

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ
НАПІВПРОВІДНИКОВОГО
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА**

Навчальний посібник

Укладачі: Е.В. Майструк
І.П. Козярський
Д.П. Козярський
П.Д. Мар'янчук



ЧЕРНІВЦІ

Чернівецький національний університет
2020

УДК 537.311.322:620.22](075.8)
Ф504

Рекомендовано Вченою радою
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича
(протокол № 7 від 31.08.2020 р.)

Рецензенти:

- Ангельський О.В. докт. фіз.-мат. наук, проф. (директор ІФТКН Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича)
- Товстюк Н.К. докт. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник (професор кафедри загальної фізики Національного університету «Львівська політехніка»)
- Федів В.І. докт. фіз.-мат. наук, проф. (завідувач кафедри біологічної фізики та медичної інформатики Вищого державного навчального закладу України "Буковинський державний медичний університет")

Ф504 Фізико-хімічні основи напівпровідникового матеріалознавства: навчальний посібник / укл.: Е.В. Майструк, І.П. Козярьський, Д.П. Козярьський, П.Д. Мар'янчук. Чернівці: Чернівецький нац. ун-тет, 2020. 120 с.

Навчальний посібник містить основи знань про фізико-хімічні проблеми, які виникають при одержанні напівпровідникових матеріалів, на простих прикладах пояснюються загальні закономірності, характерні для методів очищення матеріалів та отримання напівпровідникових кристалів та плівок.

Для студентів спеціальностей «Електроніка» і «Мікро- та наносистемна техніка», а також для студентів інших спеціальностей фізико-технічного профілю вищих навчальних закладів.

УДК 537.311.322:620.22](075.8)

© Чернівецький національний університет, 2020

Зміст

Вступ	5
Розділ 1. Основи теорії хімічного зв'язку й закономірності утворення напівпровідників	9
1.1. Типи хімічного зв'язку	9
1.1.1. Іонний зв'язок	11
1.1.2. Металевий зв'язок	13
1.1.3. Молекулярний зв'язок (сили Ван-дер-Ваальса)	15
1.1.4. Водневий зв'язок	17
1.2. Ковалентний зв'язок	17
1.3. Хімічні зв'язки в напівпровідниках, похідних від $A^N B^{8-N}$	19
1.3.1. Сполуки $A^{IV} B^{VI}$ та $A^V B^{VI}_3$	26
1.3.2. Потрійні напівпровідникові сполуки	27
Контрольні запитання до розділу 1	29
Розділ 2. Фазові рівноваги в напівпровідникових системах	30
2.1. Діаграми фазової рівноваги	30
2.2. Т-Х-діаграми стану бінарних систем із необмеженою розчинністю компонентів	37
2.2.1. Типи фазових діаграм із необмеженою розчинністю компонентів	39
2.3. Діаграми стану систем з обмеженою розчинністю компонентів	46
2.3.1. Діаграми стану з евтектичним перетворенням	46
2.3.2. Діаграми стану з перитектичним перетворенням	48
2.4. Діаграми стану з хімічними сполуками	50
2.5. Кристалізація в нерівноважних умовах	52
Контрольні запитання до розділу 2	56
Розділ 3. Одержання чистих напівпровідникових матеріалів	57
3.1. Кристалізаційні методи очищення	57
3.1.1. Класифікація речовин за ступенем чистоти	61
3.2. Коефіцієнт розподілу домішок	63
3.2.1. Рівноважний коефіцієнт розподілу домішок	63
3.2.2. Ефективний коефіцієнт розподілу домішок	65

3.3. Методи очищення кристалізацією.....	68
Контрольні запитання до розділу 3.....	70
Розділ 4. Вирощування об'ємних напівпровідникових монокристалів.....	71
4.1. Одержання кристалів із рідкої фази.....	71
4.2. Вирощування кристалів із розплаву.....	73
4.2.1. Методи нормальної спрямованої кристалізації. Метод Бріджмена.....	74
4.2.2. Методи витягування кристалів із розплаву. Метод Чохральського.....	77
4.2.3. Вирощування кристалів методами зонної плавки.....	84
4.3. Одержання кристалів із газоподібної фази.....	88
4.3.1. Метод сублімації-конденсації.....	91
4.3.2. Метод хімічних реакцій.....	92
4.3.3. Метод хімічного транспорту.....	94
Контрольні запитання до розділу 4.....	97
Розділ 5. Одержання тонких плівок.....	98
5.1. Метод термічного випаровування.....	98
5.2. Одержання тонких плівок металів та напівпровідників методом магнетронного розпилення на постійному струмі.....	99
5.3. Одержання тонких плівок напівпровідників методом ВЧ- магнетронного розпилення.....	102
5.4. Одержання тонких плівок напівпровідників методом спреї- піролізу.....	105
5.5. Метод електронно-променевого випаровування.....	113
Контрольні запитання до розділу 5.....	118
Список рекомендованої літератури.....	119

Вступ

Матеріалознавство напівпровідників – наука, що вивчає закономірності утворення напівпровідникових фаз (елементарних речовин, сполук, твердих розчинів) у рівноважних і нерівноважних умовах, вплив хімічного складу, атомної структури й структурних дефектів на властивості матеріалу, а також розробляє принципові підходи (способи) керування властивостями одержуваного матеріалу.

Технологія напівпровідників – це сукупність методів, які дозволяють створити напівпровідник із заданими параметрами.

На основі результатів, отриманих у матеріалознавстві, технологи розробляють і вдосконалюють промислові способи одержання матеріалів. Описати докладно всі існуючі технологічні прийоми, використовувані у виробництві матеріалів для електронної техніки, в одному курсі навряд чи можливо й доцільно, принаймні, через досить швидке вдосконалювання технології. Відомості про способи виробництва того або іншого конкретного напівпровідника можна одержати зі статей, довідників, монографій і т.д.

Однак існують деякі загальні закономірності технологічних процесів виробництва різних напівпровідникових матеріалів. Це дозволяє об'єднати способи одержання різних напівпровідників у типові технологічні методи, виділити найбільш широко використовувані й детально їх проаналізувати.

У даному курсі викладаються основи матеріалознавства й технології напівпровідників, які дозволяють скласти загальне уявлення про основні закономірності утворення напівпровідникових фаз, про механізми їх росту, умови одержання, а також отримати уявлення про найбільш широко використовувані у промисловості методи виробництва об'ємних напівпровідників і тонких напівпровідникових плівок із заданими властивостями.

Основні групи напівпровідникових матеріалів

У цей час відомо 109 хімічних елементів, із них 84 – метали і 25 – неметали. Серед останніх 13 елементів проявляють напівпровідникові, а інші 12 – діелектричні властивості.

Але крім елементарних напівпровідників існують сотні й навіть тисячі сполук, твердих розчинів, що володіють напівпровідниковими властивостями. Тому було б доцільно класифікувати напівпровідникові матеріали.

Усі напівпровідники можуть бути поділені на *кристалічні* й *некристалічні*.

У даному курсі не будуть розглядатися особливості матеріалознавства й технології некристалічних напівпровідників, які звичайно виділяються в особливий розділ фізики напівпровідників і про які можна прочитати в спеціальній літературі [1, 2]. Однак для повноти класифікації дамо про них найзагальніші відомості.

До некристалічних напівпровідників належать: аморфні напівпровідники (a -Si, a -Ge, Se, Sb, Te); рідкі напівпровідники (розплавлений Se, Te, розплави оксидів, сульфідів, селенідів і телуридів деяких металів); склоподібні напівпровідники. Найбільше поширення серед склоподібних напівпровідників одержали халькогенідні (сплави P, As, Sb, Bi з S, Se, Te, наприклад, As_2Se_3 , As_2S_3 , As_2Te_3) й оксидні ($V_2O_5 - P_2O_5 - MeO_x$).

Загальною рисою некристалічних напівпровідників є відсутність далекого порядку в розташуванні атомів, результатом якого є істотні зміни в енергетичному спектрі й низька рухливість носіїв заряду.

Дослідження дифракції рентгенівських променів, електронів і дослідження далекої тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання (EXAFS-спектроскопія) показують, що найближче оточення й міжатомні відстані в некристалічних напівпровідниках практично не відрізняються від їхніх кристалічних аналогів. Таким чином, можна зробити висновок, що напівпровідникові властивості матеріалів зумовлені близьким порядком (типом зв'язку), а не далеким порядком (кристалічною структурою матеріалів).

Серед кристалічних напівпровідників часто виділяють групи з подібними властивостями. Так, за кількістю вхідних до складу речовини компонентів можна виділити:

1) елементарні (гомеополярні) напівпровідники: C, Si, Ge, α -Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, I, B. Найважливішими

представниками цієї групи є Ge і Si – основні матеріали напівпровідникової електроніки. Германій і кремній мають кубічну структуру типу алмазу, де кожен атом оточено 4 найближчими сусідами.

2) гетерополярні напівпровідники (бінарні, трикомпонентні і так далі).

У цьому курсі будуть розглядатися в основному тільки елементарні й бінарні напівпровідники, що дозволить на простих прикладах виявити загальні закономірності, характерні для напівпровідників, і більш детально розібратися у фізико-хімічних проблемах, які виникають при одержанні цих матеріалів. Крім того, слід зазначити, що в електронній промисловості через складності одержання чистих багатокомпонентних матеріалів, як правило, застосовуються елементарні й бінарні напівпровідники.

Серед бінарних напівпровідників виділимо найбільш вивчені й широко використовувані групи напівпровідникових сполук. В одну групу звичайно включають сполуки з однаковою стехіометричною формулою, тобто утворені з елементів, розташованих у тих самих групах періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.

а) Алмазоподібні напівпровідники.

Стехіометрична формула цих напівпровідників – $A^N B^{8-N}$, де А і В – компоненти сполуки; N – номер групи компонента А в періодичній таблиці Менделєєва. Компоненти цих сполук розташовані симетрично відносно IV групи в таблиці Менделєєва.

Сполуки мають гранецентровану кубічну ґратку й кристалізуються в структурах типу алмазу або сфалериту (цинкової обманки), або гексагональну ґратку й кристалізуються в структурі типу в'юрциту.

Фізичні властивості сполук елементів VI групи значною мірою визначаються концентрацією власних точкових дефектів структури, що проявляють електричну активність (центри розсіювання й рекомбінації).

Напівпровідники $A^N B^{8-N}$ знаходять широке застосування в багатьох галузях техніки й насамперед в оптоелектронних приладах.

До них відносяться:

$A^{III}B^V$ – GaAs, InSb, InP, GaSb, GaP, AlSb (структура сфалериту).

$A^{II}B^{VI}$ – CdSe, CdTe, HgTe, ZnS, ZnSe (структура сфалериту); CdS, CdSe, ZnS, ZnSe (структура в'юрциту).

$A^{IV}B^{VII}$ (що кристалізуються в кубічній структурі типу сфалериту) – CuBr, AgI.

$A^{IV}B^{IV}$ – β -SiC (структура сфалериту).

б) Халькогеніди елементів четвертої групи.

Стехіометрична формула цих напівпровідників – $A^{IV}B^{VI}$.

Типові представники – PbS, PbTe, SnTe.

Ці матеріали мають гранецентровану кубічну ґратку типу NaCl або слабо спотворені структури на її основі. Вони мають вузьку заборонену зону й використовуються як джерела й приймачі ІЧ-випромінювання. Власні точкові дефекти структури в $A^{IV}B^{VI}$ мають низьку енергію іонізації й проявляють електричну активність.

в) Халькогеніди елементів п'ятої групи.

Стехіометрична формула цих матеріалів – $A^V_2B^{VI}_3$. До цієї групи відносяться халькогеніди миш'яку (As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3), що кристалізуються в структури з моноклінною ґраткою; халькогеніди сурми (Sb_2Se_3 , Sb_2S_3) – сполуки з ромбічною ґраткою; халькогеніди вісмуту (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3) – сполуки з ромбодричною ґраткою.

Халькогеніди сурми й вісмуту використовуються для створення напівпровідникових термоелектричних пристроїв.

Розділ 1. Основи теорії хімічного зв'язку й закономірності утворення напівпровідників

1.1. Типи хімічного зв'язку

При зближенні ізолюваних атомів і утворенні кристала їх електронні оболонки перекриваються. Взаємодія електронів, що належать різним атомам, викликає розщеплення атомних дискретних енергетичних рівнів ізолюваних атомів. Першими починають розщеплюватися рівні, яким відповідають електрони, найбільш віддалені від ядра, тобто що перебувають на зовнішніх оболонках атома. При рівноважній міжатомній відстані r_0 розщеплені рівні всіх орбіталей, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку. Кількість розщеплених рівнів дорівнює кількості атомів у кристалі. Кожний тип атомних орбіталей групується в певну кількість «молекулярних орбіталей», кожна з яких включає велику кількість атомних розщеплених орбіталей, що дуже мало відрізняються одна від одної за енергією. Такі «молекулярні орбіталі» утворюють енергетичні зони. Таким чином, у результаті взаємодії атомів формується енергетична структура твердого тіла.

Хімічний зв'язок між атомами в основному забезпечується силами електростатичного притягання між негативно зарядженими електронами й позитивно зарядженими ядрами [3]. Для того щоб вона утворювалася, необхідне виконання наступних умов.

Позитивно заряджені іонні кістяки й валентні електрони повинні перебувати на такій відстані один від одного, щоб було зведено до мінімуму електростатичне відштовхування між однойменними зарядами. У той ж час валентні електрони повинні бути так близько розташовані від позитивних іонів, щоб електростатичне притягання між різнойменними зарядами було максимальним. При виконанні цих умов потенційна енергія системи може зменшитись, а кінетична може зрости, однак повна енергія повинна відповідати мінімуму енергії системи (рис. 1.1). У результаті іонні кістяки будуть перебувати у твердому тілі на рівноважній міжатомній відстані r_0 , яка визначається рівністю сил притягання й відштовхування між іонними кістяками й електронами.

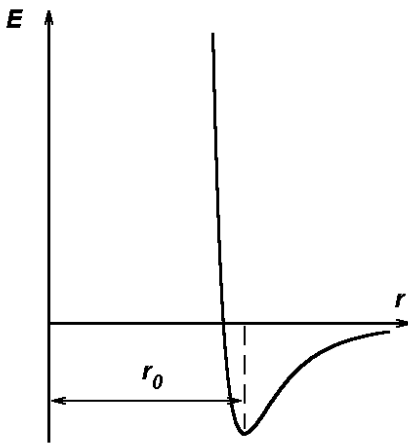


Рис. 1.1. Залежність повної енергії твердого тіла E від міжатомної відстані r ; r_0 — рівноважна міжатомна відстань

найважливішою характеристикою міцності зв'язку й виражається в кілоджоулях на 1 моль речовини, що утворюється. Енергію зв'язку визначають порівнянням зі станом, що передують його утворенню. Визначити її безпосередньо з експерименту досить важко, зазвичай енергію зв'язку обчислюють із даних за теплотами реакцій із використанням закону Гесса [4]. Іноді енергію зв'язку можна оцінити за теплою сублимації.

Залежно від особливостей (зумовлених індивідуальною електронною структурою взаємодіючих атомів) сил, що діють між атомами або іонами, в елементарних речовинах розрізняють три основні типи хімічного зв'язку: металевий, ковалентний й молекулярний. Крім перерахованих, у сполуках і твердих розчинах можливий іонний тип зв'язку. У речовинах, одним із компонентів яких є водень, можлива поява водневого типу зв'язку. Як правило, у реальних матеріалах одночасно реалізується кілька різних типів зв'язку. Зв'язок, що утворюється в результаті, називається змішаним.

Розглянемо особливості основних типів хімічному зв'язку.

Таким чином, існування стабільного хімічного зв'язку між атомами в кристалі допускає, що повна енергія кристала менша за повну енергію такої кількості вільних атомів, з якої складається кристал, тобто при утворенні хімічного зв'язку завжди виділяється енергія. Кількість енергії, що виділилась при утворенні хімічного зв'язку, називається *енергією зв'язку*: $E_{\text{зв'яз}} = E_{\text{вільн.ат}} - E_{\text{т.т.}}$

Ця величина є

1.1.1. Іонний зв'язок

Іонні кристали, тобто ті, в яких іонний тип зв'язку переважає, складаються з позитивних і негативних іонів. Ці іони утворюють кристалічну ґратку в основному за рахунок електростатичної взаємодії між іонами протилежного знака.

Розглянемо простий іонний кристал. Електронні оболонки іонів у такому кристалі схожі на електронні оболонки, характерні для атомів інертних газів, тому що атоми, з яких утворюється іонний кристал, добудовують свою зовнішню валентну оболонку до повністю заповненої, приєднуючи відсутні електрони (аніони) чи віддаючи їх (катіони). Такий перехід електронів виявляється енергетично вигідним (приводить до зменшення повної енергії системи). Таким чином, розподіл електронної густини для кожного іона в іонному кристалі буде приблизно мати сферичну симетрію, як в атомів інертних газів, хоча ця симетрія й може порушуватися в ділянці зіткнення сусідніх іонів. Цей висновок підтверджується рентгенівськими даними. Електричне поле іона має сферичну симетрію, оскільки іонний зв'язок не має напрямку. Крім того, іонний зв'язок не насичується.

На більших відстанях взаємодію між парою протилежно заряджених іонів можна розглядати як взаємодію точкових зарядів q з різними знаками. Енергія цієї взаємодії, пов'язана із силами притягання, $\sim -q^2/r$, де q – заряд іона; r – відстань між іонами. Однак у кристалах потрібно брати до уваги взаємодію між усіма зарядами (як різного знака, так і одного) у структурі. Врахування цього, як показують розрахунки [5], приводить до появи чисельного множника α , названого *постійною Маделунга*, а енергія взаємодії в цьому випадку буде $-\alpha q^2/r$. Значення постійної Маделунга залежить від типу кристалічних ґратки.

З іншого боку, при малих r повинні проявлятися сили відштовхування. Вони зумовлені перекриттям електронних хмар іонів, а також взаємним відштовхуванням позитивно заряджених ядер. Цю взаємодію часто описують емпіричним виразом a/r^m , де a і m – сталі сил, що характеризують,

відштовхування. Таким чином, повна енергія взаємодії в іонних кристалічних ґратках (енергія ґраток) описується виразом

$$U = a/rm - \alpha q^2/r. \quad (1.1)$$

Характерна величина енергії зв'язку іонних кристалів порядку 5–7 еВ на пару іонів.

В іонних кристалах спостерігається поляризація іонів: більші іони можуть деформуватися під дією сусідніх менших іонів. Наприклад, маленький катіон і великий аніон. Маленький катіон відштовхує ядро великого аніона й при цьому індукує перерозподіл заряду на найближчій до нього стороні аніона. Внаслідок цього густина власної електронної хмари із цієї сторони катіона стає менше. У результаті відстань між центрами іонів зменшується порівняно з відстанню між «недеформованими» іонами. Сферична форма аніона порушується через більш-менш помітне перекриття електронних хмар різних іонів у напрямках їх найближчих сусідів, і центри ваги негативних і позитивних зарядів аніона перестають збігатися. Величина цього ефекту характеризується поляризованістю k іона (аніона), яка дорівнює відношенню індукованого дипольного моменту μ ($\mu = Zed$, де Ze – переміщений заряд; d – довжина диполя; Z – номер елемента в таблиці Менделєєва) до напруженості електричного поля, створюваного іншим іоном (катіоном): $k = \mu/E = Zed/E$. Електричне поле, що викликає поляризацію іонів, тим сильніше, чим більше в кристалах катіонів малого радіуса з високим зарядом. Поляризація іонів в іонному кристалі супроводжується зменшенням відстані між іонами й збільшенням енергії ґратки. Поляризація може викликати зміну переважаючого типу зв'язку, а відповідно, й зміну координаційного числа й типу структури. Так відбувається зміна переважного типу зв'язку й типу структури, наприклад, у галоїдних з'єднаннях срібла: AgF , AgCl , AgBr мають іонний тип зв'язку й кристалізуються в структуру типу NaCl , а AgI – полярний ковалентний зв'язок і кристалізується в структуру типу цинкової обманки з одночасною зміною координаційного числа з 6 до 4. Така зміна типу зв'язку й структури пов'язана з тим, що в ряді F-Cl-Br-I поляризованість зростає від F до I .

