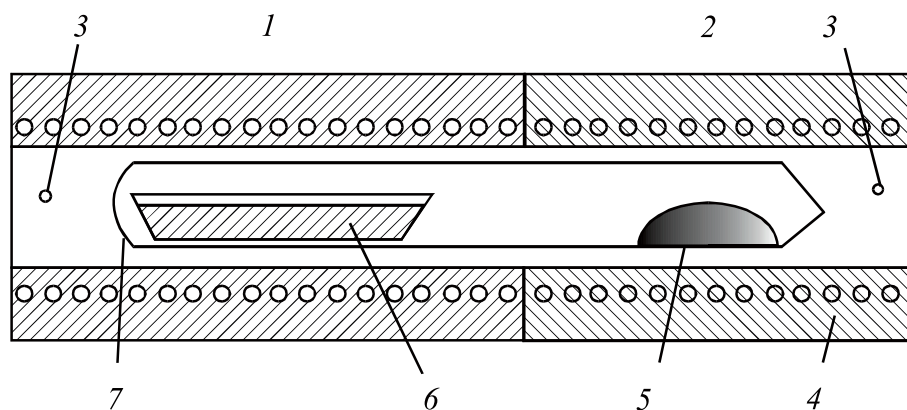


Рис. 3.10. Схема получения монокристаллов арсенида галлия подпиткой через расплав – раствор мышьяка в галлии:
 1 и 2 – температурные зоны; 3 – термопары; 4 – печь;
 5 – мышьяк; 6 – лодочка с галлием; 7 – кварцевая ампула

Пересыщение расплава можно достичь также путем его подпитки через паровую фазу (рис. 3.10). В таком случае монокристаллическую затравку помещают в расплав галлия 6 и насыщают этот расплав мышьяком, поступающим в паровую фазу из навески 5.

Сложнее получить монокристаллы нестехиометрических соединений заданного состава (например, теллурида кадмия). В таких случаях в системе необходимо регулировать давление пара компонентов (кадмия и теллура). Так, при получении кристаллов CdTe стехиометрического состава парциальное давление пара каждого компонента следует обеспечить равным давлению пара над соединением заданного состава при температуре кристаллизации.

К высокотемпературному методу кристаллизации относится также выращивание кристаллов из расплава, в котором растворитель не входит в состав кристаллизующегося вещества, а используется как флюс для понижения температуры плавления и перевода вещества в жидкую фазу. Таким методом происходит выращивание кристаллов титаната бария из расплава во фториде калия. KF является инертным растворителем, на диаграмме состояний (рис. 3.11) отсутствует область твердых растворов. Кристаллизацию кубической модификации BaTiO₃ выгодно вести при условиях, соответствующих участку AB на кривой ликвидуса, поскольку именно этот участок в сравнении с CD является наиболее пологим (сильная зависимость растворимости от температуры). В качестве технических приемов можно использовать методы направленной кристаллизации и вытягивания из расплава. В обоих случаях выращенный кристалл можно убрать из системы до того момента, когда начнет образовываться твердая фаза нежелательного состава.

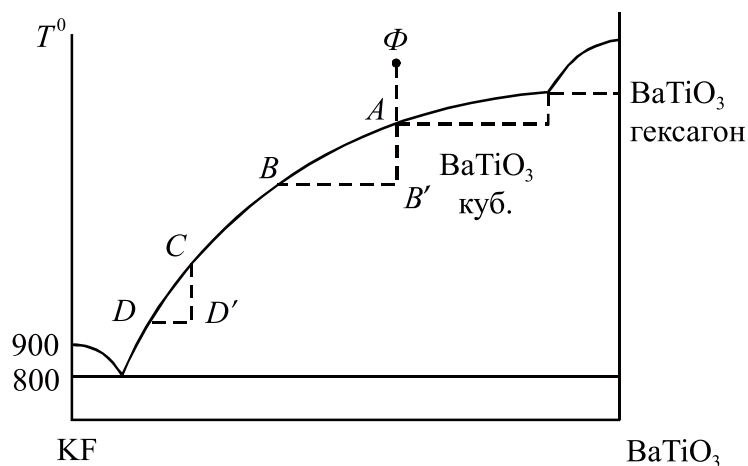


Рис. 3.11. Схема диаграммы состояния системы титанат бария – фторид калия

3.2.3. Выращивание монокристаллов из паровой фазы

Из паровой фазы выращивают кристаллы тугоплавких веществ с достаточно высоким парциальным давлением пара компонентов. Термодинамическим условием кристаллизации из паровой фазы является создание пересыщения: $\Delta p = p - p_s$, где p – давление; p_s – давление в насыщенной системе, а $\Delta \mu = kT \ln p/p_s = kT \ln K_p$.

Способами создания пересыщенного пара могут быть:

- а) возгонка при атмосферном давлении (необходимым является повышение температуры);
- б) испарение в вакууме (термическое или под действием пучка ионов – катодное распыление);
- в) парофазные методы с использованием химических реакций.

Для выращивания монокристаллов величина пересыщения должна быть минимальной, но в этих условиях мала также скорость роста. По этим причинам получение монокристаллов из паровой фазы – медленный процесс, и вырастить столь же крупные кристаллы, как из расплавов, не удастся. Из перечисленных методов создания нужного для выращивания монокристаллов пересыщения в паровой фазе практически пригодными оказываются парофазные реакции. Другие из указанных методов позволяют получать лишь тонкие монокристаллические слои, которые принято называть эпитаксиальными пленками. Их осаждение будет рассмотрено в главе 5.

Технологическим приемом выращивания монокристаллов с использованием парофазных реакций является синтез в закрытой ампуле или в открытой трубе в потоке газа – носителя, обеспечивающего подвод реагентов (так называемые газотранспортные реакции).

Примером выращивания монокристаллов в закрытой ампуле является получение монокристаллов халькогенидов свинца, цинка (рис. 3.12).

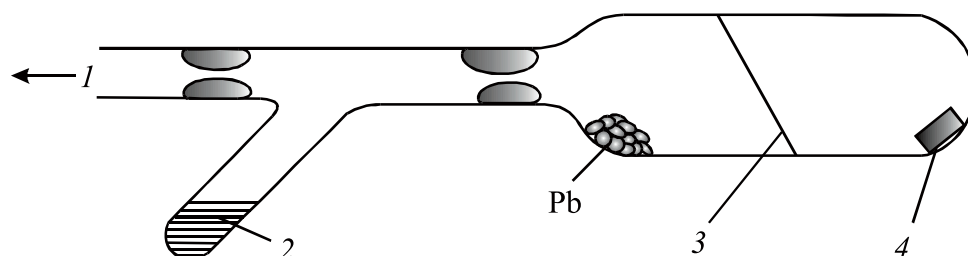


Рис. 3.12. Схема, иллюстрирующая выращивание монокристалла сульфида свинца в кварцевой закрытой ампуле: 1 – вакуум; 2 – летучий компонент; 3 – заслонка; 4 – кристалл

Поскольку требуется достижение необходимых давлений пара металла (свинца) и халькогена (серы), различающихся по величине, но соответствующих парциальным давлениям этих компонентов над кристаллическим сульфидом свинца при температуре его синтеза, то исходные вещества приходится размещать в разных местах ампулы на достаточном удалении друг от друга. Это дает возможность отдельно регулировать температуру, определяющую нужное давление пара компонентов. Пары диффундируют сквозь полупроницаемую мембрану к монокристаллической затравке, где конденсируются и взаимодействуют с образованием сульфида свинца.

Аналогичным образом можно вырастить монокристаллы кремния на затравке, используя реакцию диспропорционирования газообразного SiI_2 , получаемого в той же ампуле иодированием поликристаллического кремния при $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Образующийся SiI_2 подвергается диспропорционированию на монокристаллической кремниевой подложке, имеющей более низкую, чем пар, температуру ($950\text{ }^\circ\text{C}$). Образующийся при этом SiI_4 испаряется и диффундирует вследствие градиента концентрации к исходному кремнию. Протекающие реакции описываются уравнениями:



Недостатками метода выращивания кристаллов из паровой фазы в ампулах являются затруднения в отдельном регулировании температуры реагентов и растущих кристаллов, быстрое истощение реагентов, большой расход кварца – обычного материала ампул. Более производительным является метод газотранспортных реакций. В отличие от условий, соблюдение которых необходимо при осаждении пленок, для выращивания монокристаллов требуются более низкие пересыщения (мольные доли компонентов в парофазной смеси) и наличие монокристаллической подложки, поддерживаемой при достаточно высокой для протекания кристаллизационных процессов температуре.

3.2.4. Очистка монокристаллов

Получение особо чистых материалов представляет собой чрезвычайно трудную научно-техническую задачу. Ее решение невозможно без применения глубоких знаний в области химии, причем не только прикладной, но и фундаментальной – неорганической, физической, аналитической, кристаллохимии и др. Очистить вещество А от примеси В можно, казалось бы, концентрируя примесь в небольшой части общего объема. Однако это термодинамически невыгодно, поскольку при концентрировании примеси в однофазной системе без изменения агрегатного состояния вещества энтропия уменьшается, а свободная энергия системы соответственно увеличивается. Для осуществления очистки необходимо изменение агрегатного состояния части вещества А, т. е. образование системы из двух фаз. Примесь В перераспределяется между ними в разной концентрации.

Коэффициент распределения примеси К характеризует отношение концентрации примеси в твердой фазе к соответствующей концентрации в жидкой фазе. Он измеряется после установления равновесия и зависит не только от природы вещества, но и от температуры. В зависимости от природы вещества А и примеси В, а значит, и от значения коэффициента распределения, уменьшить концентрацию примеси можно в несколько раз, а иногда в 1000 или даже 10 000 раз ($K = 10^{-3} - 10^{-4}$). В случаях, когда концентрация примеси в системе твердое – жидкое различается на три порядка и более, имеет смысл проводить очистку методами направленной кристаллизации или зонной плавки. Техника этих приемов аналогична описанной выше для выращивания монокристаллов, а распределение примесей в очищаемом слитке представлено на рис. 3.13.

Если коэффициент распределения близок к единице, то использование системы твердое – расплав для очистки неэффективно. Можно попытаться

ся очистить вещество А, используя равновесие в системе твердое – пар. Такой способ очистки эффективен при большом различии давления насыщенных паров вещества А и примеси В. Естественно, при прогнозировании степени очистки следует учитывать и мольную долю примеси В, используя закон Рауля. Если парциальные давления паров вещества А и примеси В в системе твердое – пар близки, то и этот метод неэффективен.

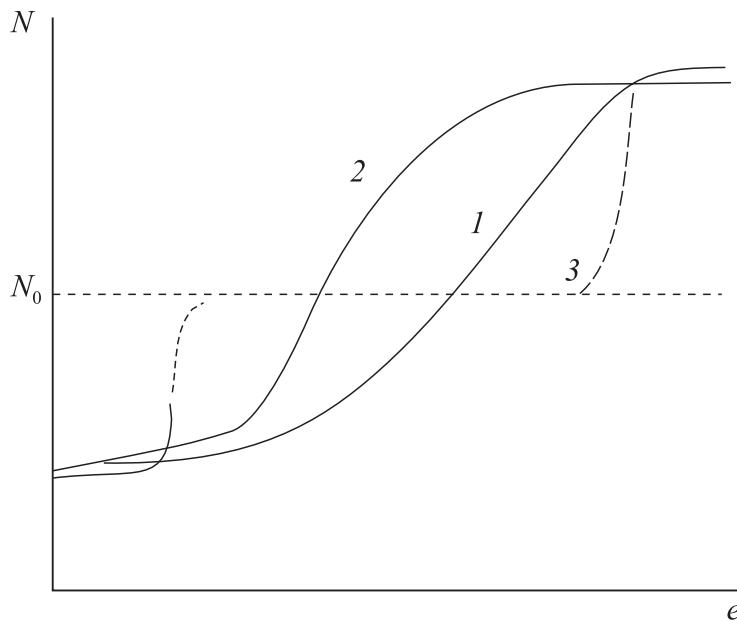


Рис. 3.13. Профили распределения примеси в кристалле до очистки (горизонтальная линия, пунктир) и после очистки методами: направленной кристаллизации (1, 2); градиентной зонной плавки, первое прохождение зоны (3); N — концентрация примеси; N_0 — исходная концентрация примеси до очистки; l — длин кристалла

Наиболее надежен, хотя и не столь короток, третий путь — различные химические превращения, которые помогают отделить примесь В от вещества А. При этом можно использовать реакции образования труднорастворимых или летучих веществ. Особое распространение получили газотранспортные реакции. *Транспортными* называют обратимые гетерогенные реакции, при помощи которых осуществляется массоперенос вещества либо из более горячей зоны в более холодную при наличии градиента температуры, либо из области большего давления в область меньшего давления пара при наличии между этими зонами градиента концентрации. Очищаемое вещество, находясь в твердом состоянии, реагирует, в отличие от примесей, с паром или газом-носителем с образованием летучих соединений. Эти соединения переносятся в зону, где разлагаются с образованием чистого вещества А. Таким способом очищают кремний, переводя его в летучий и способный к диспропорционированию SiI_2 , или арсенид галлия, обрабатывая его в токе водорода и хлорида водорода. При очист-

ке арсенида галлия образуются летучие GaCl_3 и мышьяк, которые в атмосфере водорода взаимодействуют с образованием чистого арсенида галлия.

Рассмотрим более подробно путь очистки полупроводникового материала на примере *кремния*, который с конца 50-х гг. XX в. стал ведущим полупроводниковым материалом благодаря не только полупроводниковым свойствам, но и в значительной мере вследствие открытия способа его эффективной очистки методом бестигельной зонной плавки. По распространенности кремний занимает второе место после кислорода. Земная кора более чем на 50 % состоит из оксида кремния, который служит основным сырьем для получения технического кремния. Последний получают восстановлением кремнезема углеродом (коксом) в электропечах при 1500–1750 °С в соответствии с уравнением реакции:



При наличии в кремнеземе оксидов металлов (наиболее часто – железа) образуется продукт совместного восстановления (ферросилиций):

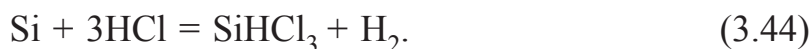


Кремний нерастворим в кислотах, и это свойство используют для его очистки от металлов. Получить кремний полупроводниковой чистоты при использовании этих реакций практически невозможно. Содержание примеси в нем достигает 1–7 %. Гораздо проще и эффективнее подвергать глубокой очистке соединения кремния: галогениды, силаны или их производные и т. д. Поэтому технический кремний химическим путем переводят в какое-либо его производное – SiCl_4 , SiHCl_3 или SiH_4 , причем важно, чтобы синтезируемое соединение было жидким или газообразным при стандартных условиях. Это дает возможность очистки соединения от других веществ физическим методом, например путем ректификации. Метод осложняется взрывоопасностью смесей трихлорсилана и особенно силана с воздухом.

Тетрахлорид кремния получают хлорированием технического кремния или высокопроцентного ферросилиция (до 90–96 % Si) в стальной аппаратуре при 800–900 °С:



Трихлорсилан получают действием сухого хлористого водорода на технический размолотый кремний при 350–400 °С в соответствии с уравнением реакции:



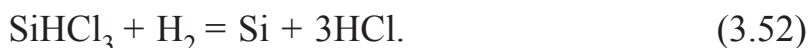
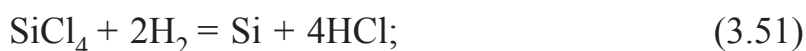
Силан получают взаимодействием тетрахлорида кремния с алюмогидридом лития в эфирном растворе, причем для этого вначале нужно получить алюмогидрид лития. Соответствующие этим превращениям уравнения реакций:



Возможна и другая цепочка превращений – через разложение триэтоксисилана:



Из тетрахлорида и трихлорида силана кремний получают восстановлением водородом при 1000–1100 °С в соответствии с суммарными уравнениями, не отражающими отдельных стадий процесса:



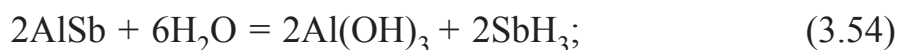
Наиболее чистый кремний получают термическим разложением моносилана при 600–700 °С на нагретых кремниевых пластинах:



Многие указанные реакции являются обратимыми. Направление их протекания и выход продукта определяются условиями проведения реакций. В ряде случаев химическое равновесие сдвигают в сторону образования продукта и достигают полноты превращения, эвакуируя продукт из зоны реакции. Уравнения реакций даны со знаком равенства, и проблемы их обратимости для упрощения и сокращения текста не обсуждаются.

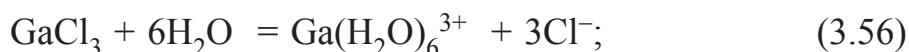
Чистота кремния-сырца, полученного указанным способом, недостаточна для выращивания легированных монокристаллов в электронной промышленности. Поэтому дальнейшую очистку проводят физическим методом – бестигельной зонной плавкой. В соответствии с законом распределения примеси из кристалла кремния диффундируют в расплавленную зону, которую постепенно перемещают (сверху вниз, как показано на рис. 3.5). Концентрация растворенных примесей в зоне увеличивается по мере очистки все большей части кремниевого стержня, и дальнейшая очистка становится невозможной. Таким образом, первое прохождение зоны обеспечивает хорошую очистку лишь части стержня, равной ширине расплавленной зоны. Концентрация примесей в средней части стержня остается без изменения, а в конце стержня накапливается избыток примеси (рис. 3.13). Прохождение расплавленной зоны повторяют многократно в одном и том же направлении. С каждым разом глубокой очистке подвергается все большая часть стержня.

Второе место после кремния в производстве интегральных микросхем (ИС) занимает *арсенид галлия*. Он имеет большую по сравнению с германием и кремнием ширину запрещенной зоны ($E_g = 1,4$ эВ по сравнению с $0,8$ эВ у Ge и $1,2$ эВ у Si). E_g арсенида галлия больше, чем у полупроводниковых соединений, таких как GaSb, InAs, InSb. Эта особенность обеспечивает возможность работы приборов на основе GaAs при высоких температурах, а значит, в интенсивном режиме работы. Уже отмечавшаяся выше большая подвижность носителей в кристаллах арсенида галлия обеспечивает быстрое действие приборов. Приведем для сравнения значения подвижности носителей в кремнии, германии и арсениде галлия, которые равны 1500 , 3900 и 12000 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Умеренная температура плавления GaAs, равная 1237 °C, а также возможность предотвратить его разложение при нагревании путем поддержания давления мышьяка над расплавом порядка $10\,000$ Па позволяют выращивать монокристаллы этого вещества и очищать их методами зонной плавки или направленной кристаллизации без разложения. Казалось бы, фосфиды алюминия и галлия (AlP, GaP), а также антимонид алюминия (AlSb) могут представлять интерес для электроники, тем более что алюминий является относительно дешевым сырьем. Однако указанные фосфиды имеют более высокую температуру плавления, чем арсенид галлия, и, кроме того, они могут быть синтезированы лишь при большом давлении паров фосфора из-за его чрезвычайной летучести. Антимонид алюминия является недостаточно устойчивым химически и легко гидролизуется с выделением гидроксида алюминия и стибина, быстро разлагающегося на сурьму и водород:



Кроме того, подвижность носителей в случае всех указанных соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (А и В – элементы III и V группы периодической системы) ниже, чем у арсенида галлия, хотя ширина запрещенной зоны колеблется в пределах 1,3–2,4 эВ. Полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ (например, ZnS, CdS, CdTe) также имеют небольшую подвижность носителей (140, 350 и 1800 $\text{см}^2/\text{В}$ соответственно). Таким образом, арсенид галлия выгодно отличается от большинства полупроводников совокупностью своих физических и химических свойств. Он перспективен для изготовления различных типов диодов и транзисторов, а также интегральных схем, применяемых в оптоэлектронике и в технике сверхвысоких частот.

Для синтеза GaAs с целью использования в электронной технике, как уже отмечалось выше, необходимы очень чистые галлий и мышьяк. Последний очищают от сопутствующих ему простых веществ путем многократной перегонки в вакууме, галлий после зонной очистки рафинируют электроосаждением на катоде из раствора в соответствии с уравнениями реакций:



Поскольку соединения галлия сильно гидролизуются, его электровосстановление проводят только в сильноокислых растворах. При этом побочным продуктом является водород:



Итак, наиболее действенным способом очистки являются химические превращения, позволяющие разделить основное вещество и примесь. Физические методы очистки дают ощутимый результат, если основное вещество и примесь имеют существенные различия в давлении паров (разделение производят методом возгонки), а также если коэффициент распределения примеси в твердой и жидкой фазах различается более чем на два порядка. В последнем случае очистку производят методами направленной кристаллизации или градиентной зонной плавки. При прогнозировании возможности очистки вещества физическими методами следует иметь в виду, что вещества, являющиеся ближайшими химическими аналогами, близки, как правило, и по своим физическим свойствам.

ЛЕГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ПОЛУЧЕНИЕ $p-n$ -ПЕРЕХОДОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В данной главе коротко рассмотрены основные методы введения регулируемого количества примесей в твердые тела (вплавление, диффузия, ионная имплантация), 2 способа управления профилем распределения атомов примеси и получения $p-n$ -переходов.

Введение примеси (легирование) возможно как в процессах выращивания монокристаллов, пленок, поликристаллических твердых тел, так и после их получения – в готовые кристаллы, пленки, слитки. Последнее необходимо для модифицирования состава и свойств приповерхностных слоев твердых тел, а также для получения $p-n$ -переходов в монокристаллах полупроводников. Способы введения примесей в процессах выращивания монокристаллов и пленок описаны выше. Здесь рассмотрим три основных метода легирования готовых кристаллов: вплавление, диффузию и ионную имплантацию.

4.1. ВПЛАВЛЕНИЕ

При вплавлении материал примеси (как правило, легирующий металл, например, индий в германии, алюминий в кремнии) в форме таблетки помещают на тщательно очищенную поверхность полупроводникового кристалла. Систему металл – полупроводник разогревают до температуры, равной или немного превышающей $T_{пл}$ эвтектики, но значительно более низкой, чем $T_{пл}$ полупроводника. Примесь понижает температуру плавления, и поэтому в месте контакта образуется расплав. В него диффундируют атомы примеси. Регулируя температуру в системе и массу взятой таблетки, можно варьировать концентрацию примеси в получившемся расплаве и глубину распространения расплавленной зоны, т. е. будущего $p-n$ -перехода. Для ограничения площади растекающегося расплава используют графитовые кассеты или нанесение масок из несмачиваемого расплавом вещества. Затем систему медленно охлаждают для рекристаллизации расплава, в процессе чего восстанавливается монокристаллическая область. При неполном плавлении таблетки после кристаллизации одно-

временно с p - n -переходом формируется и электрод, необходимый для электроконтакта с рекристаллизованной областью. Глубина вплавления (или толщина рекристаллизованного слоя) определяется по формуле:

$$x = (h d_M \sigma_{II} M_{II}) : [d_{II} (1 - \sigma_{II}) M_M], \quad (4.1)$$

где h – высота таблетки; d_M и d_{II} – плотности металла и полупроводника; M_M и M_{II} – их атомные массы; σ_{II} – растворимость полупроводника в расплаве металла.

4.2. ДИФФУЗИЯ

Для легирования твердых тел методом диффузии необходим разогрев до достаточно высоких температур, при которых очень медленный процесс диффузии может протекать с ощутимой скоростью. Такие температуры превышают половину $T_{пл}$ (К), которую называют температурой Таммана. Диффузия атомов примеси в твердых телах может протекать либо по междоузлиям, если диффундирующие атомы малы и могут там поместиться, либо по дефектам – вакансиям, где в узлах кристаллической решетки отсутствуют атомы (рис. 4.1, *а* и 4.1, *б* соответственно). Механизм одновременного перескока соседних атомов, обменивающихся местами (рис. 4.1, *в*), менее вероятен. Из схем видно, какую большую роль в скорости диффузии играет соотношение размеров и химических свойств диффундирующих атомов (диффузанта) и легируемых кристаллов.

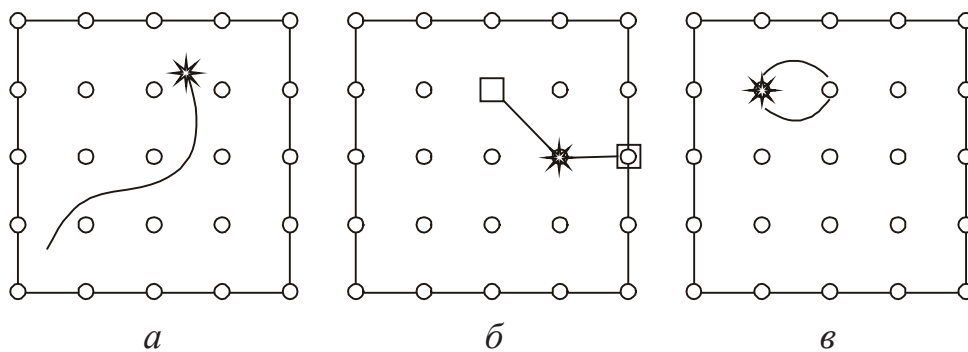


Рис. 4.1. Схемы диффузионных перемещений атомов примеси:
а – по междоузлиям; *б* – по вакансиям; *в* – кольцевой обмен

Скорость диффузии определяется коэффициентом диффузии (D), зависящим от природы веществ и температуры. Для управления количеством примеси и глубиной p - n -перехода диффузию проводят в два этапа. На первом введение в легируемое твердое тело нужного количества примеси

Q достигают, используя источник неограниченной мощности и регулируя температуру и длительность процесса (стадия загонки). На втором этапе задают нужный профиль распределения концентрации примеси в приповерхностном слое образцов, что обеспечивают путем перераспределения атомов примеси, находящихся вблизи поверхности, вглубь. Профиль распределения также регулируется путем варьирования времени и температуры процесса. Эту стадию процесса легирования называют разгонкой. Профили распределения примесей при легировании вплавлением и диффузией представлены на рис. 4.2.

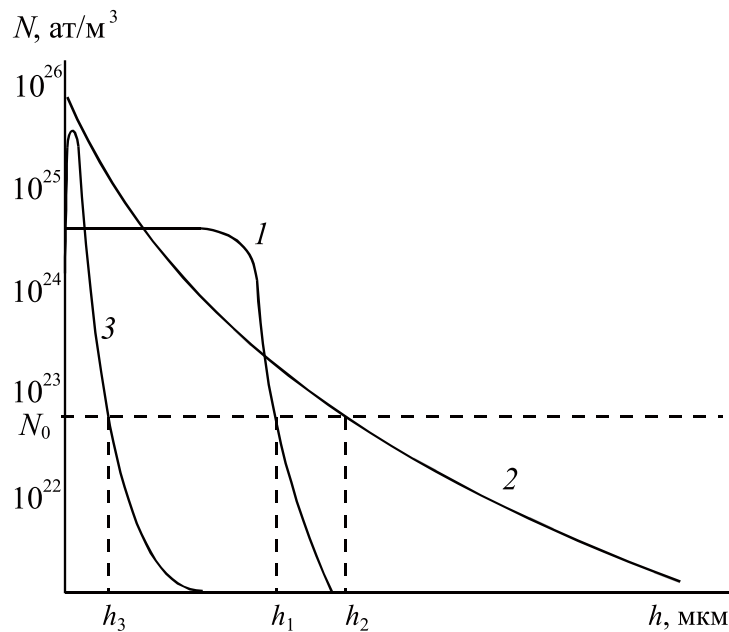


Рис. 4.2. Профили распределения примесей в кристаллах после легирования методами: 1 – вплавления; 2 – диффузии (после стадии загонки примеси из источника неограниченной мощности); 3 – ионной имплантации (h – глубина нахождения примеси в кристалле; N – концентрация примеси; N_0 – концентрация примеси до легирования; h_1 , h_2 и h_3 – глубина залегания p - n -перехода)

Форма профиля распределения примеси после стадий загонки и разгонки различается: после первой стадии кривая зависимости «концентрация примеси – расстояние от поверхности кристалла» более вогнутая (описывается первым законом Фика); после второй стадии имеет меньшую кривизну (описывается вторым законом Фика), поскольку распределение примеси на второй стадии выравнивается.

Если источник диффузанта имеет неограниченную мощность, то за время проведения процесса (t) поток диффузанта (J) остается постоянным.

Диффузия обусловлена градиентом концентрации диффундирующего вещества ($\partial N/\partial x$). Математически такую зависимость описывает первый закон Фика. Согласно ему, когда концентрация вещества изменяется лишь в направлении оси x , выражение для потока диффундирующего вещества имеет вид:

$$J(x) = -D(\partial N/\partial x). \quad (4.2)$$

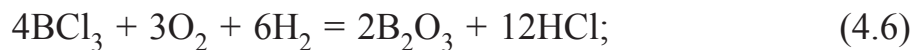
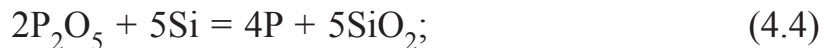
Масса введенной примеси, определяемая первым законом Фика, пропорциональна $\sqrt{D_1 t_1}$.