Через відсутність в іонному зв'язку напрямку іонні кристали, як правило, мають щільно упаковані ґратки. При цьому потрібно мати на увазі, що конкретна структура іонних кристалів залежить від відношення іонних радіусів аніона й катіона. Для іонних кристалів існують межі стійкості структур із різними координаційними числами. Умова стійкості такої структури полягає в тому, щоб кожний іон стикався тільки з іонами протилежного знака. Це забезпечує компенсацію сил притягання й відштовхування в іонному кристалі (відштовхування катіонів (аніонів) повинне компенсуватися притяганням катіонів (аніонів) до аніонів (катіонів)). Якщо ця умова не виконується, то структура виходить нестійкою. Значення меж стійкості визначаються з геометричних співвідношень радіусів катіонів і аніонів [6]. Таким чином, утворюється одна з тих структур, в яких кожен катіон контактує з геометрично максимально можливою кількістю аніонів з урахуванням меж стійкості даної структури. Це відповідає умові мінімальності повної енергії системи.

Як правило, в іонних кристалах великі аніони утворюють щільні упакування, у порожнинах яких розміщуються катіони (структури типу кам'яної солі NaCl , флюориту CaF_2 та ін.). У підсумку, іонні кристали звичайно мають щільно упаковані ґратки з координаційними числами $Z_k = 8, 6, 4$ і 3 , однак координація $Z_k = 12$ виключена, тому що такі ґратки виявляються нестійкими.

1.1.2. Металевий зв'язок

При утворенні хімічного зв'язку відбувається розщеплення дискретних енергетичних рівнів ізольованих атомів на рівні, які групуються в зони, між якими можуть бути енергетичні зазори. Можливі наступні ситуації:

- 1) верхні дозволені зони перекриваються;
- 2) між верхніми дозволеними зонами виникає енергетична щілина E_g . Саме існування E_g та її величина повністю визначається індивідуальною електронною структурою взаємодіючих атомів.

З погляду заповнення енергетичних зон електронами при низьких температурах можливі три випадки:

1) енергетичні зони перекриваються, верхня зона не повністю заповнена;

2) перекриття зон відсутнє, верхня зона не повністю заповнена;

3) верхня заповнена зона відділена від наступної (порожньої) зони забороненою зоною E_g .

У першому й другому випадках реалізується металевий зв'язок, у третьому випадку – ковалентний зв'язок.

У металах приналежність валентних електронів до певного атома встановити не вдається, тому що валентні електрони з невеликою енергією іонізації вільно переміщуються по доступних орбіталях усіх сусідніх атомів, забезпечуючи зв'язок між ними, тобто валентні електрони є колективізованими й делокалізованими.

Вони рівномірно розподілені по всьому об'ємі металевого кристала. Розподіл електронної щільності заряду навколо іонів, які утворювалися в результаті «віддачі» атомами в колективне користування своїх валентних електронів, приблизно сферично симетричний. Це дозволяє представити структуру такого кристала у вигляді іонного кістяка, зануреного в «газ» із колективізованих валентних електронів, взаємодія яких з іонами компенсує сили відштовхування між однойменно зарядженими іонами. Таким чином, металевий зв'язок має ненапрявлений і ненасичений характер.

Енергія колективізованих валентних електронів у металах квантована, але з дуже малою різницею сусідніх енергетичних рівнів. Валентні електрони прагнуть зайняти найнижчі енергетичні рівні. У металах існує кореляція між величиною енергії зв'язку та енергією Фермі: $E_{\text{зв'яз.}} = A * F$, де A – коефіцієнт, що залежить від природи металу (зазвичай $A < 1$ [4]).

Для абсолютної більшості металів наслідком відсутності напрямку зв'язку й відсутності обмежень, зумовлених наявністю меж стійкості кристалічної структури, є висока симетрія й велика компактність кристалічних структур. Метали кристалізуються в структури із найщільнішим упакуванням атомів, що забезпечує мінімальність повної енергії кристала. Із

кристалографії відомо, що найбільш щільне впакування мають гексагональна ($Z_k = 12$) й кубічна гранецентрована ($Z_k = 12$) ґратки, а кубічні об'ємноцентровані ґратки ($Z_k = 8$) мають дещо меншу щільність. Більшість металів і велика кількість металевих сполук кристалізуються з утворенням однієї із цих ґраток.

1.1.3. Молекулярний зв'язок (сили Ван-дер-Ваальса)

Цей тип зв'язку реалізується в кристалах інертних газів. Відомо, що зовнішня оболонка інертних газів повністю заповнена й тому стійка. Стійкість зовнішньої оболонки з 8 електронів проявляється в тому, що взаємодія атомів інертних газів з однойменними або іншими атомами надзвичайно слабка (слабка хімічна активність). Однак той факт, що їх все-таки можна перетворити в рідину або тверде тіло, доводить наявність деяких сил притягання між атомами; у той же час винятково низькі температури, необхідні для їхньої конденсації, показують, що ці сили надзвичайно малі. Сили, що проявляються в атомів інертних газів при низьких температурах, називаються *силами Ван-дер-Ваальса*. Енергія притягання, зумовлена цими силами, мала. Так, наприклад, для криптону енергія зв'язку $\sim 11,2$ кДж/моль (0,116 еВ/атом) або в температурних одиницях ~ 100 К [5].

Розглянемо причину виникнення цих сил. Атоми із заповненими валентними оболонками мають сферичний розподіл електронного заряду й не мають постійного електричного моменту. Походження сил Ван-дер-Ваальса зумовлене наявністю в таких атомів миттєвих індукованих дипольних моментів. Якби середнє положення ядра атома завжди збігалось із центром сферичної електронної хмари, що оточує ядро, то Ван-дер-Ваальсова взаємодія між атомами дорівнювала б нулю, а тверде тіло не могло б утворитись. Однак електрони в атомі постійно рухаються навколо ядер, навіть перебуваючи в найнижчому енергетичному стані. У результаті цього руху миттєве положення центру електронної хмари може не збігатися в точності з положенням ядра атома. У ці моменти в атома з'являється відмінний від нуля електричний дипольний момент. Цей миттєвий дипольний момент створює в центрі

другого атома електричне поле, яке у свою чергу наводить миттєвий дипольний момент у цього другого атома. Ці два дипольні моменти взаємодіють один з одним, приводячи до Ван-дер-Ваальсової взаємодії (диполі орієнтуються один до іншого протилежно зарядженими кінцями, у результаті чого відбувається їхня електростатична взаємодія). Енергія цієї взаємодії виражається формулою $U = -c/r^6$, де c – деяка емпірична константа, що характеризує сили взаємного притягання.

На малих відстанях між атомами із заповненими електронними оболонками проявляється дія сил відштовхування, зумовлених перекриттям їх електронних хмар і електростатичним відштовхуванням їх ядер. Сили відштовхування на відстанях в інтервалі від $0,5 \text{ \AA}$ до 5 \AA стають більше сил взаємного притягання. Потенціал сил відштовхування описується емпіричним виразом $U = a/r^{12}$, де a – деяка емпірична константа, що характеризує сили відштовхування. Енергія відштовхування в цьому випадку зумовлена переважно дією принципу заборони Паулі. Дійсно, перекриття заповнених електронних оболонок – це додавання електронів у вже заповнені електронні стани, що суперечить принципу Паулі.

Реальне перекриття можливе тільки при переході частини електронів у більш високі незаповнені стани. Це означає збільшення енергії системи, а це еквівалентно взаємному відштовхуванню.

Таким чином, повну енергію міжмолекулярної взаємодії в кристалах інертних газів можна зобразити у вигляді

$$U = a/r^{12} - c/r^6.$$

Слід зазначити, що дія цих сил проявляється завжди, безвідносно й незалежно від інших сил. Для Ван-дер-Ваальсових сил властива відсутність спрямованості (через сферичну симетрію розподілу електронної густини) і насичуваності. Наслідком цього є те, що інертні гази кристалізуються подібно металам у структури із найщільнішим упакуванням (звичайно кубічна гранецентрована гратка з $Z_k = 12$, іноді гексагональна $Z_k = 12$).

1.1.4. Водневий зв'язок

Оскільки нейтральний атом водню має тільки один електрон, то, природно, вважати, що він може мати тільки один хімічний зв'язок. Але за деяких умов атом водню може бути зв'язаний значними силами притягання одночасно із двома атомами, утворюючи тим самим так званий водневий зв'язок між ними. Енергія такого зв'язку порядку 0,1 еВ. Водневий зв'язок має електростатичну природу. Він виникає за участі атома водню лише між найбільш електронегативними атомами, зокрема між атомами F, O і N. Розглянемо утворення цього зв'язку.

Атом водню може утворювати полярний ковалентний зв'язок з одним із сусідніх атомів, що володіють великою електронегативністю. При цьому атом водню здобуває позитивний заряд і здатний утворювати електростатичний зв'язок з іншим сусіднім атомом, що має неподілену електронну пару. У граничному випадку при формуванні цього зв'язку атом водню втрачає свій єдиний електрон, віддаючи його одному із двох сусідніх атомів, і перетворюється в протон, який і здійснює зв'язок між атомами. Малі розміри протона не дозволяють йому мати найближчими сусідами більш ніж два атоми. Отже, водневий зв'язок здійснюється тільки між двома атомами.

Водневий зв'язок є основною формою взаємодії (разом із електростатичним притяганням дипольних моментів) між молекулами H_2O при утворенні кристалів льоду; він визначає розміри й геометричну структуру білкових молекул; відіграє важливу роль у молекулярній генетиці (спарування двох спіралей молекули ДНК).

1.2. Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок здійснюється усупільненими валентними електронами, що перебувають на загальній для двох сусідніх атомів орбіті. При цьому у випадку елементарних речовин кожний з атомів «віддає» на зв'язок однакову кількість валентних електронів і добудовує свою валентну оболонку до повністю заповненої за рахунок спільних електронів найближчих сусідніх атомів у ґратці. Наслідком *насичуваності*

ковалентного зв'язку є правило Юм-Розері. Згідно з ним, для кристалів елементарних речовин, в яких реалізується переважно ковалентний зв'язок, виконується наступне співвідношення між координаційним числом Z_k і номером групи N , де розташований даний елемент: $Z_k=8-N$. Структура елементарних напівпровідників (переважний зв'язок – ковалентний) задається цим простим емпіричним правилом і напрямком ковалентного зв'язку.

Напрямок ковалентного зв'язку визначається розподілом електронної густини в кристалі, яку можна встановити за допомогою, наприклад, рентгенівських даних. Вони свідчать, що в кристалах із ковалентним зв'язком електронна густина валентних електронів нерівномірно розподілена в просторі. У напрямках, що є найкоротшими для двох сусідніх атомів, електронна густина вище, ніж в інших. Це означає, що валентні електрони ніби локалізовані в просторі й утворюють «електронні містки», тобто ковалентний зв'язок має яскраво виражений *спрямований характер*. Характер розподілу електронної густини при утворенні ковалентного зв'язку залежить від конкретної електронної структури взаємодіючих атомів.

Оскільки ковалентний хімічний зв'язок, на відміну від інших типів хімічного зв'язку, має локалізований характер, то він визначається не тільки енергією зв'язку, але має й геометричні характеристики. Геометричними характеристиками ковалентного зв'язку є його довжина й кути між зв'язками в молекулі або кристалі. *Довжиною ковалентного хімічного зв'язку* називається відстань між ядрами атомів, об'єднаних ковалентним зв'язком, у кристалі. Вона залежить від розмірів взаємодіючих атомів і ступеня перекриття їх електронних хмар.

Довжину зв'язку й кути між зв'язками визначають експериментально за допомогою методів молекулярної спектроскопії, дифракції рентгенівських променів та іншими методами.

Міцність хімічного зв'язку залежить від ступеня перекриття орбіталей валентних електронів: чим більше перекриття, тим міцніше зв'язок.

Розрахунки показують, що перекриття електронних оболонок атомів, що з'єднуються, у випадку гібридних sp^3 -орбіталей виявляється суттєво більше, ніж у випадку негібридних s - і p -орбіталей. Хоча гібридизованим станам відповідає більш висока енергія електронів в атомі, ніж негібридизованим, проте повна енергія кристала виявляється нижче у випадку утворення зв'язків з sp^3 -гібридів, тому гібридизація й виявляється енергетично вигідною.

В утворенні ковалентного зв'язку можуть брати участь s -, p -, d - і f -орбіталі. Якщо відбувається гібридизація при утворенні зв'язку, то залежно від того, скільки і яких орбіт гібридується, розрізняють sp -, sp^2 -, dsp^2 -, sp^3 - і d^2sp^3 -гібридні орбіталі.

Таким чином, структура ковалентних кристалів (куди входять найближчі сусіди, необхідні для повного насичення хімічного зв'язку, і напрямок хімічному зв'язку, що може бути встановлене з аналізу хвильових функцій валентних електронів або експериментально) визначається правилом Юм-Розері. Характерна величина енергії ковалентного зв'язку становить величину порядку 5–7 еВ. У напівпровідникових матеріалах прослідковуються наступні загальні закономірності у зміні властивостей при зміні енергії зв'язку. Зі збільшенням енергії зв'язку між атомами зменшується період кристалічної ґратки, зростають температура плавлення й ширина забороненої зони.

1.3. Хімічні зв'язки в напівпровідниках, похідних від $A^N B^{8-N}$

Для розвитку прикладної напівпровідникової електроніки потрібно одержати напівпровідникові матеріали із заданими властивостями. У рамках звичайного емпіричного підходу із цією метою синтезують велику кількість кристалів різного складу, вивчають їхні властивості й знаходять той матеріал, який мав би задані параметри. У такій ситуації бажано сформулювати деякі критерії, які давали б можливість, не витрачаючи багато засобів і часу на виготовлення величезної кількості різних кристалів, заздалегідь виключити з розгляду ті матеріали, які не є напівпровідниками або не мають необхідних властивостей. Простіше розв'язати цю проблему можна використовуючи теорію хімічного зв'язку.

Незважаючи на те, що значення кристалохімічних параметрів цієї теорії, як правило, повністю не досліджені, знання основних закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей відомих напівпровідників зі зміною цих параметрів дозволяє в ряді випадків синтезувати аналоги відомих матеріалів із заздалегідь прогнозованими властивостями.

Аналізуючи хімічний зв'язок у напівпровідниках, Музер і Пірсон [6] ввели поняття про деякий специфічний «напівпровідниковий зв'язок», основною складовою частиною якого є ковалентний зв'язок, що забезпечує напівпровідникові властивості кристалів. Вони дійшли висновку, що для утворення цього зв'язку в елементарних напівпровідниках необхідна наявність повністю заповнених *s*- і *p*-орбіталей у валентних оболонках усіх атомів. У напівпровідникових бінарних сполуках досить, щоб хоча б один із двох зв'язаних атомів мав заповнені *s*- і *p*-валентні орбіталі. Присутність порожніх «металевих» орбіталей в іншого атома, що входить до складу сполуки, не заперечує наявність напівпровідникових властивостей, якщо ці атоми не зв'язані один з одним. Зв'язки в напівпровідниках повинні утворювати одно-, дво- або тривимірну ґратку, що поширюється на весь кристал.

Беручи до уваги висновки Музера й Пірсона й враховуючи накопичений при дослідженні напівпровідників досвід, установили, що більшість бінарних напівпровідників підкоряються наступним емпіричним закономірностям.

1. Напівпровідник повинен містити у своєму складі атом елемента, що належить до A^{IV} – A^{VII} підгрупи періодичної системи.

Це правило еквівалентне вимозі присутності в напівпровідниковій сполуці атомів В, в яких валентна оболонка буде заповнюватися повністю і які, як правило, мають більшу електронегативність, ніж атоми А. При цьому передбачається, що в атомів А можлива наявність вільних «металевих» орбіталей. Принцип повного заповнення валентної зони сполуки не порушується, якщо атоми А безпосередньо не зв'язані один з одним.

Однак наявність вільних «металевих» орбіталей може викликати утворення резонансного зв'язку (див. нижче). У цьому випадку кількість найближчих сусідів, з якими утворюється хімічний зв'язок, в атомів В буде перевищувати їх валентність.

2. У напівпровіднику для валентних електронів виконується співвідношення, назване правилом Музера–Пірсона:

$$n_e/N_B + N_{BB} = 8, \quad (1.2)$$

де n_e – сумарне число валентних електронів на атом або молекулу (число валентних електронів, що беруть участь в утворенні зв'язку); N_B – число атомів В (аніонів з A^{IV} – A^{VII} -групи) у молекулі; N_{BB} – число зв'язків, утворених В-атомами між собою. Визначення N_{BB} вимагає знання кристалічної структури сполуки.

3. Різниця електронегативностей елементів, що входять до складу напівпровідникових сполук, повинна бути менше 0,8–1. Ця вимога пов'язана з тим, що ступінь іонності зв'язку пропорційна різниці електронегативностей. Збільшення ступеня іонності зв'язку приводить, як ми з'ясували раніше, до збільшення E_g і до зменшення μ_{np} , тобто перехід до діелектриків.

4. Більшість напівпровідників підкоряються ще й правилу *нормальної валентності*: для бінарних з'єднань $A^k_a B^L_b$

$$K_a = (8 - L)b, \quad (1.3)$$

де K і L – валентності елементів А і В, відповідно, у з'єднанні $A_a B_b$; a і b – числа, що визначають стехіометричний склад сполуки.

Легко перевірити, що ці правила виконуються у всіх розглянутих вище напівпровідникових сполуках $A^N B^{8-N}$. Наприклад,

$$\text{GaAs (A}^{III}\text{B}^V\text{): } n_e = 8; N_B = 1; N_{BB} = 0; n_e/N_B + N_{BB} = 8$$

$$\text{CdTe (A}^{II}\text{B}^{VI}\text{): } n_e = 8; N_B = 1; N_{BB} = 0; n_e/N_B + N_{BB} = 8$$

$$\text{CuBr (A}^I\text{B}^{VII}\text{): } n_e = 8; N_B = 1; N_{BB} = 0; n_e/N_B + N_{BB} = 8$$

Наведені прості емпіричні закономірності виявилися корисними в питаннях прогнозування напівпровідникових похідних від відомих напівпровідникових сполук, зокрема великої групи напівпровідників складної будови (тверді розчини, бінарні, потрійні та ін. сполуки), похідній від $A^N B^{8-N}$.

Оскільки далі ми будемо розглядати не тільки сполуки, похідні від $A^N B^{8-N}$, але й тверді розчини, то необхідно дати визначення поняттям «сполука» і «твердий розчин».

Усі однофазні тверді кристалічні тіла являють собою або сполуки, або тверді розчини.

1. Сполуки.

Сполука визначається стехіометричною формулою, за допомогою якої задається строге співвідношення між кількостями атомів елементів, що входять до складу сполуки. Також помітною ознакою сполуки є наявність у неї певної кристалічної ґратки, відмінної від ґратки елементів, з яких вона утворена. Наприклад, сполука InSb має кубічну ґратку, а елементи, з яких вона утворена, мають: In – тетрагональну ґратку, а Sb – ромбоєдричну. Для сполуки характерне строге розташування атомів, з яких вона складається, в елементарній комірці. Наприклад, кристалічна ґратка InSb (структурний тип сфалерит) складається із двох г.ц.к.-підґраток, зсунутих одна відносно одної на $1/4$ просторової діагоналі, кожна з яких заповнюється своїм сортом атомів: одна – In, інша – Sb.

2. Тверді розчини.

Поняття «твердий розчин» було введено за аналогією з рідкими розчинами, тому що у твердих розчинах для атомів речовини, що розчиняється, характерно випадкове розташування атомів у ґратці розчинника, як у рідинах, а не строго послідовне, як у сполуках.

Взаємодіючі речовини можуть мати як необмежену, так і обмежену розчинність одна в іншій із різним ступенем цього обмеження й різною температурною залежністю межі розчинності. Таким чином, тверді розчини існують не при певному кількісному співвідношенні своїх компонентів, а в інтервалі концентрацій, величина яких визначається межею розчинності. Крім того, при утворенні твердого розчину тип кристалічних ґраток обох речовин зберігається, хоча постійна ґратки змінюється.

Таким чином, *тверді розчини* – це твердотільні дво- або багатокомпонентні однорідні системи змінного складу (наприклад типу $A_x B_{1-x}$), в яких атоми компонентів, змішуючись

у різних співвідношеннях ($0 \leq x \leq 1$), утворюють загальну кристалічну ґратку, характерну для одного з компонентів.

На основі розчинника – хімічного елемента – можливі два типи твердих розчинів:

а) *Розчини заміщення*: атоми елемента, що розчиняється, займають позиції атомів розчинника у вузлах ґратки, тобто заміщають їх (рис. 1.2, б). Прикладом може служити твердий розчин Ge–Si.

б) *Розчини впровадження*: атоми елемента, що розчиняється, займають міжвузлові позиції в ґратці розчинника, впроваджуючись між атомами останнього (рис. 1.2, в). Приклади: Ge(Li), Si(Li).

Якщо тверді розчини утворюються на основі сполуки, то, крім розчинів заміщення (рис. 1.2, д) і впровадження, утворюються ще й:

в) *Розчини вирахування*: один з елементів, що утворюють з'єднання, присутній у кількості, що перевищує формульне, але при цьому займає в ґратці сполуки властиві йому позиції, а відповідна частина позицій іншого елемента залишається вакантною (рис. 1.2, е). Наприклад, $Ni_{49}Sb_{51}$, In_2Te_3 .

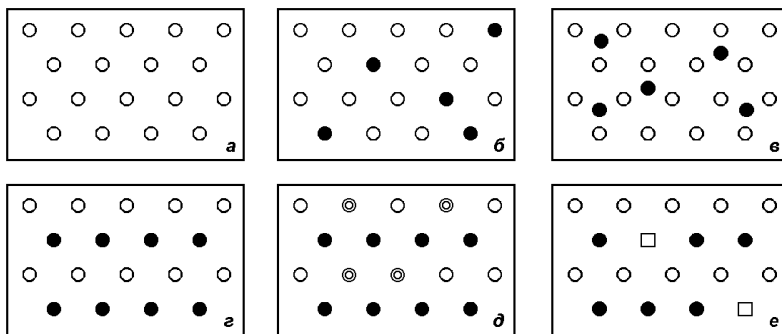
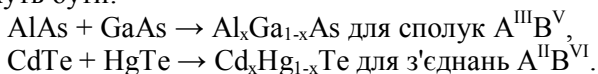


Рис. 1.2. Типи твердих розчинів: а – розчинник; б – розчин заміщення; в – розчин впровадження; г – розчинник; д – розчин заміщення; е – розчин вирахування. а, б, в – розчинник–хімічний елемент, г, д, е – розчинник–з'єднання АВ

Для алмазоподібних напівпровідників виконується наступне правило: у них на кожний атом у середньому припадає по чотири валентних електрона й хімічні зв'язки будуються на sp^3 -гібридних орбіталях. Оскільки правило Музера–Пірсона визначається сумарним числом валентних електронів і кристалічною структурою речовини, то це дає можливість одержувати нові речовини, що володіють напівпровідниковими властивостями, з напівпровідникових сполук АВ, заміщаючи частину атомів А- або (і) В-елементами з тієї ж підгрупи з урахуванням інших правил для збереження напівпровідникових властивостей. Практично це заміщення здійснюється в такий спосіб. Беруться дві напівпровідникові сполуки, наприклад, з різними металевими компонентами АС і ВС, в яких елементи А і В перебувають в одній і тій же підгрупі періодичної системи. «Змішування» цих двох сполук приведе до утворення твердого розчину $A_{1-x}B_xC$ в області його існування. *Область існування* – це частина фазової діаграми, в якій утворюється безперервний ряд твердих розчинів і яка має тим більшу довжину, чим менше відмінності між періодами ґраток сполук, що змішуються, і чим менше відмінності між ступенями іонності хімічних зв'язків, тобто чим менше відмінність між різницями електронегативностей у сполук, що змішуються.

Прикладами твердих розчинів із заміщенням компонента А можуть бути:



Виконання закономірностей, характерних для напівпровідників, у тому числі й правила Музера–Пірсона, і збереження алмазоподібної структури для результуючих твердих розчинів очевидно, тому що в них, як і у вихідних сполуках, реалізуються змішані ковалентно-іонні sp^3 -гібридні зв'язки.

Як показує досвід, при «змішуванні» напівпровідникових сполук із однаковими атомами А і різними атомами В, розташованими в одній і тій же підгрупі періодичної системи, також утворюються напівпровідникові тверді розчини. Наприклад, $GaSb_{1-y}As_y$ ($GaSb+GaAs$) і $CdSe_{1-y}Te_y$ ($CdSe+CdTe$). При такому замішуванні також очевидне виконання всіх

закономірностей, наведених вище, і збереження алмазоподібної структури.

Можливо одночасне заміщення відразу двох компонентів сполуки атомами з відповідних груп періодичної системи з утворенням чотирикомпонентного твердого розчину. Наприклад, $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{InP})_x$ ($\text{GaAs}+\text{InP}$).

Практична важливість одержання подібних матеріалів для напівпровідникової електроніки полягає в можливості, як правило, монотонної зміни за рахунок зміни складу ширини забороненої зони E_g від максимальної до мінімальної величин, зумовлених шириною заборонених зон, сполук, що змішуються. Період кристалічної ґратки зазвичай лінійно залежить від складу (концентрації розчиненого компонента). Така залежність називається *правилом Вегарда*. Концентраційна залежності рухливості носіїв, часу їх життя, інтенсивності випромінювальної рекомбінації й оптичного поглинання у твердих розчинах прямозонних напівпровідникових матеріалів описуються плавними кривими між значеннями, характерними для складових їхніх компонентів. У твердих розчинах, утворених прямозонними й непрямозонними напівпровідниковими матеріалами, в області складів, де відбувається зміна зонної структури, спостерігаються різкі зміни властивостей.

Далі слід звернути увагу на те, що в правилі Музера–Пірсона оговорюється тільки кількість В-атомів елемента, що входить до складу напівпровідника, а роль А-атомів зводиться до додавання електронів у сумарне число валентних електронів n_e . Це дозволяє припустити, що можна за допомогою заміни компонента А у вихідній сполуці одержувати не тільки напівпровідникові тверді розчини, похідні від сполук $A^N B^{8-N}$, але й інші бінарні, потрійні й більш складні напівпровідникові сполуки, але вже, можливо, зі структурою, похідною від алмазоподібної. У цьому випадку елементи, якими заміщають, вибираються із груп періодичної таблиці, відмінних від тієї, в якій розташований атом, що заміщається, однак при цьому повинні задовольнятися загальні закономірності утворення напівпровідників (див. вище).

Нижче наведені ряди сполук, що виходять із $A^N B^{8-N}$ при горизонтальному заміщенні, із прикладами напівпровідникових сполук відповідних типів.

1. $A^{IV} B^{IV} \rightarrow A^II_2 B^{IV}$ Mg₂(Si, Ge, Sn, Pb);
2. $A^{III} B^V \rightarrow A^I_3 B^V$ (Li, Rb, Cs)₃(Sb, Bi);
3. $A^{II} B^{VI} \rightarrow A^I_2 B^{VI}$ (Cu, Ag)₂(O, S, Se, Te);
4. $3A^{II} B^{VI} \rightarrow A^{III}_2 B^{VI}_3$ (Al, Ga, In)₂(O, S, Se, Te)₃.

1.3.1. Сполуки $A^{IV} B^{VI}$ та $A^V_2 B^{VI}_3$

Сполуки $A^{IV} B^{VI}$, до яких належать халькогеніди свинцю, олова й германія, також мають напівпровідникові властивості, хоча їх структура аналогічна структурі кам'яної солі (NaCl) зі звичайним для неї координаційним числом 6. Властивості цих сполук дозволяють вважати міжатомні зв'язки в них переважно ковалентними, але з помітною частиною іонного зв'язку. Сполуки цього типу утворюються елементами, симетрично розташованими щодо елементів V підгрупи, у них середнє число валентних електронів на атом дорівнює 5. В обох атомів s-електрони практично не беруть участі в утворенні зв'язків. Згідно з правилом Музера–Пірсона, у цих сполуках реалізуються два резонансні із кратністю 1/3 (2/6) чисті p-зв'язки, а не sp^3 -гібридні зв'язки. Про це свідчить і кристалічна структура розглянутих сполук.

До сполук $A^{IV} B^{VI}$ правило Музера–Пірсона можна застосувати формально, якщо вважати, що обидва атоми сполуки є компонентами B, тоді $n_e = 4$; $N_B = 2$; $N_{BB} = 6$. Однак правило нормальних валентностей для цього типу сполук не виконується.

До напівпровідникових сполук групи $A^V_2 B^{VI}_3$ відносяться халькогеніди миш'яку, сурми й вісмуту, що кристалізуються в структури з моноклінною, ромбічною й ромбоедричною ґратками (типу тетрадимита Bi_2Te_3) відповідно.

Для цієї групи сполук правило Музера–Пірсона також виконується формально. Атом аніона ефективно добудовує свою зовнішню оболонку до восьми електронів.

У висновку слід зазначити, що, крім розглянутих бінарних напівпровідників, існують і інші, для яких можуть не

виконуватися й правило Музера–Пірсона, і правило нормальних валентностей, наприклад, напівпровідникові сполуки $A^{III}B^{VI}$ (GaSe), $A^{II}B^V$ (Mg_3Sb_2).

1.3.2. Потрійні напівпровідникові сполуки

Потрійні сполуки й тверді розчини на їхній основі є невичерпним джерелом напівпровідникових матеріалів із широким спектром фізико-хімічних властивостей. Хімічні зв'язки в потрійних напівпровідникових фазах, як і в подвійних, мають змішаний характер — ковалентно-іонно-металевий. Специфіка зв'язків у цих матеріалах зумовлена наявністю атомів трьох сортів.

Потрійні напівпровідники можуть бути поділені на одноаніонні (двокатіонні) і двоаніонні (однокатіонні). Більшість потрійних напівпровідникових одноаніонних сполук підкоряється правилу Музера–Пірсона: аніон ефективно добудовує валентну оболонку до восьми електронів. Однак для застосування цього правила на практиці необхідно знати стехіометричну формулу й кристалічну структуру аналізованої фази для точного визначення величин n_e , N_B і N_{BV} . Оцінити, чи є хімічний зв'язок «напівпровідниковим» для двоаніонних потрійних сполук, більш складно, ніж для одноаніонних.

Емпірично встановлені наступні закономірності утворення потрійних напівпровідників – аналогів відомих подвійних.

Перше правило. *У потрійній фазі сумарне число валентних електронів повинне бути таким же, як і в бінарній напівпровідниковій фазі-аналогу.*

Друге правило. *Тип хімічного зв'язку в потрійній фазі повинен бути таким же, як і в бінарній напівпровідниковій фазі-аналогу.*

Третє правило. *Різниця електронегативностей компонентів сполуки не повинна бути великою.*

Четверте правило. Більшість потрійних напівпровідникових сполук підкоряється правилу нормальної валентності. Для одноаніонних сполук із загальною формулою $A^K_x B^L_y C^M_z$ воно записується так:

$$K_x + L_y = (8-M)_z, \quad (1.4)$$

де K , L і M – число валентних електронів, які віддають компоненти А, В, С відповідно на утворення хімічних зв'язків у сполуці.

Для двоаніонних потрійних напівпровідників

$$K_x = (8 - L)_y + (8 - M)_z. \quad (1.5)$$

Ці правила виконуються для більшості напівпровідників і базуються на тому, що елементи однієї групи періодичної системи мають схожі фізико-хімічні властивості, що зумовлено однаковим числом валентних електронів у них.

Контрольні запитання до розділу 1

1. Назвіть основні типи хімічного зв'язку та вкажіть відмінності між ними.
2. Розкрийте суть іонного зв'язку.
3. Як формується металевий зв'язок?
4. Який зв'язок базується на силах Ван-дер-Ваальса? Що це за сили?
5. Опишіть основні особливості водневого зв'язку.
6. Як утворюється ковалентний зв'язок?
7. Наведіть приклади та охарактеризуйте сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$ та $A^V_2B^{VI}_3$.
8. Які закономірності утворення потрійних напівпровідників ви знаєте?
9. Дайте визначення, що таке сполука, твердий розчин та вкажіть відмінності між ними.
10. Наведіть основні типи твердих розчинів та опишіть особливості їх утворення.
11. Сформулюйте правила Вегарда та наведіть приклад його використання.

Розділ 2. Фазові рівноваги в напівпровідникових системах

2.1. Діаграми фазової рівноваги

Реальні хімічні речовини, з якими доводиться мати справу на практиці, і навіть надчисті кристали елементарних напівпровідників Ge і Si завжди містять залишкові домішки, тобто завжди являють собою речовини, що складаються із кількох хімічних елементів. Взаємодія хімічних елементів, що утворюють даний матеріал, може бути досить складною. Конкретний результат цієї взаємодії залежить від кристалохімічної природи взаємодіючих елементів, їх концентрації, а також від зовнішніх факторів – температури й тиску.

Основним засобом відображення результатів взаємодії хімічних елементів або сполук, що утворюють дану речовину, є діаграми стану системи. Діаграма стану показує стійкі стани, тобто стани, які за даних умов мають мінімум вільної енергії. Тому діаграма стану також може називатися діаграмою фазової рівноваги, тому що вона показує, які за даних умов існують рівноважні фази.

Відповідно до цього й зміни в стані системи, які відбиті на діаграмі, відносяться до рівноважних умов, тобто при відсутності переохолодження або перенасичення в системі. Однак фазові перетворення не можуть відбуватися в рівноважних умовах, тому діаграма стану являє собою теоретичний випадок. Проте роль діаграм стану в розумінні характеру й результатів взаємодії різних хімічних речовин і прогнозуванні цих результатів надзвичайно важлива, тому що саме характер взаємодії визначає властивості одержуваного матеріалу. На практиці діаграми стану використовуються для розгляду перетворень при малих швидкостях охолодження або нагрівання.

Діаграмою стану системи називається геометричне зображення рівноважних фазових станів одно- або багатоконпонентної термодинамічної системи як функції параметрів, що визначають ці стани (концентрації, температури, тиску).

Визначимо деякі поняття, використовувані при описі діаграм стану.

Термодинамічною системою називається тіло макроскопічних розмірів (сукупність тіл), між окремими частинами якого (між якими) можливий теплообмін і дифузія хоча б одного з компонентів системи й для якого (яких) виконуються закони термодинаміки.

Термодинамічні системи поділяються на *гомогенні* й *гетерогенні*.

Гомогенною називається термодинамічна система, всередині якої немає поверхонь поділу фаз, що відокремлюють одну від одної частини системи, які різнилися б або за кристалічною структурою, або за своїми фізичними й хімічними властивостями.

Гетерогенна система складається із частин, що мають або різну структуру, або різні фізико-хімічні властивості й відділених одна від одної поверхнями поділу фаз. Прикладом гетерогенної системи може бути вода, що перебуває в рівновазі з паром.

Фаза – це гомогенна система або система, що являє собою сукупність однакових за кристалічною структурою й фізико-хімічними властивостями гомогенних систем, відділених одна від одної поверхнями поділу. У наведеному вище прикладі фазами є вода й пара, які різняться, наприклад, щільністю.

Поверхні поділу фаз являють собою шари кінцевої товщини, в яких у напрямку від однієї фази до іншої змінюється, принаймні, один із параметрів системи. Поверхні поділу фаз стосовно фаз, що межують, мають надлишкову енергію (енергія поверхневого натягу).

Для твердих тіл найважливішою ознакою фази є її кристалічна ґратка. Кожна тверда фаза має свою, тільки їй властиву кристалічну ґратку, що відрізняється від ґратки інших фаз або типом, або параметрами. Тверда кристалічна фаза може бути отримана у вигляді монокристала або полікристала, що являє собою сукупність зерен або кристалітів. По-різному зорієнтовані в просторі кристаліти полікристала відділені один від одного поверхнями поділу в кілька атомних шарів. Зрозуміло, що межі зерен не є міжфазними межами.

Термодинамічні системи можуть бути одно- і багатокомпонентними. *Компонентом системи* називається частина системи, кількість якої може змінюватися незалежно від кількості інших частин. У нашому випадку компонентами системи можуть бути хімічні елементи або сполуки. Кількість компонентів системи може бути нерівна кількості різних хімічних елементів у системі. Наприклад, вода (H_2O) складається з водню й кисню, але це однокомпонентна система. На рис. 2.1 і рис. 2.2 показані діаграми фазової рівноваги двох типових напівпровідникових систем – Ge–Si і InSb–AlSb. Компонентами системи в першому випадку є Ge і Si, а в другому – InSb і AlSb, а не Sb, Al, In, тому що кількість In і Al у системі залежить від кількості Sb, а кількість InSb не залежить від кількості AlSb. Тому *число компонентів системи* – це мінімальне число хімічних речовин, необхідних для утворення будь-якої фази даної системи.

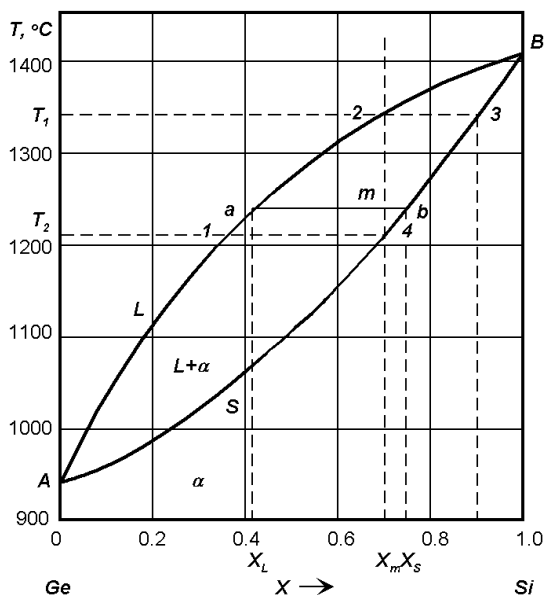


Рис. 2.1. Діаграма стану системи Ge–Si

Термодинамічно рівноважним станом системи називають такий її стан, при якому параметри цього стану не змінюються із часом і в системі відсутні потоки будь-якого типу. Рівноважний стан системи може бути однофазним, двофазним і багатофазним. При змішуванні двох або більше твердих фаз можуть утворюватися тверді розчини, сполуки й *механічні суміші*. Останні реалізуються, якщо фази не взаємодіють одна з одною. Фазами, що утворюють суміш, можуть бути елементи, сполуки або тверді розчини на їх основі, а також алотропні модифікації того самого хімічного елемента (α - і β -олово й т.ін.).