В случае, когда источник диффузанта ограничен, поток диффундирующих атомов постепенно ослабевает. Этот случай описывается вторым законом Фика

$$\partial N/\partial t = -\partial J/\partial x. \quad (4.3)$$

Пользуясь математическим аппаратом, на основании второго закона Фика можно рассчитать глубину проникновения примеси и глубину залегания p - n -перехода, которая пропорциональна $\sqrt{D_2 t_2}$.

Наиболее часто диффузию проводят методом открытой трубы. Для этого легируемые монокристаллы полупроводника помещают в кварцевую трубу, через которую при подогреве до 1100–1200 °С прокачивают находящийся в газообразном состоянии диффузанта в потоке инертного газ-носителя. Источниками донорных примесей в кремнии, германии являются хлорид и бромид фосфора(III), оксохлорид фосфора(V), реже – фосфин и арсин, оксиды фосфора и мышьяка, гидро- и дигидрофосфаты. Источники акцепторных примесей – это BCl_3 , Ga_2O_3 , Al. При диффузии имеют место не только физические, но и химические процессы на поверхности кристаллов:



Отметим, что $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{SiO}_2$ и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$ – фосфорсиликатное и борсиликатное стекла (ФСС и БСС), образующие пленки на поверхности кристалла кремния, являются источниками фосфора и бора на второй стадии диффузии, которую проводят при более высокой температуре. Фор-

мирование оксида кремния предохраняет поверхность кремниевых пластин от эрозии. После окончания процесса диффузии образующийся на поверхности стеклообразный слой стравливают.

Диффузия атомов примесей сквозь пленку SiO_2 , получаемую при термическом окислении кремния, протекает очень медленно (мал коэффициент диффузии). Этим пользуются для проведения локальной диффузии, когда основная часть поверхности кремния защищена маской из SiO_2 , а воздействию диффузанта подвергаются лишь открытые участки с заданной формой и размерами.

4.3. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ

Ионное легирование – это управляемое введение атомов в приповерхностный слой подложки путем бомбардировки ионами с энергией от нескольких килоэлектронвольт до нескольких мегаэлектрон-вольт (20–100 кэВ или 0,003–0,16 пДж). Идея управляемого ионного легирования полупроводников была выдвинута одновременно А. Ф. Иоффе (СССР) и У. Шокли (США) в 50-х гг. XX в., однако только в 1962–1964 гг. эту идею удалось воплотить на практике и получить высококачественные p – n -переходы.

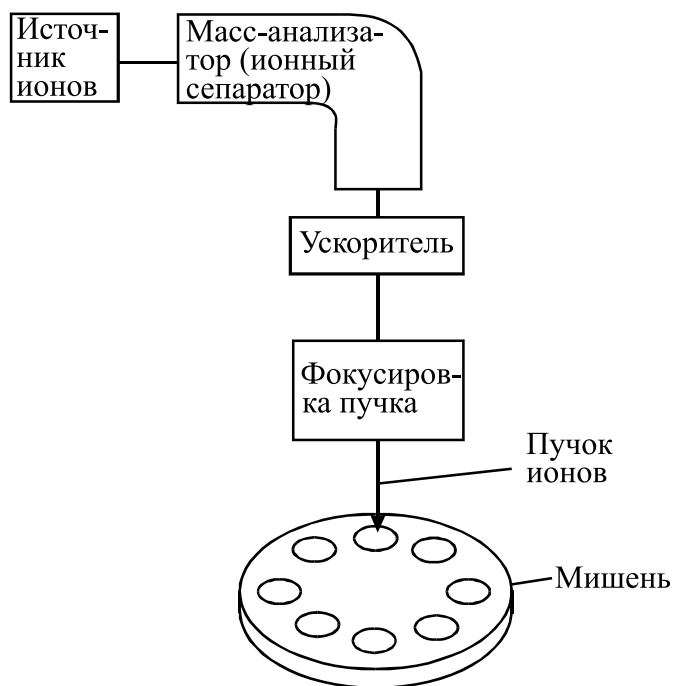


Рис.4.3. Схема установки для ионного внедрения

В установке для ионного легирования (рис. 4.3) атомы легирующего вещества под действием мощного электрического поля ионизируются и приобретают направленное движение. Энергия ионов определяется ускоряющим напряжением и кратностью ионизации. Пучок ускоренных ионов поступает в масс-сепаратор, где под действием сильного магнитного поля ионы разделяются по массам. Имеется возможность выделения строго одного сорта атомов, что позволяет экономить затраты на очистку легирующих веществ. В отличие от процессов диффузии и сплавления, которые являются равновесными и позволяют получать только термодинамически стабильные твердые растворы, при ионной имплантации возможно введение в приповерхностный слой любых примесей и в любых неравновесных концентрациях. Таким способом можно получать не только твердые растворы, но и разнообразные химические соединения (например, нитриды, карбиды кремния) при низких температурах.

В результате внедрения в приповерхностный слой атомов примеси образуется множество дефектов. При большой концентрации примеси образуется аморфная область. Для восстановления совершенства кристаллической решетки легированные кристаллы подвергают отжигу при температурах 400–800 °С, что значительно ниже, чем в процессах диффузии.

Количество внедренной примеси регулируют, варьируя плотность ионного тока и длительность процесса имплантации. Глубина проникновения примеси в кристалл определяется энергией легирующих ионов, которые, соударяясь с атомами или ионами в кристаллической решетке, прекращают движение после нескольких столкновений и остаются внедренными в твердое тело. Энергия ионов, а следовательно, и число столкновений до полного торможения определяются главным образом ускоряющим напряжением, хотя имеются и другие факторы, влияющие на глубину проникновения ионов и профиль распределения примеси. Так, движение ионов может происходить вдоль плоскостей кристаллической решетки (эффект каналирования). В таком случае пробег ионов в кристалле непредсказуемо увеличивается, что затрудняет расчет профиля распределения примеси и глубины p - n -перехода. Чтобы не допустить каналирования, кристалл ориентируют под небольшим углом относительно пучка ионов.

Профиль распределения атомов примеси в приповерхностном слое в отсутствие эффекта каналирования описывается гауссовой кривой (см. рис. 4.2). Характерной особенностью ионного легирования является малая глубина проникновения примеси, обычно не превышающая десятых долей микрона. Для сравнения глубина проникновения примеси при диффузионном легировании достигает 10–20 мкм. Предельная глубина проникно-

вения имплантируемых атомов примеси определяется мощностью используемых установок. В полупроводниковой технике легирование используют для получения $p-n$ -переходов, т. е. создания границ, по обе стороны которых находятся области кристаллов с разным типом проводимости. На рис. 4.2 $p-n$ -переходы расположены на расстоянии h от поверхности кристаллов, на котором концентрация исходной примеси равна концентрации примеси, введенной при легировании и обеспечивающей проводимость противоположного типа.

Можно использовать различные комбинации указанных методов легирования. Например, обогащенный примесью слой наносят на поверхность кристалла осаждением из раствора, а затем систему прогревают для перераспределения примеси вглубь. Такое многообразие позволяет варьировать природу и профиль распределения атомов примеси.

Глава 5

ПЛЕНКИ В ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

5.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПЛЕНКАХ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ, АДГЕЗИЯ К ПОДЛОЖКЕ

5.1.1. Применение пленок

Получение пленок и покрытий – быстро развивающаяся отрасль науки и техники. Потребителями соответствующих технологий являются, помимо радио- и электронной промышленности, производство средств связи и бытовой техники, точное приборостроение, авиа-, машино-, судостроение, производство различной фурнитуры, часовая промышленность и многие другие отрасли (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Классификация пленок и их применение

Тип	Химическая природа	Отрасль народного хозяйства	Назначение изделий
Металлические	Медь, железо, никель, кобальт, их сплавы, золото, палладий, платина, хром и др.	Приборостроение, электронная, часовая, радио-, авиапромышленность, машиностроение, промышленность средств связи, легкая промышленность	Защита от коррозии, металлизация пластмасс, изготовление печатных плат и интегральных схем (ИС), электроконтактов
Диэлектрические	Бинарные неорганические соединения: – оксиды, нитриды, сульфиды металлов, кремния; полимеры – фторорганические, кремнийорганические, полистирол, полиимид и др.	Электронная, радиопромышленность, средства связи, оптика, приборостроение и др.	Маски при изготовлении ИС, изолирующие элементы ИС, светофильтры, защита от коррозии, медицинская аппаратура и др.

Тип	Химическая природа	Отрасль народного хозяйства	Назначение изделий
Полупроводниковые	Кремний, арсенид галлия, оксид цинка, сульфид цинка, оксиды олова(IV) и титана(IV) и др.	Электронная промышленность, приборостроение, процессы записи информации и др.	Диоды, датчики, генераторы излучений, фотослой и т. д.

Слово «пленка» означает тонкий слой твердого вещества или жидкости, покрывающий другое твердое или жидкое вещество. Четкой грани между понятиями «пленка» и «покрытие» не существует, но, как правило, покрытия имеют большую, чем пленки, толщину. Толщина пленок обычно составляет от нескольких микрон до сотни микрон, а покрытий – от нескольких десятков до нескольких сотен микрон, а иногда и существенно выше (вспомним термин «дорожные покрытия»). Покрытие существует на поверхности твердого тела. Формирование пленки обязательно происходит на поверхности раздела двух фаз, но вовсе не обязательно дальнейшее существование пленки на этой поверхности. Твердофазные пленки, отделенные от поверхности, на которой они сформировались, могут использоваться для фильтрации, для диализа, как упаковочный и оберточный материал, как мембраны, как защитные средства, ламинаты, фоторезисты. Во всех этих случаях, несмотря на малую толщину, пленки сохраняют свою целостность, т. е. характеризуются когезией – прочностью, силой взаимодействия, сцепления составляющих ее частиц.

Пленки изготавливаются на поверхности металлов, полупроводников, диэлектриков и часто остаются на этой основе для выполнения ряда функций (создания защитного, электропроводящего, магнитного, декоративного слоя). Возникающую между основой (подложкой) и пленкой связь называют адгезией. Исходя из вышесказанного понятно, что понятие «пленка» отличается от понятия «слой», поскольку пленки характеризуются наличием у них таких свойств, как когезия и адгезия к подложке. В каждом конкретном случае необходимо, чтобы пленки обладали и другими специально заданными свойствами (магнитными, оптическими, механическими).

В дальнейшем мы будем рассматривать лишь твердофазные пленки. Методы их получения разнообразны. Можно выделить физические и химические способы получения. Можно различать фазовое состояние прекурсора для получения пленок. Так, формирование пленок может происходить из газовой фазы (парофазные методы, вакуумные технологии,

плазмохимические методы) или из жидкой фазы (растворы, реже расплавы). Химические методы получения пленок основаны на использовании разнообразных химических реакций: гидролиз, окисление или восстановление в растворах, взаимодействие поверхности твердого тела с окислителем (восстановителем) в паровой фазе, процессы диспропорционирования, обмена в растворах или в парах, реакции термического разложения в паровой фазе, полимеризации и поликонденсации и др.

5.1.2. Стадии формирования

Процесс формирования пленок включает несколько стадий: 1) массоперенос вещества, необходимого для формирования и роста пленки, из объема окружающей среды к подложке; 2) адсорбция вещества на поверхности подложки; 3) химическое взаимодействие; 4) формирование твердой фазы – зародышеобразование и рост зародышей, их срастание; 5) десорбция газообразных (или растворимых в окружающей среде) продуктов; 6) массоперенос десорбирующихся веществ от поверхности подложки в объем окружающей среды.

Вслед за срастанием зародышей могут происходить явления рекристаллизации с полным или частичным сращиванием образующихся зерен друг с другом. Так формируются и растут поликристаллические, нанокристаллические, рентгеноаморфные пленки. При формировании эпитаксиальных пленок происходит наслаивание кристаллических плоскостей на подложку, причем подложка и пленка имеют сходные параметры кристаллической решетки.

Стадия № 3 в случае физических методов формирования пленок отсутствует. В процессе формирования пленок эти стадии многократно повторяются. Наиболее медленная из них (лимитирующая) определяет кинетику процесса в целом. Такими лимитирующими стадиями могут быть диффузия, кристаллизация (включающая процессы зародышеобразования и роста зародышей), химический процесс. Регулирование скорости зародышеобразования, роста зародышей и их срастания друг с другом, синхронности этих процессов на разных участках поверхности подложки позволяет управлять микроструктурой пленок. Напомним, что более подробно вопросы термодинамики и кинетики зародышеобразования и роста зародышей рассмотрены в разделе 3.1.

Следует иметь в виду, что формирование пленок протекает на поверхности раздела фаз. Эта поверхность характеризуется определенной в каж-

дом конкретном случае морфологией, энергетикой и нередко имеет сложный электростатический рельеф. Подложка влияет на ориентацию зародышей, их анизотропный рост, процессы кристаллизации.

Адсорбирующиеся на поверхности подложки атомы (молекулы, ионы, малоатомные кластеры) обладают той или иной подвижностью, величина которой зависит не только от природы вещества подложки, имеющих на ней примесей, но и от температуры подложки. Явление термостимулированной диффузии атомов по подложке играет огромную роль в формировании и росте зародышей. С ростом температуры подложки ее ориентирующее действие усиливается. Вместе с тем увеличивается и вероятность отрыва адсорбирующихся атомов (молекул) от поверхности (испарение, растворение).

Сложный геометрический и энергетический рельеф реальных поверхностей обуславливает тот факт, что скорость формирования и роста зародышей пленки на разных участках подложки различается, а последовательность указанных выше стадий хотя и обязательна, но в целом в каждый заданный момент роста пленки многие из них протекают параллельно. Более того, рост пленки сопровождается рекристаллизационными процессами.

Важно подчеркнуть, что скорость зародышеобразования, роста зародышей и их срастания, а также соотношение этих скоростей часто изменяются по мере увеличения толщины пленок, что приводит к изменению структуры пленок. Так, например, очень тонкие пленки обычно мелкозернисты. Адгезионное взаимодействие с подложкой сдерживает рекристаллизацию. Наличие посторонних веществ замедляет рост зародышей и их срастание. Примером может служить использование блескообразующих добавок в случае электроосаждения пленок металлов.

5.1.3. Адгезия пленок

В каждом конкретном случае пленки должны обладать комплексом свойств, определяющих область применения. Так, прочная адгезия пленок к подложке необходима, когда пленки выполняют функции защиты от воздействия внешней среды. Прочная адгезия не нужна, если изготавливается пленка полиэтилена или металлическая фольга.

Адгезия – свойство, характеризующее связь, сцепление между поверхностями двух взаимодействующих тел. Когезия – взаимодействие между собой атомов, ионов, частиц внутри твердого материала в отсутствие границы контакта или раздела. Для нарушения этих связей необходимо внешнее воздействие определенной величины. Адгезия является синонимом

русского слова «прилипание». Адгезионное взаимодействие может возникать между двумя жидкостями, жидкостью и твердым телом, между двумя твердыми телами.

Количественно адгезию можно измерить, нарушив адгезионный контакт. При этом прилагается усилие не просто на преодоление адгезионного взаимодействия, но и совершается механическая работа, направленная на деформацию системы, на преодоление сил трения, на когезионное разрушение. По этой причине измеряется не собственно адгезия, а адгезионная прочность (АП) системы. АП характеризует способность адгезионного соединения сохранять свою целостность и измеряется силой, которую необходимо приложить, чтобы разрушить связь между адгезивом и субстратом. В зависимости от способа измерения эту силу определяют либо относительно единицы площади адгезионного контакта, либо относительно ширины отслаиваемой полоски пленки. Соответственно, АП измеряется либо в единицах давления (Па), либо в единицах энергии.

АП в производных единицах:

$$1 \text{ кгс/см} \approx 10^3 \text{ Н/м} = 10^3 \text{ Дж/м}^2; 1 \text{ дин/см}^2 = 10^{-1} \text{ Н/м}^2 = 10^{-1} \text{ Па}.$$

Теории, объясняющие и прогнозирующие адгезионное взаимодействие, можно разделить на две группы. В одной из них рассматривают процессы формирования связей. Эта группа включает адсорбционную, диффузионную, микрореологическую, термодинамическую теории.

Адсорбционная теория рассматривает процесс адгезионного взаимодействия с позиций формирования контакта. При этом важнейшую роль играют смачивание, адсорбция, проявление вандерваальсова (молекулярного), донорно-акцепторного или кулоновского взаимодействия. В результате взаимодействия последних двух видов возникает двойной электрический слой, который препятствует разрушению адгезионного контакта при отрыве или отслаивании пленок. Согласно этой теории необходимыми условиями проявления такого рода адгезионного взаимодействия является наличие у контактирующих веществ полярных групп в молекулах, наличие носителей заряда, ответственных за образование двойного электрического слоя (области пространственного заряда), а также атомов, способных быть донорами электронных пар (например, в составе адсорбирующегося вещества) и акцепторами этих пар (например, в составе подложки или субстрата).

Данная теория обладает некоторой прогнозирующей способностью, обеспечивает возможность управления адгезионным взаимодействием путем изменения параметров системы (температуры, давления), а также подбора при пленкообразовании подходящих растворителей. Она наиболее

применима к процессам получения пленок из растворов, протекающим в результате реакций поликонденсации, полимеризации. Недостатком теории является невозможность объяснить экспериментальные факты превышения теоретически определенной адгезионной прочности по сравнению с экспериментально измеренной АП.

Диффузионная теория также рассматривает процесс адгезионного взаимодействия с позиций формирования контакта. В приповерхностных слоях контактирующих тел протекают процессы диффузии, которые принципиальным образом изменяют площадь адгезионного взаимодействия. Так, взаимное проникновение двух полимеров на глубину 0,5–10 нм приводит к увеличению площади адгезионного контакта в 3–5 раз. Необходимыми условиями диффузии являются: а) взаимная растворимость (термодинамическое условие); б) подвижность частиц (атомов, молекул, сегментов макромолекул).

Эта теория создавалась на опыте формирования пленок из растворов и расплавов органических веществ, а также в процессах полимеризации. Тем не менее она может быть применена для формирования пленок металлов в процессах их катодного напыления, электрохимического восстановления из растворов. В обоих случаях атомы металла имеют поставляемую внешним электрическим полем энергию, достаточную для проникновения в приповерхностный слой подложки.

Благоприятные для диффузии условия создаются при осаждении пленок из растворов на пористую, набухшую поверхность, содержащую микрокапилляры. Низкотемпературная диффузия может протекать в наноструктурированных системах, например, рентгеноаморфных пленках двух контактирующих металлов.

Микрореологическая теория адгезионного взаимодействия предполагает механическое зацепление впадин и выступов на поверхности подложки и внутренней стороне пленки. Такое взаимодействие называют «кнопочным» или «замковым». При его реализации резко увеличивается площадь адгезионного контакта.

Термодинамическая теория объясняет адгезионное взаимодействие с позиций энергетики поверхности. Формирующее пленку вещество (адгезив) смачивает подложку, если свободная поверхностная энергия подложки больше, чем адгезива. Большое значение имеет химическая природа подложки и среды, из которой формируется пленка (например, растворитель), чистота и микроструктура поверхности подложки. Примерами, демонстрирующими справедливость этой теории, являются процессы осаждения металлов из растворов, когда требуется тщательное обезжиривание поверхности подложки и удаление с нее слоя оксидов.

Все эти теории имеют ограниченное применение, не могут объяснять и прогнозировать ряд зависимостей, не являются количественными.

Другая группа теорий рассматривает адгезионное взаимодействие с позиций его разрушения. К этим теориям относятся: релаксационная, электрическая, реологическая (слабых граничных слоев), электрорелаксационная.

Согласно релаксационной теории при приложении внешней силы к пленке под действием нагрузки накапливаются локальные нарушения. Это накопление стимулируется за счет тепловых колебаний в системе. Адгезионная прочность зависит от сопротивления разрушению и от длительности воздействия нагрузки. Данная теория позволяет анализировать и учитывать роль внутренних напряжений, которые, исходя из экспериментальных данных, способствуют расслаиванию в системе пленка – подложка и уменьшают АП.

Электрическая теория рассматривает процесс разрушения адгезионного соединения как разрушение двойного слоя конденсатора, т. е. преодоление энергии электростатического взаимодействия. Примером такого адгезионного взаимодействия является прилипание наэлектризованной ткани, бумаги, красящего порошка к пластине полупроводника.

Реологическая теория рассматривает разрушение адгезионного соединения по когезионному механизму. Причиной такого разрушения является формирование слабых граничных слоев на границе раздела пленка – подложка. Уменьшение прочности приповерхностного слоя подложки может наблюдаться при ее перетравливании (разрыхлении поверхности), при наличии на поверхности раздела посторонних веществ. Примером могут быть пары воды, водород, оксо- и гидроксосоединения, образование которых характерно при осаждении пленок металлов из растворов. Ослабление граничных слоев происходит, когда в них концентрируются внутренние напряжения. Одной из причин такого явления может быть различие коэффициентов линейного термического расширения пленки и подложки.

Электрорелаксационная теория в наиболее полном виде рассматривает механизм явлений, имеющих место в процессе разрушения адгезионных соединений, и объединяет релаксационную и электрическую теории. Согласно ей разрушение адгезионного соединения начинается с элементарных актов разрушения отдельных связей под действием нагрузки и флуктуаций тепловой энергии. Постепенно количество элементарных актов накапливается, превышает критическое, активизируется процесс разрыва, действие нагрузки исключает рекомбинацию связей.

Макроскопическое разрушение происходит в процессе накопления локальных разрушений, протекает во времени, характеризуется сопро-

тивлением разрушению, длительностью приложения разрушающей нагрузки, т. е. релаксационными явлениями. По этим причинам АП может иметь разные значения в зависимости от того, с какой скоростью было приложено разрушающее усилие – рывком или постепенно.

Согласно электрорелаксационной теории

$$AP = A_{эл} + A_{деф}, \quad (5.1)$$

где $A_{эл}$ – работа, затрачиваемая на преодоление сил электростатического взаимодействия различного происхождения; $A_{деф}$ – механическая работа по преодолению сопротивления разрушению (деформация, силы трения).

Электростатическое взаимодействие включает как кулоновские силы, действующие на границе раздела, так и различные виды электронного взаимодействия (образование химических связей, вандерваальсово взаимодействие).

Согласно данной теории наибольшая АП реализуется при одновременном механическом и химическом взаимодействии между пленкой и подложкой. Примером может быть случай ионсорбции, когда пленка металла при его восстановлении из раствора удерживается на поверхности полимера, имеющего карбоксильные группы, за счет образования прочных связей $Me-O-C$. Другим примером является формирование связей $Me-O-Si$ на поверхности стекла с нанесенной на него пленкой оксида металла.

5.1.4. Методы определения адгезионной прочности

При количественной оценке адгезии АП измеряется как усилие, затрачиваемое на разрушение адгезионного соединения либо путем последовательного расслаивания (расщепления), либо путем нормального отрыва. В первом случае пленка готовится в виде узкой полоски заданной ширины l . Ее конец механически отделяют от подложки и далее строго под углом в 90° медленно производят отслаивание, измеряя необходимое для этого усилие F .

$$AP = F/l. \quad (5.2)$$

Этим методом АП измеряется в единицах энергии, Н/м. Другой метод заключается в изготовлении пленки в форме круга, к которому по всей площади S прикрепляется (приклеивается, припаивается) штырь. Измеряют силу, требующуюся для нормального отрыва, производимого медленно с постепенно увеличивающейся нагрузкой. В этом случае

$$AP = F/S. \quad (5.3)$$

Этим методом АП измеряется в единицах давления, Па. Измеряемая величина АП зависит от метода и условий измерения, от длительности приложения нагрузки, от угла между вектором силы и плоскостью подложки. Определение АП предполагает разрушение системы.

Определить адгезию без разрушения системы можно лишь косвенными методами. Адгезионное взаимодействие влияет на оптические свойства пленок и может косвенно оцениваться по отражательной способности. Адгезионное взаимодействие слабо проводящей электрический ток пленки с хорошо проводящей подложкой может оцениваться по величине электросопротивления системы.

Полуколичественно оценить адгезию можно методами нанесения сетки царапин, перегибов, истирания, термоциклических испытаний. В каждом случае условия проведения испытаний строго определены и гостированы.

В случае нанесения сетки сквозных царапин пленка может отслаиваться, отшелушиваться при достижении достаточно малого расстояния между царапинами. Величина расстояния задается для данного сорта изделий. Адгезия считается достаточной, если отслаивания пленки не происходит. В методе перегибов адгезия пленки удовлетворительна, если она выдерживает заданное число перегибов на определенный в каждом конкретном случае радиус перегиба. При истирании с заданной нагрузкой и интенсивностью конкретным абразивным материалом пленка не должна отслаиваться. Термоциклирование включает испытания в условиях резкой смены температур, причем перепад температур, длительность выдержки изделия и число циклов, которые пленка должна выдержать без отслаивания и растрескивания, задаются. Отслаивание происходит в результате возникновения внутренних напряжений на границе контакта пленка – подложка при различии их коэффициентов термического расширения.

5.2. СВОЙСТВА ПЛЕНОК, МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ, ВЗАИМОСВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ ПЛЕНОК

В данном разделе мы рассмотрим лишь некоторые свойства пленок, представляющие наибольший практический интерес, а также характерные корреляции между свойствами. Особое внимание уделим влиянию толщины пленок на ряд свойств и методам определения толщины, получившим наибольшее распространение.

5.2.1. Толщина пленок, влияние на другие свойства пленок, методы измерения

Тонкие пленки, в которых отдельные объемные или плоские частицы не соприкасаются друг с другом, называются *островковыми*. Они, как правило, плохо проводят электрический ток, даже если состоят из частиц металла. От структуры тонких пленок зависит удельное электросопротивление, которое с ростом толщины приближается к значениям, характерным для массивного материала. Толщина пленок определяет величину их электрического сопротивления.

От толщины пленок зависит величина внутренних напряжений. С ростом толщины внутренние напряжения накапливаются. Поскольку внутренние напряжения ослабляют адгезионное взаимодействие пленок с подложкой, адгезия толстых пленок меньше, чем тонких. С ростом толщины пленок обычно уменьшается их пористость и растет защитная способность. Увеличение толщины пленок приводит к росту их прочности на разрыв. С ростом толщины нередко меняется не только структура, но даже и состав пленок.

Наиболее часто толщину пленок h определяют весовым методом:

$$h = (m_2 - m_1) : Sd, \quad (5.4)$$

где m_2 и m_1 – масса изделия после и до нанесения пленки; S и d – площадь пленки и ее удельная плотность. Метод чаще используется в лабораториях, но не в производстве. Точность определения толщины зависит от точности взвешивания, измерения площади пленки и соответствия величины d справочным данным.

В технике получил распространение метод шлифов. Для измерения шлифуют образец с пленкой под очень малым углом α к плоскости поверхности так, чтобы проявилась граница пленка – подложка. Толщину пленок h рассчитывают по формуле:

$$h = x \operatorname{tg} \alpha, \quad (5.5)$$

где x – протяженность пленки от начала шлифа до места перехода пленка – подложка. Наибольшую трудность представляет точное определение угла α , для чего требуется специальное оборудование.

Разновидностью метода шлифов является метод шара. С помощью стального шара в пленке насквозь вышлифовывают лунку. Толщина пленки определяется по формуле:

$$h = (d_1^2 - d_2^2) : 4D, \quad (5.6)$$

где d_1 и d_2 – внешний и внутренний диаметр лунки, D – диаметр шара. Точность этого метода выше.

Метод цветowych оттенков Ньютона заключается в формировании интерференционной картины при наличии пленки с различающейся на разных участках толщиной. Для получения такого образца участки пленки частично растворяют (обрабатывают травителем). Интерференционную картину наблюдают в микроскоп. Цвет полос и их число сравнивают с табличными данными для аналогичных пленок. Таким способом можно измерить толщину пленок нанометровых размеров. Его аналогом является наблюдение интерференционной картины на ступеньке пленка – подложка, которую нужно заранее изготовить. Необходим интерференционный микроскоп. Точность измерения толщины – до 0,1 мкм.

Существует множество других методов (например, кулонометрический, по сдвигу резонансной частоты кварцевого генератора и т. д.). Их изобилие подчеркивает сложность определения толщины тонких пленок.

5.2.2. Пористость пленок, методы измерения

Пористость пленок влияет на их газопроницаемость, электрофизические параметры, коррозионную стойкость, защитную способность, оптические свойства. Различают поры замкнутые и сквозные, поры нанометровых и микрометровых размеров. Причинами появления пор бывают недостаточная смачиваемость поверхности подложки и растущей пленки при ее осаждении из растворов или расплавов, возникновение пузырьков газа, оседание частиц шлама, пыли, возникновение внутренних напряжений и растрескивание пленки, недостаточное срастание зерен в процессах кристаллизации, что, в свою очередь, может быть следствием сегрегации примесей по межзеренным границам.

Распространение получили коррозионные методы выявления пор, которые заключаются в обработке пленки растворами, содержащими вещества, образующие с материалом подложки окрашенные соединения. Так, например, пленки на стали обрабатывают подкисленным раствором гексацианоферрата(III) калия. При этом в порах происходит образование продукта взаимодействия с ионами железа(II) синего цвета. Пленки на стали обрабатывают также подкисленным раствором сульфата меди. В порах в результате реакции контактного вытеснения образуются желтовато-розовые кристаллы меди. Пленки на никелевых подложках обрабатывают раствором диметилглиоксима, образующего красные точки продукта взаимодействия в местах пор.

Используют также электрографические методы, заключающиеся в анодном окислении материала подложки сквозь поры. Распространены методы химического подтравливания пленки в парах реагентов (например, азотной кислоты), в растворах, в которых происходит коррозия пленки и поры становятся заметнее. В технике применяется метод определения пор по маслостойкости, т. е. массы масла, которое впитывает пленка. Зная плотность масла, легко вычислить суммарный объем пор.

Пористость отвечает за защитную способность пленок по отношению к материалу подложки. Поэтому методы выявления пор пригодны и для определения защитной способности. Вместе с тем защитная способность зависит также от устойчивости пленок к различным воздействиям – химическим, термическим, механическим. Одним из способов определения защитной способности является изучение разрушения пленок в агрессивных средах. В процессе такого исследования различают коррозионное разрушение пленок с образованием новых пор и увеличением их размеров; унос массы пленок, растрескивание и отслаивание, образование продуктов коррозии на поверхности пленок.

5.2.3. Механические свойства пленок

К механическим свойствам твердых тел, в том числе и пленок, относят прочность, упругость, пластичность, износостойкость, внутренние напряжения.

Под действием нагрузки P возникают внутренние силы упругости – напряжения σ , вычисляемые относительно единицы площади сечения пленки, перпендикулярной приложенной нагрузке и равной S_0 :

$$\sigma = P/S_0. \quad (5.7)$$

Под влиянием нагрузки происходит деформация ε – изменение формы и размеров твердого тела, в нашем случае пленки.

$$\varepsilon = \Delta l/l_0, \quad (5.8)$$

где Δl – изменение размеров; l_0 – исходные размеры пленки.

Согласно закону Гука упругая деформация σ и вызывающая ее сила упругости пропорциональны, а связывающий их коэффициент E называют модулем упругости:

$$\sigma = \varepsilon E. \quad (5.9)$$

Если нагрузка P превышает предел упругости $P_{пл}$, происходит пластическая деформация, т. е. изменение формы, размеров становится необратимым. Так, пластичность, или относительное удлинение пленок Ni-P, составляет 0,5–2,5 %, пленок гальванически осажденного никеля – от 6 до 30 %, пленок Ni-B – 0,15–0,5 %, пленок химически осажденной из растворов меди – 0,3–3,5 % (после прогрева 18–35 %), а гальванически осажденной меди – 11–15 %.

В технике пластичность пленок оценивают также по числу перегибов на 180° при заданном радиусе перегиба до растрескивания. Чем меньше заданный радиус, тем меньшее число перегибов может выдержать пленка. Так, при радиусе перегиба 0,1 мм пленки меди выдерживают от 0,5 до 4 перегибов, в зависимости от метода получения пленок.

Прочность пленок на разрыв определяют как отношение предельной нагрузки $P_{пред}$ к площади сечения пленки S на момент ее разрыва. Так, прочность пленок меди на разрыв составляет 200–400 Н/мм².

Твердость – это сопротивление материала местной пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела – индентора. Ее измеряют в единицах Па или Н/мм². Для измерения твердости тонких пленок по Виккерсу (так называемая микротвердость H_V) в пленку под нагрузкой P вдавливают алмазную пирамидку. Она оставляет след с диагональю d .

$$H_V = 1,8544 P / d^2. \quad (5.10)$$

В этом случае нагрузки невелики и составляют от 1 до 200 г. Отпечаток измеряют, как правило, с помощью микроскопа. Пленки должны иметь достаточную толщину (как правило, не менее 20–30 мкм), чтобы влияние подложки не искажало результат измерений.

При измерении твердости массивных тел используют метод Бринелля, согласно которому в исследуемый материал вдавливают стальной шар. Нагрузка при этом составляет 20–30 кг, а твердость измеряется как отношение величины нагрузки к площади отпечатка. Твердость цветных металлов находится в пределах 500–10 000 Н/мм². Микротвердость пленок осажденной из растворов меди колеблется в пределах 560–850 Н/мм², гальванически осажденного никеля – 1500–4000 Н/мм², химически осажденных пленок Ni-P и Ni-B – от 4000 до 13 000 Н/мм².

Износостойкость определяет сопротивление изнашиванию и измеряется как унос массы или изменение размеров при заданных условиях истирания образца. Измерить износостойкость можно только в сравнении с эталоном. В качестве истирающего материала применяют сталь, фетр, тампоны, смоченные, например, в спиртово-бензиновой смеси.

Помимо рассмотренных свойств важнейшее значение имеют электрофизические свойства пленок, такие как удельное сопротивление, величина и тип проводимости, подвижность носителей заряда, температурная зависимость электропроводности, фотопроводимость и ее спектральная зависимость. Особое место занимают оптические свойства пленок – поглощательная, отражательная, рассеивающая способность, коэффициент преломления. Широко применяются пленки, обладающие каталитическими свойствами. Так, термокаталитическая активность важна в газовых сенсорах, фотокаталитическая активность – в преобразователях солнечной энергии в химическую, способность к фотохимическим превращениям – для фотографической записи информации и др.

5.3. ВАКУУМНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК

5.3.1. Механизмы формирования пленок при протекании физических процессов

К вакуумным методам получения пленок относятся термическое испарение и катодное распыление. В обоих случаях происходит переход вещества из твердой фазы в паровую фазу или низкотемпературную плазму при давлении, пониженном на несколько порядков по сравнению с атмосферным, с последующей конденсацией вещества на подложке. Доминируют физические процессы. Стадиями формирования и роста пленок являются следующие.

1. Создание паровой фазы заданного состава с определенным давлением, температурой.

2. Адсорбция атомов, молекул, ионов, эффективность которой определяется коэффициентом конденсации α , равным отношению числа адсорбированных атомов к числу падающих; α зависит от температуры подложки, состояния поверхности, природы атомов, угла падения.

3. Поверхностная диффузия – миграция. Она ускоряется с увеличением температуры пучка падающих атомов и подложки.

4. Флуктуационное образование зародышей. Могут образовываться как двумерные ($2D$), так и трехмерные ($3D$) зародыши.

5. Рост зародышей. Строительный материал для роста зародышей поставляется в основном в результате миграции атомов, адсорбированных на подложке. Возможной является также миграция малоатомных кластеров. Кроме того, небольшая часть строительного материала поставляется не-

посредственно из паровой фазы. Возможным является механизм созревания, согласно которому менее устойчивые малые частицы испаряются, подпитывая более крупные соседние частицы.

6. Срастание зародышей с формированием пленки может происходить несколькими путями.

А. Согласно представлениям Фольмера и Вебера образуются трехмерные зародыши, которые не перемещаются по подложке, не взаимодействуют друг с другом, т. е. не коалесцируют, не коагулируют. В процессе увеличения размеров они перекрываются друг с другом и, срастаясь, образуют пленку.

Б. Согласно представлениям Франка и Ван дер Мерве вначале на подложке образуется бесструктурный слой адсорбированных атомов, который под влиянием ориентирующего действия подложки кристаллизуется, продолжая кристаллическую структуру подложки. При этом могут образовываться дислокации в результате неполного соответствия параметров кристаллической решетки подложки и образующейся эпитаксиальной пленки. Примером может быть формирование эпитаксиальной пленки кремния на монокристалле кремния или оксида алюминия.

В. Странский и Крастанов впервые обнаружили формирование пленок из двумерных зародышей кремния, германия на подложках из золота и серебра. В этом случае зародыши разрастаются в плоскости подложки, но не растут в высоту до момента их соприкосновения друг с другом.

Г. Зародыши взаимодействуют друг с другом, будучи подвижными на поверхности подложки. Результатом является их коалесценция с образованием непрерывной кристаллической решетки или коагуляция, если сохраняется граница раздела частиц, а единая кристаллическая решетка не образуется. Перемещение частиц по подложке и их ориентация являются термически стимулируемыми явлениями. Они могут также активироваться электрическими полями на поверхности подложки (например, создаваемыми дислокациями) или полями упругих деформаций.

Отметим, что на стадиях 2–6 подложка играет роль своеобразного катализатора, определяя скорость протекания указанных процессов. Новые слои пленки наращиваются посредством повторения образования зародышей на поверхности ранее образовавшихся или в стыках между ними, роста зародышей, их коагуляции или коалесценции, последующей рекристаллизации с образованием вторичных зерен, агломератов. В процессе роста пленок происходит прорастание ряда дефектов (пор, дислокаций и др.) сквозь толщу, накапливаются внутренние напряжения, пленка может захватывать остаточные газы и пары.

5.3.2. Состав пленок, получаемых термическим испарением, катодным напылением

Вакуумные методы позволяют осаждать пленки металлов, ряда оксидов, халькогенидов, галогенидов, карбидов металлов, углерода, нередко – полимеров. Эти методы стали возможными с развитием техники получения глубокого вакуума (от 1 до 10^{-4} Па), а также достижения достаточных для технических целей скоростей роста пленок. Так, в 60-х гг. прошлого века вакуумные методы позволяли наносить лишь пленки субмикронных толщин, и областями их применения были оптика, электроника, декоративная отделка изделий. Такие пленки не могли выполнять защитные функции и характеризовались недостаточной стабильностью. В настоящее время методом термического испарения возможно получение пленок алюминия, никеля, вольфрама, молибдена толщиной в десятки и сотни микрон.

Преимуществами вакуумных технологий являются отсутствие наводораживания, свойственного процессам восстановления металлов из растворов, высокая чистота пленок, возможности комбинирования разных материалов, нередко – высокая адгезия пленок.

Наиболее распространены методы термического испарения и катодного напыления. В обоих случаях доминирующими являются чисто физические процессы типа твердое – пар (или плазма) – твердое (пленка).

При катодном напылении с большей скоростью распыляются и переходят в атомарное состояние атомы с меньшей молекулярной массой, химические связи при распылении разрушаются.

При термическом испарении состав пара соответствует составу испаряющегося (или распыляемого) твердого тела, если оно состоит из простого вещества (металл, углерод). Состав пара сложных веществ не соответствует составу исходного материала. Действует закон Рауля, согласно которому относительное понижение давления пара растворителя пропорционально мольной доле растворенного вещества. Более того, химический и фазовый состав формирующейся пленки отличается как от исходного состава вещества, так и от состава пара, если при испарении вещества происходит термическое разложение.

Так, при испарении интерметаллида Ni_3Sn_4 получается пленка, состоящая из частиц индивидуальных компонентов, причем относительное содержание олова завышено по сравнению с исходным материалом в первоначальных слоях пленки и постепенно убывает по мере ее роста. При испарении веществ нестехиометрического состава (оксидов, халько-

генидов и др.) изменяется степень отклонения от стехиометрического состава: происходит уменьшение содержания более летучего компонента, который удаляется при вакуумировании системы.

Зависимость состава осаждаемых пленок от состава паровой фазы используют для получения пленок сложного состава или для послойного нанесения пленок разных веществ. Например, для получения пленок тугоплавкого карбида кремния можно раздельно испарять кремний и углерод, что вполне технически доступно. Формирование нужного соединения происходит из нанокластеров обоих компонентов при прогреве до намного более низких температур, чем температура плавления требуемого карбида.

Необходимо отметить, что тонкие пленки (обычно толщиной менее микрона) являются термодинамически нестабильными, но их переход в более стабильное состояние кинетически заторможен. Причинами отклонения состояния тонких пленок от термодинамически равновесного являются как особенности их фазового состава, так и особенности микроstructures. Как правило, пленки, полученные вакуумными методами, состоят из зерен малого размера. Нередко они являются рентгеноаморфными. Типичным примером являются пленки, получаемые термическим испарением углерода, которые именно благодаря бесструктурному, аморфному состоянию нашли широкое применение в электронно-микроскопических и электронографических исследованиях.

5.3.3. Термическое испарение

При термическом испарении вакуумирование системы необходимо для понижения температуры испарения вещества, а также для предотвращения окисления компонентов, формирующих пленку. Формирование пленки протекает с ощутимой скоростью при создании парциального давления испаряющегося вещества 1,33 Па и выше. Точнее, критическое давление конденсации $p_{кр}$ определяется соотношением:

$$p_{кр} = A \exp(U+\Delta)/RT_{кр}, \quad (5.11)$$

где A – константа; U – теплота адсорбции; Δ – теплота ассоциации; $T_{кр}$ – критическая температура конденсации. Из этого соотношения следует, что для формирования пленки методом термического испарения важно не только обеспечить достаточное давление пара испаряющегося вещества, но и условия его эффективной конденсации. Конденсация может не происходить на слишком сильно разогретой подложке, при недостаточном давлении пара.

Давление пара испаряющегося вещества зависит от температуры испарителя. Скорость испарения зависит от температуры испаряющегося вещества. Из кинетической теории газов следует, что

$$1/2mv^2 = 3/2kT, \quad (5.12)$$

где m – масса частиц (атомов, молекул); v – средняя квадратичная скорость молекул; T – температура испарителя.

С другой стороны:

$$v = \alpha p_s \sqrt{M / 2 \pi k T} \quad \text{или} \quad v = 0,0585 p_s \sqrt{M / T}, \quad (5.13)$$

где α – коэффициент Лэнгмюра; p_s – давление насыщенного пара; M – молярная (атомная) масса.

Рассмотрим смысл коэффициента Лэнгмюра. Процесс конденсации атомов (молекул) на подложке из паровой фазы имеет три стадии: 1) соударение атома (молекулы) с подложкой, при котором рассеивается большая часть его кинетической энергии; 2) адсорбция атома; 3) перемещение атома по поверхности подложки, в результате чего атом может как встроиться в растущие зародыши, так и испариться. Поэтому процесс кристаллизации из паровых пучков характеризуется коэффициентом конденсации, который определяется как отношение числа атомов, встроившихся в решетку, к числу атомов, достигших поверхности конденсации. Величина α зависит от природы атомов, от скорости рассеяния энергии атома, а следовательно, от температуры подложки, от присутствия на ней монослоя «холодных» атомов остаточных газов, от теплоты адсорбции на подложке и ее чистоты, от микрорельефа поверхности, который задает плотность мест закрепления атомов в решетку.

Испаряющиеся молекулы (атомы) могут сталкиваться на своем пути с другими атомами или молекулами, в том числе с молекулами остаточного газа, поэтому их путь не прямолинеен, а кинетическая энергия при столкновениях может уменьшаться. Поэтому важной характеристикой является длина свободного пробега λ . Она определяется давлением в системе согласно соотношению:

$$\lambda = kT / \sqrt{2\pi\delta^2 p} = mv^2 / 3\sqrt{2\pi\delta^2 p}, \quad (5.14)$$

где p – давление в системе, δ – эффективный диаметр молекул,

Так, при $p = 1,33 \text{ Па}$ $\lambda = 4,7 \text{ мм}$, а при $p = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ $\lambda = 47 \text{ мм}$. Оптимальное расстояние от испарителя до подложки не должно превышать 3λ . Вместе с тем при малых расстояниях порядка λ и менее формируются неравномерные по толщине пленки.

Основными технологическими факторами, определяющими возможность получения из паровой фазы пленок с контролируруемыми свойствами, являются: природа, состояние поверхности подложки, величина пересыщения (плотность пучка атома и давление пара испаряющегося вещества в системе), температура подложки.

Управление составом получаемых пленок – одна из наиболее трудных задач. Состав образующегося твердого продукта не идентичен составу паровой фазы и в какой-то мере зависит даже от природы подложки. При испарении бинарного сплава относительное понижение парциального давления пара одного из компонентов пропорционально мольной доле второго компонента (закон Рауля).

$$(p_A^0 - p_A) : p_A^0 = N_B, \quad (5.15)$$

$$(p_B^0 - p_B) : p_B^0 = N_A, \quad (5.16)$$

где p_A^0 и p_B^0 – парциальное давление пара растворителя индивидуальных А и В, p_A и p_B – давление пара компонентов А и В над сплавом АВ, N – мольная доля компонентов. Следовательно, состав сплава и состав паровой фазы непрерывно меняются с течением процесса.

Технология термического испарения состоит в том, что вещество помещают в вольфрамовую лодочку (для порошков) или спираль (для небольших кусков проволоки), которые разогреваются в вакууме до температуры эффективного испарения. Остаточный вакуум в системе создается равным не хуже 10^{-2} Па, однако в процессе испарения он может уменьшаться более чем до 1 Па. Одним из вариантов является испарение слитка, стержня, изготовленного из того же материала, что и выращиваемая пленка (например, углерод, кремний, германий). Разогрев производится разными способами. К ним относятся: 1) разогрев за счет электросопротивления при прохождении электрического тока (джоулево тепло, требуются большие затраты энергии); 2) индукционный нагрев – возникновение в проводнике, помещенном в переменное электромагнитное поле, электродвижущей силы (меньшие затраты энергии); 3) электронно-лучевой нагрев (электронный пучок, генерируется электронной пушкой, снабженной фокусирующим устройством); 4) электродуговой нагрев (в вакууме поддерживается дуга, используется для испарения циркония, гафния, тантала, титана).

Толщина образующейся пленки определяется количеством атомов, достигающих подложки и адсорбирующихся на ней. Поэтому толщина зависит как от плотности потока атомов, так и от их способности конденсироваться без отрыва от подложки. Если условия термического испарения

для формирования пленки подобраны правильно и пленка растет, ее толщину l ориентировочно можно рассчитать по формуле:

$$m = \pi r^2 l / d, \quad (5.17)$$

где m – масса испаренного вещества; d – его плотность; r – расстояние от источника до растущей пленки.

Этот расчет проводится с допущениями, что плотность пленки соответствует справочным значениям для массивного вещества, источник точечный, поток испаряющихся атомов равномерный во всех направлениях, а поверхность с растущей пленкой находится на одном и том же расстоянии на всех участках пленки, т. е. представляет собой сферу. Имеются большие трудности при получении пленок равномерной толщины на изделиях сложной формы.

Ядра, образующиеся при конденсации на подложке, могут быть как в твердом, так и в жидком состоянии. Механизм конденсации пар – кристалл (по Френкелю) реализуется в случае небольшой теплоты ассоциации и характерен для термического испарения, например, кобальта, цинка. Более легкоплавкие металлы (например, серебро, олово, висмут) конденсируются по механизму пар – жидкость (по Семенову). При электронно-микроскопических наблюдениях можно заметить, что в первом случае зародыши имеют кристаллическую огранку, во втором – форму капли. Их срастание друг с другом также происходит по-разному: по механизму коагуляции или по механизму коалесценции.

Процесс формирования и роста пленок при термическом испарении в вакууме включает следующие стадии: 1) аккомодация; 2) адсорбция; 3) поверхностная диффузия; 4) ассоциация; 5) образование ядер конденсации или зародышей пленки; 6) рост зародышей (кристаллов или капель); 7) формирование монослоя при перекрывании зародышей; 8) рост пленки в толщину. Эти стадии многократно повторяются, причем с разной скоростью на разных участках подложки и растущей пленки протекают рекристаллизационные процессы.

До толщины порядка 10 нм пленка находится в неравновесном состоянии, часто имеет аморфную структуру, частицы характеризуются наличием прочной связи с подложкой. После достижения 20–100 нм резко возрастает электропроводность пленок металлов. Сцепление первичного слоя пленки с подложкой замедляет рекристаллизацию, вызывает появление растягивающих внутренних напряжений, однако по мере увеличения толщины пленки влияние подложки уменьшается, а рекристаллизационные процессы интенсифицируются.

При увеличении толщины пленки от 10 нм до 1 мкм происходит постепенный переход к равновесному состоянию, соответствующему термодинамическим характеристикам массивного твердого тела. Тем не менее для тонких пленок даже при толщине в несколько микрон могут быть характерны заниженные температуры плавления, низкотемпературная диффузия, фазовые превращения.

Структура пленок, получаемых методом термического испарения, зависит от многих факторов: от скорости конденсации, природы исходного вещества и материала подложки, состояния ее поверхности, от температуры пара и подложки, от толщины пленок. Так, при медленном испарении металлов (никеля, кобальта, хрома, ванадия) на холодную подложку расположение атомов часто оказывается неупорядоченным. При быстром испарении пленки более упорядочены в связи с тем, что в более плотном потоке атомов (частиц), из которого они конденсируются, происходят частые столкновения и становится равновероятным попадание конденсирующихся частиц на подложку в любой ее точке и под любыми углами. Кроме того, при таких условиях высока кинетическая энергия частиц и, соответственно, скорость их перемещения по подложке, что способствует формированию более упорядоченной структуры. Немаловажным является и тот факт, что из более плотного потока конденсирующихся атомов меньше вероятность захвата остаточных газов.

В начальные моменты термического испарения формируются островковые пленки, состоящие из несоприкасающихся частиц. При достижении «критической толщины» от 2–4 нм до 10–30 нм частицы начинают контактировать между собой, образуя сплошной слой. При формировании пленок металлов резко возрастает электропроводность. До этого момента структура зародышей часто не соответствует структуре массивного материала, т. е. зародыши состоят из вещества другой полиморфной модификации, нередко являются аморфными или жидкими. В момент соприкосновения зародыши срастаются, рекристаллизуются, происходит фазовый переход. Кристаллические подложки оказывают упорядочивающее влияние и снижают критическую толщину кристаллизации.

Конденсация испаряющегося материала на горячих подложках или последующий после получения отжиг пленок приводят к упорядочению структуры. При низких температурах подложки, наоборот, могут образовываться аморфные пленки, поскольку отдельные атомы прилипают в местах соударения с подложкой.

Особо следует выделить условия формирования эпитаксиальных пленок. Подложка может задавать кристаллографическую ориентацию зародышей в процессе их формирования и роста при двух важнейших ус-

ловиях: а) соответствие параметров кристаллической решетки подложки и вещества пленки, б) достаточная для обеспечения подвижности и осуществления ориентации зародышей температура подложки. По разным литературным данным и для разных условий несоответствие кристаллических решеток пленки и подложки может составлять не более 15–25 %. Температура подложки для проявления ее ориентирующего действия, как правило, находится в пределах 800–1200 °С.

5.3.4. Катодное распыление

Катодным распылением называют процесс, заключающийся в следующем. Между двумя токопроводящими пластинами (источником – катодом – и подложкой, нередко служащей анодом) в атмосфере аргона при пониженном давлении 1–0,1 Па и напряжении между электродами порядка нескольких киловольт создается тлеющий разряд. Эмитируемые с катода электроны ионизируют атомы аргона. Энергии электрического поля достаточно, чтобы образующиеся ионы аргона, бомбардируя катод, передавали атомам энергию для отрыва от поверхности и перемещения по подложке. На ней формируется пленка из того же вещества, из которого состоит катод. Впервые катодное распыление использовали в 1852 г., но промышленное применение этот метод нашел более чем через сто лет.

Получаемые этим методом пленки имеют небольшую толщину, не превышающую, как правило, 0,1 мкм, из-за малой скорости роста. Методом диодного катодного распыления можно получать пленки лишь из токопроводящих материалов. Если же требуется получать пленки с малой электропроводностью, процесс проводят в высокочастотном режиме.

Существует несколько точек зрения на механизм катодного распыления. Согласно одной из них катодное распыление включает химические процессы, а перенос вещества с катода на поверхность протекает в три стадии: 1) образование на поверхности катода летучих нестойких соединений атомов материала катода с молекулами газа, в котором происходит разряд; 2) испарение этих соединений; 3) частичное разложение соединений при осаждении на подложку. Объяснить все особенности катодного распыления указанная гипотеза не может. Более распространено мнение, что катодное распыление – это физический процесс распыления катода при бомбардировке положительно заряженными ионами. Один из возможных механизмов распыления – мгновенный нагрев ионом микроучастка поверхности, из которого происходит термическое испарение атомов катода. Согласно другой гипотезе эмиссия атомов из катода происходит в

результате передачи импульса положительного иона эмитируемому атому, который, в свою очередь, может передать импульс другим атомам решетки, вызывая тем самым каскад столкновений.

Основная часть распыляющихся частиц нейтральна. Угловое распределение распыляемых атомов зависит от энергии положительных ионов. Распределение напыленного материала по поверхности подложки зависит от геометрии катода. Для получения равномерного по толщине слоя площадь катода должна быть больше площади подложки. Скорость напыления определяется следующими факторами: приложенным напряжением U , плотностью разрядного тока i , температурой катода, составом газа, в котором идет разряд, массой ударяющихся о катод ионов, кристаллографической ориентацией катода, его формой и экранировкой, характером поверхности катода, расстоянием между электродами. Существует математическая зависимость скорости от наиболее важных параметров системы:

$$W = K' U' i / p d', \quad (5.18)$$

где K' – константа; U' – приложенное напряжение за вычетом падения напряжения; i – плотность ионного тока; p – давление в системе; d' – ширина темного катодного пространства, определяемая не только U' , но и расстоянием между электродами d .

Из данного соотношения понятно происхождение больших ограничений скорости процесса. Скорость напыления металла увеличивается при возрастании плотности тока и температуры катода, однако рост напряжения между электродами хотя и повышает плотность тока, но приводит к увеличению давления в системе. При этом из-за столкновений ионов аргона уменьшается их кинетическая энергия и эффективность распыления. Более того, повысить плотность тока можно лишь до определенного предела, когда все атомы аргона ионизируются, а увеличение давления в системе приводит к снижению скорости распыления. Повысить скорость роста пленок можно, поддерживая разряд в магнитном поле, которое увеличивает длину пробега электронов, а соответственно, число актов ионизации и количество бомбардирующих частиц. При этом предельно достигаемая плотность тока на порядок выше, чем в отсутствие магнитного поля.

Количество материала, осажденного на подложке Q_1 , определяется следующим соотношением:

$$Q_1 = K Q / p d, \quad (5.19)$$

где K – коэффициент катодного распыления, который зависит от атомного номера атомов (ионов) или атомной массы вещества; Q – полное количество распыляемого материала.

Пленка равномерной толщины получается в том случае, если подложка расположена перпендикулярно распространению частиц.

Катодное распыление имеет ряд преимуществ перед термическим испарением металлов: 1) большая энергия распыленных атомов, что приводит к улучшению адгезии; 2) постоянство состава пленок при их росте; 3) низкие температуры в процессе нанесения пленок; 4) равномерность толщины пленок в случае плоскопараллельных электродов и площади катода, превышающей площадь покрываемого образца; 5) возможность травления или очистки поверхности подложки обработкой тлеющим разрядом; для этого нужно лишь изменить полярность электродов.

Недостатком метода катодного распыления является сравнительно низкая скорость напыления (10–60 нм/мин против 10–30 мкм/мин при термическом испарении), а также трудность управления разрядом, который характеризуется тремя основными взаимосвязанными параметрами – давлением газа, напряжением между электродами и током разряда. Кроме того, в тлеющем разряде длина свободного пробега распыленных атомов сравнима с расстоянием между катодом и подложкой, поэтому часть распыленного вещества из-за соударений с атомами газа может снова возвратиться на катод.

Одним из существенных недостатков метода катодного распыления является также трудность получения чистых пленок распыляемого материала из-за неизбежности включения молекул газа в пленку. Однако этот недостаток в некоторых случаях становится ценным преимуществом метода катодного распыления, поскольку позволяет использовать его модификацию – реактивное ионное напыление, когда реакционный газ специально вводится в камеру взамен аргона или наряду с ним. Протекающие в холодной плазме или уже непосредственно на поверхности подложки химические реакции обеспечивают получение пленок оксидов, нитридов и др. (если реакционный газ – кислород, азот соответственно).

Существует ряд схем катодного напыления. В диодных установках между плоскопараллельными пластинами катода (распыляемый материал) и анода (подложка), помещенными в атмосферу аргона при пониженном давлении 0,1 Па, подается напряжение 2–7 кВ и зажигается тлеющий разряд. Способ неприменим при использовании в качестве электродов плохо проводящих материалов.

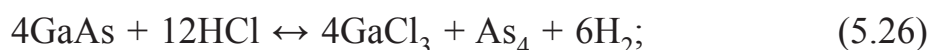
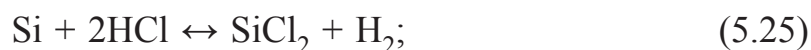
Более экономичными и универсальными являются трехэлектродные (триодные) схемы катодного (в данном случае ионно-плазменного) напыления. В таких установках холодная плазма создается между электродами, которые не являются распыляемым материалом или материалом

подложки. Термокатод обеспечивает эмиссию электронов, а имеющийся анод выполняет функцию противоэлектрода, но не подложки. На оси, перпендикулярной термокатоду и противоэлектроду, располагаются электроды из распыляемого материала и из материала подложки. Распыляемый материал является мишенью, на нее подается небольшой отрицательный потенциал и ее бомбардируют ионы аргона. Распыляемые частицы оседают на заземленной подложке, имеющей смещение потенциала в отрицательную область. В такой системе достигается большая чистота пленки, поскольку термокатод не участвует в формировании вещества пленки; начальное давление мало и составляет 10^{-4} Па. Рабочее давление при распылении составляет 10^{-2} Па, что позволяет снизить напряжение от 2–7 кВ до 60–800 В. Для непроводящих или плохо проводящих материалов соблюдается высокочастотный режим, что позволяет избегать накопления статического электричества.