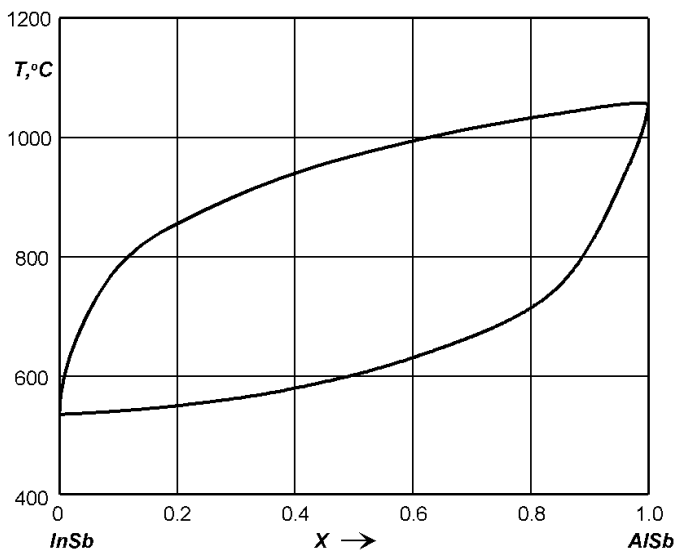


Рис. 2.2. Діаграма стану системи InSb–AlSb

Максимально можлива кількість фаз, що перебувають у рівновазі, визначається *правилом фаз Гіббса* [7]. Правило фаз встановлює співвідношення між числами фаз, компонентів і ступенів вільності системи:

$$c = k - f + 2, \quad (2.1)$$

де c – кількість/число ступенів вільності системи; k – кількість компонентів системи; f – кількість фаз у системі.

Під *числом ступенів свободи* системи розуміють число зовнішніх і внутрішніх параметрів (температура, тиск і

концентрація), які можна змінювати без зміни числа фаз у системі. Якщо число ступенів свободи дорівнює нулю, то не можна змінювати зовнішні й внутрішні параметри системи без того, щоб це не викликало зміни числа фаз.

Якщо число ступенів свободи дорівнює одиниці, то можлива зміна в деяких межах одного з параметрів і це не викличе зменшення або збільшення числа фаз.

Наприклад, розглянемо випадок кристалізації чистої речовини (елементарного напівпровідника) при постійному тиску. У цьому випадку правило Гіббса має вигляд $c = k - f + 1$. Коли напівпровідник перебуває в рідкому стані, тобто $f = 1$, число ступенів свободи дорівнює 1 ($c = k - f + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$). Температуру в цьому випадку можна змінювати, не змінюючи агрегатного стану. У момент кристалізації $f = 2$ (дві фази – тверда й рідка), $c = k - f + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Це означає, що дві фази перебувають у рівновазі при строго певній температурі (температурі плавлення), і вона не може бути змінена доти, доки одна з фаз не зникне (на графіку температура – час з'явиться ділянка $T = \text{const}$, довжина якої буде дорівнює часу від початку й до кінця кристалізації). Джерелом підтримки постійної температури є в цьому випадку *прихована теплота кристалізації*, яка дорівнює різниці теплоємності старої й нової фаз. Після завершення кристалізації в системі залишається тільки одна тверда фаза, тобто температура знову може змінюватися (зменшуватися) без зміни числа фаз.

Діаграми стану показують фазовий склад системи при різних концентраціях компонентів X , температурах T і тиску P . Діаграми стану в загальному випадку є просторовими. Розмірність простору залежить від числа незалежних змінних, функцією яких є фазовий склад. Ці змінні і є координатами, в яких будується діаграма. Найпростіший тип фазових діаграм характеризує стан чистого однокомпонентного матеріалу залежно від тиску й температури, наприклад, добре відома діаграма стану води. Однак подібні однокомпонентні системи ми не будемо розглядати, а відразу перейдемо до розгляду багатоконпонентних систем, тому що при одержанні напівпровідників використовуються саме багатоконпонентні діаграми. Найчастіше такі діаграми будують у координатах

температура–концентрація ($T - X$). У цьому випадку для бінарних (двокомпонентних) систем діаграми будуються на площині. Для потрійних (трикомпонентних) систем діаграми будуються в тривимірному просторі і т.д. Якщо крім температури змінним є також тиск, то вже й для бінарних систем діаграми стають тривимірними ($P - T - X$ діаграми). Надалі ми будемо розглядати в основному тільки бінарні системи, побудовані в координатах $T - X$.

Як правило, концентрація на діаграмах виражається у вагових або мольних частках одного з компонентів або в атомних відсотках. Тому область зміни концентрації, відкладена на осі X , обмежена й сягає від нуля до одиниці або до 100%. Для напівпровідникових систем поряд із діаграмами, побудованими у лінійному масштабі, іноді будують діаграми, на яких концентрація якого-небудь компонента відкладається в атомах на кубічний сантиметр або в атомних відсотках, але використовується логарифмічний масштаб. Це пов'язано з тим, що, як правило, гранична розчинність більшості елементів (домішок) у напівпровідниках у твердому стані мала (менше 0,1 ат.%) і реально використовуване легування за концентрацією становить 10^{15} – 10^{19} атомів/см³, тобто 10^{-5} – 10^{-2} ат.% (див. рис. 2.3).

Фазові діаграми стану дають інформацію про характер фаз і фазовий склад системи при зміні концентрації одного або кількох компонентів, температури й тиску. За допомогою рівноважних діаграм стану для даних умов можна визначити:

- 1) число фаз у системі;
- 2) склад кожної фази, її природу (елементарна речовина, сполука, твердий розчин) і умови, при яких вона утворюється;
- 3) відносну кількість кожної з фаз.

Фазові діаграми будуються на основі даних фізико-хімічного аналізу. В основі цього аналізу лежить експериментальне вивчення залежностей фізичних властивостей від таких параметрів, як концентрація, температура, тиск. Знання цих залежностей дозволяє встановлювати природу фаз і межі їх існування.

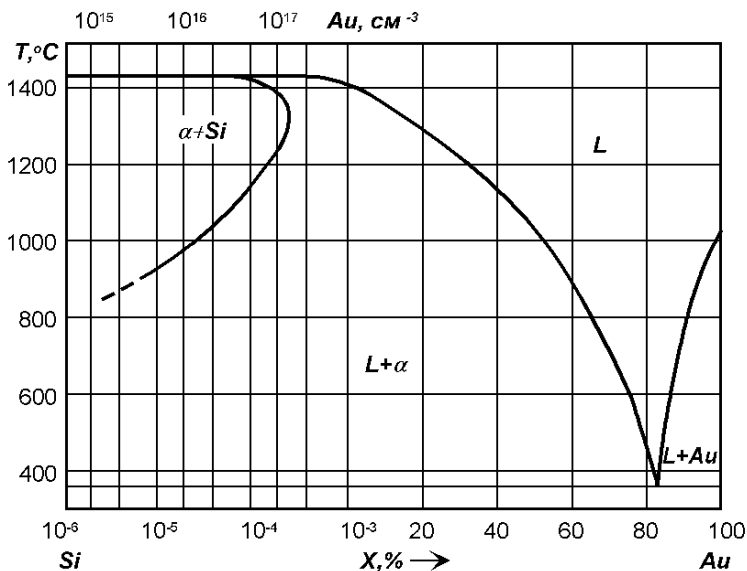


Рис. 2.3. Діаграма стану системи Si–Au з різними масштабами по осі концентрацій (в області, пов'язаній з напівпровідником, атомні відсотки легуючого компонента відкладені у логарифмічному масштабі, а далі концентрація в атомних відсотках відкладена в лінійному масштабі)

Найпоширенішими методами, використовуваними для побудови діаграм стану, є термографічні й дилатометричні методи. Їхня сутність полягає в тому, що для сплаву даного складу температури фазових перетворень визначаються за стрибкоподібною зміною ентальпії H (теплоємності) або об'ємом V системи, яка фіксується на кривих температура – час (температуру відзначають через певні проміжки часу) або температура – об'єм у процесі охолодження або нагрівання сплаву. Визначивши в такий спосіб точки фазових перетворень для сплавів різного складу даної системи, можна побудувати всю діаграму стану. Цими методами визначають тільки фазові перетворення першого роду. Ці переходи слід відрізнити від фазових перетворень другого роду (феромагнітно-парамагнітний стан, надпровідний - ненадпровідний,

упорядкований - неупорядкований), супроводжуваних стрибкоподібною зміною коефіцієнта стискання й теплоємності. У цьому випадку будують діаграми склад–властивість або для даного складу діаграми температура–властивість і т.д.

2.2. Т-Х-діаграми стану бінарних систем із необмеженою розчинністю компонентів

Розглянемо найпростішу фазову діаграму з *необмеженою розчинністю* компонентів на прикладі системи Ge–Si (рис. 2.1). Під терміном *необмежена розчинність* мається на увазі те, що компоненти системи Ge і Si необмежено розчиняються одна в одній у рідкому й твердому станах і утворюють *неперервний ряд твердих розчинів заміщення*. Лінію *AaB* (рис. 2.1), вище якої всі сплави перебувають у рідкому стані, називають *лінією ліквідусу*. Лінію *AbB*, нижче якої сплави перебувають у твердому стані (твердий розчин α), називають *лінією солідуса*. Область, обмежена лініями ліквідусу й солідуса, являє собою двофазну область, в якій співіснують рідка й тверда фази ($L+\alpha$).

Будь-яку точку на діаграмі стану називають *фігуративною* і вона характеризує стан сплаву. Проекція точки на вісь X вказує склад сплаву, а проекція на вісь T – температуру, при якій він розглядається. Якщо фігуративна точка перебуває в однофазній області, то склад фази збігається із складом сплаву. Якщо фігуративна точка t перебуває у двофазній області, то склад фаз, що перебувають у рівновазі при даній температурі, визначається за допомогою *коноди*. *Конода* – це відрізок ізотерми, що проходить через дану фігуративну точку t і знаходиться в межах двофазної області (відрізок amb , рис. 2.1). Склади фаз, що перебувають у рівновазі при даній температурі, визначаються за абсцисами точок перетину коноди з лініями ліквідусу (точка a – склад рідкої фази X_L) і солідуса (точка b – склад твердої фази X_S).

Кількісне співвідношення фаз, що перебувають у рівновазі при даній температурі, визначається за допомогою правила важеля. Це правило говорить: відношення масових кількостей Q фаз, що перебувають у рівновазі при даній температурі, обернено пропорційно відношенню відрізків коноди, що

знаходяться між фігуративною точкою сплаву й фігуративними точками, що визначають склади відповідних фаз (див. рис. 2.1):

$$Q_L/Q_S = mb/ma. \quad (2.2)$$

Розглянемо тепер кристалізацію сплаву Ge–Si, що містить, наприклад, 70% Si (X_m , рис. 2.1). Вище температури T_1 сплав перебуває в рідкому стані (L) і при охолодженні до T_1 не відбувається фазових перетворень. Починаючи з T_1 , розчин виявляється пересиченим кремнієм, і з нього починає виділятися твердий розчин α , більш багатий Si, ніж вихідна рідина L . Тому в результаті кристалізації розплав збіднюється Si. Перші кристали, що виділяються, мають склад, що відповідає точці 3 (90% Si і 10% Ge). Під час охолодження від T_1 до T_2 відбувається подальша кристалізація сплаву, в ході якої кількість рідкої фази зменшується, а твердої збільшується. При T_2 зникають останні краплі розплаву. У ході кристалізації від T_1 до T_2 состави рідкої й твердої фаз безупинно змінюються. Якщо процес кристалізації йде з дуже малою швидкістю (так, що перетворення встигають відбутися відповідно до рівноважної діаграми стану), то склад рідкої фази змінюється по лінії ліквідусу від точки 2 до точки 1, а склад твердої фази – по лінії солідусу від точки 3 до точки 4.

До кінця кристалізації твердий розчин має склад, що дорівнює складу вихідної рідини.

Діаграми з необмеженою розчинністю компонентів А і В один в одному зустрічаються в системах, компонентами яких є як хімічні елементи, так і сполуки (рис. 2.1 і рис. 2.2). Для утворення таких діаграм обидва компоненти системи повинні мати однаковий тип хімічного зв'язку, однаковий тип кристалічної ґратки і атоми, розміри яких відрізнялися б не більше ніж на 10-15% (чому – див. нижче). Прикладами напівпровідникових систем із необмеженою розчинністю є системи Ge-Si, InAs-InP, GaSb-InSb, GaAs-GaP, GaAs-InAs, PbTe-SnTe, CdTe-HgTe і ін.

2.2.1. Типи фазових діаграм із необмеженою розчинністю компонентів

Фазові діаграми з необмеженою розчинністю компонентів один в одному зустрічається відносно рідко. Набагато частіше доводиться мати справу з фазовими діаграмами з обмеженою розчинністю компонентів один в одному. Термодинамічний аналіз дозволяє якісно пояснити перехід від діаграм стану з необмеженою розчинністю до діаграм стану з обмеженою розчинністю компонентів один в одному.

Як відомо з термодинаміки, термодинамічно рівноважному стану системи за даних умов ($T = \text{const}$ і $P = \text{const}$) відповідає мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса

$$G = H - TS = U + PV - TS, \quad (2.3)$$

де H , T , S , U , P , V – ентальпія, температура, ентропія, внутрішня енергія, тиск і об'єм термодинамічної системи відповідно.

Ентропія завжди додатна й збільшується з підвищенням температури, тому зі збільшенням температури потенціал Гіббса G завжди зменшується. Крім того, при фіксованій температурі для рідкої фази ентропія більше, ніж для твердої фази того ж складу, і тому крива $G(T)$ для рідкої фази спадає зі збільшенням температури швидше. Таким чином, криві $G(T)$ для твердої й рідкої фаз повинні перетнутися. Точка перетину $T_{\text{рівн.}}$ двох кривих $G(T)$ для рідкої й твердої фаз відповідає температурі фазового перетворення. Нижче й вище цієї температури стабільні різні фази, а саме та, яка має меншу величину G .

Розглянемо концентраційну залежність G у двокомпонентній системі. Якщо компоненти А і В зовсім не розчиняються один в одному, то будь-який сплав даної системи являє собою механічну суміш компонентів. Якщо ж компонент В розчинний у компоненті А, то до складу, що відповідає граничній розчинності, залежність G від концентрації буде відображатись безперервною кривою, що обернена опуклістю вниз в області сильно розведених розчинів. Друге твердження надзвичайно важливе для одержання особливо чистих напівпровідників. З нього випливає, що при малих концентраціях компонента В величина dg/dx_B завжди від'ємна. Це означає, що розчинення малої кількості домішки в чистій

речовині завжди супроводжується зменшенням термодинамічного потенціалу системи, тобто «забруднення» чистого компонента домішкою завжди енергетично вигідно. Тому для одержання чистих напівпровідників необхідно ретельно контролювати чистоту умов їх вирощування.

Вихідним пунктом для розв'язання питання про результати взаємодії різних речовин при їх змішуванні є знак зміни термодинамічного потенціалу системи при змішуванні. Розглянемо це питання на прикладі бінарної системи, компонентами якої є елементарні речовини А і В. Для такої системи

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.4)$$

де $\Delta H = H_{AB} - (H_A + H_B)$; $\Delta S = S_{AB} - (S_A + S_B)$; $\Delta G = G_{AB} - (G_A + G_B)$. Тут G_{AB} , H_{AB} і S_{AB} – потенціал Гіббса, ентальпія й ентропія змішаної системи А+В відповідно; G_A і G_B , H_A і H_B , S_A і S_B – потенціали Гіббса, ентальпія й ентропія «чистих» систем А і В окремо відповідно.

Величина й знак ΔG складним чином залежать від ряду факторів, основними з яких є два:

1. Хімічний, що враховує ступінь хімічної спорідненості компонентів (їх валентність, електронегативність, тип хімічного зв'язку й тип ґратки);

2. Геометричний, що враховує різницю в розмірах атомів взаємодіючих компонентів $\Delta R = (R_A - R_B)/R_A$.

Посилення хімічної спорідненості компонентів зменшує внутрішню енергію системи U , а отже, і H , тому що $H = U + PV$. У цьому випадку при змішуванні буде зменшуватися H , тому $\Delta H < 0$. Збільшення різниці в розмірах взаємодіючих атомів Δr викликає ріст U і, отже, ріст H за рахунок збільшення енергії пружної деформації ґратки, тому в цьому випадку $\Delta H > 0$. Однак результат взаємодії компонентів визначається ΔH лише при відносно низьких температурах. Відповідно до (2.4) при підвищенні температури все більшу роль починає відігравати ентропійний доданок $T\Delta S$.

Згідно з термодинамікою, чим сильніше розупорядкована система (випадковий розподіл компонентів А і В по вузлах кристалічної ґратки), тем вище її ентропія. Внаслідок цього значення ентропії різних фазових станів (невпорядкованої

системи $S_{\text{невп.с}}$, упорядкованої системи $S_{\text{уп.с}}$, сполуки S_c і механічної суміші $S_{\text{м.с}}$ буде зменшуватись у наступному порядку: $S_{\text{невп.с}} > S_{\text{уп.с}} > S_c > S_{\text{м.с}}$.

Крім розупорядкованості, зв'язаної з випадковим розподілом атомів різного сорту по вузлах ґратки, потрібно мати на увазі, що існує ще розупорядкованість, зумовлена коливаннями атомів біля вузлів ґратки. Вона тим більше, чим більше амплітуда коливань і нижче частота коливань. У твердих розчинах до теплових коливань динамічного характеру додаються ще відхилення від ідеальних вузлових положень за рахунок різниці в розмірах атомів А і В, тобто статичні викривлення.

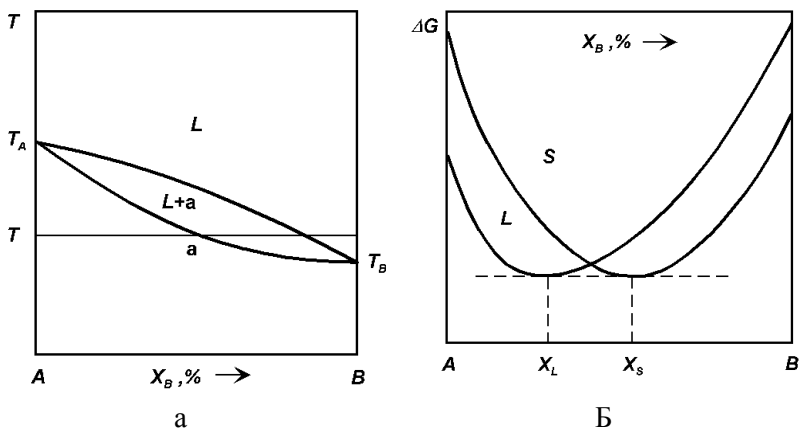


Рис. 2.4. *а* – діаграма стану бінарної системи з необмеженою розчинністю компонентів один в одному; *б* – залежності термодинамічного потенціалу твердих і рідких розчинів від складу при деякій температурі T такий, що $T_{\text{пл}}(A) > T > T_{\text{пл}}(B)$; X_L і X_S – концентрації співіснуючих при даній температурі T рідкої й твердої фаз, відповідні координатам точок доторкання загальної дотичної до кривих $\Delta G(L)$ і $\Delta G(S)$. Для бінарних систем умови рівноваги двох фаз виражаються умовою спільності дотичної до кривих $\Delta G(L)$ і $\Delta G(S)$ двох фаз, що перебувають у рівновазі

Тому у формулі (2.3) ентропія складається із частини $S_{\text{конф}}$, зв'язаної з випадковим розподілом атомів, і частини $S_{\text{кол}}$, пов'язаної з коливаннями, тобто з відхиленнями від

упорядкованого розташування атомів, викликаними динамічними й статичними викривленнями. Таким чином, при низьких температурах переважає роль ΔH , а при високих – роль ΔS . Очевидно, що необмежена розчинність спостерігається в системах, для яких $\Delta H < 0$ як у рідкому L -, так і твердому S -станах у всьому інтервалі концентрацій. Однак залежно від співвідношення між абсолютними значеннями $\Delta H(L)$ і $\Delta H(S)$ діаграми з необмеженою розчинністю компонентів один в одному мають свої властивості. Проаналізувавши ці особливості, можна якісно пояснити причини переходу від діаграм із необмеженою розчинністю до діаграм з обмеженою розчинністю. Розглянемо бінарну систему, в якій для визначеності $T_{пл}(A) > T_{пл}(B)$, де $T_{пл}(A)$ і $T_{пл}(B)$ – температури плавлення речовин А і В.