5.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК В ПАРОВОЙ ФАЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

5.4.1. Парофазные методы получения пленок металлов, полупроводников, диэлектриков

Рассмотрим наиболее распространенные химические реакции и процессы осаждения пленок полупроводников из паровой фазы. К ним относятся пиролиз, диспропорционирование, восстановление, транспортные окислительно-восстановительные реакции:



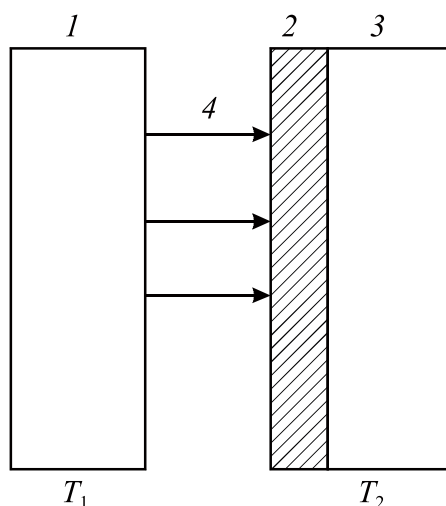


Рис. 5.1. Схема выращивания пленки кремния методом близкого переноса с использованием реакции (5.25):

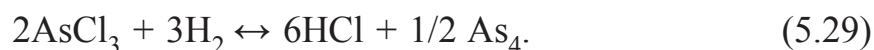
I – источник кремния (поли- или монокристаллический Si); 2 – пленка; 3 – подложка (монокристалл кремния); 4 – HCl (газ);
 $T_1 > T_2$

Все указанные реакции являются обратимыми, и ими легко управлять, варьируя концентрацию вещества в парогазовой смеси (его парциальное давление) и температуру. Типичным примером является осаждение эпитаксиальных пленок кремния с использованием реакции (5.25) по методу близкого переноса или, как его иначе называют, сэндвич-метода (рис. 5.1).

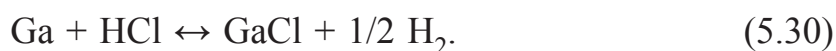
Реакция травления кремния парами хлороводорода является эндотермической, и для ее протекания источник кремния, который может быть как моно-, так и поликристаллической пластиной, имеет температуру на 10–50 °С выше, чем монокристаллическая подложка. Реакция (5.25) протекает на источнике в прямом направлении, и образующийся газообразный SiCl_2 восстанавливается водородом с образованием пленки кремния на подложке. Транспорт осуществляется на очень близкое расстояние, до нескольких долей миллиметра.

Реакции (5.20–5.28) используют также в методе дальнего переноса в открытой кварцевой трубе. Для этого газ-носитель (наиболее часто азот, смесь водорода с азотом), проходя по трубе, захватывает газы, необходимые для протекания реакций. Температура парогазовой смеси отлична от температуры подложки, что и определяет отсутствие продукта в объеме смеси, но появление его на поверхности подложки. Введение в газовую смесь паров, содержащих атомы легирующей примеси, обеспечивает легирование непосредственно в процессе получения пленки. На рис. 5.2 представлена схема выращивания эпитаксиальной пленки по методу дальнего переноса. В зависимости от условий проведения процесса метод дальнего переноса с использованием реакции (5.23) позволяет получать пленки поликристаллического кремния или эпитаксиальные пленки. Для выращивания последних необходимо соблюдать условия, при которых рост пленок идет медленно, молярная доля тетрахлорида кремния в смеси $\text{SiCl}_4\text{--H}_2$ невелика.

Аналогичным образом можно получать эпитаксиальные пленки арсенида галлия. Для выращивания пленок GaAs, в принципе, пригодна установка, схема которой приведена на рис. 5.2. Отличие состоит в том, что в трубу вводят водород и пары AsCl_3 . В начале трубы, на входе, при температуре $425\text{ }^\circ\text{C}$ мышьяк восстанавливается водородом:



Расплав галлия, помещенный в лодочку, при $800\text{ }^\circ\text{C}$ взаимодействует с образующимся хлороводородом:



В третьей зоне трубы на монокристаллической подложке растет эпитаксиальный слой в соответствии с процессом, описываемым уравнением реакции (5.28).

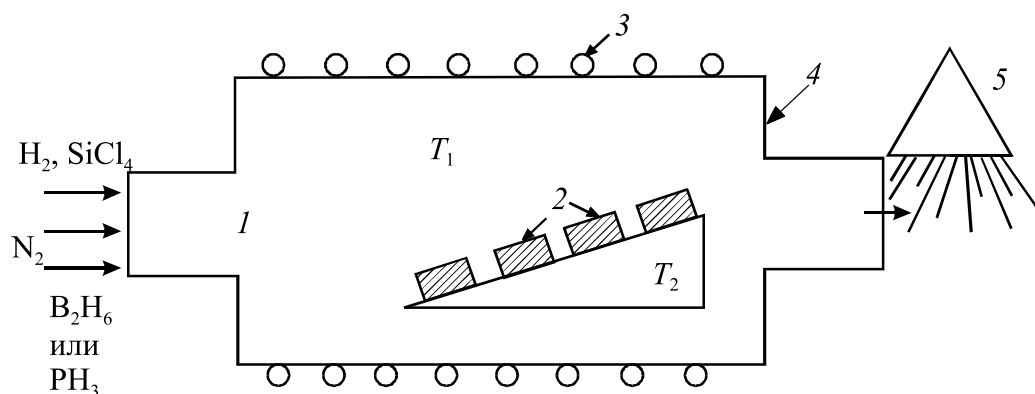


Рис. 5.2. Схема выращивания пленки кремния методом дальнего переноса в потоке газа-носителя, B_2H_6 или PH_3 – легирующие добавки:
 1 – парогазовая смесь, температура $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – пластины кремния, температура $1250\text{--}1275\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – нагреватель; 4 – кварцевая труба;
 5 – душ – поглотитель паров

5.4.2. Получение пленок с использованием процессов термического разложения металлоорганических соединений

Особое место занимают реакции термического разложения металлоорганических соединений (МОС), называемые иначе реакциями пиролиза. С использованием этих реакций получают пленки металлов, оксидов, нитридов, карбидов металлов. Их состав регулируют, варьируя природу выбранного соединения, а также температуру пара и атмосферу, в которой проводится реакция (окислительная, восстановительная, инертная).

Осаждение покрытий из паровой фазы при термолизе МОС является многостадийным процессом, включающим стадии массопереноса, адсорбции и десорбции, собственно химической реакции термораспада МОС, формирования твердой фазы и кристаллизации. Скорость роста пленок определяется природой лимитирующей стадии, которой обычно является химическая реакция, протекающая в каталитическом режиме, или десорбция газообразного продукта реакции.

Рассмотрим подробнее стадии осаждения пиролитических пленок. Процессы переноса включают транспорт вещества от испарителя к подложке и отвод продуктов из зоны осаждения. Они обеспечиваются либо путем вакуумной откачки, либо переносом в потоке газа-носителя. С целью предотвратить разложение МОС в объеме пара температура последнего поддерживается ниже начала температуры разложения. Для инициирования реакции на подложке она разогревается до температуры, достаточной для протекания пиролиза. Таким образом, для регулирования процесса получения пленок приходится решать множество проблем, включая обеспечение устойчивости МОС в паровой фазе, эффективного термораспада при повышении температуры с образованием нужного вещества только на подложке, формирование пленки заданной толщины с требующейся структурой.

Для того чтобы оценить условия регулируемого термораспада, рассмотрим устойчивость МОС с разных точек зрения: 1) изолированные молекулы (квантовохимический аспект); 2) сумма молекул в равновесии (термодинамический аспект); 3) скорость изменения состояния суммы молекул (кинетический аспект); 4) явления переноса в коллективах молекул (тепло- и массоперенос, адсорбция-десорбция).

При рассмотрении квантовохимического аспекта устойчивости МОС следует оценивать: а) электронную конфигурацию или распределение электронов по разрыхляющим и связывающим орбиталам молекул; б) энергию связи или величину понижения энергии при образовании связывающей молекулярной орбитали; в) невалентное взаимодействие (отталкивание) атомных остовов, которое определяет пространственную конфигурацию молекулы. При этом следует учитывать правило устойчивости замкнутой электронной оболочки (правило Сиджвика для ионов), заключающееся в том, что наиболее устойчивыми являются оболочки, достигающие за счет электронов лиганда оболочки следующего в периоде инертного газа. Примерами являются молекулы ферроцена, дибензолхрома, гексакарбонила вольфрама и др. Наиболее устойчивы оболочки s^0 и s^2 , p^0 и p^6 , d^0 и d^{10} , f^0 и f^{14} , имеющие суммарный спин 0, а также оболочки с максимальным спином s^1 , p^3 , d^5 , f^7 . Необходимо отметить, что связи ато-

мов кислорода (азота, углерода) с непереходными металлами прочнее, чем с переходными, поскольку разность электроотрицательностей указанных атомов и атомов металла больше в первом случае. Эти рассуждения касаются прочности σ -связи с так называемыми σ -лигандами, когда осуществляется двухцентровая двухэлектронная σ -связь. Упрочнять соединения могут многоцентровые σ -связи, дополнительные к σ -связи π -связи. Особенно стабильными являются хелатные соединения с дополнительным донорно-акцепторным взаимодействием атомов кислорода или азота с атомами металла.

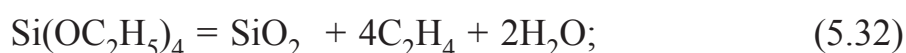
При рассмотрении термодинамической устойчивости необходимо учитывать, что продуктами разложения газообразного МОС являются газообразный органический остаток и металл. Последний в зависимости от условий образуется в твердом либо в газообразном состоянии. Для формирования пленок требуется получить металл в твердом состоянии. Кроме того, реакция протекает лишь при условии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. При стандартных условиях $\Delta G > 0$ и реакция невозможна. Термическое разложение МОС протекает при повышенных температурах и начинается с температуры, при которой $T\Delta S > \Delta H$.

Рост давления пара МОС (p_{RM}) вызывает увеличение ΔG согласно выражению:

$$\Delta G = -RT \ln p_R p_M / p_{RM}, \quad (5.31)$$

где p_R и p_M – давление пара продуктов (металла и органического остатка, соответственно). Отсюда следует, что термораспад при пониженном давлении может протекать при более низкой температуре.

Реакции термического разложения органических кислородсодержащих соединений кремния, алюминия, меди, никеля и других металлов используют для получения пленок оксидов. Реакции низкотемпературного пиролиза алкиламидов используют для получения пленок нитридов. Из паров метилтрихлорсилана получают пленки карбида кремния (5.21), из паров этоксисилана – пленки SiO_2 (5.32), из паров изопропилата алюминия – пленки Al_2O_3 (5.33):



На самом деле реакции протекают по более сложному механизму, и продукты их более разнообразны. Пленки оксидов алюминия и кремния служат изолирующими элементами в полупроводниковых приборах. SiO_2

необходим при изготовлении масок для локальной диффузии, карбид кремния – при получении светодиодов.

Состав продукта пиролиза МОС зависит от энергии связи атомов металла с соседним атомом. Так, атомы металла прочно связаны с кислородом, и поэтому в кислородсодержащих МОС в первую очередь разрывается связь между атомами углерода и кислорода, формируется оксид металла. Связи между атомами металла и углерода не особенно прочные, и при пиролизе соединений с такими связями образуются металлы. Прочность связи М–С зависит от положения металла в периодической системе. Наиболее прочны связи с углеродом атомов металлов III и IV групп. Энергия этой связи в группах убывает с увеличением порядкового номера элемента, а также с уменьшением полярности связи М–С.

Разрыву связи предшествует локализация энергии возбуждения молекулы МОС на отдельной наиболее слабой связи. Возникает активированный комплекс со смещенными плотностями электронных облаков, после чего происходит распад комплекса. Если проводить пиролиз при высокой температуре, намного превышающей температуру начала разложения, возникает вероятность разрыва более сильных связей, образуется смесь твердофазных продуктов, в том числе карбидов, гидридов металлов, углерода в виде сажи.

На состав продуктов оказывает влияние также атмосфера, в которой проводится разложение. Так, металлы можно получить лишь в инертной атмосфере, а оксиды металлов – как в инертной, так и в воздушной атмосфере. Интересно отметить, что рост пленок оксидов металлов при пиролизе на воздухе происходит быстрее, чем в инертной атмосфере. Возможно, этот факт объясняется затруднениями в адсорбции газообразных органических продуктов на поверхности пленки.

Кинетические кривые роста пленок при разложении МОС имеют S-образную форму, значительный участок кривых – парабола (рис. 5.3). Наиболее часто кривые описываются формально-кинетическим уравнением:

$$l = K\sqrt{t}, \quad (5.34)$$

где l – толщина пленки; t – продолжительность ее роста. На кривых имеется индукционный период. Он обусловлен наличием индукционного периода химической реакции разложения МОС, протекающей в режиме автокатализа, а также замедленной стадией зародышеобразования.

Каталитический характер процесса связан с несколькими каталитическими эффектами. Один из них обусловлен влиянием подложки, обеспечивающей адсорбцию молекул МОС, нагрев до температуры разложения,

зародышеобразование. Зародыши появляются на наиболее активных участках подложки, например, в местах выхода на поверхность дислокаций. Нередко возникновение новых зародышей наблюдается лишь вблизи ранее сформировавшихся, что может быть обусловлено наличием электрических полей и полей упругих деформаций. Зародыши пленки и вторичные образования – зерна – также проявляют каталитическую активность.

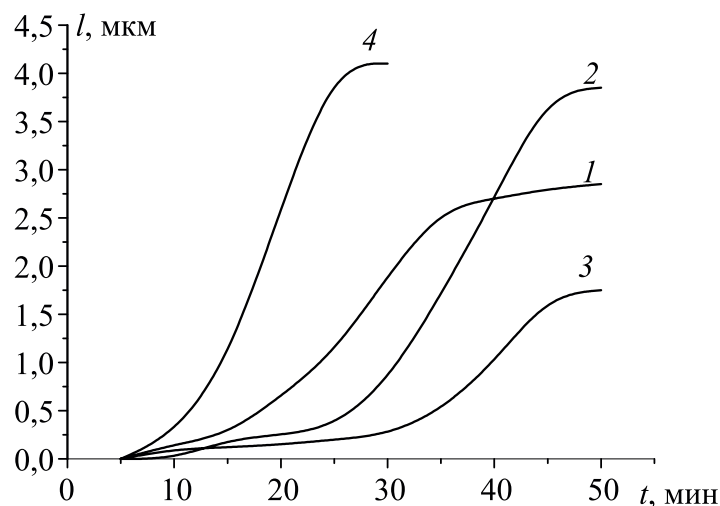


Рис. 5.3. Зависимость толщины пленок оксида алюминия от длительности их роста и условий получения: 1, 3 – пиролиз ацетилацетоната алюминия (500 °С); 2, 4 – пиролиз изопропилата алюминия (350 °С); 1, 2 – разложение на воздухе; 3 – в атмосфере азота; 4 – в атмосфере кислорода

Прямолинейный участок на кинетических кривых свидетельствует о постоянстве в каком-то временном интервале скорости роста пленки, что может быть связано с неизменностью в этот период площади фронта реакции и каталитической активности растущей поверхности. В этот период новые зародыши появляются на поверхности ранее образовавшихся или в стыках между ними. Параллельно идет рост зародышей, формирование вторичных зерен, протекают рекристаллизационные процессы. Замедление скорости роста пленок, проявляющееся в виде загибов на кривых, обусловлено уменьшением площади фронта реакции в связи с постепенной пассивацией растущей поверхности газообразными продуктами пиролиза МОС. Данный факт обуславливает ограниченную предельную толщину пленок, полученных методом пиролиза МОС. Обычно она не превышает 3–4 мкм.

Каталитический характер формирования и роста зародышей, а также рекристаллизационные процессы, протекающие по мере роста пленок,

обуславливают характерные особенности микроструктуры пиролитических пленок. Для них нередко характерно формирование столбчатых или куполообразных структур, изменение размеров зерен в пленках по мере их роста, а отсюда – различие в размерах зерен на границах раздела с подложкой и паровой фазой. Последнее является причиной появления в пленках внутренних напряжений. Различия в коэффициентах линейного термического расширения материала пленки и подложки также обуславливают возникновение внутренних напряжений, приводят к растрескиванию и отслаиванию пленок.

Недостатками пиролитических пленок являются их небольшая толщина, наличие примесных количеств посторонних веществ, не особенно большая адгезия к подложке. Достоинства этих пленок – равномерность толщины на изделиях сложной формы, относительно невысокие температуры получения, возможность нанесения на подложки разной химической природы, способные существовать при температуре пиролиза, широкий спектр веществ, получить пленки из которых другими методами бывает проблематично (например, вольфрам, молибден, хром, карбид кремния), возможности выращивания эпитаксиальных пленок на нагретых монокристаллических подложках.

5.5. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА

5.5.1. Применение пленок оксидов металлов

Наиболее часто путем гидролиза получают пленки таких оксидов металлов, как SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cu_2O , GeO_2 , MgO . Слабопроводящие пленки Al_2O_3 , In_2O_3 нужны при изготовлении активных полупроводниковых приборов, в особенности в различных газовых сенсорах, жидкокристаллических индикаторах. Пленки ряда оксидов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cu_2O , SnO_2) применяются как защитные покрытия от разрушающего действия атмосферы. Для придания гидрофобности поверхности используют пленки SnO_2 , ZnO , WO_3 . Пленки SnO_2 необходимы для создания смотровых стекол на транспорте, в авиации, оптическом приборостроении. Прозрачные полупроводниковые оксидные стекла используют в электролюминесцентных панелях, в транспортных сигнальных устройствах. Солнцезащитными свойствами обладают наносимые на стекло пленки оксидов кобальта, железа, никеля.

Особо важное применение оксидные пленки нашли в оптическом приборостроении (например, биологические, металлографические, поляризационные, флюоресцентные микроскопы, фотографические и киносъемочные аппараты). Тонкие пленки нужны при изготовлении тепловых приемников радиации, в которых используют материалы с увеличенным пропусканием ИК-излучения и уменьшенным отражением, а также для получения отражателей, светоделителей и светофильтров. Путем нанесения пленок с показателем преломления большим, чем у подложки, обеспечивают высокую отражательную способность подложки, например, при нанесении на обычное силикатное стекло пленок TiO_2 , Bi_2O_3 , WO_3 . Важное применение нашли многослойные пленки-светоделители, отражающие одну часть спектра и пропускающие другую. Такие пленки используются в цветном телевидении, для стереовидения в качестве многослойных интерференционных поляризаторов.

Полупроводниковые пленки применяют в процессах записи информации и фотоселективных способах получения токопроводящих металлических рисунков, в производстве сеток, шкал, токопроводящих мембран, фотошаблонов, печатных плат. Пленки многокомпонентных оксидов, обладающих ферромагнитными свойствами, нашли применение в технике магнитных способов записи информации, например, при изготовлении элементов памяти в компьютерах.

5.5.2. Методика получения пленок оксидов и оксосоединений с использованием золь-гель технологии

Для нанесения пленки оксида гидролизующуюся соль нужного металла растворяют в почти безводном органическом полярном растворителе (как правило, в спиртах). Остаточная вода (обычно ее содержание не превышает 2–3 масс. %) нужна для обеспечения гидролиза. Чтобы его интенсифицировать, добавляют катализатор гидролиза (кислоту или щелочь). Раствор непродолжительное время «созревает», т. е. происходит частичный гидролиз, образуются нанометровые зародыши гидроксосоединений. Далее раствор наносят на подложку пульверизацией, окунанием или центрифугированием. Растворитель испаряется. Адсорбировавшиеся на подложке зародыши служат центрами роста твердофазных продуктов гидролиза, на них протекают процессы полимеризации, поликонденсации. Из золя образуется гель. При его высушивании формируется пленка гидроксосоединений, которая в результате прогрева окончательно теряет воду и превращается в пленку оксида.

При использовании реакций гидролиза для получения пленок оксидов (иногда гидроксосоединений) металлов и кремния очень важно: а) замедлить образование твердофазного продукта гидролиза в объеме раствора; б) обеспечить прочную адсорбцию частиц продукта гидролиза на поверхности подложки; в) обеспечить срастание частиц друг с другом в процессе формирования пленки. Гидролиз в объеме раствора приводит к получению порошкообразного рыхлого слоя продукта. При плохой адсорбции образуется неравномерный рыхлый слой с плохой адгезией, а недостаточное срастание частиц продукта в пленке обуславливает плохую когезию, т. е. рыхлость, пористость, непрочность пленки. Выполнение указанных требований обеспечивается в золь-гель методе.

Согласно этому методу гидролиз соли металла протекает в условиях, когда в объеме раствора образуются коллоидные частицы продукта, а их рост и коагуляция крайне заторможены. При нанесении слоя такого раствора на подложку коллоидные частицы адсорбируются и служат центрами зародышеобразования и роста. Именно на них протекают характерные для гидролиза процессы обмена, поликонденсации. Чем меньше размеры первичных зародышей и их разброс по размерам, равномернее их распределение по подложке, выше их концентрация, тем более мелкозерниста, однородна образующаяся пленка, меньше в ней пор, выше ее адгезия к подложке и когезия.

Для получения пленок наиболее часто используют алкоксисоединения: тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, тетраметоксисилан $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, тетрабутоксититан $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, тетраметоксититан $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, тетраэтоксидолово $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, триэтоксидалюминий $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и т. д., различные хлорсиланы $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, а также легко гидролизующиеся соли – нитраты, ацетаты алюминия, скандия, цинка. Соединения металлов должны удовлетворять следующим требованиям: 1) растворимость в органических полярных растворителях, в которых они хотя бы частично диссоциируют; 2) высокая гидролизруемость; 3) образование в результате гидролиза нерастворимых соединений, формирующих пленку, и летучих, легко удаляемых продуктов; 4) способность твердофазного продукта к дегидратации; 5) высокая адгезия пленок.

Довольно жесткие требования предъявляются и к растворителям. Последние должны хорошо смачивать подложку и легко испаряться уже при комнатной температуре, что особенно важно при нанесении многослойных покрытий. Наиболее подходящими растворителями являются этиловый, бутиловый спирты, ацетон. Концентрация пленкообразующего вещества определяет вязкость раствора. От вязкости раствора, в свою очередь, за-

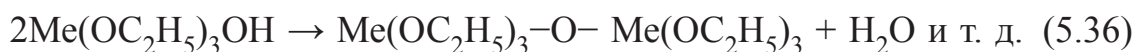
висит смачиваемость поверхности подложки пленкообразующим раствором, равномерность толщины пленки.

Важно отметить, что свежеприготовленные растворы часто не являются пленкообразующими. Так, свежеприготовленный раствор тетраэтоксисилана в этиловом спирте с ничтожно малым содержанием воды после нанесения на поверхность испаряется без остатка. Способными к формированию пленок становятся растворы лишь после так называемого созревания, которое завершается формированием частиц коллоидных размеров и может продолжаться от нескольких часов до нескольких суток. Созревание пленкообразующих растворов протекает в три стадии: 1) сольволиз или образование промежуточных продуктов взаимодействия; 2) частичный гидролиз; 3) конденсация продуктов гидролиза. Именно эти продукты в форме коллоидных частиц адсорбируются на поверхности подложки и являются центрами, на которых формируются и растут зародыши пленки. От их состава и структуры, размеров и взаимного расположения зависит микроструктура образующейся пленки.

Длительность созревания можно сократить введением в растворы в очень малых количествах катализаторов – кислот, аммиака или органических аминов (например, пиридин, анилин). Наличие в растворах этоксисилана соляной кислоты (например, в 10 % растворе $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, в 98 % этиловом спирте) не только увеличивает скорость созревания, но и улучшает качество пленок, их адгезию, а также стабильность растворов. Следует иметь в виду, что природа растворителя меньше влияет на скорость процесса созревания раствора, чем добавка катализатора. Природа растворителя определяет смачиваемость подложки раствором, а также температуру испарения, а следовательно, равномерность и адгезию получаемой пленки. Введение даже небольших количеств спиртов с большей, чем у этилового, молекулярной массой (бутилового, изоамилового) обеспечивает увеличение смачиваемости стекла и, соответственно, равномерности пленки.

Для повышения степени монодисперсности коллоидных частиц в «созревших растворах» иногда используют приемы их коагуляции путем добавления электролитов или получения осадков методом центрифугирования с последующей пептизацией специально подобранными добавками (например, нитрат-ионами, ионогенными поверхностно-активными веществами), а также применяют различные приемы диспергирования частиц с использованием лазерной техники, воздействия ультразвука.

Протекающие при пленкообразовании химические процессы можно описать следующими уравнениями химических реакций:



В итоге образуются полимолекулярные соединения, частично дегидратированные оксиды. Необходимые для синтеза алкоксисоединения получают взаимодействием хлоридов металлов или кремния с алкоголями щелочных металлов или реже – с этиловым спиртом с последующей переэтерификацией. Так, пленки диоксида титана получают гидролизом тетрабутоксититана, синтезируемого переэтерификацией, используя цепочку превращений:



Поскольку тетрахлорид титана гидролизуется очень быстро, растворы не должны содержать более 1,5 % воды. Введение соляной кислоты замедляет гидролиз. Чрезвычайно быстро гидролизуется WCl_6 , который уже под действием паров воды превращается в WO_2Cl_2 , а далее – в вольфрамовую кислоту. Поэтому для получения пленок триоксида вольфрама приходится использовать абсолютный спирт.

В случае гидролиза алкоксисоединений кремния в созревшем растворе содержится дисилоксан $\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, а при гидролизе в пленке образуется поликремниевая кислота. Лишь при прогреве происходит полное испарение растворителя, органических остатков, а после отжига удаляется вода и формируется диоксид кремния.

Данный метод открывает широкие и, как правило, недостижимые при использовании других способов возможности получения многокомпонентных систем, состоящих из разных оксидов. Для этого соединения разных металлов одновременно вводятся в растворы. При условии обеспечения нанометровых размеров прекурсоров становится возможным получать однородные наногетерогенные системы. В процессах их термических обработок уже при довольно низких температурах (как правило, до 1000 °С) протекают химические превращения с формированием фаз, которые при использовании традиционных технологий получают спеканием при более высоких (до 1200–1500 °С и выше) температурах.

Толщина пленок, получаемых методом гидролиза, может быть от нескольких нанометров до 20–30 мкм в зависимости от количества раствора на единицу площади поверхности, его вязкости, числа поливов, в результате которых происходит наслаивание пленки. Растворы гидролизующихся соединений наносят методами окунания, полива, центрифугирования, раз-

брызгивания. Испарение растворителя, в процессе которого гидролиз интенсифицируется, проводят при возможно более низких температурах, как правило, ступенчато.

Одним из приемов управления скоростью гидролиза, а следовательно, и микроструктурой образующихся пленок, является нанесение на подложку подкисленных водных растворов гидролизующихся соединений, прошедших процесс созревания, и последующая промывка водой. В результате повышения рН в процессе испарения воды в пленке раствора, удерживаемой на поверхности, гидролиз ускоряется, но протекает почти исключительно на адсорбированных коллоидных частицах. Такие процессы положены в основу создания пленок гидроксохлоридов олова(II), выполняющих функции восстановления адсорбированных ионов палладия и формирования каталитически активных наночастиц в процессах безэлектродного осаждения пленок металлов из растворов на диэлектрики.

5.6. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

Пленки оксидов получают также с использованием реакций термического окисления, которые относятся к классу реакций:



Образующиеся при протекании этих реакций продукты могут формировать либо рыхлые слои, не препятствующие дальнейшему протеканию процесса, либо плотные пленки, защищающие поверхность от дальнейшего окисления. Пленки оксидов металлов главных подгрупп I и II групп периодической системы, за исключением оксида бериллия всегда рыхлые, поскольку плотность оксидов меньше плотности металлов. Окисление таких металлов протекает с постоянной во времени скоростью. У всех прочих оксидов объем оксида больше объема соответствующего количества металла, а скорость роста пленки уменьшается вследствие диффузионных ограничений.

5.6.1. Получение пленок оксида кремния

Наиболее широко распространенным является термическое окисление кремния, используемое для выращивания пленок SiO_2 , протекающее в соответствии с уравнением реакции:



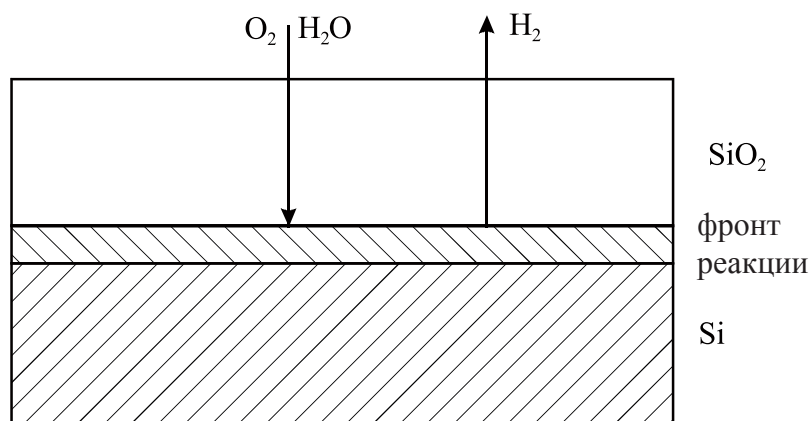
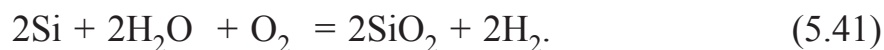


Рис. 5.4. Схема роста пленки диоксида кремния при термическом окислении кремния

Термическое окисление кремния протекает в три стадии: 1) адсорбция окислителя на поверхности оксида; 2) диффузия окисляющих веществ через слой образовавшегося оксида; 3) реакция этих веществ с кремнием на границе раздела кремния с его оксидом. Окисление осуществляют двумя путями: а) высокотемпературный процесс (1100–1200 °С) в сухом кислороде при атмосферном давлении; б) окисление в парах воды в смеси с кислородом при большом давлении и невысокой температуре 500–800 °С. Получить таким способом достаточно толстые пленки нелегко, что связано с диффузионными затруднениями: после формирования тонкой пленки продукта возможность дальнейшего протекания реакции зависит от эффективности диффузии реагента – кислорода к границе раздела SiO₂–Si (рис. 5.4). Для эффективности такой диффузии необходима достаточно высокая температура порядка 850–1200 °С. Поскольку диффузия в твердых телах (пленка SiO₂) происходит по дефектам кристаллической решетки, для ускорения процесса окисления выгодно разрыхлять образующуюся пленку, что обеспечивают введением в реакционную систему, помимо кислорода, паров воды. Упрощенная схема реакции:



По мере роста пленок диоксида кремния диффузия затрудняется, поэтому скорость их роста уменьшается, а предельная толщина пленок при комбинировании окисления сухим воздухом и в парах воды составляет 10–20 мкм.

Экспериментальные данные свидетельствуют о параболической зависимости скорости увеличения толщины пленок l от времени окисления в сухом кислороде и о более сложной линейно-параболической зависимости в парах воды, описываемой уравнением:

$$l^2 + K_1 l = K_2 t, \quad (5.42)$$

где l – толщина слоя; t – время его роста.

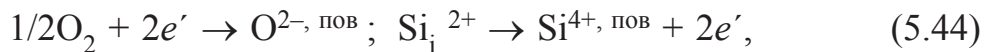
Стадии окисления: 1) адсорбция кислорода или водяного пара на поверхности диоксида кремния; 2) диффузия кислорода или $O_2 + H_2O_{\text{пар}}$ к фронту реакции $SiO_2 + Si$; 3) взаимодействие с кремнием на границе раздела кремний – диоксид кремния.

По линейному закону идет окисление кремния на границе Si/SiO_2 – химический процесс, которое преобладает при малых толщинах пленки ($l = 10\text{--}200$ нм); по параболическому закону идет диффузионный процесс при больших толщинах пленки. Наблюдается два вида диффузии: $O_2 \rightarrow$ к границе раздела SiO_2/Si , атомы $Si \rightarrow$ к границе раздела $SiO_2/\text{атмосфера}$, последнее маловероятно.

Механизм окисления можно представить с помощью квазихимического уравнения:



что соответствует переходу Si в междоузлия, e' – в зону проводимости.



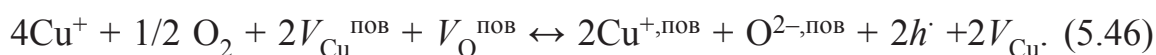
суммарное уравнение:



Окислительную атмосферу сухого и влажного воздуха чередуют для регулирования толщины и структуры пленок. Высокотемпературное окисление кремния осуществляют методом открытой трубы, а также в замкнутых сосудах, так называемых бомбах, футерованных изнутри золотом. В них при температуре $500\text{--}800$ °С создают давление водяного пара в пределах $(2,5\text{--}50) \cdot 10^6$ Па. В этом случае получение равномерных пленок одинаковой толщины в разных партиях затруднительно.

5.6.2. Получение пленок оксида меди(I)

Моноксид меди является важнейшим полупроводниковым соединением, применяемым в выпрямителях, вентильных фотоэлементах и фотосопротивлениях. Этот оксид, будучи полученным термическим окислением меди, имеет дырочный тип проводимости, что связано с избыточным по сравнению со стехиометрическим содержанием кислорода. Появление дырочного типа проводимости описывают следующим квазихимическим уравнением:



Этот процесс является обратимым и согласно условиям равновесия его константа описывается выражением:

$$K = [h\cdot]^2 [V_{\text{Cu}}]^2 p^{-1/2}. \quad (5.47)$$

Поскольку из уравнения (5.46) следует, что концентрация вакансий равна концентрации дырок, а величина электропроводности пропорциональна концентрации дырок, можно вывести зависимость величины электропроводности от давления кислорода:

$$\sigma = [h\cdot] = K^{1/4} p^{1/8}. \quad (5.48)$$

Меднозакаисные выпрямители получают прокаливанием пластин или проволоки из меди на воздухе. Толщина слоя оксида при этом не превышает 2–3 мкм, а внутренняя поверхность слоя оксида, находящаяся в контакте с медью, имеет избыток металла и электронный тип проводимости, что обеспечивает создание *p–n*-перехода.

5.7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В РАСТВОРАХ

Процессы электрохимического и химического окисления поверхности металлов в растворах используют, как правило, для создания защитно-декоративных пленок и покрытий, основным компонентом которых являются труднорастворимые оксиды или гидроксиды металлов. Нередко образующиеся пленки имеют красивую окраску, причем цвет зависит как от микроструктуры пленок, так и от их состава. Как правило, их состав довольно сложен. Эти пленки являются многокомпонентными оксидными системами и включают оксо- и гидроксосоединения, в которых металл может находиться в разных степенях окисления. В зависимости от состава и микроструктуры эти пленки могут быть диэлектриками и полупроводниками.

В отличие от пленок, образующихся на поверхности металлов при естественной коррозии в атмосферных условиях и имеющих толщину, обычно не превышающую 20–40 нм, пленки, получаемые окислением в растворах, имеют толщину от сотен нанометров до десятков микрон и более. Высокая скорость роста таких пленок, несмотря на низкие температуры процессов (20–80 °С), обусловлена тем, что массоперенос идет в

конденсированной (жидкой) фазе. Как и в процессах термического окисления, фронт реакции сосредоточен на границе раздела металл – оксид (гидроксид). Поэтому протекание реакции возможно лишь при условии массопереноса сквозь поры растущих пленок. Вместе с тем разрыхление пленок по мере роста недопустимо из-за потери их защитных свойств.

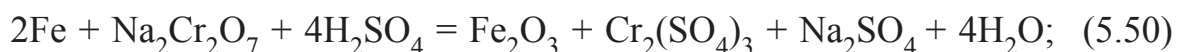
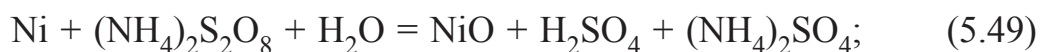
5.7.1. Химическое окислирование в растворах

Для химического окислирования поверхности металлов требуется окислитель. В случае электрохимического процесса окисление происходит под действием электрического тока на аноде. В обоих случаях необходимым условием является присутствие в растворе реагентов, способствующих частичному растворению (подтравливанию) образующегося оксида для сохранения пористой структуры пленки и обеспечения ее роста.

Процесс химического окислирования протекает по механизму коррозии и включает две сопряженные реакции восстановления окислителя на микрокатодах и окисления металла на микроанодах. В случае ограниченной скорости первой полуреакции процесс протекает в режиме диффузионных ограничений. Если замедленной является полуреакция окисления металла, процесс протекает в режиме кинетического контроля, а микроструктура формирующейся пленки очень сильно зависит от морфологии и состояния поверхности окисливаемого металла. В ходе процесса окисления металла с формированием пленки продуктов площадь, занятая микроанодами, постепенно сокращается, рост пленки замедляется и протекает лишь в порах пленки. При наличии в растворе реагента, способного частично растворять образующуюся пленку, в ней могут формироваться новые поры, обеспечивающие возможность роста пленки, но одновременно приводящие к ее разрыхлению, ухудшению внешнего вида, защитных свойств и адгезии к подложке.

Типичными примерами практического применения реакций окисления металлов в растворах являются процессы окрашивания меди, получения так называемого черного хрома, черного никеля, чернения стали. Используются такие окислители, как персульфаты, хроматы, пероксид водорода, как правило, в сильно кислой или сильно щелочной среде. Среда требуется не только для сдвига электродного потенциала окислителя в более положительную область, что обеспечивает увеличение электродвижущей силы процесса, но и для частичного растворения образующихся оксо- и гидроксосоединений.

Примерами используемых реакций могут быть следующие:



Промежуточными продуктами окисления металлов являются гидроксиды, которые довольно быстро полностью или частично отщепляют воду. Управляя концентрацией компонентов в растворах, вводя в них различные модифицирующие добавки (рН образующие, лиганды, соли других металлов и т. д.) и меняя температуру, можно варьировать как скорость протекания процесса, так и структуру образующегося продукта, а также его состав, поскольку образующийся пористый продукт адсорбирует различные вещества.

Окислением в растворах можно обеспечить высокую степень черноты образцов, которые поглощают солнечное излучение в широком спектральном диапазоне и под разными углами падения. Это свойство является следствием не только черного цвета оксидов CuO и NiO, а также NiO(OH), входящих в состав пленок, но и их специфической микроструктуры. Такие пленки состоят из зерен в форме многогранников или объемных соцветий с размерами около микрона, разделенных глубокими и узкими каналами с шириной на порядок меньшей, чем размеры зерен.

Недостаток растворов химического оксидирования – их невысокая устойчивость, непостоянство скорости роста пленок и их структуры.

5.7.2. Электрохимическое оксидирование в растворах

С помощью процессов анодирования (например, кремния, алюминия) получают защитно-декоративные покрытия, изолирующие слои и структуры, выполняющие ряд других функций.

Процесс электрохимического окисления протекает на поверхности погруженного в электролит анода под действием электрического тока. Катод является нерастворимым противoeлектродом. Оба электрода погружены в раствор, проводящий электрический ток и способный очень ограниченно растворять (подтравливать) образующийся оксид (гидроксид). Следует учитывать, что при анодировании полупроводников в процессе окисления активное участие принимают носители положительного заряда – дырки. По этой причине скорость окисления полупроводниковых материалов дырочного и электронного типа различается и зависит от величины проводимости.

Последовательность элементарных стадий процесса можно представить следующим образом. При включении внешнего электрического поля поверхность погруженного в электролит анода (например, кремний, германий, алюминий, титан) приобретает положительный заряд. В прилегающей к электроду области электролита накапливаются и адсорбируются на поверхности электрода отрицательно заряженные ионы. Атомы металла на поверхности анода отдают свои электроны во внутреннюю цепь и образуют гидроксокомплексы с адсорбированными гидроксильными группами. В результате образуется слой продукта окисления, называемый барьерным. Этот слой довольно герметичен, поскольку при равномерном протекании окисления оксид занимает больший объем, чем металл, и препятствует дальнейшему окислению.

Добавление в электролит кислот, способных медленно взаимодействовать с оксидом (например, серной, щавелевой, хромовой, плавиковой и др.), приводит к образованию пор в барьерном слое. Большая часть этих пор сохраняется по мере роста пленки. Окисление, судя по результатам исследований с участием меченых атомов, протекает на границе раздела металл – оксид, т. е. под пленкой, а не на ее поверхности. Для поддержания постоянной скорости роста и получения пленки толщиной в десятки микрон необходимы высокие плотности тока ($\gg 10$ А/дм²) и напряжения, также на порядок более высокие, чем при электрохимическом осаждении покрытий. На поверхности катода при этом довольно интенсивно выделяется водород, а электролит нагревается.

Используемые электролиты стабильны, скорость роста пленок при электрохимическом окислении выше, чем при химическом, возможно выращивание значительно более толстых пленок (толщиной десятки микрон против 1–3 мкм при химическом оксидировании).

Образующиеся пленки оксида пронизаны огромным количеством нанопор и проявляют свойства диэлектрика. Для увеличения электросопротивления в поры пленок методом пропитки растворами можно вводить другие диэлектрические материалы (обычно полимеры). Для придания декоративной окраски пленки можно пропитывать красителями. Для придания каталитической активности в поры пленок можно вводить наноразмерные частицы металла-катализатора, используя процессы восстановления металлов из растворов или адсорбции коллоидных частиц.

Практическое применение нашел процесс электрохимического восстановления металлов в порах пленки оксида алюминия. Для обеспечения равномерного заполнения пор металлом непосредственно в процессе формирования пленки анодирование проводят при переменном токе в электролите,

содержащем ионы восстанавливаемого металла. В таком случае на электроде (например, алюминий) поочередно происходит рост пленки Al_2O_3 и заполнение пор восстанавливаемым металлом (например, никелем, кобальтом и др.). Получаемый композиционный материал защищает изделие от коррозии и придает ему декоративную окраску, не изменяющуюся при хранении.

5.8. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

5.8.1. Используемые реакции. Термодинамика процессов

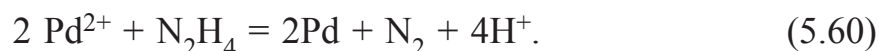
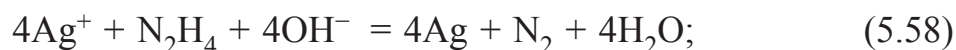
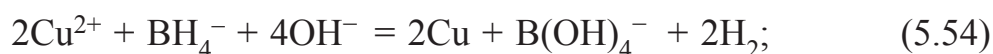
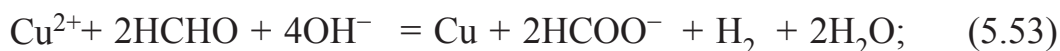
Химическое осаждение пленок металлов из растворов предполагает протекание окислительно-восстановительных реакций между ионами металла и восстановителем, которые одновременно содержатся в растворе. Окислительно-восстановительная химическая реакция возможна, если электродвижущая сила процесса $\Delta E = E_{мет} - E_{восст} > 0$, причем ΔE должно быть невелико, иначе нельзя получить пленку, восстановление идет в объеме раствора.

$E_{мет}$ и $E_{восст}$ зависят от: а) природы металла и восстановителя; б) от концентрации их ионов (молекул) в растворе; в) от наличия лигандов (для $E_{мет}$); г) от pH раствора (обычно для восстановителя).

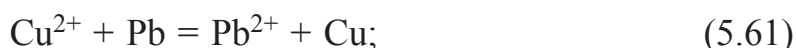
Практически пригодны восстановители, у которых E^0 находится в пределах от $-0,5$ до $+1,3$ В.

Получение металлических пленок возможно при протекании следующих реакций:

1. Восстановление ионов металла до металла:



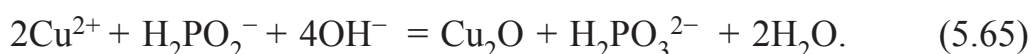
2. Замещение или контактное вытеснение:



3. Диспропорционирование в растворе:



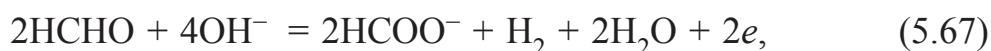
Иногда возможно неполное восстановление металла с формированием пленки оксида. Примером может быть частичное восстановление меди согласно уравнению реакции:



Химическое восстановление из водных растворов возможно в случае металлов, способных существовать в водной среде (левее цинка в ряду напряжений). Для этого можно использовать как сильные, так и слабые восстановители. Для осаждения пленок меди наиболее пригоден формальдегид. При его использовании в зависимости от pH раствора протекают следующие реакции:



$$E = (+0,19 - 0,09 \text{ pH}), \text{ В};$$

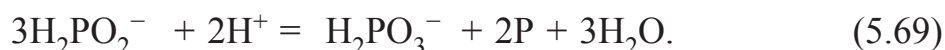


$$E = (+0,32 - 0,12 \text{ pH}), \text{ В}.$$

Побочными процессами являются выделение водорода и реакция Канницаро (5.68), в результате которой происходит подкисление среды, а также неполное восстановление меди, например, до Cu_2O :



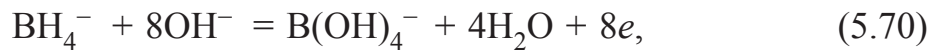
На втором месте по распространенности использования находится гипофосфит натрия. В зависимости от pH среды протекают реакции (5.55) и (5.56). Побочными процессами являются выделение водорода, катализируемое восстанавливающимся никелем, а также выделение фосфора в результате катализируемого никелем диспропорционирования гипофосфит-ионов согласно уравнению реакции:



Последнее интенсивнее протекает в кислой среде, и поэтому количество фосфора, соосаждаемого вместе с никелем, увеличивается от нескольких атомных процентов в случае щелочных растворов до 25 атомных процентов в средах с рН 3–4. Фосфор, включаясь в пленки, изменяет их состав, структуру и свойства.

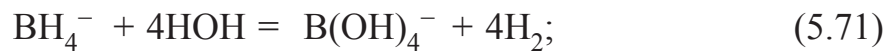
Непрогретые пленки, содержащие аморфный фосфор, являются мелкозернистыми, причем размер зерен уменьшается с увеличением содержания фосфора в указанных выше пределах от микронной до нанометровой величины. Пленки становятся более твердыми, износостойчивыми и коррозионностойкими. Их электросопротивление при этом может уменьшаться более чем на порядок. Гипофосфит применяется для восстановления никеля, палладия, значительно реже (из-за меньшей скорости восстановления) – для осаждения пленок меди, золота.

Распространенным и универсальным, сильным восстановителем является борогидрид натрия. Его окисление протекает согласно уравнению:

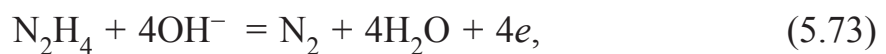


$$E = (-0,40 - 0,06 \text{ рН}), \text{ В.}$$

Побочными процессами также является выделение водорода в результате гидролиза борогидрид-ионов, интенсифицируемое при снижении рН раствора ниже 11–13, а также включение бора в покрытия в соответствии с уравнениями реакций (5.71) и (5.72). Наиболее часто борогидрид натрия применяется для получения пленок никеля, хотя является универсальным восстановителем и может использоваться для осаждения пленок ряда других металлов (благородных, меди). Включение в пленки бора, как и фосфора, обеспечивает снижение электропроводности, рост коррозионной стойкости, твердости и износостойчивости.



Перспективным, но не нашедшим широкого применения является гидразин, окисление которого протекает согласно уравнению:

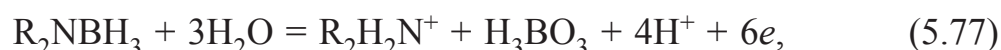


$$E = (-0,31 - 0,06 \text{ рН}), \text{ В.}$$

Достаточно сильными восстановителями являются ионы металлов, входящие в состав соединения трехвалентного титана, двухвалентного железа, двухвалентного ванадия, которые окисляются согласно уравнениям:



Перспективными являются аминобораны, окисляющиеся согласно уравнению реакции:



$$E = E^0 + 0,05 \text{ рН}.$$

Приведенные уравнения реакций свидетельствуют, что каждый из восстановителей способен существовать и эффективно восстанавливать ионы металла лишь в средах с рН в ограниченном интервале значений.

5.8.2. Кинетика реакций химического осаждения металлов из растворов

Начальные стадии реакций химического осаждения металлов характеризуются кинетической заторможенностью. Именно на этих стадиях формируются устойчивые частицы твердой фазы, которые проявляют каталитическое действие. Кинетика процессов имеет много общего с кинетикой топохимических реакций (например, термического разложения твердых веществ, их восстановления газообразными веществами). Характерной особенностью является равномерное распределение зародышей твердофазного продукта в объеме реакционной среды и протекание процесса восстановления металла по всей поверхности растущих частиц. Малые частицы металлов с размерами менее критических могут окисляться, растворяться или укрупняться с формированием устойчивых центров роста. Малоатомные кластеры металлов неустойчивы в силу того, что их электродный потенциал более отрицателен, чем электродный потенциал массивного металла, но по мере роста размеров стабильность малых частиц металла возрастает.

Зависимость доли восстановленного металла от времени восстановления описывается в интегральной форме степенным уравнением типа:

$$\alpha = kt^3 \quad (5.78)$$

при условиях, что зародыши металлической фазы перестают образовываться после окончания индукционного периода, имеют сферическую форму и растут со скоростью, пропорциональной площади их поверхности. В случае, если скорость восстановления металла лимитируется их диффузией к поверхности частиц, скорость роста пропорциональна радиусу зародышей, а уравнение зависимости доли восстановленного металла от времени имеет вид:

$$\alpha = kt^{3/2}. \quad (5.79)$$

В общем виде показатель степени t имеет значения от $3/2$ до 4 , а кинетические кривые зависимости доли восстановленного металла от времени имеют s -образный вид с индукционным периодом типа кривых, изображенных на рис. 5.3 (с. 110). Загиб на кривых с их выходом на плато связан либо с существенным уменьшением концентрации реагирующих веществ, либо с потерей каталитической активности растущей поверхности. Прекращение восстановления металла может наблюдаться в результате накопления продуктов гидролиза, труднорастворимых продуктов окисления восстановителя, адсорбции компонентов из раствора.

Кривые зависимости толщины пленок (массы осажденного металла) от длительности их роста имеют прямолинейный участок постоянной скорости процесса. Наклон этих прямолинейных участков больше, чем наклон соответствующих кривых формирования твердой фазы в объеме раствора (иначе продуктом восстановления металла был бы порошок, а не пленка). Продолжительность прямолинейного участка определяет возможную для данного раствора толщину пленки металла. Ее ограничения могут быть связаны с теми же причинами, что и выход на плато кинетических кривых восстановления металла в объеме раствора, а также с отслаиванием или растрескиванием пленок. Зависимость скорости роста пленок от концентрации основных компонентов раствора можно выразить эмпирическим соотношением:

$$V = kC_{\text{Me}^+}^a C_{\text{red}}^b C_{\text{OH}^-}^c C_{\text{L}}^d, \quad (5.80)$$

где k – константа скорости реакции при заданной температуре; a , b , c , d – кажущиеся порядки реакции по компонентам раствора, которые характеризуют степень их влияния на скорость роста пленок. Для экспериментального определения кажущихся порядков реакции строят серии кривых зависимости массы осажденного металла от времени, причем каждая из этих кривых соответствует заданной концентрации одного из компонентов раствора (например, ионов металла или гидроксильных групп) при

постоянных концентрациях других компонентов. По этим кривым определяют скорости роста пленки металла и строят кривые зависимости скорости осаждения пленки (массы восстановленного металла) от логарифма концентрации варьируемого компонента раствора. Тангенс угла наклона этих кривых равен кажущемуся порядку реакции по варьируемому компоненту.

Реально скорости роста пленок при химическом осаждении из раствора составляют от десятых долей микрона до нескольких микрон в час. Достижимая толщина пленок колеблется от десятых долей микрона до 3–15 мкм.

5.8.3. Способы предотвращения восстановления ионов металлов в объеме растворов. Стабилизация растворов

Осаждение пленок с управляемой микроструктурой и свойствами можно осуществлять лишь при условии отдельного регулирования скорости восстановления металла в объеме раствора и на подложке. В противном случае восстановление металла может протекать непосредственно в объеме раствора, а на подложке осаждается рыхлый слой, не пригодный для выполнения функций пленки, обладающий плохой как когезией, так и адгезией.

Эффективным способом замедления реакции является связывание ионов восстанавливаемого металла в комплексное соединение, что приводит к снижению концентрации свободных ионов металла и сдвигу электродного потенциала металла в область отрицательных значений. Наиболее часто в качестве лигандов используют трилонат-, цитрат-, тартрат-, цианид-, пирофосфат-ионы. Лиганды также предотвращают гидролиз и образование трудно растворимых гидроксосоединений металлов. Включение последних в состав осаждаемых пленок ухудшает структуру и свойства, приводит к потере каталитической активности осаждаемого металла и к прекращению роста пленок.

Примером является осаждение пленок меди из щелочных формальдегидных растворов, в которых ионы меди связаны в прочные тартратные комплексы $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$. Благодаря комплексообразованию восстановление Cu(II) в объеме растворов кинетически заторможено, но может катализироваться частицами палладия на поверхности подложки. В результате образуется пленка меди, а не слой порошка.

Восстановление ионов металлов в объеме растворов химического осаждения, несмотря на малую в присутствии лигандов скорость процесса, все

же протекает, и стабильность растворов ограничена. Важно подавить зародышеобразование на самых ранних стадиях, когда образующиеся в объеме растворов частицы металлов малы и нестабильны. С этой целью в растворы вводят стабилизаторы – вещества, замедляющие образование и рост зародышей металла, отравляющие поверхность катализатора. К таким веществам относятся ПАВы, серо- и селеносодержащие, а также гетероциклические азотсодержащие соединения, слабые окислители, соли тяжелых металлов.

5.8.4. Активация поверхности с целью осаждения пленок металлов

Кинетическая заторможенность процесса восстановления ионов металла, специально создаваемая в объеме раствора, должна быть устранена на подложке нанесением на нее катализатора. Он представляет собой наночастицы либо осаждаемого металла (случай автокатализа), либо частицы другого металла, проявляющего каталитическую активность в процессе окисления восстановителя (случай гетерогенного катализа). Осаждение пленки металла невозможно при отсутствии автокатализа.

Следует отметить, что катализ – явление специфическое и далеко не всякий металл может служить катализатором реакции окисления данного восстановителя. По этой причине для восстановления меди, как правило, используют формальдегид, а для восстановления никеля, палладия, золота – гипофосфит. Вместе с тем все перечисленные металлы восстанавливаются борогидрид-ионами и аминоборанами. Химическими способами из растворов трудно или невозможно осаждать пленки кадмия, свинца, олова и ряда других металлов, поскольку они не катализируют окисление большинства используемых восстановителей. Наиболее универсальным катализатором осаждения пленок металлов является палладий, реже используют медь, серебро. Проявление каталитической активности зависит не только от природы металла-катализатора, но также от чистоты и состояния его поверхности.

Каталитически активные частицы на подложке отвечают не только за сам факт протекания реакции восстановления металла, но и за структуру образующейся пленки. Поэтому важно, чтобы они были мелкими, однородными по размерам (по возможности монодисперсными), их концентрация на подложке должна быть высокой (желательно не менее нескольких сотен на 1 мкм^2), а распределение равномерным. Лишь в этом случае зародыши осаждаемого в виде пленки металла располагаются достаточно близко друг от друга, способны эффективно срастаться, а растущая пленка равномерна.

Обычно частицы палладия наносят на поверхность диэлектриков или полупроводников (реже – металлов), используя окислительно-восстановительные реакции между соединениями Sn(II) и Pd(II). Диэлектрическую подложку, например полиимидную пленку или оксид алюминия, полученный анодированием этого металла, обрабатывают подкисленным раствором SnCl₂. Подложка должна быть обезжирена и гидрофильна. При промывке водой и сушке вследствие изменения значения рН и концентрации раствора адсорбированные соединения олова(II) подвергаются реакции гидролиза:



В результате на подложке образуется пленка гидроксосоединений Sn(II). Отметим, что на самом деле они имеют более сложный состав, чем указано в уравнении (5.81). Sn(II) обладает восстановительными свойствами. Если полученную островковую пленку обработать раствором PdCl₂, то на ее поверхности образуются нанометровые частицы палладия (уравнение реакции 5.82), которые, как показано выше, могут катализировать осаждение металлов из растворов. К сожалению, соединения олова(II) окисляются кислородом воздуха, теряя восстановительные свойства, но этот процесс протекает довольно медленно (уравнение реакции 5.83).



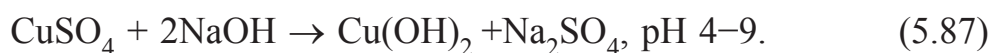
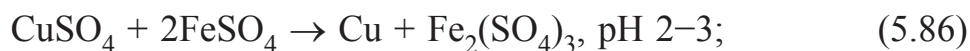
Для создания каталитически активных частиц палладия на поверхности полупроводникового кремния можно использовать процесс контактного вытеснения, протекающий в подкисленном плавиковой кислотой растворе хлорида палладия:



Используют также совмещенные растворы восстановителя и соли металла-катализатора, содержащие одновременно соединения Sn(II) и Pd(II) или Cu(II) и Fe(II) в кислой среде, что необходимо для предотвращения гидролиза. В эти растворы вводят большой избыток лигандов, чтобы не допустить протекание окислительно-восстановительной реакции до нанесения на подложку. Превращения в этих растворах можно схематично описать уравнениями реакций (5.85–5.87):



В водных растворах эти комплексы постепенно превращаются в другие комплексные соединения типа $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}]_x$ в результате гидролиза или в продукты восстановления типа Pd, $\text{Pd}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}$, $\text{Pd}_{0,86}\text{Sn}_{0,14}$.



В реакциях, аналогичных (5.86) и (5.87), могут участвовать соединения железа, кобальта, никеля. В результате подобных превращений образуются коллоидные растворы, содержащие наночастицы катализатора или его прекурсора. Эти растворы кинетически стабильны. После адсорбции на подложке в результате испарения воды увеличивается концентрация взаимодействующих веществ, изменяется кислотность среды и создаются благоприятные условия для формирования частиц катализатора.