1. Якщо при $T > T_{пл}(A)$ $\Delta H(L) < 0$ і $\Delta G(L)$ лежить нижче $\Delta G(S)$ у всьому інтервалі концентрацій, при $T_{пл}(B) < T < T_{пл}(A)$ криві ΔG для рідкого й твердого розчинів перетинаються тільки в одній точці на всьому інтервалі концентрацій (рис. 2.4, б), а при $T < T_{пл}(B)$ $\Delta H(S) < 0$ і $\Delta G(S)$ лежить нижче $\Delta G(L)$ на всьому інтервалі концентрацій, то ми будемо мати діаграму з необмеженою розчинністю компонентів (рис. 2.4, а).

2. Якщо ж при температурі $T_1 > T^*$ $\Delta H(L) < 0$, $\Delta H(S) < 0$ і крива $\Delta G(L)$ розташована нижче, ніж $\Delta G(S)$ на всьому інтервалі концентрацій; а в інтервалі температур $T^* > T_2 > T_{пл}(A)$ залежності ΔG для рідкого й твердого розчину від складу будуть перетинатись у двох точках (рис. 2.5, б) і в інтервалі концентрацій між точками перетину спорідненість компонентів А і В у твердому стані проявляється сильніше, ніж у рідкому $|\Delta H(L)| < |\Delta H(S)|$; при $T_{пл}(B) < T < T_{пл}(A)$ криві ΔG для рідкого й твердого розчинів перетинаються тільки в одній точці на всьому інтервалі концентрацій; а при температурах $T_3 < T_{пл}(B)$ крива $\Delta G(S)$ розташована нижче, ніж $\Delta G(L)$ на всьому інтервалі концентрацій, то на діаграмі стану лінії ліквідуса й солідуса будуть мати вигляд кривих із загальним максимумом (рис. 2.5, а).

Зі збільшенням абсолютної величини негативної за знаком $\Delta H(S)$ буде підсилюватись тенденція до впорядкування твердого розчину. При високих температурах цій тенденції буде

перешкоджати ентропійний внесок у $\Delta G(S)$ ($S_{\text{неуп.с}} > S_{\text{уп.с}}$). Отже, впорядкування буде проявлятися, як правило, тільки при відносно низьких температурах. Це означає, що повинна існувати деяка рівноважна температура T_K , при якій термодинамічні потенціали впорядкованого й неупорядкованого твердого розчину дорівнюють $G_{\text{уп.с}} = G_{\text{неуп.с}}$. При температурах вище T_K твердий розчин неупорядкований, а при $T < T_K$ – впорядкований.

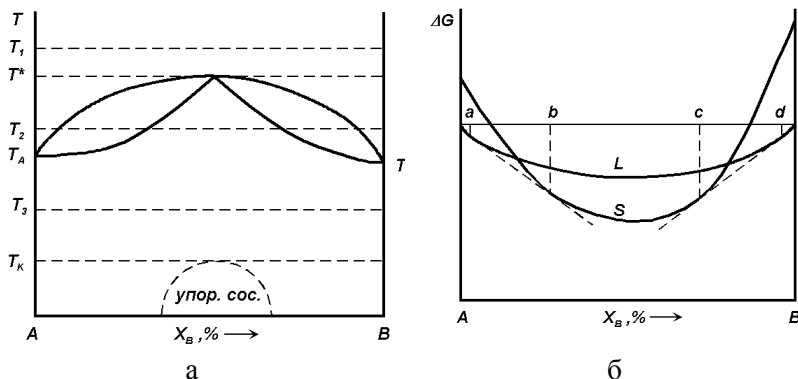


Рис. 2.5. *а* – діаграма стану бінарної системи з необмеженою розчинністю компонентів один в одному й максимумом температури плавлення; *б* – залежності термодинамічного потенціалу твердих і рідких розчинів від складу при деякій температурі T_2 такій, що $T^* > T_2 > T_{\text{пл}}(A)$

Впорядкування супроводжується різкою зміною властивостей твердого розчину, наприклад, значною зміною електро- і теплопровідності, пластичності і т.д. Процес впорядкування є дифузійним процесом (перетворення супроводжується переміщенням атомів), тому повільне охолодження сприяє впорядкуванню. Температура T_K тим вища, чим більше $|\Delta H| = |H_{\text{уп.с}} - H_{\text{неуп.с}}|$. Виграш в енергії при впорядкуванні найчастіше пов'язаний зі зменшенням енергії пружних викривлень ґратки твердого розчину, яке пропорційно квадрату ΔR , тобто T_K тим вища, чим більше ΔR . Але чим вища T_K , тим більша дифузійна рухливість і, отже, вища ймовірність досягнення рівноважного впорядкованого стану. Тому в тих випадках, коли Δg велике, T_K висока й упорядкування

досягається легко; у тих же випадках, коли Δg мале, T_K низька і з кінетичних причин впорядкування може не реалізуватися або реалізуватися лише частково.

Ступінь впорядкування твердого розчину визначається відхиленням числа найближчих сусідів від того, що передбачається теорією імовірності.

Наприклад, якщо твердий розчин В в А містить 25 ат.% В, то перша (і будь-яка інша) координаційна сфера при відсутності впорядкування повинна містити в середньому 75% атомів А і 25% атомів В. Якщо ж атоми А виявляться оточеними в першій координаційній сфері атомами В більш ніж на 25%, то твердий розчин буде впорядковуватися; якщо ж більш ніж 75% сусідів будуть атомами А, то буде існувати тенденція до розшарування (або воно настане) твердого розчину на дві фази. Таким чином, у твердих розчинах можливе різне впорядкування в розташуванні атомів. У невпорядкованих твердих розчинах заміщення атоми різного сорту довільно розподілені у вузлах кристалічної ґратки, тобто відсутній *далекий і близький порядок*.

У твердих розчинах заміщення із близьким порядком є кореляція в розташуванні атомів різного сорту в області з кінцевим радіусом.

У твердих розчинах впровадження атоми одного компонента утворюють регулярні кристалічні ґратки, атоми іншого сорту безладно розподілені в міжвузлях цих ґраток. У впорядкованому твердому розчині атоми компонентів утворюють декілька вставлених одна в одну кристалічних підґраток.

Зі збільшенням абсолютної величини (негативної за знаком) $\Delta H(S)$ температура переходу T_K у впорядкований стан буде підвищуватися, але тип ґратки твердого розчину, що утворюється при $T < T_K$, буде такий же, що й твердого розчину, що утворюється при $T > T_K$, тобто буде зберігатися, хоча періоди ґраток можуть змінюватися. Лише в деяких випадках може відбуватися незначне викривлення ґратки. Нарешті, при дуже великій негативній величині $\Delta H(S)$ сильна хімічна спорідненість може привести до утворення хімічної сполуки зі своєю ґраткою, що відрізняється від ґратки твердого розчину, вже при температурі кристалізації. Таким чином, впорядковані тверді

розчини є проміжними фазами між хімічними сполуками й твердими розчинами. При повному впорядкуванні тверді розчини нагадують хімічні сполуки, тому що в них: а) співвідношення чисел атомів компонентів фази строго визначене: тобто відповідає стехіометричній пропорції, що може бути виражене формулою; б) розташування атомів у ґратці впорядковане. Однак впорядковані тверді розчини можуть бути віднесені й до твердих розчинів, тому що в них збереглася ґратка розчинника.

3. Якщо сили хімічного зв'язку різнорідних атомів слабкі й велика різниця в розмірах атомів взаємодіючих компонентів, тобто велика енергія пружної деформації при утворенні твердого розчину, то в цьому випадку ΔH – величина позитивна. Нехай $\Delta H(L) > 0$ і $\Delta H(S) > 0$, тоді, якщо при температурі $T_1 > T_{пл}(A)$ крива $\Delta G(L)$ розташована нижче, ніж $\Delta G(S)$ на всьому інтервалі концентрацій; при $T_{пл}(B) < T < T_{пл}(A)$ криві ΔG для рідкого й твердого розчинів перетинаються тільки в одній точці на всьому інтервалі концентрацій; але в інтервалі температур $T^* < T_2 < T_{пл}(B)$ криві ΔG для рідкого й твердого розчинів так само, як у попередньому випадку, перетинаються у двох точках (рис. 2.6, б) і в інтервалі концентрацій між точками перетину утруднене утворення твердого розчину $\Delta H(S) > \Delta H(L)$; і при $T_3 < T^*$ крива $\Delta G(S)$ розташована нижче, ніж $\Delta G(L)$ на всьому інтервалі концентрацій, то лінії ліквідусу й солідуса будуть мати загальний мінімум (рис. 2.6, а).

Зі збільшенням величини позитивного $\Delta H(S)$ утворення зв'язків А–А і В–В буде більш вигідним порівняно з утворенням зв'язків А–В, тобто буде проявлятися тенденція до розпаду твердого розчину й утворення механічної суміші. При високих температурах, близьких до температури, при якій лінії ліквідусу й солідуса мають загальний мінімум, цій тенденції перешкоджає ентропійний внесок у $\Delta G(S)$, тому що $S_{тв,р} > S_{м.с}$. Тому сплави будуть кристалізуватися у вигляді твердих розчинів, але при більш низьких температурах твердий розчин може почати розпадатися, перетворюючись у механічну суміш твердих розчинів меншої концентрації ($\alpha_1 + \alpha_2$).

Таким чином, при $\Delta H > 0$ при високих температурах $G_{тв,р} < G_{м.с}$, а при низьких температурах $G_{тв,р} > G_{м.с}$, і повинна

існувати деяка температура T_4 , при якій $G_{\text{ТВ,р}} = G_{\text{м.с}}$. Якщо $\Delta H(S)$ невелике, то ця температура низька й розпад твердого розчину не відбувається. Однак зі збільшенням $\Delta H(S)$ ця температура збільшується, а температура загального мінімуму ліній ліквідусу й солідуса одночасно знижується доти, доки їх значення не збігатимуться.

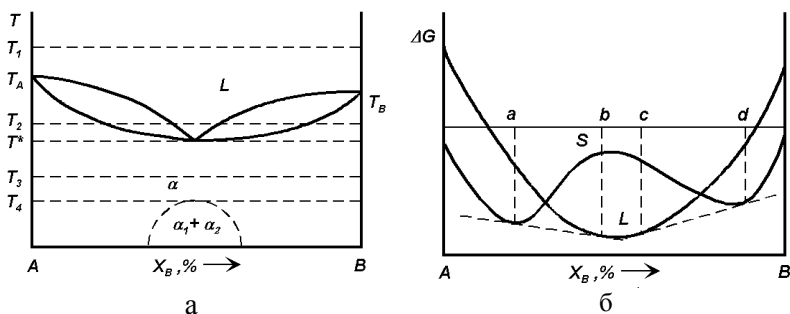


Рис. 2.6. а – діаграма стану бінарної системи з необмеженою розчинністю компонентів один в одному й мінімумом температури плавлення; б – залежності термодинамічного потенціалу твердих і рідких розчинів від складу при деякій температурі T_2 такої, що $T^* < T_2 < T_{\text{пл}}(B)$

Така тенденція приведе до перетворення діаграми стану з діаграми стану з необмеженою розчинністю компонентів один в одному в діаграму стану з *евтектичним перетворенням*, на якій уже при температурі кристалізації рідкої фази буде утворюватися двофазна суміш.

2.3. Діаграми стану систем з обмеженою розчинністю компонентів

2.3.1. Діаграми стану з евтектичним перетворенням

Розглянемо більш детально діаграму з евтектичним перетворенням (рис. 2.7). Вона складається з шести фазових областей: області рідкої фази L , двох двофазних областей (рідка фаза L + твердий розчин α і рідка фаза L + твердий розчин β), двох однофазних областей твердих розчинів α і β і двофазної області співіснування твердих розчинів $\alpha + \beta$. Лініями Ae і Be на діаграмі позначені лінії ліквідусу. Лінії Ac і Bd – лінії солідуса

при температурах, що перевищують евтектичну температуру T_e . Горизонтальна евтектична лінія ced є лінією солідуса, але не відповідає реально існуючим фазам за винятком трьох точок: c (евтектичне перетворення твердого розчину α), d (евтектичне перетворення твердого розчину β) і e (евтектичне перетворення рідкої фази). Особливість цієї лінії полягає в тому, що при відповідній їй температурі T_e у сплавах складів від c до d у рівновазі перебувають три фази: $L + \alpha + \beta$. Лінії ac і bd – це лінії твердих розчинів граничної концентрації (ac – В в А, а bd – А в В), що існують при температурах нижче евтектичної.

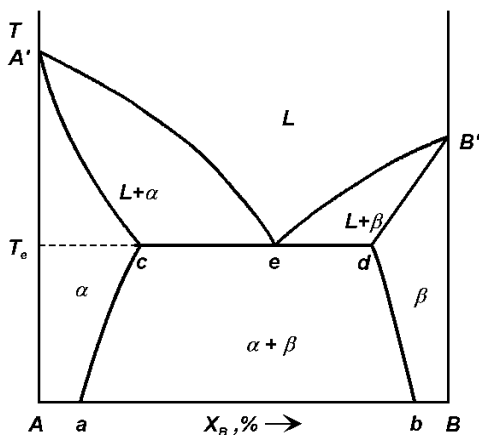


Рис. 2.7. Діаграма стану бінарної системи, що утворює тверді розчини з евтектикою

При охолодженні сплавів складів від 0 до c ми спочатку проходимо двофазну область $L + \alpha$, а потім одержуємо однофазний твердий розчин α . При подальшому охолодженні ми можемо або зберегти однофазний твердий розчин α , або, у випадку перетину лінії ac , одержати двофазну суміш $\alpha + \beta$, тому що в точці перетину сплав перебуває в стані гранично насиченого розчину, а нижче починається його розпад із виділенням фази β . У другому випадку при подальшому охолодженні сплаву в межах двофазної області одночасно змінюються як склад обох фаз, так і їх кількісне співвідношення. Склад фаз характеризують точки перетину горизонтальних ліній з лініями ac і bd , що обмежують двофазну область; кількісне

співвідношення фаз визначається правилом важеля. Кристалізація сплавів складів від d до B відбувається аналогічно.

При охолодженні сплавів складів від c до d при температурі T_e (завершення кристалізації) відбувається розпад рідини складу e на два тверді розчини α і β із складами c і d за евтектичною реакцією $L \rightarrow \alpha + \beta$. При подальшому охолодженні сплавів змінюється склад кожного твердого розчину α і β за кривими ac і bd відповідно, а кількісне співвідношення фаз визначається правилом важеля.

Основними особливостями діаграм евтектичного типу є:

1) зменшення температури плавлення твердого розчину як із боку компонента А, так і з боку компонента В при їхньому розчиненні один в одному;

2) наявність евтектичного перетворення, що полягає в розпаді рідини при охолодженні на дві тверді фази.

2.3.2. Діаграми стану з перитектичним перетворенням

Якщо температура плавлення твердих розчинів зменшується з боку компонента А (або В), а з боку компонента В (або А) підвищується при їхній обмеженій розчинності один в одному, то можливе *перитектичне перетворення*, яке являє собою процес утворення фази за рахунок взаємодії двох інших, повністю або частково зникаючих при цьому (рідина реагує з кристалами, що раніше випали, й утворює новий вид кристалів): $L + \alpha \rightarrow \beta$. Реакція подібного типу називається *перитектичною*.

Розглянемо діаграму стану з перитектичним перетворенням (рис. 2.8). Лінія AbB – лінія ліквідусу; лінії Aa і nb – лінії солідуса; лінії ac і nd – лінії твердих розчинів граничної концентрації, що існують при температурах нижче перитектичної температури T_p . При температурі T_p у рівновазі перебувають три фази: рідка й дві тверді фази – $L + \alpha + \beta$. Горизонтальна лінія ab називається перитектичною горизонталлю і її точки не відповідають реально існуючим фазам (як і на евтектичній горизонталі), крім трьох точок a , n і b .

При охолодженні сплавів складів від 0 до a кристалізація відбувається аналогічно кристалізації сплавів складів від 0 до c

на діаграмі стану з евтектичним перетворенням. При охолодженні сплавів, складу яких лежать в інтервалі від a до n , кількість рідкої фази при температурі T_n недостатня для того, щоб відбулася взаємодія з усією твердою фазою α . У підсумку після перитектичного перетворення, крім нової фази β , сплави будуть містити й надлишкову кількість кристалів фази α .

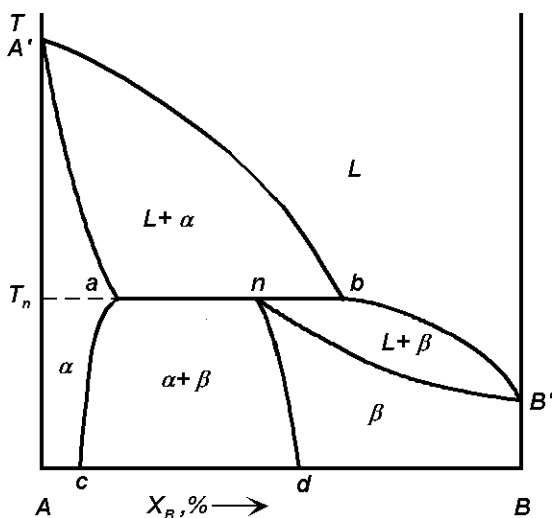


Рис. 2.8. Діаграма стану бінарної системи, що утворює тверді розчини з перитектикою

При T_n склад рідкої фази буде відповідати точці b (точка перитектичного перетворення рідини), а склад кристалів – точці a (точка перитектичного перетворення твердого розчину α). Ці обидві фази реагують і дають третю фазу β , склад якої визначається точкою n (точка перитектичного перетворення твердого розчину β). Кількісне співвідношення фаз, що брали участь у перитектичній реакції, визначається правилом важеля. При подальшому охолодженні сплави являють собою механічну суміш твердих розчинів $\alpha + \beta$, складу яких змінюються за кривими ac і nd відповідно, а кількісне співвідношення фаз визначається правилом важеля. Аналогічно для сплавів, складу яких лежать в інтервалі від n до b , кількість фази α при T_n мала

порівняно з кількістю рідкої фази. У результаті перитектичного перетворення ми одержимо двофазну систему $L + \beta$. При подальшому зниженні температури склад рідкої фази змінюється по лінії bB , а склад кристалів, що утворюються, — за nb . Кількісне співвідношення фаз визначається правилом важеля. Важливою особливістю системи з перитектикою є те, що при температурі T_n кристалізація ряду складів сплаву завершується не повністю. Для сплавів складів від n до b кристалізація завершується на лінії nb при температурах нижче T_n і при цьому утворюється твердий розчин β .