5.8.5. Фотоселективное осаждение металлов на заданные участки подложки

Нередко требуется получить пленку металла на заданных участках поверхности. Для этого используют маски, защищающие от осаждения металла участки поверхности или, наоборот, локально защищающие осажденную пленку металла от растворения. Для нанесения таких масок используют полимерные вещества – фоторезисты, подвергая их многостадийным процессам фотолитографии, включающим фотохимические превращения, сшивку или деструкцию, растворение пленки.

Более материалосберегающими являются фотохимические процессы селективного придания поверхности каталитической активности в реакциях осаждения металла. С этой целью используют светочувствительные пленки оксидов, в которых под действием актиничного излучения генерируются носители заряда, а также пленки соединений, способных под действием света изменять свою восстановительную способность.

Примером процесса фотохимической активации поверхности диэлектрика является следующий. Островковую пленку гидросоединений олова, сформированную в соответствии с уравнением реакции (5.81), экспонируют УФ-излучением через фотошаблон. Окисление Sn(II) кислородом воздуха (см. уравнение реакции 5.83) ускоряется в сотни раз. За несколько минут облучения Sn(II) полностью окисляется на доступной растворам поверхности. Вследствие этого восстановление Pd(II) на экспонированных участках становится невозможным. Палладиевый катали-

затвор формируется только там, где УФ-излучение не попадало. Соответственно, после обработки в растворах химического осаждения меди или никеля образуется позитивный рисунок (рис. 5.5) с толщиной пленки металла около 0,2 мкм.

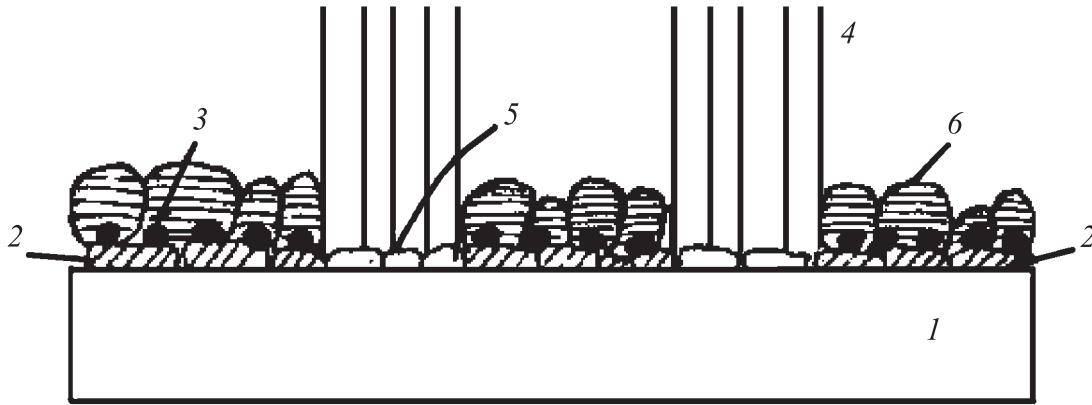
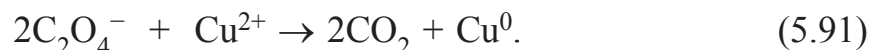
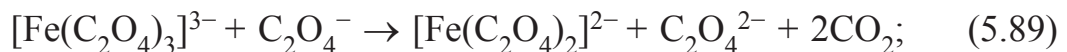


Рис. 5.5. Схема получения рисунка из меди на поверхности диэлектрической подложки:

- 1 – подложка; 2 – островковая пленка гидроксосоединений Sn(II);
 3 – частицы палладия; 4 – УФ-излучение; 5 – пленка соединений Sn(IV);
 6 – осаждаемый из раствора металл

Существуют также процессы фотохимической активации поверхности подложек, обеспечивающие получение негативных металлических рисунков, в том числе без использования соединений палладия. Примером может быть последовательная обработка подложки растворами оксалатов или комплексных оксалатов железа(III), УФ-облучение через фотошаблон и обработка раствором, содержащим соединение восстанавливаемого металла-катализатора. При этом протекают реакции, схематично описываемые уравнениями:



Большой интерес представляют полупроводниковые тонкопленочные системы на основе оксидов титана(IV), вольфрама(VI), цинка(II), олова(IV), некоторых галогенидов тяжелых металлов (например, PbI_2), в которых под действием света генерируются носители заряда. При условии их про-

странственного разделения (например, захвата дырок их акцепторами) фотоэлектроны за время своей жизни успевают восстановить ионы благородного металла (палладия, серебра) с образованием каталитически активных частиц. При отсутствии ловушек для дырок время жизни фотоэлектронов мало, они не успевают восстанавливать ионы металлов. Образующиеся частицы металла – палладия, серебра – катализируют химическое осаждение меди, никеля на облученных участках и формирование негативных металлических рисунков.

5.8.6. Химическое осаждение сплавов металлов и композиционных покрытий

Сплавы имеют значительно более широкий спектр свойств по сравнению с индивидуальными металлами. Они используются как защитно-декоративные (Au–Ag, Au–Cu, Pd–Ag, Cu–Sn), коррозионно-защитные (Ni–Co–P, Cu–Cd, Cu–Ni–B), покрытия под пайку (Sn–Bi, Sn–Ni), магнитные (Ni–Co, Co–Fe–P, Ni–Fe–P), электроконтакты (Ag–Cu, Au–Ni). Совместное химическое осаждение двух металлов – очень сложная задача, для выполнения которой необходимо сблизить электродные потенциалы металлов и обеспечить условия каталитического окисления восстановителя.

Процессы совместного химического осаждения металлов можно разделить на две группы. В первую входят металлы, каждый из которых обладает каталитической активностью, во вторую – металлы, лишь один из которых каталитически активен. Состав сплавов первой группы можно варьировать в широких пределах, в то время как в состав сплавов второй группы входит преимущественно активный металл, хотя возможны исключения, когда получаемый продукт обладает повышенной (или пониженной) по сравнению с индивидуальными металлами активностью, а также в случае его осаждения в результате контактного восстановления.

Необходимость эффекта катализа накладывает большие ограничения на выбор осаждаемых металлов и восстановителя. Так, борогидрид- и гипофосфит-ионы могут восстанавливать никель, кобальт, железо, палладий, медь, золото. Гидразин и его производные восстанавливают те же металлы (за исключением меди), а также серебро. Формальдегид восстанавливает медь, серебро, палладий. В случае соосаждения второго металла он не должен пассивировать растущую поверхность, что нередко наблюдается в присутствии свинца, олова, кадмия и др. Следует иметь в виду, что, как и в случае восстановления индивидуальных металлов, в сплавы включаются продукты превращений восстановителя (бор в случае использования борогидрида, фосфор – при восстановлении гипофосфитом),

а также водород, восстановление которого, как правило, катализируется осаждаемым металлом.

Кинетические характеристики процесса осаждения и состав сплавов сильно зависят от природы лигандов. Необходимо подчеркнуть, что соотношение металлов в сплаве и их ионов в растворе различается и плохо поддается прогнозированию. Этот факт, а также различия в каталитической активности металла-катализатора и осаждаемых продуктов (смесь индивидуальных металлов, твердые растворы или интерметаллические соединения) приводят к изменению состава сплава по мере роста пленок. Иногда состав пленок изменяется периодически.

Пленки металлов, содержащие в своем составе частицы диэлектриков размером от десятков нанометров до 10 мкм, называют композиционными. Содержание внедренных частиц обычно составляет до нескольких весовых процентов. Такие пленки обладают, как правило, повышенной коррозионной стойкостью, износостойкостью, твердостью. В качестве высокодисперсных веществ, частицы которых внедряются в матрицу металла, используют оксиды, карбиды, бориды, нитриды многих металлов и кремния, а также графит, алмаз, фторопласты. Эти частицы не должны проявлять каталитическую активность в реакциях окисления восстановителей и быть центрами зародышеобразования в объеме раствора.

Формирование композиционных материалов проходит в три стадии: подвод частиц к каталитической поверхности, адсорбция и зарастание основным металлом. Соотношение концентрации ионов металлов и дисперсной фазы в объеме растворов и в растущих пленках различно, что создает дополнительные трудности корректировки растворов. Последние требуют особенно тщательной корректировки и стабилизации.

5.9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ

5.9.1. Область применения, осаждаемые металлы

Область использования процессов электрохимического осаждения металлов из растворов очень обширна и включает процессы гальваностегии (формирование покрытий), гальванопластики (получение толстых осадков, копирующих рельеф основы), электроэкстракции и электрорафинирования, фотоформинга (формирования токопроводящих соединительных элементов в виде рисунков). Электроосажденные металлические покрытия применяются в машино-, судо-, авиа-, станкостроении, в электронной технике

при получении контактов, корпусов интегральных схем (ИС), контактных площадок и соединительных элементов, в производстве приборов и инструментов.

Широкое применение в первую очередь связано с большей устойчивостью используемых электролитов по сравнению с растворами химического осаждения металлов. Кроме того, рост покрытий путем электрохимического восстановления – процесс более быстрый, чем химическое осаждение пленок из растворов, поскольку электроны поставляются внешним источником энергии, что легко регулировать. Состав электролитов значительно проще, поскольку отсутствует необходимость подавлять восстановление ионов металлов в объеме растворов, не требуется наличие подложки, проявляющей каталитическую активность в химической реакции окисления восстановителя. Круг осаждаемых металлов значительно шире: можно осаждать любые металлы, регулируя их электродный потенциал, используя водные, неводные электролиты, расплавы.

Недостатками процессов электрохимического осаждения металлов являются необходимость использовать специальную оснастку, аноды на основе осаждаемого металла либо нерастворимого вещества, хорошо проводящего электрический ток. Формирование покрытий происходит только на токопроводящих подложках, являющихся катодами.

Процессы катодного восстановления металлов могут быть описаны (без учета комплексообразования) уравнениями полуреакций, например:



5.9.2. Термодинамика и кинетика процессов

Для образования 1 г атома металла требуется nF кулонов электричества:

$$N_{\text{A}} n e = nF, \quad (5.95)$$

где $N_{\text{A}} = 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; $F = N_{\text{A}} e = 96\,485$ Кл/моль; n – число электронов, затрачиваемых на один атом; e – заряд электрона. Масса осажденного металла m равна:

$$m = QA/nF, \quad (5.96)$$

где A – атомная масса металла; Q – количество электричества (Кл), причем $Q = it$, где плотность тока $i = I/S$ (I – сила тока, S – площадь покры-

ваемой поверхности). Плотность тока определяет скорость электрохимического восстановления металла.

Толщину осаждаемых пленок h рассчитывают исходя из массы осажденной пленки:

$$m = hSd, \quad (5.97)$$

где d – плотность осаждаемого металла; S – площадь покрываемой поверхности (как правило, геометрическая площадь). В случае расхода электричества только на восстановление металла (при отсутствии побочных процессов) толщину определяют из соотношения:

$$h = itA / dnF. \quad (5.98)$$

Помимо восстановления металла на катоде могут протекать другие восстановительные процессы (например, выделение водорода, бора, фосфора, другого металла, неполное восстановление металлов как из раствора, так и из поверхностных оксидных пленок). В таких случаях выход металла по току не равен 100 % и определяется долей электричества, затраченного на восстановление металла.

Напомним, что под электродным потенциалом понимают перепад электрического потенциала между раствором и электродом, и он измеряется относительно потенциала электрода сравнения. Потенциал электрода в заданном растворе в отсутствие электрического тока соответствует термодинамическому равновесию и называется равновесным E_p .

$$E_p = E_0 + (RT/nF) \ln(a_m^{n+}). \quad (5.99)$$

Перенапряжение $\eta = E - E_p$ показывает отклонение потенциала от равновесной величины E_p в катодном (отрицательном) направлении, которое необходимо задать, чтобы ток был больше нуля. Важно отметить, что величина перенапряжения определяет микроструктуру осадка. С ростом η размеры зерен уменьшаются.

В случае протекания побочных процессов при нулевом токе измеряют стационарный (или компромиссный) потенциал $E_{ст}$. Последний зависит от состояния поверхности электрода.

При смещении потенциала электрода от стационарной величины баланс скоростей процессов нарушается. В этом случае каждая парциальная реакция протекает со скоростью, определяемой ее перенапряжением, т. е. смещением от равновесного потенциала. Каждая реакция при заданном потенциале имеет свое перенапряжение:

$$\eta = E - E_p^i. \quad (5.100)$$

Величина смещения потенциала от стационарной величины называется поляризацией электрода ΔE :

$$\Delta E = E - E_{ст} \quad (5.101)$$

Наглядное представление о скорости протекающих электрохимических процессов (плотности тока) в зависимости от потенциала электрода дают поляризационные кривые (рис. 5.6). Для примера выбран процесс осаждения металла на электроде из этого же металла, сопровождающийся параллельным восстановлением водорода, что типично при использовании водных электролитов. Суммарная поляризационная кривая описывает поведение электрода в рабочем электролите. Для записи парциальной кривой выделения водорода из состава электролита исключают ионы металла. Кривые дают наглядную информацию о η_M и η_{H_2} – перенапряжениях выделения металла и водорода. В точке пересечения поляризационных кривых выделения металла и водорода равны скорости их восстановления и выход металла по току составляет 50 %.

Суммарный процесс выделения металла при электролизе включает различные стадии: перенос заряда, химические реакции, массоперенос, кристаллизацию. Химическими реакциями могут быть диссоциация комплексных соединений, дегидратация ионов. Массоперенос включает проникновение ионов через слой адсорбированного постороннего вещества,

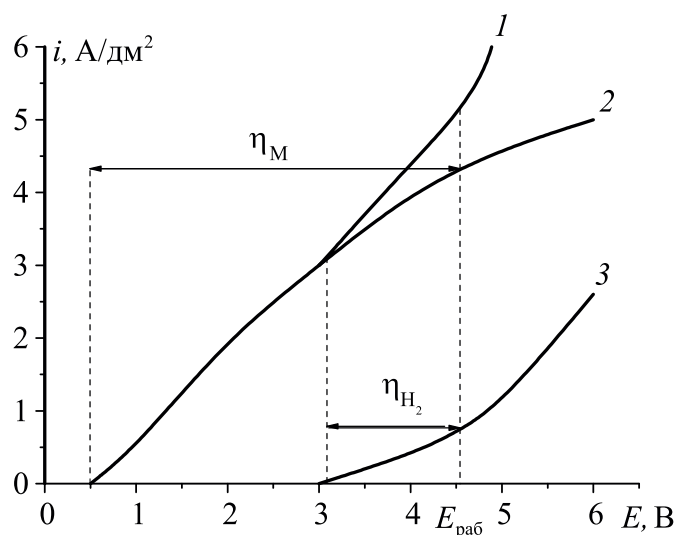


Рис. 5.6. Поляризационные кривые:
 1 – суммарный процесс; 2 – восстановление металла; 3 – восстановление водорода; $E_{раб}$ – заданный потенциал

перенос вещества в адсорбированном состоянии вдоль поверхности электрода. Кристаллизация является фазовым переходом и включает стадии образования зародышей, рост зародышей, их срастание и рекристаллизацию. Образование зародышей происходит на активных центрах поверхности катода. Поверхность изменяется в процессе электроосаждения, что относится к ее микрогеометрии, составу, и, следовательно, изменяется ее электрокаталитическая активность. По этим причинам перенапряжение может меняться со временем осаждения.

При стационарном протекании процесса скорости всех стадий равны друг другу и соответствуют измеряемой плотности тока. Тем не менее некоторые из стадий включают быстро протекающие процессы, а некоторые – медленные, которые ограничивают скорость процесса в целом (скорость-определяющие или лимитирующие стадии). При лимитирующей стадии массопереноса на поляризационных кривых наблюдается участок, параллельный оси абсцисс (т. е. ток остается постоянным с увеличением потенциала).

5.9.3. Состав растворов

Используемые на практике растворы для электроосаждения являются многокомпонентными, хотя, в принципе, восстановление может протекать в растворах, содержащих только соединение осаждаемого металла, концентрация которого влияет на электродный потенциал и, следовательно, на термодинамическую возможность восстановления в заданной области потенциалов (напряжений).

Ионы металлов в электролитах связаны в комплексы, что позволяет регулировать условия катодного восстановления и управлять его скоростью. Состав комплексных соединений довольно разнообразен, например: $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ и др.

Неорганические кислоты, щелочи и соли щелочных и щелочно-земельных металлов вводят в растворы для повышения электропроводности, что позволяет снизить рабочие напряжения на электролизере. В большинстве растворов необходимо вводить буферизирующие добавки, требующиеся для предотвращения повышения pH раствора вследствие выделения водорода. Это повышение особенно заметно в прикатодной области и может привести к формированию продуктов гидролиза, которые ухудшают внешний вид и свойства покрытий, пассивируют поверхность катода.

В растворы нередко добавляют смачиватели, облегчающие отделение пузырьков водорода от поверхности, а также вещества, предотвращающие

пассивацию анодов. Без поверхностно-активных добавок не обходится практически ни один электролит. Добавки влияют на величину перенапряжения, на структуру образующихся осадков, как правило, делая их более мелкозернистыми и выравнивая рельеф поверхности.

5.9.4. Состав, микроструктура и физические свойства покрытий

В состав покрытий, помимо металла, могут входить разнообразные вещества, восстанавливаемые вместе с металлом или захватываемые растущим осадком из прикатодного слоя или из слоя, адсорбированного на поверхности. В случае совместного восстановления примесей вместе с металлом (наиболее часто это водород, реже – бор, фосфор и др.) состав осадка определяется соотношением парциальных плотностей тока компонентов. Отметим, что кинетика совместного разряда может отличаться от кинетики восстановления индивидуальных компонентов. Процесс может протекать с деполяризацией или сверхполяризацией восстановления того или иного компонента, что подробнее рассмотрено ниже в подразделе об осаждении сплавов.

Примеси (молекулы, ионы, частицы, адсорбированные на поверхности) могут захватываться растущим покрытием. Они, как правило, сегрегируются по межзерненным границам и поэтому сильно влияют на рост зерен и их срастание друг с другом. В состав растущих покрытий окклюдируются молекулы смачивателей, блескообразователей. Захват из электролита специально вводимых в него частиц диэлектриков (алмаза, корунда и др.) используют для формирования композиционных покрытий.

Структуру электрохимически осажденных покрытий характеризуют размером и формой зерен. Различают первичные зерна (субзерна, или кристаллиты, области когерентного рассеяния), а также вторичные образования и их агломераты. Размеры зерен могут изменяться в широких пределах от нескольких нанометров до десятков микрон. Нанозернистые покрытия часто бывают рентгеноаморфными. Зерна могут быть плотно упакованными или образовывать рыхлые пористые структуры. На размер зерен влияет множество факторов. Уменьшить размеры зерен можно, увеличивая перенапряжение, плотность тока, используя реверсный режим электролиза, вводя в электролит блескообразующие добавки. Восстановление металла с каким-либо другим компонентом также обычно приводит к осаждению более мелкозернистых покрытий.

Электроосаждение проводится в условиях, далеких от равновесных, поэтому получаемые покрытия нередко метастабильны. В первые часы

или сутки после электролиза в покрытиях протекают релаксационные процессы. Постэлектролизные явления приводят к увеличению степени кристалличности. При этом уменьшаются внутренние напряжения, увеличивается адгезия покрытий.

Состав и структура электрохимически осажденных металлов и их аналогов, полученных металлургическим путем, различаются. Вследствие этого имеются различия и в свойствах. Так, осажденные из растворов покрытия нередко оказываются более твердыми, напряженными, иногда более коррозионно устойчивыми. Наибольшие отличия характерны для сплавов.

5.9.5. Электрохимическое осаждение сплавов

Совместное электрохимическое восстановление двух металлов термодинамически возможно при условии равенства:

$$E_A + \eta_A = E_B + \eta_B, \quad (5.102)$$

где E_A и E_B – равновесные потенциалы более электроположительного (A) и более электроотрицательного (B) металла, η_A и η_B – перенапряжения выделения этих металлов. Из данного уравнения следует, что равенство потенциалов может быть достигнуто как изменением равновесных потенциалов, так и поляризацией.

Необходимо подчеркнуть, что активность металла в сплаве равна единице лишь в случае выделения сплава типа механической смеси. При формировании твердого раствора или интерметаллического соединения активность металла меньше единицы, свободная энергия Гиббса компонентов отличается от этой энергии для индивидуальных металлов на величину

$$\Delta G_M = RT \ln a_M. \quad (5.103)$$

В результате равновесный потенциал компонента сплава сдвигается в положительную сторону на величину деполяризации ΔE :

$$\Delta E = -\Delta G_M / nF. \quad (5.104)$$

Деполяризация особенно характерна для более электроотрицательного компонента сплава.

Указанные термодинамические условия совместного восстановления ионов металлов на катоде являются необходимыми, но недостаточными для осаждения сплава. Следует учитывать также кинетические закономерности совместного разряда ионов металлов, которые иллюстрируются

поляризационными кривыми (рис. 5.7). Поляризационная кривая совместного восстановления A и B смещена в сторону более отрицательных потенциалов по сравнению с кривой восстановления индивидуального A (осаждение в условиях сверхполяризации). Компонент B выделяется в сплав при менее отрицательных потенциалах, чем в индивидуальном состоянии (имеет место деполяризация). Причинами деполяризации (или сверхполяризации) могут быть: а) указанные выше термодинамические факторы (изменение активностей компонентов в сплаве или в растворе); б) изменение заряда и состава поверхности электрода; в) кинетические факторы, например, изменение констант скорости электрохимических реакций за счет изменения свойств растущей поверхности.

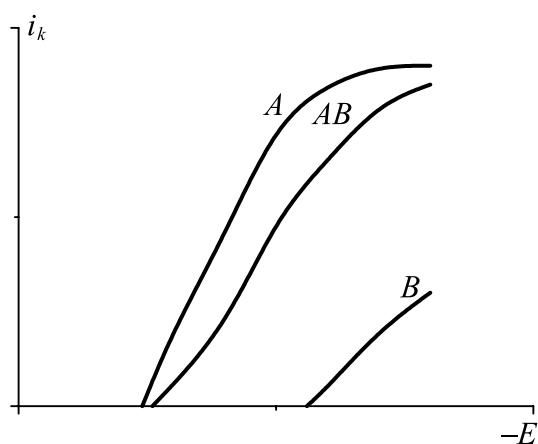


Рис. 5.7. Поляризационные кривые катодного восстановления:
 A и B – индивидуальные компоненты A и B ,
 AB – сплавы

Для обеспечения сплавообразования используют такие приемы, как сближение электродных потенциалов соосаждаемых металлов, главным образом за счет комплексообразования в растворах; осаждение более электроположительного металла A на предельном токе диффузии; введение ПАВ, оказывающих ингибирующее влияние на восстановление металла A и сдвигающих потенциал начала его восстановления в отрицательную область. Менее распространен способ, основанный на подпотенциальном осаждении металла B , при котором используется чередование быстрой адсорбции его моноатомных слоев и электрохимическое восстановление металла A . Известно и аномальное осаждение, например при электрохимическом осаждении сплава цинк – никель восстановление металла B происходит из адсорбированного на катоде слоя продуктов его гидролиза, а сплав обогащен цинком.

Состав и структура электрохимически осажденных сплавов нередко отличаются от таковых для их металлургических аналогов, что вызвано

неравновесностью условий формирования покрытий из растворов, а также особенностями процессов нуклеации и роста зародышей. Так, осажденные из растворов сплавы могут включать пересыщенные твердые растворы (например, олова в меди), метастабильные интерметаллиды (например, NiSn, Cu₃₁Sn₈). Состояние сплавов может отличаться от равновесного вследствие особенностей их микроструктуры. Так, электрохимически осажденные сплавы характеризуются мелкозернистой структурой. Все эти особенности оказывают влияние и на свойства сплавов.

Электрохимически осажденные сплавы нередко оказываются более твердыми, износостойкими, чем их металлургические аналоги. Вместе с тем по причине метастабильного состояния в сплавах возможны протекающие во времени структурные и фазовые превращения. Наиболее интересными направлениями в области электрохимического осаждения сплавов является получение сильно разбавленных сплавов, сплавов с ультрамелкозернистой структурой, обеспечивающей сочетание износостойкости и пластичности.

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

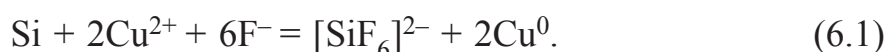
6.1. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МОНОКРИСТАЛЛОВ. МИКРОКЛИМАТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Из выращенных монокристаллов (слитков) можно изготовить тысячи приборов. Для этого монокристаллы разрезают на более мелкие части, каждая из которых будет индивидуальным диодом, транзистором, ИС и т. д., при этом должно сохраниться совершенство кристаллической решетки, идеальность поверхности отдельных кристаллов. Технология разрезания на пластины достаточно сложна, поскольку кремний – очень твердый и хрупкий материал, его твердость больше, чем у стали. Разрезать слиток можно чем-то типа алмазного ножа, но как его изготовить, если алмаз самый твердый материал? Приходится использовать абразивные материалы. Ими являются абразивные порошки с определенными в каждом конкретном случае размерами частиц в пределах нескольких десятков микрон для разрезания, 10–40 мкм для шлифовки и менее 10 мкм для полировки. Главное требование к ним – твердость, чтобы частицы абразива при трении об обрабатываемую поверхность могли процарапывать ее и отслаивать небольшие чешуйки, частицы, т. е. соскабливать поверхность.

Самым твердым материалом является алмаз (микротвердость $\sim 10^{11}$ Н/м²), однако он дорог, и его заменяют корундом (Al_2O_3 , который получают плавкой природного сырья – глинозема), карбидом кремния (SiC получают нагреванием кварцевого песка с коксом при $T > 2000$ °С). Их микротвердость в 3–5 раз меньше. Перспективными, но дорогими абразивными материалами являются карбид или нитрид бора с твердостью того же порядка, что у алмаза.

При разрезании слитка на пластины стальное полотно или стальной диск являются лишь носителями, временно удерживающими порошок абразива. Удерживать его на поверхности можно с помощью клея, но лучше – подавая в течение всего процесса разрезания в виде водной суспензии. Заодно при этом производится охлаждение трущихся поверхностей

и уменьшается опасность растрескивания кристалла. Поверхность получаемых после истирания пластин содержит микрошероховатости, микроцарапины. Ее шлифуют с помощью более мелкозернистого абразивного материала, подаваемого в водной суспензии на шлифовальный круг. Далее для придания зеркального блеска, т. е. высокой степени совершенства поверхности пластин, их в несколько этапов полируют, используя абразивный материал в виде водной суспензии или пасты на масляной основе. При полировке происходит не только механическое разрезание, соскабливание, но протекают и химические процессы. В качестве абразивного материала на первых этапах применяют алмазную пасту или пудру Al_2O_3 с размером зерен в десятые доли микрометра, а затем вещества с меньшей твердостью, например Cr_2O_3 . Жидкость в полирующей суспензии может включать ионы Ag^+ или Cu^{2+} и F^- , $pH < 7$. В этих условиях протекает реакция контактного вытеснения:



Растворение кремния происходит на дефектах, микровыступы сглаживаются, а кластеры атомов меди способствуют абразивной обработке.

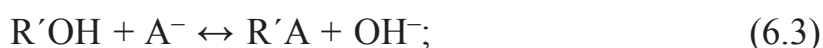
После проведения всех механических обработок поверхность пластин оказывается загрязненной жирами, маслами (после полировки), пылинками, продуктами гидролиза и ионного обмена с образованием трудно растворимых пленок. Поэтому необходима химическая очистка этих пластин. Прежде чем приступить к очистке, необходимо позаботиться о чистоте производственных помещений, воздуха и воды.

В каждом литре воздуха, которым мы обычно дышим, находятся сотни тысяч пылинок. Чтобы они не прилипали к поверхности кристаллов, не являлись причиной коротких замыканий или источником примесей, воздух тщательно очищают от пыли с помощью фильтров. По условиям так называемой вакуумной гигиены допускается до 4–5 пылинок размером до 1 мкм в 1 л воздуха. В производственные помещения поступает только обеспыленный воздух при постоянной температуре 21–23 °С и влажности 43–45 отн. %. Рабочий персонал использует специальную одежду и обувь; стены, пол и потолок помещений сделаны из пластика и кафеля; проводится частая влажная уборка.

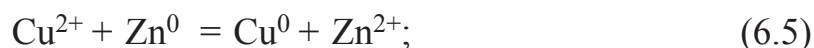
Не менее важно следить и за водой, в которой тоже должны отсутствовать пылинки (не более 4 в литре с размерами до 1 мкм). Особенно вредны в воде частицы SiO_2 , так как они хорошо адсорбируют на своей поверхности самые разнообразные вещества, в том числе ионы металлов

из воды, и в результате сами становятся источниками загрязнений. Поэтому содержание кремниевых кислот контролируют, используя реакцию образования ярко окрашенного синего кремниймолибденового комплекса. В упрощенном виде формулу этого соединения можно представить в виде $12\text{MoO}_3 \times \text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. В водных растворах обнаружены гетерополианионы $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

В полупроводниковом производстве не допускается использовать воду, содержащую какие-либо ионы. Мерой чистоты воды является ее электропроводность, которое в случае очень чистой воды составляет 8–20 $\text{Мом} \cdot \text{см}$. Дистиллированная вода не удовлетворяет этим требованиям, т. е. в ней содержатся ионы металлов, вымываемые из дистиллятора, и сопротивление ее гораздо меньше. Поэтому используют деионизованную воду. Для очистки воду последовательно пропускают через ионообменные колонки, содержащие катионообменную и анионообменную смолы. При этом вода последовательно очищается от ионов в соответствии с уравнениями реакций:



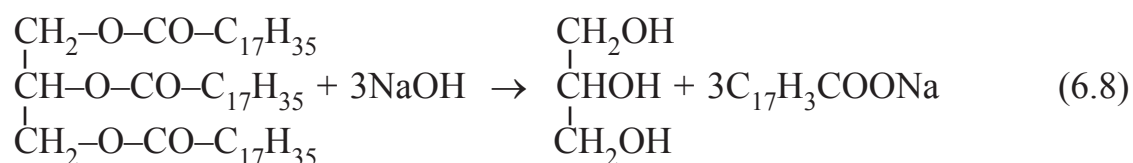
После этого воду тщательно фильтруют. Отметим, что сточные воды предприятий также очищают от загрязнений с применением разнообразных методов очистки: тяжелые металлы выделяют с использованием реакций контактного вытеснения (уравнение реакции 6.5, приведенное ниже), восстановления химическим (реакция 6.6) или электрохимическим путем из растворов (примером являются процессы, описываемые полуреакциями 6.7), рН воды доводят до 6–7; воду пропускают через фильтры, на которых задерживаются не только частицы, но и происходит адсорбция загрязняющих воду веществ. Адсорбентами служат различные глины, уголь. Так называемая техническая вода совершает на предприятиях круговорот и не сливается в стоки.



6.2. ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ. ЖИДКОФАЗНОЕ ТРАВЛЕНИЕ. «СУХОЕ» ТРАВЛЕНИЕ

6.2.1. Очистка поверхности

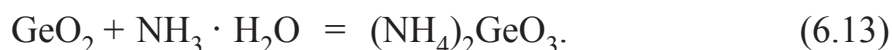
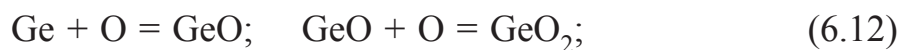
Очистка полупроводниковых пластин, как и любых других изделий радиоэлектронной промышленности, начинается с обезжиривания. Для этого можно, казалось бы, применять щелочные водные растворы, поскольку щелочи омыляют масла и жирные кислоты в соответствии со схемой:



Образующиеся продукты легко смываются водой. Для обезжиривания поверхности металлов и диэлектриков этот способ наиболее распространен, но в случае полупроводниковых материалов ионы щелочных металлов из раствора становятся источником примесей в монокристаллах. По этой причине используют пероксидно-аммиачные растворы, в которых при повышенной температуре происходит омыление жиров и, кроме того, пероксид водорода окисляет ряд органических веществ, переводя их в растворимую в воде форму, к примеру:



Более того, в пероксидно-аммиачных растворах (относительно разбавленных по H_2O_2) происходит легкое подтравливание (незначительное растворение) поверхности полупроводниковой пластины, т. е. происходит полировка:



Для очистки и обезжиривания полупроводниковых материалов используют также чистые органические растворители, достаточно летучие, чтобы удаляться без остатка: алифатические углеводороды, ароматические углеводороды (ксилол, толуол), хлорированные углеводороды (трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, дихлорэтан), полярные растворители (ацетон, спирты).

6.2.2. Общие представления о процессах травления и их применение

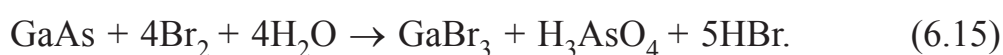
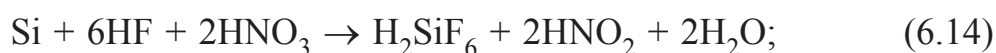
Травление – один из самых важных химических процессов в производстве полупроводниковых приборов. Травление – специально осуществляемое в технике и в научных исследованиях удаление части твердотельного материала с его поверхности химическим, электрохимическим, термическим воздействием или ионной бомбардировкой. В результате этих воздействий протекают физические и химические процессы, обеспечивающие перенос в другую фазу (расплав, раствор, пар, плазма) части вещества либо без изменения его состава, либо с превращением в другие вещества. Травление используют для изменения размеров изделий, создания заданных профилей поверхности и ее очистки, модифицирования рельефа или состава поверхности твердых тел.

Примером физического процесса травления является физическое растворение в жидком растворителе – обратимый процесс, связанный с разрушением структуры твердого вещества без изменения состава. Так протекает растворение полистирола в бензоле. На первых стадиях удаляется лишь приповерхностный слой и происходит набухание полимера, что можно использовать для нанесения краски, для склеивания. Другой пример – физическое растворение с электролитической диссоциацией на ионы K^+ и Br^- при растворении кристаллов бромида калия в воде. Состав ионов в кристалле и в воде идентичен, при испарении растворителя вновь кристаллизуется KBr . Если монокристалл бромида калия обработать водяным паром, то происходит лишь частичное растворение (травление), в результате которого проявляется дефектная структура кристалла. Таким методом травления оценивают качество монокристаллов для оптических приборов (например, спектрометров). Примером термического воздействия является нагревание в вакууме слитка латуни до нескольких сотен градусов; в результате происходит преимущественное удаление более летучего цинка, а в приповерхностном слое сохраняются зерна меди, что позволяет получать сведения о микроструктуре сплава $Cu-Zn$.

Физические процессы травления протекают не только в жидкой или паровой фазе, но и в плазме (плазменные технологии). Пример – бомбардировка кремниевой пластины ионами аргона, которые образуются под действием генерируемых в электрическом поле электронов на атомы аргона при очень низком давлении газа в системе. Ионы аргона передают поверхностным атомам кремния импульсы кинетической энергии, доста-

точной для перехода атомов в плазму. Ионное травление используют для очистки поверхности, когда посторонние вещества образуют тончайшие слои (от единиц до десятков нанометров), что необходимо в производстве полупроводниковых приборов, а также для научных исследований состава приповерхностных слоев твердых тел (методы оже-электронной или рентгенофотоэлектронной спектроскопии).

Наиболее часто в технике используют процессы травления, протекающие по механизму химического взаимодействия вещества, входящего в состав твердого тела, и реагента, находящегося в жидкой фазе. **Химическое травление** в растворах обеспечивается за счет протекания химических реакций обмена или окислительно-восстановительных реакций с последующим удалением продуктов окисления в результате формирования растворимых комплексных соединений. Без окисления протекает травление продуктов коррозии на поверхности металлов при подготовке их к пайке, сварке, окраске. Пример – удаление ржавчины с поверхности стали серной кислотой. Примером окислительно-восстановительных реакций является используемое в производстве интегральных схем травление кремния в смеси азотной (окислитель) и плавиковой кислот (фторид-ионы – лиганды для перевода окисленного кремния в раствор), а также травление арсенида галлия в бром-метаноловом растворе (в спирте растворяется продукт окисления галлия бромом). Процессы протекают в соответствии с суммарными уравнениями реакции:



Широко распространено в технологии печатных плат травление медной фольги для получения токопроводящих элементов в виде заданного рисунка (рис. 6.1, а). При этом в подкисленных хлорид-содержащих растворах происходит окисление меди ионами Fe(III) в соответствии с уравнением реакции:

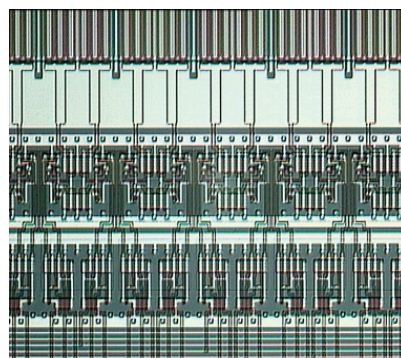


Избыток хлорид-ионов необходим для связывания образующихся в результате неполного окисления ионов меди(I) в ионы CuCl_3^{2-} , переходящие в раствор. Токопроводящие элементы в интегральных схемах получают травлением пленки алюминия в щелочных растворах (рис. 6.1, б):





a



б

Рис. 6.1. Токопроводящие рисунки:

a – печатная плата (медная фольга на стеклотекстолите);

б – интегральная схема (пленка алюминия на кремнии)

При использовании травления для получения заданного профиля поверхности или рисунка на изделие наносят защитную маску из устойчивого материала (лак, эмаль, оксид, фоторезист). Требующийся рисунок в маске получают нанесением через трафарет или методами фотолитографии.

6.2.3. Химическое травление в растворах

Химическое травление протекает в несколько стадий: 1) перенос реагента к поверхности твердого тела; 2) адсорбция молекул или ионов реагента на поверхности; 3) химическое взаимодействие адсорбированных частиц с веществом в составе твердого тела; 4) десорбция продуктов реакции; 5) удаление продуктов реакции с поверхности. Скорость травления определяется скоростью протекания наиболее медленной стадии. Стадии адсорбции и десорбции (2) и (4) протекают значительно быстрее остальных стадий. Скорость процессов диффузии (1) и (5) определяется разностью концентраций молекул (или ионов) реагента (травителя) в объеме раствора (N_o) и на поверхности твердого тела (N_s), а также коэффициентом диффузии (D), зависящим от температуры: $V_{\text{диф}} = D(N_o - N_s)$. Состояние поверхности твердого тела (кристаллографические направления, дефекты на поверхности) не влияет на скорость диффузии. Если диффузионные стадии самые медленные и определяют скорость процесса, то в результате травления поверхность твердого тела сглаживается, а травление называется полирующим. Это происходит потому, что травление начинается на участках с пониженным энергетическим барьером (на выступах, шероховатостях). Скорость диффузии мало зависит от температуры.

Скорость химического взаимодействия (стадия 3) определяется константой скорости реакции ($K_{\text{тр}}$), сильно зависящей от температуры, кон-

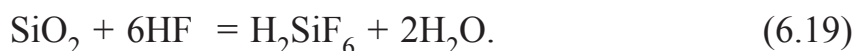
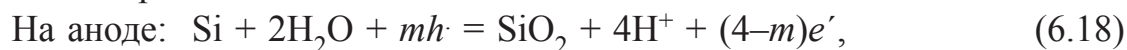
центрации реагента в растворе вблизи поверхности (N_s), температуры раствора (T) и энергетического барьера реакции (энергия активации ΔE) согласно уравнению: $V_{\text{хим}} = K_{\text{тр}} N_s [-\Delta E / (kT)]$. Энергетический барьер реакции зависит не только от природы, но и от характера упаковки атомов или ионов в твердом теле и, следовательно, от его структурных особенностей, в том числе и от дефектов структуры. Следовательно, в случаях, когда стадия (3) является наиболее медленной и определяет скорость травления в целом, выявляются структурные особенности поверхности, а травление называется селективным.

Управление скоростью протекания отдельных стадий позволяет регулировать качество получаемой поверхности. Замедляя стадии (1) и (5), осуществляют химическую полировку, что необходимо в производстве интегральных схем, оптических приборов, когда требуется получать гладкую поверхность с размерами неровностей, не превышающими нанометров. Для замедления стадий (1) и (5) при обработке кремния увеличивают вязкость растворов, вводя в них глицерин, гликоли, снижают концентрацию реагентов в растворе, вводят уксусную кислоту, чтобы уменьшить диссоциацию азотной и плавиковой кислот, уменьшая тем самым концентрацию реагирующих ионов. Химическую полировку используют при подготовке поверхности металлов к электрохимическому осаждению металлических защитно-декоративных покрытий в производстве деталей машин, приборов, фурнитуры (рис. 6.2).

Создавая условия, при которых наиболее медленно протекает стадия (3), наоборот, выявляют структурные дефекты (например, дислокации в кристаллах, границы зерен в поликристаллических твердых телах, инородные включения). Примеры использования селективного травления: определение степени совершенства монокристаллов и их кристаллографической ориентации в электронной технике, оптоэлектронике, оптике; контроль качества электронно-дырочных переходов в кристаллах полупроводников; изучение процессов коррозии металлов и сплавов; диагностика минералов; контроль структуры металлов и сплавов; создание микрошероховатого рельефа поверхности. Развитый микрорельеф необходим также для обеспечения хорошей адгезии покрытий, наносимых на обработанную поверхность (рис. 6.3). Уменьшить относительную скорость химической реакции можно, замедляя процесс удаления продуктов окисления в раствор за счет снижения соотношения концентраций лигандов и окислителя.

Как правило, травление протекает по электрохимическому механизму, сходному с механизмом коррозии. На участках, играющих роль микроано-

дов, происходит отдача электронов атомами полупроводника; на микрокатадах происходит восстановление окислителя. В окислительно-восстановительных процессах обязательно участвуют также электроны и дырки из полупроводника. Схемы полуреакций можно представить следующим образом:



где $h \cdot$ –дырка; e' – электрон.

Суммарная реакция на сопряженных микроанодных и микрокатодных участках может быть представлена как:



Именно из-за участия в окислительно-восстановительных реакциях электронов и дырок полупроводника кристаллы с дырочной проводимостью травятся с большей скоростью по сравнению с кристаллами, обладающими электронной проводимостью. Наличие двух сопряженных реакций – катодной и анодной, разделенных в пространстве и времени, дает возможность отдельно управлять ими. Таким путем можно варьировать не только суммарную скорость процесса, но и качество получаемой поверхности. Так, если увеличить соотношение $\text{HF} : \text{HNO}_3$, понижая концентрацию азотной кислоты в растворе, то травление становится более полирующим.

Еще лучшее воздействие в этом же направлении оказывает введение в раствор уксусной кислоты. Слабая карбоновая кислота регулирует соотношение диссоциировавших и недиссоциировавших молекул азотной кислоты в растворе, а окислительным действием в значительно большей мере обладают молекулы, но не ионы NO_3^- . Отметим, что процесс восстановления HNO_3 довольно сложен, многостадийен, а реакция носит автокаталитический характер и инициируется в присутствии хотя бы следовых количеств азотистой кислоты:



Ускорить процесс травления можно, если в раствор ввести малое количество дополнительного окислителя, например брома, и, конечно, уве-

личить концентрацию лигандов. Механизм действия добавки брома можно пояснить следующими уравнениями химических реакций:



Из этих уравнений реакций следует, что добавка брома, сама не расходуясь, инициирует окисление кислорода в молекулах воды, а образующийся при этом атомарный кислород проявляет очень сильную окислительную активность. Отметим, что при травлении монокристаллов простых веществ достаточно легко (при умении управлять процессами) получить полированную поверхность. В случае полупроводниковых соединений, например типа $A_m B_n$, кристаллы содержат больше дефектов. Кроме того, атомы А и В образуют свои подрешетки в кристаллах, различаются по химическим свойствам, и каждая подрешетка растворяется с присущей ей скоростью. Поэтому подобрать травитель, одинаково хорошо полирующий плоскости монокристалла, образованные либо атомами А, либо атомами В, очень трудная задача. В таблицах 6.1 и 6.2 приведены составы травителей полупроводниковых соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, ряда нитридов и соответствующие уравнения реакций.

Таблица 6.1

Варьирование селективности и полирующих свойств травителей

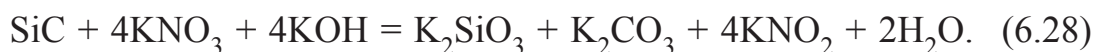
Варьируемая характеристика	Изменение скорости	Приобретаемые свойства
Увеличение температуры	Ускорение диффузии Значительное ускорение химической реакции	Небольшое ухудшение полирующих свойств Уменьшение селективности
Введение перемешивания	Ускорение диффузии	Ухудшение полирующих свойств
Увеличение вязкости	Замедление диффузии	Улучшение полирующих свойств
Уменьшение концентрации окислителя	Замедление диффузии (катодной стадии)	Улучшение полирующих свойств
Уменьшение концентрации растворителя	Замедление химической реакции (анодной стадии)	Увеличение селективности

Травители полупроводников

Полупроводник	Состав травителя	Тип травления	Механизм	Уравнение реакции
Ge	30 % H ₂ O ₂ , можно ускорить, вводя NaOH, HF	Интегральное полирующее	Химический	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ $\text{Ge} + 2\text{O} \rightarrow \text{GeO} + \text{O} \rightarrow \text{GeO}_2$ $\text{GeO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{GeO}_3$
Ge	HNO ₃ , HF, замедлитель – уксусная кислота (2 мл/л), ускоритель – бром	Интегральное полирующее	Электрохимический	<p>На микроанодах:</p> $\text{Ge} + \text{H}_2\text{O} + 2h \cdot \rightarrow \text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e'$ $\text{GeO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{GeF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>На микрокатодах:</p> $3\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 2e' \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Роль брома:</p> $3\text{HF} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrF}_3 + 3\text{HBr}$ $\text{BrF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrOH} + 3\text{HF} + \text{O}$ $\text{BrOH} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Ge	HNO ₃ (к), HF(к), AgNO ₃ или Cu(NO ₃) ₂ (10 % раствор), объемное соотношение: 1 ч : 2 ч : 2 ч	Интегральное полирующее	Электрохимический	<p>Процессы на микроанодах и микрокатодах аналогичны предыдущим, кроме того, протекает контактное вытеснение:</p> $\text{Ge} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ge}^{2+} + 2\text{Ag}$
Si	NaOH или KOH, 10–30 % раствор, 50–100 °С	Неполирующее	Электрохимический	$\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$
Si	HF(к), HNO ₃ (к), объемное соотношение: 1 ч : 2 ч или 1 ч : 3 ч; можно вводить CH ₃ COOH	Полирующее	Электрохимический	<p>На микроанодах:</p> $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} + nh \cdot \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + (4-n)e'$ $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>На микрокатодах:</p> $\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e' \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Полупроводник	Состав травителя	Тип травления	Механизм	Уравнение реакции
GaAs, A ^{III} B ^V , кроме нитридов	HNO ₃ , HCl, H ₂ O, объемное соотношение 1 ч : 2 ч : 2 ч	Неполирующее	Электрохимический	$\text{GaAs} + 3\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{HNO}_2 + \text{GaCl}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4$
GaAs, A ^{III} B ^V , кроме нитридов	CH ₃ OH, Br ₂	Полирующее	Химический	$\text{GaAs} + 4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GaBr}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{HBr}$, GaBr ₃ растворим в спирте
GaAs, A ^{III} B ^V , кроме нитридов	KOH, H ₂ O ₂	Селективное	Химический	$\text{GaAs} + 6\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6] + \text{K}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Si ₃ N ₄ , GaN, AlN	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	Неполирующее	Химический	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 16\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SiO}_3 + 16\text{SO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$
ZnS, все A ^{III} B ^V	Cr ₂ O ₃ , HNO ₃	Неполирующее	Химический	$3\text{ZnS} + 8\text{CrO}_3 + 24\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{ZnSO}_4 + 8\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$

Жидкофазное травление можно проводить не только в растворах, но и в расплавах. Так, кристаллы карбида кремния обладают высокой химической стойкостью и не растворимы в любых растворах. Их можно травить, например, в расплаве смеси KOH и KNO₃ при 600–750 °С в никелевых или платиновых тиглях. При этом образуются легкоплавкие и растворимые силикаты и карбонаты:



Для ускорения травления используют дополнительный окислитель. Например, в раствор плавиковой и азотной кислот вводят мизерное коли-

чество брома, который способствует образованию NO_2 и HNO_2 , катализирующих окисление кремния. Скорость травления полупроводников сильно зависит от концентрации носителей заряда – электронов и дырок, принимающих участие в окислительно-восстановительных процессах.

6.2.4. Электрохимическое травление

Травление проводят также путем электрохимического окисления в растворах, когда обрабатываемое изделие является анодом, а роль окислителя играет электрический ток. В электролите не нужен окислитель, но обязательно должны присутствовать вещества для перевода продуктов окисления в растворимое состояние (при травлении германия – гидроксильные группы для образования метагерманиевой кислоты, при травлении кремния – фторид-ионы для образования гексафторосиликат-ионов). С помощью специальной оснастки можно осуществлять профилирование изделий без применения масок.



Рис. 6.2. Блестящие металлические покрытия на фурнитуре из стали и сплавов алюминия после химической полировки поверхности

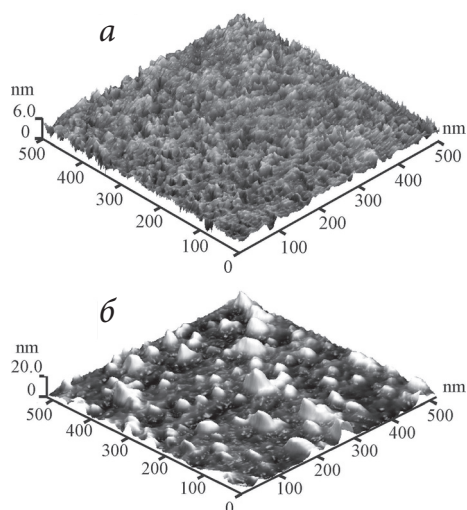
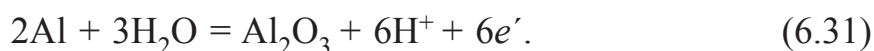


Рис. 6.3. Поверхность стекла на разных стадиях подготовки к осаждению металлического покрытия из раствора для получения волновода: до (а) и после травления (б)

Процессы, происходящие при электрохимическом травлении кремния, можно описать уравнениями:



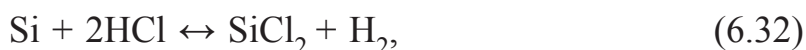
Образующийся оксид кремния растворяется в плавиковой кислоте в соответствии с уравнением реакции (6.19). Отметим, что при недостатке растворителя в электролитах процесс анодного окисления может останавливаться на стадии образования оксида. Если в электролите имеется растворитель оксида, то может вырасти довольно толстая, до 20 мкм и более, пленка, поскольку она в таком электролите подтравливается, сквозь образующиеся поры электролит диффундирует сквозь пленку к исходной поверхности, и процесс анодного окисления продолжается. Сходным примером использования реакций окисления и растворения является процесс анодирования алюминия, который проводится для создания толстых защитно-декоративных пленок оксида алюминия. Получение таких покрытий требуется в производстве корпусов приборов, деталей отделки, различной фурнитуры. Процесс, протекающий на аноде, описывается уравнением:



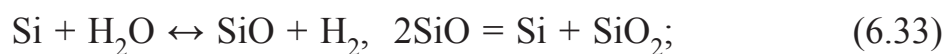
Электрическое поле обеспечивает отвод электронов, а наличие в электролите серной, щавелевой или хромовой кислот приводит к образованию пор в растущей пленке, а значит, к доступу электролита в зону протекания реакции.

6.2.5. Парогазовое травление

При изготовлении полупроводниковых приборов применяют травление в паровой фазе или в плазме. Парогазовое травление осуществляют при 800–1200 °С под действием галогенов, галогеноводородов, паров воды, гексафторида серы, водорода и др. Травление протекает с высокой скоростью (до 10 мкм/мин), получают очень чистые полированные поверхности монокристаллов. Реагенты поставляются к поверхности, которую следует травить, в потоке газа-носителя (водорода, аргона, гелия). Процесс проводят при температурах 1100–1500 К в кварцевых реакторах, так как они выдерживают столь сильный нагрев и не являются источниками примесей. Протекающие реакции описываются уравнениями:



аналогично с другими галогеноводородами,

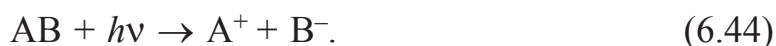
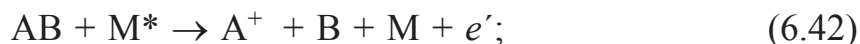
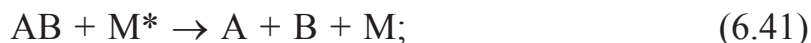




Отметим, что все указанные реакции обратимы, а характерная для кремния степень окисления в указанном интервале температур равна +2. В этих реакциях лимитирующей (самой медленной) стадией является отвод газообразных продуктов от поверхности полупроводника, что приводит к получению очень гладкой поверхности.

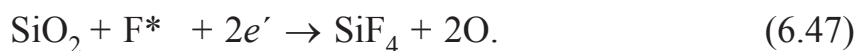
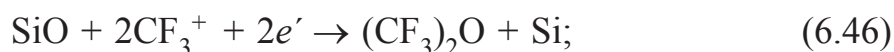
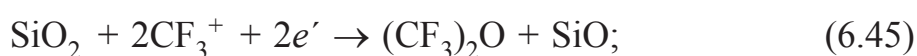
6.2.6. Ионно-плазменное травление

В полупроводниковой технике широко применяют ионно-плазменное травление, которое в зависимости от условий генерирования плазмы и ее состава подразделяют на ионное (физический процесс бомбардировки поверхности ионами), ионно-химическое (сочетание ионной бомбардировки с химическим взаимодействием ионов с атомами поверхности твердого тела) и плазмохимическое. В последнем случае для удаления поверхностного слоя используют как кинетическую энергию ионов химически активных газов, так и энергию химических реакций частиц плазмы с атомами (или ионами твердого тела). При плазмохимическом травлении возможно протекание многочисленных реакций, причем активными реагентами являются электроны, ионы, радикалы, молекулы в возбужденном состоянии (M^*). Возможны также реакции под действием излучения плазмы. В общем виде перечисленные процессы можно описать набором уравнений:



Скорость взаимодействия частиц плазмы с поверхностью твердого тела зависит от химической природы того и другого, от времени жизни этих частиц и их концентрации, которая в существенной мере определя-

ется расстоянием между поверхностью и источником плазмы. Например, в плазме CF_4 происходит распад молекул на ион-радикалы CF_3^+ , радикалы F^* и электроны. Время жизни CF_3^+ составляет около 10 мкс, а F^* – порядка 0,1–1,0 с. Скорость взаимодействия CF_3^+ с кремнием меньше, чем с SiO_2 . Радикалы F^* с кремнием, наоборот, реагируют быстрее, чем с SiO_2 . Эти особенности используют для селективного удаления диоксида кремния с поверхности кремния, помещая образцы непосредственно в плазму. Если же необходимо удалить кремний, не затрагивая SiO_2 , образцы располагают вдали от электродов, между которыми генерируется плазма. Взаимодействие диоксида кремния с плазмой CF_4 можно описать уравнениями (6.45–6.47):



Для проведения процессов ионного и плазмохимического травления используют специальные установки, в которых создается требующийся вакуум, вводятся в нужной концентрации необходимые инертные или активные газы (Ar , Cl_2 , BCl_3 , O_2 , PCl_5 , SF_6 и другие), проводится ионизация газообразного травителя электрическим разрядом, причем при плазмохимическом травлении используется высокочастотный разряд (рис. 6.4).

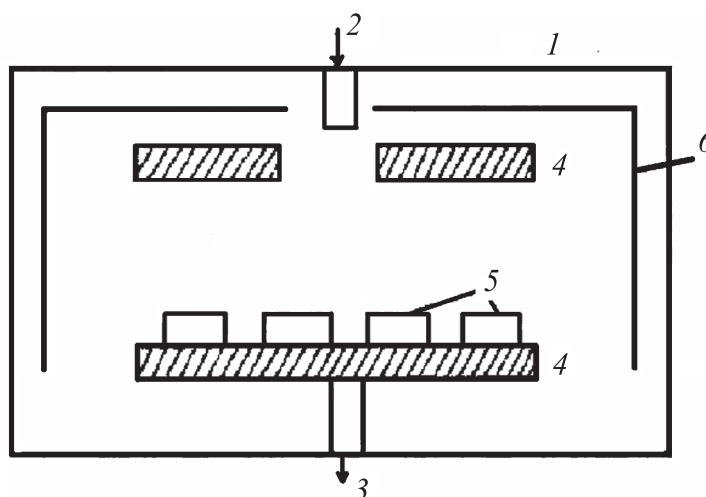
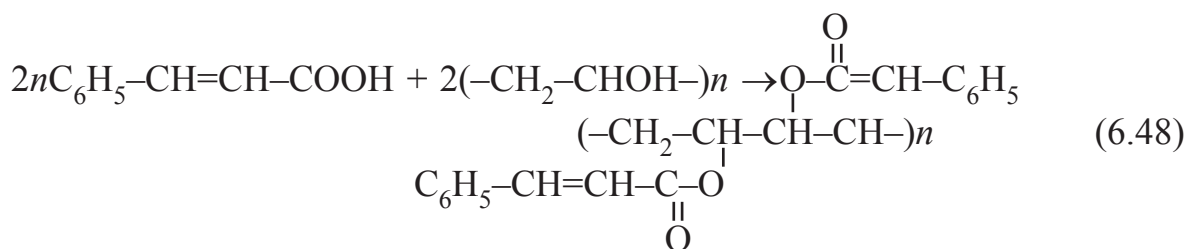


Рис. 6.4. Схема реактора с параллельными электродами для осуществления плазмохимического травления:
 1 – реактор; 2 – ввод газа; 3 – вывод к насосу; 4 – высокочастотные параллельные электроды; 5 – подложки; 6 – защитные кварцевые экраны

6.3. ФОТОЛИТОГРАФИЯ

В электронной технике широкое распространение получили фотохимические процессы. Основное их назначение – создание на поверхности твердых тел защитных пленок в виде рисунков требуемой конфигурации (по сути дела – создание масок). Эти пленки предохраняют поверхность от воздействия агрессивных сред и поэтому названы фоторезистами. Резист – от слова «защищать», а фото обозначает протекание процессов под действием света, т. е. защитная пленка формируется на заданных участках, что обеспечивается фотохимическими процессами в пленках. Следствием этих превращений в одних случаях может быть увеличение химической стойкости и механической прочности пленок на облученных участках, т. е. происходит фотохимическое задубливание. Такие фоторезисты называют негативными. В других случаях – наоборот, пленки приобретают растворимость, т. е. имеет место фотохимическое разложение. Эти фоторезисты называют позитивными. В обоих случаях, используя специально подобранные растворители, удаляют пленки резиста на участках, где они имеют более высокую растворимость. При использовании процессов фотохимического задубливания получают негативные рисунки, а в случае фотохимической деструкции – позитивные рисунки. Отсюда понятными становятся указанные названия фоторезистов.