2.4. Діаграми стану з хімічними сполуками

Відповідно до сказаного вище, при сильній хімічній спорідненості компонентів системи їх взаємодія приводить до утворення хімічної сполуки. Діаграми стану з хімічними сполуками розрізняють за двома ознаками: 1) за співвідношенням складів сполуки й рідкої фази, що утворюється при плавленні цієї сполуки; 2) за здатністю сполуки розчиняти в собі інші компоненти, у тому числі й складові даної сполуки, тобто за шириною області гомогенності (за величиною області концентрацій, в якій може існувати сполука, зберігаючи свою однофазність).

1. *Сполуки, що плавляться конгруентно й інконгруентно.* Сполуки, для яких при плавленні склади твердої й рідкої фази збігаються, називаються, *сполуками, що конгруентно плавляться.* Температура плавлення таких сполук лежить на лінії ліквідусу, а сама лінія має вигляд кривої з максимумом (точка M), який у першому наближенні відповідає складу сполуки (рис. 2.9). У найпростішому випадку двокомпонентної системи (компоненти системи A і B), в якій утворюється тільки одна хімічна сполука A_mB_n і тверді розчини відсутні, діаграму стану можна розглядати як подвійну систему: хімічна сполука розглядається як окремий компонент, що поєднує дві самостійні фазові діаграми з евтектиками (на діаграмі стану є дві евтектичні точки E_1 і E_2): $A + A_mB_n$ і $A_mB_n + B$.

Якщо ж сполука здатна давати обмежені тверді розчини з компонентами фазової діаграми (у випадку напівпровідникових

сполук розчинність у них компонентів сполуки, як правило, дуже невелика), то діаграма стану системи буде мати вигляд, поданий на рис. 2.10, де α і β – тверді розчини на основі «чистих» компонентів А і В; γ – твердий розчин на основі хімічної сполуки A_mB_n .

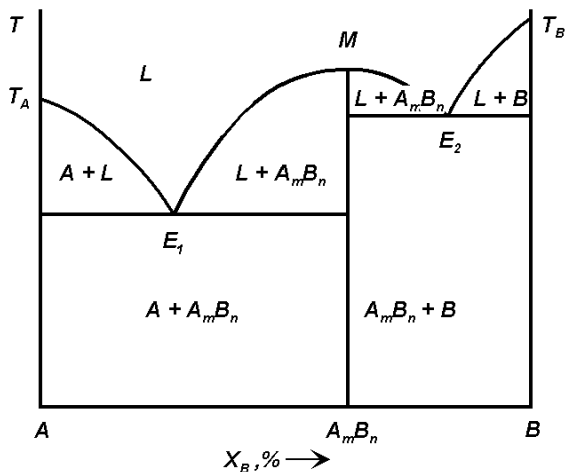


Рис. 2.9. Діаграма стану системи з однією сполукою, що конгруентно плавиться

В іншому випадку, коли склади рідкої й твердої фаз при плавленні не збігаються, сполуки називаються такими, *що плавляться інконгруентно*. Такі сполуки характеризуються тим, що при плавленні тверда фаза перетворюється у дві фази – рідку й тверду, склади яких лежать по обидві сторони складу вихідної сполуки. Плавлення сполук, що плавляться інконгруентно, відбувається як перетворення перитектичного типу, але плавиться не новий твердий розчин, як при перитектичній реакції, а хімічна сполука. Температура плавлення сполуки при цьому лежить нижче лінії ліквідусу, у результаті чого остання не має максимуму, пов'язаного зі сполукою.

2. Ширина області гомогенності. Існують сполуки із широкою областю гомогенності (одиниці–десятки атомних відсотків). Існують сполуки з вузькою областю гомогенності (соті й тисячні частки відсотків). Напівпровідникові сполуки

групи $A^{IV}B^{VI}$ займають проміжне положення. Для них характерна ширина області гомогенності порядку 0,1 ат.%.

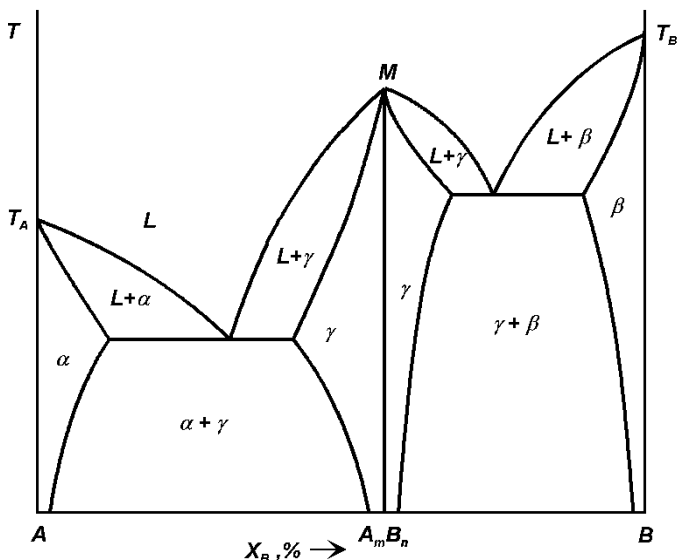


Рис. 2.10. Діаграма стану системи з однією сполукою, що конгруентно плавиться, і обмеженими твердими розчинами з евтектиками

2.5. Кристалізація в нерівноважних умовах

Усе, що дотепер говорилося про фазові перетворення, стосувалося до рівноважних при даній температурі станів, тобто передбачалося, що швидкість зміни температури так мала, що при кожній температурі в системі встигає встановитися рівновага. Однак встановлення рівноваги в системі, здійснюване шляхом дифузії, вимагає часу, тривалість якого залежить від природи елементів, що дифундують, середовища, температури, розміру й ступеня досконалості кристалів та інших факторів. У реальних умовах час, необхідний для досягнення рівноваги, може змінюватися від часток секунд до багатьох сотень годин. Крім того, як зазначалося на початку розділу, фазове перетворення при температурі фазової рівноваги неможливе, тому що в цьому випадку немає енергетичного виграшу, що

стимулює це перетворення. Тому рівноважну діаграму стану слід розглядати як граничний випадок, при якому швидкість зміни температури настільки мала, що фазове перетворення відбувається з нескінченно малою швидкістю. Проте цей граничний випадок у край важливий для вивчення реальних умов кристалізації.

Якщо швидкість зміни температури невелика, тобто якщо перетворення відбувається в умовах малих переохолоджень (в умовах, близьких до рівноважних), то в цих випадках можна нехтувати невеликим ступенем переохолодження й розглядати перетворення, які відбуваються, як при температурах і в послідовності, зазначених на рівноважній діаграмі стану.

В умовах же швидких змін температур змінюється не тільки температура перетворення, але й умови перетворення, тому що не встигають відбутися дифузійні процеси, необхідні для здійснення перетворень за типом рівноважних. Для цих випадків діаграма фазової рівноваги вже недійсна.

Найпоширенішим наслідком відхилення від умов перетворень, близьких до рівноважних, є *внутрішньокристалічна ліквідація*, яка полягає в тому, що в системі утворюється просторово-неоднорідний стан: хімічний склад частини кристала, що затвердів на початку кристалізації, відрізняється від складу частин кристала, що закристалізувалися в останню чергу. Ліквідація є наслідком того, що тверда фаза відрізняється за складом від рідкої для будь-якої фігуративної точки, що лежить між лініями ліквідусу й солідуса, і наслідком сповільненості процесів дифузії у твердій фазі.

В умовах рівноважної кристалізації склад твердої фази, що відповідає кожному значенню температури, повинен бути однорідним за об'ємом. Для цього необхідно:

а) щоб встигало пройти дифузійне вирівнювання складу в рідкій фазі;

б) щоб по всьому об'єму твердої фази також встигало пройти дифузійне вирівнювання складу.

У реальних умовах дифузійне вирівнювання складу у твердій фазі ніколи повністю не відбувається. Якщо вважати, що в рідкій фазі й на межі поділу фаз вирівнювання складу встигає відбутися, а змінами у складі твердої фази внаслідок дифузії

знехтувати, то неоднорідний за складом кристал буде характеризуватися середньою концентрацією, яка завжди менше рівноважної концентрації, тобто лежить зліва від рівноважної лінії солідуса.

Оскільки швидкість дифузії у твердій фазі мала, то в міру збільшення кристала знову наростаючі шари будуть збагачуватися компонентом В (рис. 2.11).

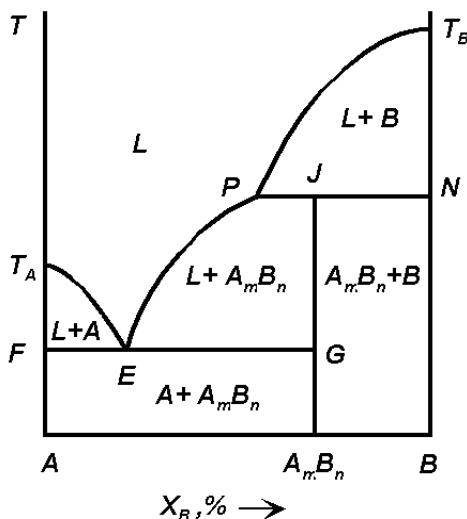


Рис. 2.11. Діаграма стану системи зі сполукою, що інконгруентно плавиться

Таке ж збагачення було й у рівноважному випадку, однак там збагачувалися не тільки прикордонні шари, але й увесь об'єм твердої фази. Це приводило до того, що наприкінці кристалізації склад кристала дорівнював складу вихідного розплаву. У результаті нерівноважної кристалізації хімічний склад за довжиною кристала виявляється неоднорідним. Кристал, що одержується, являє собою ряд твердих розчинів із концентраціями, що неперервно змінюються. Отже, ми дійшли висновку, зробленому спочатку: неоднорідність хімічного складу за довжиною кристала пов'язана з різницею у складах рідкої й твердої фаз, що перебувають між собою в рівновазі при

даній температури, і сповільненістю процесів вирівнювання складу (дифузії) у твердій фазі. Слід мати на увазі, що при реальних швидкостях, використовуваних при вирощуванні кристалів, вирівнювання складу рідкої фази також, як правило, виявляється неповним.

Відхилення від рівноважного стану ще більш різкі, ніж у системах із необмеженою розчинністю, спостерігаються в системах з евтектичним і перитектичним перетвореннями. У таких системах однофазні сплави, згідно з фазовими діаграмами, можуть виявитися двофазними в умовах нерівноважної кристалізації (рис. 2.11).

Іншим важливим прикладом відхилення від рівноважних умов кристалізації є утворення у процесі фазових перетворень *метастабільних фаз*. Так називають нерівноважні фази, що являють собою перехідну стадію між вихідною фазою й рівноважною. Вільна енергія в метастабільній фазі менше, ніж у вихідної, але більше, ніж у рівноважної, однак перетворення її в рівноважну вимагає певної енергії активації, при відсутності якої метастабільна фаза може довго існувати. З метастабільними фазами ми зустрічаємося при різкому охолодженні твердих розчинів (загартування), які повинні в рівноважних умовах охолодження евтектично перетворюватись; при розпаді пересичених твердих розчинів, якщо він здійснюється при низьких температурах, коли дифузія й відповідно утворення рівноважних фаз утруднене. Для практичних цілей важливо, що багато з метастабільних станів мають корисні, а іноді й унікальні властивості. Тому необхідно встановлювати природу цих нерівноважних станів, розробляти принципові режими термічної та іншої обробки, що дозволяє їх одержувати. Вихідним моментом при розв'язку цих завдань є знання рівноважних діаграм стану.

Знати діаграму стану необхідно також для вибору складів рідкої фази й температурних умов кристалізації. За фазовими діаграмами визначають температурну область плавлення речовини, одержують відомості про можливий ступінь ліквідації компонентів, про режими термічної обробки, що забезпечують потрібний фазовий склад речовини й т.д., тобто роль діаграм стану для процесів кристалізації величезна.

Контрольні запитання до розділу 2

1. Що таке діаграма фазової рівноваги? Наведіть приклад.
2. Які термодинамічні системи Ви знаєте? Дайте їм визначення.
3. Наведіть приклад діаграми стану бінарної системи з необмеженою розчинністю компонентів та опишіть її.
4. Які типи фазових діаграм з необмеженою розчинністю компонентів Ви знаєте?
5. Як реалізується евтектичне перетворення?
6. Наведіть приклад діаграми стану з перитектичним перетворенням і опишіть її.
7. Вкажіть різницю між конгруентним та інконгруентним плавленням сполук.
8. Опишіть особливості кристалізації в нерівноважних умовах.
9. Що таке області гомогенності?

Розділ 3. Одержання чистих напівпровідникових матеріалів

3.1. Кристалізаційні методи очищення

Електрофізичні властивості кристалів визначаються структурними дефектами, що наявні в них, і домішками.

Вимога тривалості й стабільності роботи напівпровідникових приладів робить одним із найважливіших завдань технології завдання одержання монокристалів із заданим значенням параметрів. Однак одержання чистих елементарних речовин, необхідних для виробництва різних, у тому числі легованих і складних, напівпровідників, використовуваних для створення приладів, є надзвичайно складним технологічним процесом.

В основі всіх способів очищення напівпровідникових матеріалів лежить відмінність у хімічних і фізичних властивостях речовин, що розділяються. При істотній відмінності у властивостях матеріалів їх легко відокремити, і, навпаки, проблема очищення стає складною, якщо матеріал і домішка, що відокремлюється від нього, дуже близькі за своїми фізико-хімічними характеристиками. Як правило, для одержання чистих речовин застосовують багатоступінчасті технологічні схеми, що включають різні хімічні й металургійні методи очищення.

Отже, одержання чистих напівпровідникових матеріалів проводиться хімічними й металургійними методами. Хімічне очищення, наприклад, германія й кремнію, полягає в одержанні їх легких сполук (як правило, галогенідів), які легко відділяються від домішок і їх сполук, а потім у відновленні попередньо очищених легких сполук до елементарних Ge і Si.

Металургійні методи полягають у багаторазовій перекристалізації злитка основної речовини шляхом послідовного розплавлення його ділянок. У цьому курсі ми не будемо розглядати хімічні методи очищення речовин, тому що вони специфічні для кожної речовини, а зупинимося на металургійних (кристалізаційних) методах очищення, при яких речовина може очищатися в процесі вирощування кристала.

Кристалізаційні методи очищення базуються на відмінності вмісту домішок у рідкій і твердій фазах, що перебувають у рівновазі при даній температурі. Наслідком цієї властивості є відтискування домішки до кінця злитка або її захоплення в початкових частинах злитка в ході кристалізації, тобто очищення речовини від домішки в обох випадках.

У напівпровідниковій технології кристалізація з рідкої фази, як правило, застосовується на останньому етапі технологічного процесу очищення речовини. При цьому поряд із високим ступенем очищення матеріалу від домішок досягається й необхідна досконалість кристалічної структури, тобто в остаточному підсумку напівпровідники одержують у вигляді високочистих монокристалів.

Ge і Si – це два найважливіші напівпровідникові елементи. Їхня здатність до взаємодії один з одним і з іншими хімічними елементами має велике значення для електронної промисловості, тому процеси очищення ми будемо розглядати на їхньому прикладі. Для розробки методів кристалізаційного очищення речовини необхідне знання фазової діаграми стану речовини із присутніми в ньому домішками. Ge і Si кристалізуються в кубічній структурі типу алмаза й можуть утворювати необмежені тверді розчини тільки з нечисленними елементами, які також мають структуру типу алмаза, і їх атомні радіуси відрізняються від атомних радіусів Ge і Si несуттєво. Як правило, розчинність більшості домішок в Ge і Si дуже невелика ($\approx 0,1$ ат.%). Крім того, кристалізаційні методи застосовуються на кінцевій стадії процесу очищення, а вміст залишкових домішок у речовині, що очищується, настільки малий, що їх взаємний вплив або взаємодія між собою в середовищі основного матеріалу практично відсутні. Усе це дозволяє при розгляді кристалізаційних методів очищення замінити одну складну багатокomпонентну систему сукупністю фазових діаграм бінарних систем: основний компонент – домішка.

Для бінарних систем діаграми плавлення-затвердіння досить різноманітні й складні. Однак для невеликих концентрацій домішки в напівпровіднику всі складні діаграми можна звести до двох типів при розгляді процесів кристалізаційного очищення. Дійсно, в ділянці малих

концентрацій домішки, тобто в області, пов'язаної із точкою плавлення чистого компонента, відмінності між різними типами фазових діаграм зникають: лінії ліквідусу L і солідусу S у цих областях можна апроксимувати прямими лініями, дотичними до кривих L і S у точці плавлення основного компонента (рис. 3.1). У результаті маємо два типи діаграм:

1) якщо прямі L і S спрямовані вниз, то домішка знижує температуру плавлення (рис. 3.1, *a*); 2) якщо прямі спрямовані вгору, то домішка підвищує температуру плавлення (рис. 3.1, *б*).

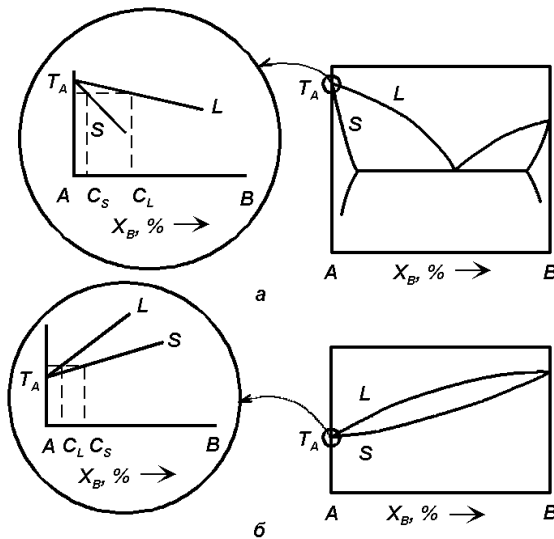


Рис. 3.1. Апроксимація ділянки фазових діаграм поблизу точки плавлення основного компонента відрізками прямих, дотичних до кривих солідусу S і ліквідусу L у точці плавлення основного компонента T_A : *a* – домішка, що знижує температуру плавлення; *б* – домішка, що підвищує температуру плавлення

Для фіксованої температури, при якій у системі співіснують рідка й тверда фази, концентрації домішки в кристалі й у рідині виявляються різними: концентрація домішки у твердій фазі C_S визначається за абсцисою точки перетину коноди з лінією солідусу, а концентрація домішки в рідкій фазі C_L – за абсцисою

точки перетину коноди з лінією ліквідусу (рис. 3.1). У випадку, коли домішка знижує температуру плавлення, C_S виявляється менше C_L (рис. 3.1, а), а у випадку, коли домішка підвищує температуру плавлення, $C_S > C_L$ (рис. 3.1, б). У процесі кристалізації домішка буде або відтискатися в розплав (у першому випадку), або захоплюватися кристалом (у другому випадку).

Дійсно, для будь-якої температури з інтервалу, що відповідає ділянці співіснування рідкої й твердої фаз, концентрації основної речовини й домішки в цих фазах різні. Проте при рівноважних умовах кристалізації після завершення процесу весь злиток, що закристалізувався, повинен мати склад, що дорівнює складу розплаву. Відповідно до цього не повинно виникати неоднорідності складу в матеріалі, що кристалізується, тобто в результаті перекристалізації ніякого очищення твердої фази не відбувається. Однак у реальних умовах вирощування кристалів тверда фаза кристалізується неоднорідною за своїм складом. Це відбувається через повільні дифузійні процеси вирівнювання складу у твердій фазі (припускають, що рівновага в рідкій фазі й на межі поділу фаз встигає безупинно встановлюватися, а дифузія у твердій фазі відбувається настільки повільно, що змінами у складі твердої фази можна знехтувати). Крім того, при вирощуванні кристалів створюють такі градієнти температур, при яких наростаючі шари твердої фази потрапляють у ділянку зі зниженою температурою, що також знижує швидкість дифузійного вирівнювання складу. Усі ці процеси приводять до фіксації неоднорідності складу, що виникає у твердій фазі, і до очищення речовин при кристалізації.

Якщо дифузія в рідкій фазі утруднена, то на межі поділу фаз у ході процесу буде збільшуватися надлишок компонента, яким збіднена тверда фаза, що утворюється, і нестача компонента, яким тверда фаза збагачена. Кристалізація твердої фази при цьому буде відбуватися не з основної маси рідкої фази, а із прилягаючого до фронту кристалізації шару, що приводить до зниження ефекту очищення. Таким чином, утрудненість дифузії компонентів у рідкому стані знижує ефективність очищення при кристалізації. Ще одним важливим фактором, що впливає на ефективність очищення, є умови проведення

кристалізації, які повинні забезпечувати монокристалічність одержуваного матеріалу.

3.1.1. Класифікація речовин за ступенем чистоти

Аналіз вмісту домішок у чистих речовинах здійснюється із застосуванням широкого кола хімічних, фізико-хімічних і фізичних методів. Найбільш перспективним для аналізу чистих речовин і напівпровідників є мас-спектральний аналіз, який дозволяє в ході одного порівняно простого аналізу визначити велику кількість елементів із високою точністю. Інший, не менш перспективний, але більш трудомісткий і тривалий метод аналізу – радіоактиваційний – дозволяє виключити забруднення, внесені в аналізований матеріал у ході самого аналізу. Чутливість радіоактиваційного методу дуже велика. Для напівпровідникових матеріалів найбільше поширення одержали непрямі, фізичні методи оцінювання чистоти на підставі вимірювань концентрації носіїв заряду, питомого опору, рухливості та ін. Фізичні методи аналізу чистих речовин не такі трудомісткі й тривалі, ніж звичайні аналітичні методи визначення вмісту домішок. Однак результати, отримані такими методами, дають уяву тільки про сумарний вміст домішок. Проте вони дозволяють надійно судити про можливість використання проаналізованих чистих речовин у технології напівпровідникових матеріалів.

Поняття хімічної чистоти матеріалів, а також способи її представлення різні й залежать від сфери застосування матеріалу. У нашій країні для чистих речовин, що використовуються в хімічній і металургійній галузях промисловості, залежно від ступеня чистоти встановлені наступні класифікації: «чистий» (марка **Ч**, вміст домішок від 2×10^{-5} до 1,0%), «чистий для аналізу» (марка **ЧДА**, вміст домішок від 1×10^{-5} до 0,4%), «хімічно чистий» (марка **ХЧ**, вміст домішок від 5×10^{-6} до 0,5%) і «особливо чистий» (марка **ОЧ**, вміст домішок до 0,05%). Особливо чисті речовини для напівпровідникової техніки поділяють на класи **A**, **B** і **C**. До класу **A** входять речовини, чистоту яких за *вмістом основного компонента* можна надійно визначити сучасними аналітичними

методами. Класи чистоти **B** і **C** характеризують чистоту за *вмістом домішок, що визначаються*. В останньому випадку про вміст основного компонента можна говорити тільки умовно, розуміючи під цим різницю між 100% і сумарним змістом зумовлених домішок. Неметали й хімічні сполуки відносять до високочистих речовин, якщо вміст домішок, що лімітують, у них не менш ніж на порядок нижче порівняно з маркою ХЧ, на два порядки – для марки ЧДА й на три порядки – для марки Ч. До високочистих речовин прийнято відносити також метали й напівпровідникові матеріали, якщо вміст кожної з контрольованих домішок у них не перевищує $1 \times 10^{-4}\%$ (за масою).

Високочистим речовинам залежно від кількості й сумарної концентрації контрольованих домішок надають марки двох категорій: **ВЭЧ** (*«речовини еталонної чистоти»*) і **ОСЧ** (*«особливо чисті речовини»*). У речовинах марки ВЭЧ лімітується загальний вміст домішок і вміст деяких небажаних домішок. У речовинах марки ОСЧ лімітується вміст великої кількості небажаних домішок.

За кордоном прийнято кваліфікувати речовини за чистотою числом (*n*) атомів (молекул) домішок, що припадає на: 1) 1000 атомів (молекул) основної речовини, що позначають $n\%$ (*n promille*); 2) 10^6 атомів (молекул) основної речовини, *n ppm* (*n parts per million*); 3) 10^9 атомів (молекул) основної речовини, *n ppb* (*n parts per billion*).

Крім такої кваліфікації, для позначення речовин високого ступеня чистоти використовують символ N і розрізняють речовини за якістю цифровими індексами.

Дотепер мова йшла про хімічну чистоту речовини. Однак поняття чистоти речовини значно ширше. Зокрема, в електронній техніці при використанні напівпровідників важливий не тільки ступінь хімічної чистоти, але й відсутність власних дефектів у кристалічній ґратці. Ці дефекти, так само як і хімічні домішки, суттєво впливають на властивості напівпровідників. Слід зазначити, що концентрації власних дефектів (*«фізична» чистота*) і домішок (*хімічна чистота*) взаємозалежні, оскільки структурна досконалість кристалів багато в чому залежить від наявності домішок у кристалічній

гратці, а межа хімічної чистоти кристала часто визначається типом і кількістю власних дефектів, що утворюються при вирощуванні.

3.2. Коефіцієнт розподілу домішок

Для оцінювання ефективності очищення речовин від домішок кристалізацією з розплаву служить *коефіцієнт розподілу* K , що являє собою відношення концентрації розчиненої речовини у твердій фазі до його концентрації в рідкій фазі:

$$K = C_S/C_L. \quad (3.1)$$

Значення K може бути більше або менше 1. Якщо домішка знижує температуру плавлення речовини, то $K < 1$, що часто зустрічається на практиці. У протилежному випадку, коли домішка підвищує температуру плавлення речовини, $K > 1$. Цей випадок у технології напівпровідників зустрічається порівняно рідко. Значення K може змінюватися в широких межах від величини менш 10^{-6} до величини більш 10. Величина K визначається типом фазової діаграми основного компонента й домішки й залежить від умов кристалізації. Розрізняють *рівноважний* і *ефективний коефіцієнти розподілу*.

3.2.1. Рівноважний коефіцієнт розподілу домішок

За допомогою *рівноважного коефіцієнта розподілу* K_0 характеризують ефект поділу компонентів суміші в *кожний момент рівноваги* між кристалом і розплавом. Його називають рівноважним саме тому, що він відображає склад фаз на діаграмі стану, побудованої у близьких до рівноваги умовах, тобто при досить малих швидкостях кристалізації. У цьому випадку концентрація домішки, розчиненої у розплаві C_L , однакова у всьому розплаві, а її концентрація у частині, що *закристалізувалася*, $C_L = K_0 C_S$.

Точний розрахунок K_0 на основі фазових діаграм часто ускладнений, оскільки в багатьох випадках наявні фазові діаграми недостатньо точні в ділянці малих концентрацій домішки. Тому фазові діаграми часто використовуються тільки для оцінювання K_0 ($K_0 > 1$ або $K_0 < 1$), що дозволяє принципово оцінити поведінку домішки в умовах очищення речовини кристалізаційними методами.

Найпоширеніший метод визначення коефіцієнта розподілу базується на вимірюванні концентрації вільних носіїв заряду в чистому й легованому напівпровіднику (передбачається, що домішки електрично активні). Схема визначення полягає у визначенні концентрації домішки у твердій фазі, що відповідає її заданій концентрації у рідкій фазі. Нехай наважка електрично активної домішки p_i вводиться в розплав попередньо очищеного злитка при положенні X_0 фронту кристалізації (рис. 3.2) (кристалізація напівпровідникового матеріалу проводиться методом зонної плавки). Якщо концентрація введеної домішки $N_i = C_S$ помітно перевищує різницю концентрацій залишкових домішок $|N_d^0 - N_a^0|$ у чистому матеріалі, то межа, що відокремлює чистий і легований матеріал, може бути надійно виявлена за зміною питомого опору матеріалу ρ (рис. 3.2). Вирізавши два зразки з ділянок кристала, що прилягають до межі легування, і вимірявши в них коефіцієнт Холла, можна визначити концентрації носіїв заряду в нелегованому (n_0 або p_0) і легованому (n або p) зразках. Вважаючи для простоти домішки однозарядними й повністю іонізованими при температурі вимірювання, можна визначити концентрацію N_i введеної

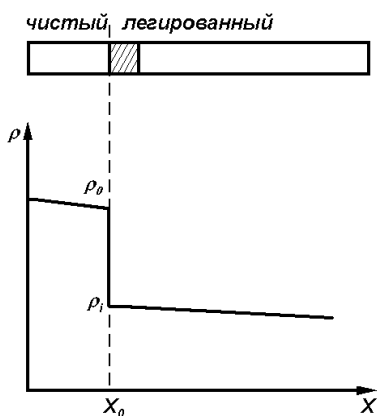


Рис. 3.2. Зміна питомого опору ρ за довжиною злитка, в якому у точці X_0 додана домішка

визначається з обмірюваного об'єму твердого легованої частини

домішки з наступних співвідношень:

1. Якщо нелегований зразок *n-типу*, то при введенні донорної або акцепторної домішок маємо відповідно

$$N_d = n - n_0; N_a = p + n_0. \quad (3.2)$$

2. Якщо нелегований зразок *p-типу*, то для тих же домішок маємо

$$N_d = n + p_0; N_a = p - p_0. \quad (3.3)$$

Визначення C_L зводиться до розрахунків атомних частинок домішки, введеної в об'єм V_L розплаву наважки p_i домішки. Об'єм V_L

кристала з урахуванням теплового розширення й зміни густини речовини при плавленні (наприклад, для Ge об'ємний коефіцієнт теплового розширення дорівнює 18×10^{-6} , а зменшення об'єму при плавленні становить 5,5%; для Si – 12×10^{-6} і 9% відповідно).

Якщо M_i – атомна вага домішкового елемента, виражена у грамах, а N_A – число Авогадро, то N_{ap_i}/M_i – число домішкових атомів у заданій наважці. Тоді

$$C_L = (N_{ap_i})/(M_i V_L),$$

$$K = C_S/C_L = (N_i M_i V_L)/(N_{ap_i}). \quad (3.4)$$

Визначені таким способом коефіцієнти розділу точні при наступних умовах:

1) $C_S = N_i$, тобто всі атоми домішки електрично активні (звичайно дотримується в межах розчинності домішок);

2) $K = K_0$, тобто не відрізняється від оцінюваних із рівноважних діаграм стану сплавів і K не залежить від V – швидкості руху фронту кристалізації (звичайно це має місце при $V < 1$ мм/годину) та інших умов кристалізації.

3.2.2. Ефективний коефіцієнт розподілу домішок

Дотепер ми розглядали рівноважні коефіцієнти розподілу, що розраховуються з фазових діаграм або одержувані методом, що базується на вимірюванні концентрації вільних носіїв у легованих напівпровідниках. І в тому, і в іншому методах коефіцієнт розподілу визначався в умовах, близьких до рівноважних. Ці умови, як правило, виконуються при досить малих швидкостях кристалізації розплаву.

У реальних умовах фронт кристалізації рухається зі швидкістю більшою, ніж швидкість дифузії домішок у розплаві. Нехай для визначеності $K_0 < 1$. Тоді під час росту кристала зі швидкістю V за рахунок того, що тверда фаза містить менше домішки, ніж вихідний розплав, з якого вона утворюється, концентрація домішки в розплаві біля межі поділу зростає. Накопичення надлишку домішки, що виділяється у фронті, що рухається, кристалізації, приводить до утворення перед ним дифузійного шару δ , з якого домішка шляхом дифузії переходить в об'єм розплаву. Якщо ж рівноважний коефіцієнт розподілу домішки $K_0 > 1$, то поблизу поверхні росту

відчувається недостача домішки. У стаціонарному режимі росту кристала повинен існувати потік домішкового компонента від межі росту в глиб розплаву, якщо $K_0 < 1$, або до неї, якщо $K_0 > 1$. За цих умов вміст домішки у частині кристала що закристалізувалась, C_S визначається концентрацією домішки в розплаві біля фронту кристалізації $C_L(0)$. Оскільки $C_L(0)$, як правило, невідома, то в цих нерівноважних умовах зв'язок між концентраціями домішки у твердій C_S і рідкій C_L фазах визначається за допомогою *ефективного коефіцієнта розподілу* K :

$$K = C_S/C_L, \quad (3.5)$$

де C_L – середня концентрація домішки в розплаві.

Знайдемо зв'язок між ефективним K і рівноважним K_0 коефіцієнтами розподілу домішки. Для цього необхідно знайти залежність, що описує розподіл концентрації домішки в розплаві перед фронтом кристалізації, що рухається. Математично розподіл домішки в системі кристал–розплав описується диференціальним рівнянням масообміну в середовищі, що рухається:

$$dC/d\tau = -w\text{grad}C + D\nabla^2 C, \quad (3.6)$$

де w – швидкість руху розплаву; D – коефіцієнт дифузії; τ – час. Розв'яжемо це рівняння для одного напрямку, перпендикулярного межі поділу кристал–розплав. Нехай початок координат збігається із межею поділу кристал–розплав, а додатний напрямок відповідає руху в глиб розплаву. У цьому випадку рівняння набуде вигляду:

$$dc/d\tau = -w_x dc(x)/dx + Dd^2C(x)/dx^2. \quad (3.7)$$

Нехай $D = \text{const}$ у дифузійному шарі, а режим росту кристала, що встановився, тобто $dc/d\tau = 0$. Тоді рівняння (7) буде таким:

$$Dd^2C/dx^2 - w_x dc/dx = 0. \quad (3.8)$$

Нехай у межах шару δ швидкість руху розплаву w_x дорівнює швидкості росту кристала V , тобто $w_x = -V$; концентрація домішки у твердій фазі дорівнює C_S , а в глибині рідкої фази (при $x > \delta$) C_L – середній концентрації домішки в розплаві; $C_L(0)$ – концентрація домішки в розплаві на межі поділу фаз при $x = 0$. Граничні умови визначають із рівності потоків домішки, підведеного до межі поділу фаз за рахунок

відтискування із твердої фази, і відведеного від неї внаслідок дифузії. Таким чином,

$$\begin{aligned} V[C_L(0) - C_S] + DdC/dx &= 0 \text{ при } x = 0, \\ C &= C_L \text{ при } x = \delta. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Розв'язок рівняння (8) із граничними умовами (9) при $x = 0$ має вигляд:

$$\frac{C_L(0) - C_S}{C_L - C_S} = \exp\left(\frac{V\delta}{D}\right) \quad (3.10)$$

Вводячи рівноважний $K_0 = C_S/C_L(0)$ і ефективний $K = C_S/C_L$ коефіцієнти розподілу й позначаючи $V\delta/D = \Delta$, одержимо рівняння, що зв'яже їх між собою:

$$K(V) = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)\exp(-\Delta)} \quad (3.11)$$

Як видно, значення K залежить від швидкості вирощування кристала V , а також від значення δ і коефіцієнта дифузії домішки в розплаві D . Величина D для більшості систем напівпровідник-домішка (у розплаві) лежить у діапазоні 10^{-5} – 10^{-4} см²/с, а значення δ може мінятися від 1 до 10^{-3} см залежно від умов вирощування; V звичайно вибирають ≈ 1 – 3 мм/год. Δ – безрозмірна величина, названа приведеною швидкістю кристалізації. Збільшення приведеної швидкості кристалізації Δ зміщає K в бік 1 незалежно від значення рівноважного коефіцієнта поділу K_0 . І, навпаки, зменшення Δ наближає K до K_0 .

Зрозуміло, що для підвищення ефективності процесу очищення необхідно гранично наблизити значення K до K_0 , що може бути досягнуто зменшенням швидкості кристалізації. Того ж ефекту можна досягти, проводячи очищення кристалізацією в умовах інтенсивного перемішування рідкої фази. У цьому випадку відведення домішки від фронту кристалізації (при $K_0 < 1$) в основному здійснюється не за рахунок дифузії в рідкій фазі, а за рахунок конвекції, що суттєво зменшує вміст домішки біля фронту кристалізації порівняно з її вмістом, одержуваним без перемішування, і зменшує K , наближаючи його до K_0 .

3.3. Методи очищення кристалізацією

Розглянемо принципи основних методів очищення кристалізацією. Для того, щоб забезпечити одержання матеріалу із граничним ступенем чистоти кристалізаційними методами, необхідно, щоб кристалізація починалася в заданому місці й відбувалася в певному напрямку, тобто необхідно створити чітку межу між твердою й рідкою фазами й забезпечити її повільний і рівномірний рух уздовж злитка, що очищується. Ці умови досягаються створенням градієнта температури, що забезпечує *спрямоване відведення тепла й спрямоване просування фронту кристалізації*. При цьому, залежно від значень K , домішка буде або «захоплюватися» твердою фазою ($K > 1$), звільняючи від неї розплав, або відтискуватися від межі поділу в розплав ($K < 1$). У першому випадку частини злитка, що кристалізуються пізніше, будуть чистіше попередніх; у другому випадку найбільш чистою виявляється початкова частина злитка. При розгляді процесів очищення кристалів, вирощуваних із розплаву, усе різноманіття методів вирощування кристалів спрямованою кристалізацією можна звести до двох ідеалізованих схем: нормальної спрямованої кристалізації й зонної плавки. Зокрема, першою схемою описується процес очищення кристалів, вирощуваних широко використовуваним у промисловості методом витягування кристалів із розплаву.

У методі *нормальної спрямованої кристалізації (метод Бріджмена)* речовину розплавляють у тиглі заданої форми, який потім повільно охолоджують із одного кінця, здійснюючи звідти спрямовану кристалізацію.

У методі *витягування кристалів із розплаву (метод Чохральського)* у розплав опускають затравку у вигляді невеликого монокристала, яку потім переміщують догори. Затравка захоплює за собою рідкий стовпчик, який, потрапляючи в зону більш низької температури, безупинно кристалізується.

При *зонному плавленні* у злитку речовини розплавляють тільки невелику зону, яку переміщують уздовж зразка. По мірі її

спрямованого просування, перед зоною відбувається плавлення речовини, а позаду – її кристалізація.

Ступінь чистоти речовини й розподіл домішки уздовж кристала в кожній з ідеалізованих схем різняться і є характеристиками схеми. У наш час зонне плавлення стало одним із найпоширеніших кристалізаційних методів, застосовуваних для глибокого очищення багатьох матеріалів, а два інші методи використовуються для вирощування монокристалів.

Контрольні запитання до розділу 3

1. Назвіть кристалізаційні методи очищення і те, на якій основній властивості матеріалу вони базуються.
2. Дайте класифікацію матеріалу залежно від ступеня хімічної чистоти.
3. На які класи поділяють особливо чисті речовини для напівпровідникової техніки?
4. Вкажіть відмінність між рівноважним та ефективним коефіцієнтами розподілу.
5. Назвіть основні методи очищення кристалізацією.

Розділ 4. Вирощування об'ємних напівпровідникових монокристалів

4.1. Одержання кристалів із рідкої фази

Усі технологічні методи вирощування монокристалів із рідкої фази можна поділити на дві групи: вирощування із власних розплавів і вирощування з розчинів.

Розплав – це рідка фаза, склад якої відповідає складу нелегованої речовини або сполуки, що кристалізується.

Розчин – це рідка фаза, склад якої відрізняється від складу вирощуваної нелегованої речовини або сполуки.

Процес кристалізації з рідкої фази складається з наступних етапів: 1) підведення компонента, що кристалізується, до поверхні росту (фронту кристалізації); 2) поверхневої дифузії (міграції по поверхні росту й вбудовування атомів у кристал); 3) дифузії в об'ємі кристала (міграції в кристалі); 4) відведення прихованої теплоти кристалізації від поверхні росту.