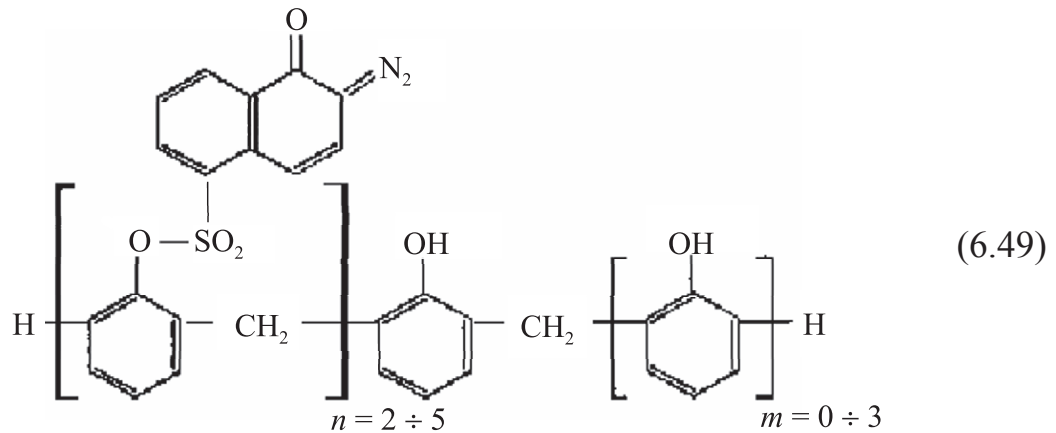
Один из первых типов негативных фоторезистов создан на основе поливинилциннаматов (ПВЦ) – эфиров коричной кислоты $C_6H_5-CH=CH-COON$, имеющей слабую двойную связь, и поливинилового спирта $(-CH_2-CHOH-)_n$. Молекулы ПВЦ представляют собой длинные спирали с молекулярной, массой до 200 а. у. е., по всей длине которых присоединены остатки коричной кислоты:



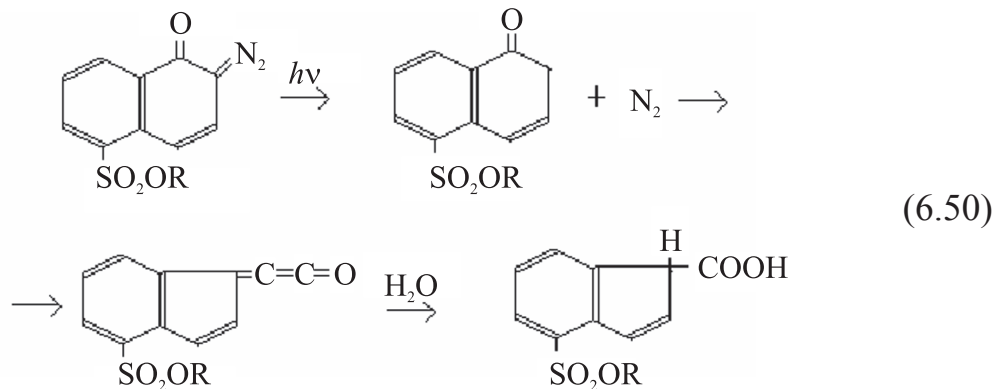
Под действием УФ-излучения двойные связи разрываются и происходит сшивка в пространственную трехмерную сетку, в результате чего пленка упрочняется. До сшивки полимер растворим в трихлорэтилене, толуоле и других растворителях. После облучения и сшивки растворимость теряется и удалить задубливленную пленку можно только кипячением в серной кислоте или плазмохимическим путем.

В позитивных фоторезистах светочувствительной основой являются производные диазокетонов или хинондиазидов, например, нафтохинондиазид, который под действием света разлагается с отщеплением молекулы азота. Цикл из шести атомов углерода становится неустойчивым и перестраивается в цикл из пяти атомов углерода, превращаясь затем в инденкарбен. Инденкарбен присоединяет молекулу воды и образует инденкарбоновую кислоту.

В качестве полимерной основы используют новولاк (фенолформальдегидную смолу), а для образования эфиров применяют сульфокислоты. Наиболее распространен позитивный фоторезист под названием: эфир 1,2-нафтохинондиазида-5-сульфокислоты и новолака:



Протекающий в такой пленке фотохимический процесс можно представить в виде схемы:



После указанного цикла превращений, в котором лишь первая реакция протекает под действием ультрафиолетового излучения, а остальные идут в темноте, полимер становится нестойким по отношению к щелочам и легко растворяется в разбавленных растворах KOH.

Технология фотолитографии включает операции нанесения пленки и ее экспонирования через фотошаблон ультрафиолетовым излучением. Ис-

пользуемые на стадии экспонирования фотошаблоны содержат изображение необходимого рисунка на прозрачной для ультрафиолетового излучения основе. Фотошаблоны изготавливают по специально разработанным для этих целей технологиям. Как правило, для фотошаблонов применяют галоидосеребряные фотографические материалы (специальную фотопленку). Фотошаблоны наилучшего качества изготавливают с использованием специального стекла или кварцевых пластин, причем непрозрачная часть рисунка представляет собой пленку металла (как правило, никеля, алюминия и др.).

К фотошаблонам предъявляют очень жесткие требования, такие как высокая оптическая плотность (полная непрозрачность) элементов рисунка, точное воспроизведение самых миниатюрных деталей, высокая износостойкость, которая призвана уберечь рисунок от появления царапин, проколов, сохранность свойств в процессе длительной эксплуатации и ряд других. Поэтому изготовление фотошаблонов – крайне сложная задача. Один из вариантов технологии разработан в Белорусском государственном университете. Согласно ему в качестве светочувствительной основы используются пленки диоксида титана, нанесенные на стеклянные пластины. На экспонированных участках этих пленок, проявляющих восстановительные свойства, при обработке в растворе хлорида палладия формируются мельчайшие, нанометровых размеров, частицы палладия. Они являются катализатором осаждения из растворов пленок никеля. В результате формируются рисунки, качество которых превосходит качество фотошаблонов, получаемых традиционными способами.

После операций совмещения рисунка фотошаблона с требуемыми участками поверхности изделий и экспонирования через фотошаблон пленку фоторезиста избирательно растворяют, полностью удаляя ее либо на неэкспонированных участках обработкой в трихлорэтилене или толуоле в случае негативных фоторезистов, либо наоборот, на засвеченных участках обработкой в разбавленном растворе КОН в случае позитивных фоторезистов. Такую обработку называют проявлением. Затем проявленный фоторезист сушат и термически задубливают, в результате чего образуется маска, надежно защищающая поверхность изделия на заданных участках от воздействия агрессивных сред. Далее проводят операцию селективного травления подложки на незащищенных фоторезистом участках. После окончания травления и промывки образцов остатки теперь уже ненужного фоторезиста удаляют.

Качество процессов фотолитографии определяется такими важными свойствами фоторезистов, как их светочувствительность, устойчивость к

воздействию агрессивных сред, разрешающая способность (способность к получению элементов с очень малыми размерами вплоть до микронных и менее). С помощью операций фотолитографии изготавливают ИС и печатные платы, многократно повторяя нанесение фоторезистов и локальное травление полупроводников, металлов, диэлектриков. Пленки металлов и диэлектриков селективно вытравливают при получении проводников электрического тока, при создании элементов изоляции. Операции фотолитографии используют также при селективном осаждении пленок металлов на свободные от фоторезиста участки поверхности различных материалов. Таким путем получают штампы, трафареты, сетки, шкалы. Штампы используют в типографии для офсетной печати, в шелкографии для изготовления различных трафаретов с целью печатания изображений на полотнах тканей, на бумаге. Фоторезисты используют в качестве масок при ионной имплантации.

В связи с необходимостью миниатюризации изделий электронной техники и получения элементов ИС уже не с микронными, а с нанометровыми размерами на смену фотолитографии приходят рентгенолитография, электронно-лучевые методы. Получить элементы с размерами менее 1 мкм, используя видимое и даже УФ-излучение, невозможно вследствие явления дифракции электромагнитного излучения. Для выполнения такой задачи необходимо использовать рентгеновское излучение или быстрые электроны с длиной волны в диапазоне 10^{-2} – 10^{-3} нм. Электронно-лучевая литография перспективна еще и потому, что дает возможность получать рисунки в пленках без использования фотошаблонов. Такая возможность объясняется легкостью управления пучком электронов с помощью электрического поля (принцип электронно-лучевой трубки): можно делать его очень узким, заставляя перемещаться по заданной программе. Это позволяет экспонировать участки поверхности очень малых, в принципе – нанометровых размеров.

6.4. ПРОИЗВОДСТВО ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

После ознакомления с отдельными процессами и реакциями, которые имеют место на тех или иных этапах производства изделий электронной и радиотехники, рассмотрим последовательность операций производства интегральных схем (ИС) в совокупности. В зависимости от того, каким способом отдельные элементы ИС изолируют друг от друга с тем, чтобы не происходило коротких замыканий, пробоев, различают и две основные

технологии производства ИС – биполярную и «металл – диэлектрик – полупроводник» (МДП или МОП, если диэлектриком является оксид).

В биполярной технологии отдельные активные элементы, расположенные в приповерхностной зоне полупроводникового кристалла, разделены p – n -переходами. Их расположение делает невозможным возникновение электрического тока между отдельными активными элементами. Поверхность монокристалла кремния p -типа проводимости с поверхностным эпитаксиальным слоем n -типа защищают пленкой SiO_2 методом термического окисления (рис. 6.5, *а*). В ней, пользуясь приемами фотолитографии, вытравливают окна (рис. 6.5, *б*). Методом диффузии бора в окна окружают области с n -типом проводимости областью p -типа (рис. 6.5, *в*). Затем второй раз поверхность кремния окисляют и методом фотолитографии вновь вскрывают окно теперь уже меньшего размера (рис. 6.5, *г*). В него проводят диффузию бора, создавая область с p -типом проводимости (рис. 6.5, *д*). Затем операции термического окисления и фотолитографии проводят в третий раз. Новое окно имеет еще меньшие размеры (рис. 6.5, *е*). В него диффундирует фосфор и создается третья, внутренняя, область с n -типом проводимости (рис. 6.5, *ж*).

Таким образом получают транзистор – устройство с двумя p – n -переходами, у которого внутренняя n -область играет роль эмиттера, средняя p -область – базы, а окружающая ее n -область является коллектором. Далее к этим областям подводят токопроводящие контакты из алюминия. Для этого в четвертый раз проводят термическое окисление, вскрытие узких колодцев к каждой из областей (их всего три) и методом термического испарения получают пленку алюминия, которая в месте вскрытых окон достигает по каналам, ведущим вглубь, поверхности кремния (рис. 6.5, *з*). После проведения операций фотолитографии и локального травливания пленки алюминия от нее остаются лишь соединительные проводники и контактные площадки (рис. 6.5, *и*). С их помощью готовый прибор монтируется в изделие.

В МОП-технологии активные элементы изолированы друг от друга оксидом кремния и поликристаллическим кремнием, удельное сопротивление которого в 10–100 раз выше, чем у монокристаллического кремния. Схема операций представлена на рис. 6.6. Согласно этой технологии на поверхности монокристалла кремния методом термического окисления получают пленку оксида кремния (рис. 6.6, *а*).

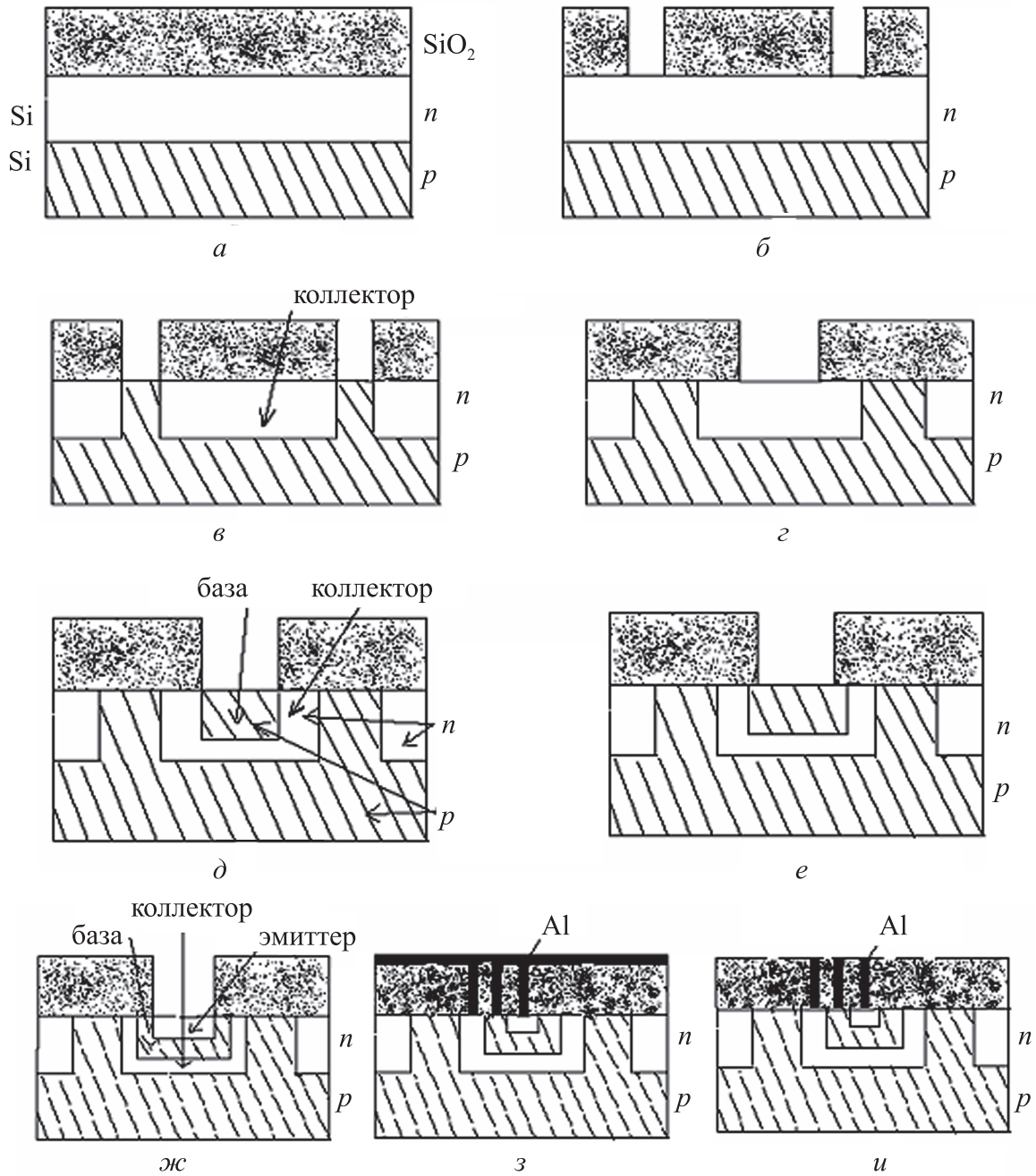


Рис. 6.5. Получение интегральных схем

(на примере активного элемента – транзистора) по биполярной технологии:
a – эпитаксиальное наращивание *n*-Si, термическое окисление; *б* – фотолитография (I), вскрытие окон в SiO; *в* – диффузия бора (I), формирование коллектора; *г* – термическое окисление (II), фотолитография (II), вскрытие «окон» в SiO₂; *д* – диффузия бора (II), формирование базы; *е* – термическое окисление (III), фотолитография (III) со вскрытием окон; *ж* – диффузия фосфора (III), формирование эмиттера; *з* – фотолитография со вскрытием окон в SiO₂ (IV); *и* – фотолитография (V), локальное стравливание пленки алюминия с образованием контактов и токопроводящих дорожек на поверхности кристалла

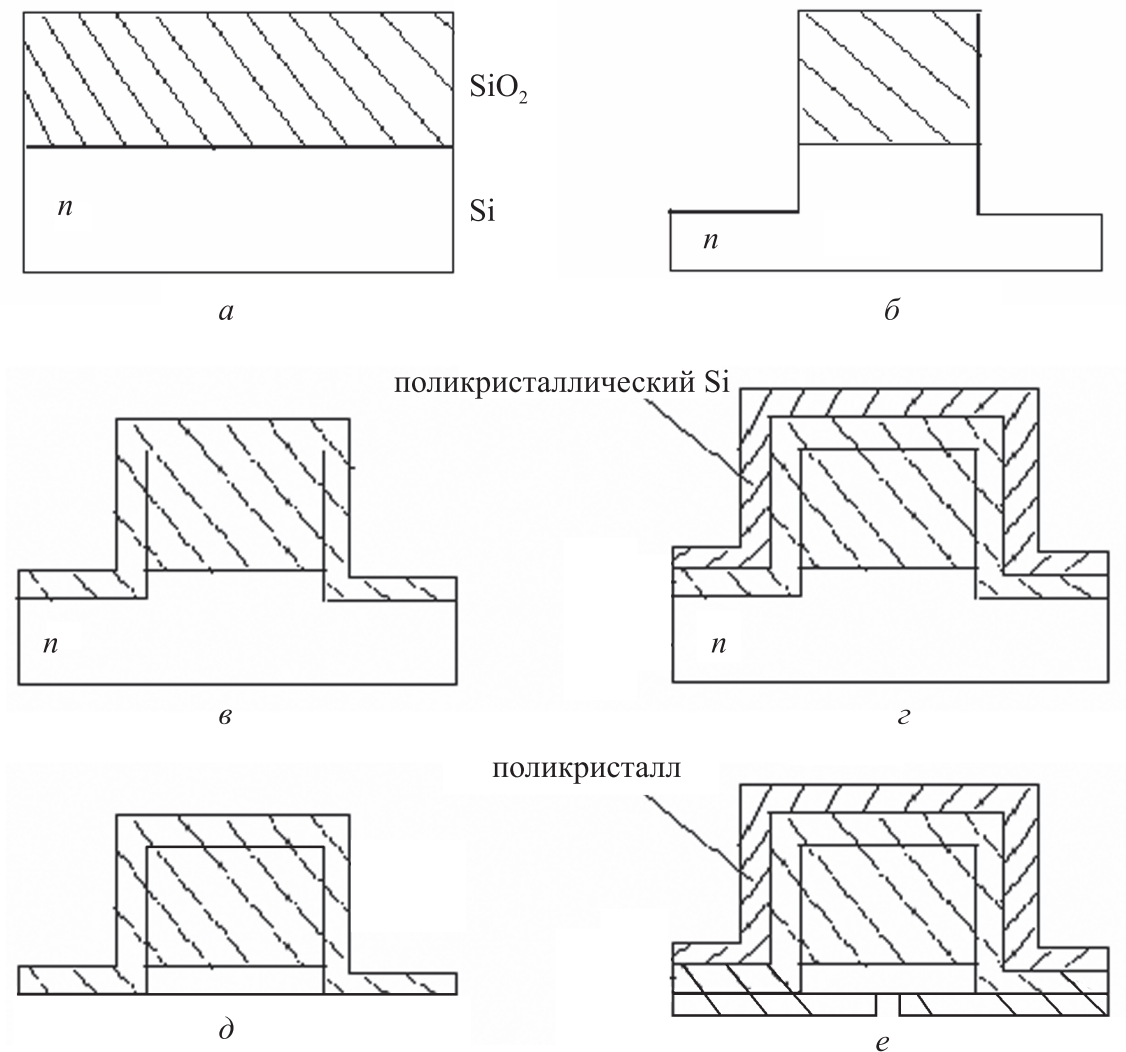


Рис. 6.6. Схема получения активного элемента по технологии металл – оксид – проводник (МОП):
a – термическое окисление кремния(I); *б* – фотолитография (I) стравливание оксида кремния и частично кремния (локально);
в – термическое окисление кремния(II); *г* – наращивание поликристаллического кремния; *д* – шлифовка монокристаллического кремния; *е* – термическое окисление Si, вскрытие «окон», диффузия бора

С помощью приемов фотолитографии в полученной структуре создают ступеньки и выступы (рис. 6.6, *б*). Путем повторного термического окисления наносят пленку SiO_2 на дно и стенки ступенек (рис. 6.6, *в*), а затем осаждают слой поликристаллического кремния (рис. 6.6, *г*). Затем прецизионно шлифуют монокристалл кремния так, что от него остаются лишь выступы, изолированные друг от друга слоем диэлектрика (рис. 6.6, *д*). Каждый из них – будущий активный элемент микросхемы. Для получения

p-n-перехода поверхность кремния вновь окисляют, методом фотолитографии вскрывают окна, в которые проводят диффузию бора (рис. 6.6, *e*).

Далее кристаллы приклеивают или припаивают к той части корпуса прибора, которая выполняет роль кристаллодержателя. Контактные площадки на поверхности кристаллов соединяют электрическими выводами с контактными площадками, расположенными на корпусе (последние, естественно, изолированы от корпуса, если он сделан из металла), например керамикой или стеклом. Для крепления выводов используют различные приемы точечной сварки, пайки. Корпуса герметизируют, т. е. наглухо закрывают, опять-таки используя приемы склеивания, пайки, сварки. После каждой технологической операции следует тщательный контроль качества произведенной продукции и отбраковка негодных изделий.

На каждой стадии производства изделий электронной техники используют специальные материалы. Многие из них уникальны и созданы специально для полупроводниковых приборов. Каждый из них – плод многолетнего труда химиков – ученых, инженеров-разработчиков. Ведется постоянный поиск путей создания новых материалов и энергосберегающих технологий, способных обеспечить производство в одном цикле десятков тысяч изделий, совершенно идентичных по форме, размерам, составу, электрофизическим параметрам, с заданной структурой.

Проблемы, которые химикам и физикам приходится решать при создании новых устройств электронной техники, постоянно усложняются. К ним относятся задачи создания новых материалов с требуемыми свойствами, задачи их получения и совмещения в единых устройствах (задачи так называемой химической сборки), задачи миниатюризации. Последние решаются уже на уровне создания приборов с размерами, приближающимися к размерам атомов и молекул. Поэтому приходится учитывать тонкие особенности мира наноразмерных частиц, имеющих принципиально иные свойства (так называемый квантоворазмерный эффект). Все большее внимание уделяется проблемам синтеза веществ не просто заданной химической природы, но и с заданными особенностями их микроструктуры, что обеспечивает появление необходимых новых свойств. Более того, технологические процессы в электронной промышленности становятся все более наукоемкими и требуют высокой квалификации и научной подготовки обслуживающего персонала. Для разработки новых материалов, процессов их синтеза и получения новых изделий требуется глубокое понимание закономерностей химических реакций и особенностей процессов, приводящих к получению веществ в заданном структурном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

Воробьева, Т. Н. Прикладная химия твердотельной электроники: пособие для студентов химического факультета БГУ / Т. Н. Воробьева. Минск : БГУ, 2002.

Воробьева, Т. Н. Химия поверхности и тонких пленок: пособие для студентов химического факультета БГУ / Т. Н. Воробьева, Е. И. Василевская. Минск : БГУ, 2009.

Воробьева, Т. Н. Химия твердого тела / Т. Н. Воробьева, А. И. Кулак, Т. В. Свиридова. Минск : БГУ, 2011.

Крапухин, В. В. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов / В. В. Крапухин. И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. М. : Metallurgia, 1982.

Морро, У. М. Микролитография. Принципы, методы, материалы: в 2 ч. / У. М. Морро. М. : Мир, 1990.

Ормонт, Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б. Ф. Ормонт. М. : Высш. шк., 1982.

Парфенов, О. Д. Технология микросхем / О. Д. Парфенов. М. : Высш. шк., 1986.

Пичугин, И. Г. Технология полупроводниковых приборов / И. Г. Пичугин, Ю. М. Таиров. М. : Высш. шк., 1984.

Суйковская, Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок / Н. В. Суйковская. Л. : Химия, 1971.

Тилл, У. Интегральные схемы. Материалы, приборы, изготовление / У. Тилл, Дж. Лаксон. М. : Мир, 1985.

Угай, Я. А. Введение в химию полупроводников / Я. А. Угай. М. : Высш. шк., 1975.

Ханке, Х. И. Технология производства радиоэлектронной аппаратуры / Х. И. Ханке, Х. Фабиан. М. : Энергия, 1980.

Химическое осаждение металлов из водных растворов / под ред. В. В. Свиридова. Минск : Университетское, 1987.

Для углубленного изучения отдельных разделов

Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. М. : Машиностроение, 1988.

Алесковский, Б. В. Химико-информационный синтез. Начатки теории. Методы : учеб. пособие. / Б. В. Алесковский. СПб : Санкт-Петербургский гос. ун-т, 1998.

Америк, Ю. Б. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем / Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель. М. : Наука, 1981.

Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия : учебник для вузов / Л. И. Антропов. М.: Высш. шк., 1975.

Беляков, В. А. Оптика холестерических жидких кристаллов / В. А. Беляков, А. С. Сонин. М. : Наука, 1982.

Бехштедт, Ф. Поверхности и границы раздела полупроводников / Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. М. : Мир, 1990.

Вест, А. Химия твердого тела. Теория и практика : в 2 ч. / А. Вест. М. : Мир, 1988.

Вячеславов, П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Библиотечка гальванотехника. Вып. 5 / П. М. Вячеславов. Л. : Машиностроение. 1986.

Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. М. : Янус-К, 1997.

Гилевич, М. П. Химия твердого тела / М. П. Гилевич, И. И. Покровский. Минск : Университетское, 1985.

Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учеб. пособие для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. М. : Высш. шк. 1987.

Епифанов, Г. И. Твердотельная электроника / Г. И. Епифанов, Ю. А. Мома. М. : Высш. шк. 1986.

Ефимов, И. Е. Микроэлектроника / И. Е. Ефимов, И. Я. Козырь. М. : Высш. шк., 1977.

Зенгуил, Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил. М. : Мир, 1990.

Зимон, А. Д. Адгезия пленок и покрытий / А. Д. Зимон. М. : Химия, 1977.

Иевлев, В. М. Структурные превращения в тонких пленках / В. М. Иевлев, Л. И. Трусов, В. А. Холмянский. М. : Metallургия, 1982.

Ильин, В. А. Технология изготовления печатных плат. Библиотечка гальванотехника, вып. 9 / В. А. Ильин. Л. : Машиностроение. 1984.

Кнотько, А. В. Химия твердого тела : учебн. пособие для студентов вузов / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. М. : Академия, 2006.

Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия / Н. Т. Кудрявцев. М. : Химия, 1979.

Курносов, А. И. Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных схем / А. И. Курносов. М. : Высш. шк., 1980.

Лыньков, Л. М. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии / Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров. Минск : Бестпринт, 2002.

Медведев, С. А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / С. А. Медведев. М. : Высш. шк., 1970.

Мокеев, О. К. Химическая обработка и фотолитография в производстве полупроводниковых приборов и микросхем / О. К. Мокеев, А. С. Романов. М. : Высш. шк., 1985.

Мелихов, И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И. В. Мелихов. М.: Бином, 2006.

Нашельский, А. Я. Технология полупроводниковых материалов / А. Я. Нашельский. М. : Metallurgy, 1987.

Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / под ред. Г. А. Разуваева. М. : Наука, 1981.

Риссел, Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге. М. : Наука, 1983.

Ройх, И. Л. Защитные вакуумные покрытия на стали / И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова. М. : Машиностроение, 1971.

Смоляг, Н. Л. Основы технологического расчета оборудования для ресурсосберегающих технологий в гальваническом производстве / Н. Л. Смоляг. Минск : БГТУ, 2008.

Справочник гальванотехника / под ред. А. М. Гинберга, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. М. : Metallurgy, 1987.

Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л. : Химия, 1981.

Флеров, В. Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. Библиотечка конструктора-технолога радиоэлектронной аппаратуры / В. Н. Флеров. М. : Радио и связь, 1988.

Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. М. : Физматлит, 2003.

Шалкаускас, М. Химическая металлизация пластмасс / М. Шалкаускас, А. Вашкялис. Л. : Химия, 1985.

Sviridov, V. V. Chemical Problems of the Development of New Materials and Technologies. Collection of Papers. Iss. 1 / V. V. Sviridov, T. V. Gaevskaya, L. I. Stepanova, T. N. Vorobyova. Minsk : BSU, 2003.

Учебное издание

Воробьева Татьяна Николаевна

**ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА:
МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ**

Пособие

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*

Технический редактор *Т. К. Раманович*

Компьютерная верстка *Т. А. Малько*

Корректор *Л. С. Мануленко*

Электронный ресурс 4,5 Мб

Белорусский государственный университет.

ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.

Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.