Одним з основних параметрів, що характеризують процес кристалізації, є швидкість росту кристалів. Вона залежить від способу й швидкості підведення компонента до поверхні росту, механізму росту кристалічної грані й інтенсивності відведення тепла від фронту кристалізації. Істотною особливістю росту з рідкої фази порівняно з ростом із газоподібної фази є те, що підведення матеріалу до зростаючої грані кристала забезпечується в основному об'ємною дифузією з рідкої фази, тому що навіть в умовах інтенсивного перемішування розплаву (розчину) у поверхні зростаючої грані кристала завжди є тонкий шар нерухомої рідини – *дифузійний шар*. Швидкість росту кристала в таких умовах буде тим менша, чим більша товщина дифузійного шару. Однак не слід повністю нехтувати й живленням щаблів (зламів) за допомогою поверхневої дифузії адсорбованих частинок на зростаючій грані.

Механізм росту кристалічної грані визначається головним чином її будовою, як і у випадку росту кристалів із газоподібної фази. Атомно-шорсткуваті (несингулярні) поверхні ростуть за

правилами нормального механізму. У цьому випадку щільність центрів росту порівнянна із щільністю розташування поверхневих атомів і, як показують розрахунки для випадку росту кристалів з розплаву, швидкість росту поверхні пропорційна переохолодженню на фронті кристалізації ($V \sim \Delta T$). Атомно-гладкі (сингулярні й віцинальні) поверхні ростуть за правилами шаруватого механізму при двовимірному утворенні зародків росту ($V \sim \Delta t \exp(-1/\Delta T)$) і за шарувато-спірального механізму за участю гвинтових дислокацій ($V \sim (\Delta T)^2$). Аналіз процесів росту кристалів із розчину показує, що в цьому випадку, так само як і у випадку росту кристалів із газоподібної фази, при малих перенасиченнях залежність швидкості росту поверхні за шарувато-спірального механізму від перенасичення близька до параболічної, а при більших перенасиченнях стає лінійною. Величина переохолодження розплаву або перенасичення розчину визначає макроформу кристала, що утворюється. При мінімальному переохолодженні (перенасиченні) утворюються монокристали, що не мають огранки (найбільш рівноважна форма росту), при більших переохолодженнях (перенасиченнях) – монокристали, що мають огранку, при ще більших переохолодженнях (перенасиченнях) – дендрити (найменш рівноважна форма росту). Зовнішня форма монокристалів, що не мають огранки, визначається симетрією теплового поля, в якому відбувається ріст кристала. Центри кристалізації розростаються завдяки підведенню речовини, що кристалізується, з рідкої фази до фронту кристалізації (процес масоперенесення). При цьому теплота, що виділяється при кристалізації, повинна відводитись від поверхні поділу фаз, щоб витримувалися температурні умови кристалізації. Якщо зовнішнє тепловідведення відсутнє, то теплота кристалізації підвищує температуру системи, і ріст твердої фази при досягненні температури плавлення $T_{пл}$ припиняється. Для безперервного росту твердої фази необхідна наявність і сталість температурного градієнта, а швидкість росту при цьому буде визначатися інтенсивністю відведення тепла.

Таким чином, процеси тепло- і масоперенесення поряд із кінетичними явищами на поверхні росту відіграють визначальну роль у кінетиці кристалізації. Вони можуть бути описані

сукупністю диференційних рівнянь тепло- і масоперенесення. Строгий аналітичний розв'язок такої системи рівнянь у більшості випадків вкрай важкий. Тому розв'язок конкретного завдання часто проводять приблизно, із залученням поняття про стадію, що лімітує процес. *Стадією, що лімітує* процес кристалізації, називається найбільш повільний її етап, який і буде визначати швидкість росту монокристала.

4.2. Вирощування кристалів із розплаву

Вирощування кристалів із розплаву є найпоширенішим промисловим процесом, тому що порівняно з іншими методи вирощування з розплаву мають найвищу продуктивність. Це зумовлено тим, що в розплавах дифузійні процеси в рідкій фазі (дифузія до фронту кристалізації компонентів фази, що кристалізуються) не є стадією, що лімітує, процес. За допомогою цих методів можна одержувати досить чисті кристали Ge і Si з високими швидкостями росту (до 10 мм/год), що більш ніж у сто разів перевищує швидкості росту кристалів при вирощуванні іншими методами. Стосовно до багатокомпонентних напівпровідників, ріст із розплаву є порівняно простим процесом, якщо ці матеріали плавляться конгруентно або якщо вони мають невисокі тиски парів компонентів при температурі плавлення.

А якщо ні, то методика вирощування й апаратура процесу значно ускладнюються.

Однак методи вирощування кристалів із розплаву мають і певні недоліки. Вирощування кристалів із розплавів вимагає використання високих температур росту, що в ряді випадків може створювати проблеми при контролі температурних градієнтів, необхідних для вирощування кристалів високої структурної досконалості. Високі температури вимагають також більш високих енергетичних витрат при вирощуванні й сприяють забрудненню розплаву, якщо він перебуває в тиглі.

В основі всіх методів вирощування монокристалів із розплаву лежить *спрямована кристалізація* розплаву, при якій зародження й ріст кристала при наявності переохолодження ΔT у розплаві здійснюються на одній фазовій межі, а теплота від

фронті кристалізації відводиться переважно в одному напрямку. Це дозволяє кристалізувати розплав у вигляді одного монокристала. Методи спрямованої кристалізації поділяються на три групи: методи *нормальної спрямованої кристалізації*; методи *витягування з розплаву*; методи *зонного плавлення*.

4.2.1. Методи нормальної спрямованої кристалізації. Метод Бріджмена

У методах нормальної спрямованої кристалізації заготовка розплавляється повністю, а потім розплав кристалізується з одного кінця. Загальним для цих методів є ріст кристала в контакт з стінками тигля, що містить розплав. Створення переохолодження на фронті кристалізації здійснюють шляхом переміщення тигля з розплавом відносно нагрівача, що створює теплове поле із градієнтом температури, або шляхом переміщення нагрівача відносно тигля. Кристалізація також можлива й при охолодженні нерухомого тигля з розплавом у тепловому полі з температурним градієнтом (одержувані шляхом нерівномірного намотування печі) при програмному зниженні потужності печі. Залежно від розташування тигля з матеріалом розрізняють горизонтальний і вертикальний методи нормальної спрямованої кристалізації. Вертикальний метод одержав назву методу Бріджмена (рис. 4.1).

Методом Бріджмена в основному отримують багатокомпонентні напівпровідникові матеріали [8, 9]. Як вихідні речовини для синтезу сплавів використовують високочисті елементарні речовини у кількостях, розрахованих відповідно до маси та складу одержуваного напівпровідникового кристала. Для синтезу використовують ампули із товстостінного (2–3 мм товщина стінки) кварцу. Застосування ампул із товщиною стінок менше 2 мм збільшує ймовірність їх руйнування при синтезі. Перед завантаженням ампули протравлюють у суміші 1ч. HF + 1ч. H₂O, потім промивають і пропарюють дистильованою водою. Після цього їх сушать при $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ у вакуумі.

Якщо при синтезі та (або) вирощуванні напівпровідникового матеріалу використовується агресивна

речовина, яка взаємодіє з кварцом, то внутрішню частину ампул вкривають піролітичним вуглецем. Для цього використовують термічне розкладання на киснево-газовому пальнику ОСЧ ацетону. У випадку необхідності ще більшого захисту кварцу виготовляють графітові тиглі, які вставляються в ампули. Після графітизації ампула повторно просушується і знаходиться весь час під вакуумом до завантаження в неї вихідних компонентів. При температурах менших 1000 °С синтез і вирощування монокристалів проводять в одних і тих же ампулах, тому останні виготовляють із відтягнутим конічним дном із кутом порядку 30–40 град, що збільшує ймовірність одержання монокристала.

В ампулу завантажують шихту. Процес завантаження шихти в ампулу здійснюють так. У першу чергу зважують та завантажують в ампулу матеріали, що не взаємодіють із повітрям, потім проводять підготовку матеріалів, вкритих оксидною плівкою (для чого їх поміщують у розбавлену кислоту), і завантажують їх, роблять на ампулі перетяжку, після чого заливають в останню чергу рідкі компоненти, наприклад – ртуть, і ставлять ампулу на відкачування. Відкачану до тиску 10^{-5} мм рт.ст. ампулу в місці перетяжки запаюють під вакуумом.

Синтез проводять в електричній трубчастій печі. Для прискорення реакції між компонентами, в яких густини сильно відрізняються, і одержання однорідних злитків у процесі синтезу, технологічна установка обладнується пристроєм для коливального руху печі з ампулою. Для забезпечення рівномірного нагрівання по довжині ампули з шихтою, а також для запобігання руйнуванню печі у разі вибуху ампули, остання поміщається в циліндричний контейнер, виготовлений із товстостінної жароміцної нержавіючої сталі. Синтез напівпровідникових сполук та твердих розчинів проводять із використанням діаграм стану. При їх відсутності температуру, при якій проводять синтез і вирощування монокристалів, підбирають експериментально з урахуванням діаграм стану для твердих розчинів та сполук, які входять до складу нових напівпровідникових матеріалів і температур плавлення та кипіння елементарних матеріалів, що входять до їх складу.

У процесі синтезу температуру підвищують дуже повільно (~ 100 год) з витримками ~ 50 год при температурах плавлення компонентів (під час витримки при температурі плавлення компонентів для кращого перемішування і реакції між ними вмикається коливальний пристрій печі на 10–30 хв) і 150 год при температурі плавлення сплавів. Таке повільне нагрівання дає можливість вихідним компонентам краще прореагувати один з одним, внаслідок чого зменшується парціальний тиск їх парів. При швидкому нагріванні великий тиск парів компонентів може привести до вибуху ампули.

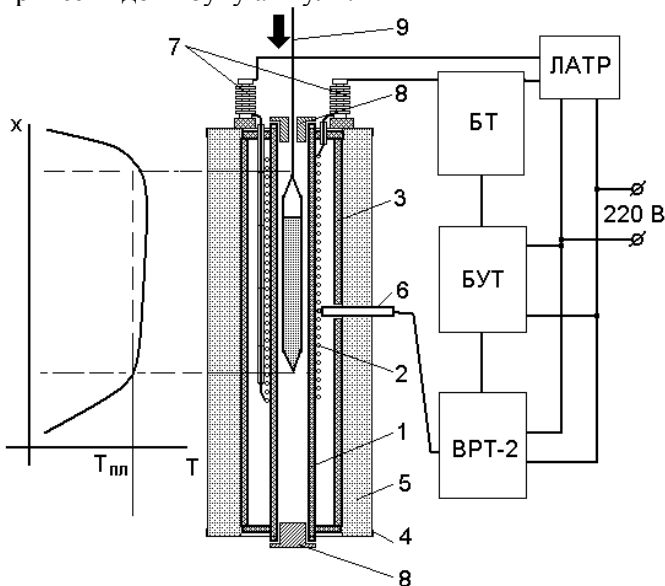


Рис. 4.1. Блок-схема установки для вирощування монокристалів методом Бріджмена та температурний розподіл уздовж печі:

1 – керамічна трубка; 2 – ніхромовий дріт; 3 – керамічна труба; 4 – металевий корпус; 5 – термоізолюючий азбестовий наповнювач; 6 – термопара; 7 – клєми; 8 – керамічні кришки; 9 – кварцовий шток з ампулою; БУТ – блок керуючих тиристорів; БТ – блок тиристорів (силових); ВРТ-2 – високоточний регулятор температури

Після витримки при температурі плавлення сплаву електропіч переводять із горизонтального у вертикальне

положення і сплав охолоджують до кімнатної температури з такою ж швидкістю, як і нагрівали.

Після попереднього синтезу, або якщо це дозволяє технологія, то відразу з несплавленої шихти одержують монокристали методом Бріджмена. У випадку, якщо температура синтезу була більшою за 1000 °С, синтезовані сплави перевантажують у нові ампули. Установка для одержання монокристалів методом Бріджмена (рис. 4.1) складається із трубчастого нагрівника (керамічна труба з намотаною на ній ніхромовою дротиною), блока живлення з пристроєм регулювання температури і механізму переміщення ампули.

Ампулу підпаюють до кварцового штока і підвішують за допомогою штока на тонкій ніхромовій дротинці всередині печі. При цьому її верхня частина повинна знаходитись при температурі на ~20 °С вищій, ніж температура плавлення матеріалу, що частково попереджує зміну складу розплаву. Інша частина ампули розташовується в ізотемпературній ділянці печі. Поміщену в піч ампулу повільно нагрівають зі швидкістю 20–25 град/год до температури плавлення. Після витримки при температурі плавлення (~40 год) вмикають механізм переміщення ампули зі швидкістю 0,1–16 мм/год через градієнт температур ~30 град/см. Температуру при вирощуванні монокристалів стабілізують за допомогою регулятора температури.

Температуру розплаву (трохи вищу або таку, що дорівнює температурі плавлення), форму фронту кристалізації і швидкість опускання ампули підбираються дослідним шляхом, виходячи із експериментальних даних, одержаних на вирощених кристалах (якість сколів, форма фронту кристалізації, розподіл компонентів вздовж злитка, концентрація носіїв заряду та ін.).

4.2.2. Методи витягування кристалів із розплаву. Метод Чохральського

Принцип методу витягування кристалів із розплаву вперше був запропонований Чохральським у 1916 р. Зараз існує значна кількість різних його модифікацій. Суть методу полягає в

наступному: вихідний матеріал (у вигляді порошку або шматків полікристалів), що пройшов стадію ретельного очищення, завантажують у тигель і нагрівають до розплавлення. Процес проводять у вакуумі або в атмосфері інертного газу. Кристал-затравка розміром у кілька міліметрів, встановлений в охолоджуваний кристалотримач і зорієнтований у потрібному кристалографічному напрямку, занурюють у розплав. Після часткового підплавлення затравки й досягнення певного температурного режиму починається витягування таким чином, щоб кристалізація розплаву йшла від кристала-затравки.

Діаметр зростаючого кристала регулюється підбором швидкості витягування й нагрівання розплаву.

Установка для вирощування кристалів методом Чохральського має чотири основні вузли (рис. 4.2): 1) піч, в яку входять тигель, механізм обертання, нагрівач, джерело живлення й камера; 2) механізм витягування кристала, що містить стрижень із кристалом-затравкою, механізм обертання кристала-затравки й пристрій для затискача кристала; 3) пристрій для керування складом атмосфери, що побудований з газових джерел, витратовимірників, системи продувки й вакуумної системи; 4) блок керування, який містить мікропроцесор, датчики й пристрої виводу.

Розглянемо більш докладно основні стадії технологічного процесу вирощування монокристала методом Чохральського.

Безпосередньо перед початком вирощування кристала проводять витримку розплаву при температурі, що помітно перевищує температуру плавлення. Така витримка необхідна для очищення розплаву від летючих домішок, які, випаровуючись із розплаву, осаджуються на холодних частинах камери. На поверхні розплаву не повинно бути плівок або сторонніх частинок, тому що вони можуть приводити до утворення полікристалів замість необхідних монокристалів. Після очищення розплаву його температура знижується до температури, що перевищує температуру плавлення матеріалу несуттєво. Крім того, система нагрівачів, екранів, підставки для тигля повинна забезпечувати такий розподіл температури в розплаві, щоб кристалізація почалася в точці занурення затравки.

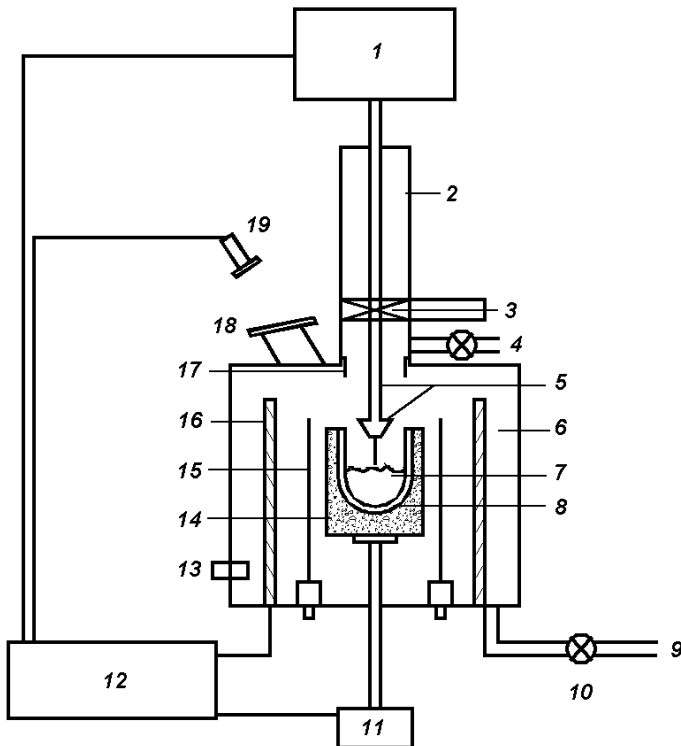


Рис. 4.2. Схема установки для вирощування кристалів за методом Чохральського. 1 – затравковий шток, пристрій піднімання й обертання; 2 – верхній кожух; 3 – ізолюючий клапан; 4 – газовий вхід; 5 – тримач затравки й затравка; 6 – камера високотемпературної зони; 7 – розплав; 8 – тигель; 9 – вихлоп; 10 – вакуумний насос; 11 – пристрій обертання й піднімання тигля; 12 – система контролю й джерело енергії; 13 – датчик температури; 14 – п'єдестал; 15 – нагрівач; 16 – ізоляція; 17 – труба для продувки; 18 – оглядове вікно; 19 – датчик для контролю діаметра зростаючого злитка.

Цьому випадку відповідає зниження температури розплаву від стінок і дна тигля до центральної частини розплаву. Температура в центральній частині розплаву повинна незначно перевищувати температуру плавлення матеріалу. Температура ж

стінок тигля протягом усього процесу повинна бути вище $T_{пл}$ (щоб уникнути паразитної кристалізації на стінках тигля).

Потім прогрівають затравку шляхом витримки її над розплавом при температурі більш близькій до температури кристалізації. Це необхідно для запобігання термоудару в момент контакту більш холодної затравки з поверхнею розплаву, тому що термоудар приводить до істотного збільшення щільності дислокацій у затравці, які проростають у вирощуваний кристал, погіршуючи його структурну досконалість.

Якості затравки приділяють особливу увагу, оскільки її структурна досконалість багато в чому визначає досконалість вирощуваного кристала. Затравку вирізають із монокристалів, кристалографічно зорієнтованих щодо напрямку витягування певним чином, з мінімальною щільністю дислокацій. Поверхневі порушення видаляють хімічним травленням і поліруванням. Переріз затравки (що має форму квадрата або трикутника) роблять мінімально можливим для того, щоб число дислокацій, наслідуваних вирощуваним монокристалом і виникаючих внаслідок термоудару, було мінімальним. Однак переріз затравки не повинний бути занадто малим, інакше відбудеться розрив між затравкою і вирощуваним монокристалом при витягуванні. Затравка повинна бути зорієнтована таким чином, щоб полегшити рух і вихід на поверхню кристала дислокацій, що проросли із затравки, і забезпечити максимальну симетризацію форми зростаючого кристала. Наприклад, кристали зі структурою типу алмаза на практиці часто вирощують уздовж напрямку $\langle 111 \rangle$, перпендикулярного площині з тими ж індексами, тому що площини $\{111\}$ є площинами ковзання, в яких легко переміщуються дислокації, утворені різними джерелами. Прагнення до вирощування симетричних монокристалів (циліндри з постійним за довжиною діаметром) має таке пояснення: однорідність форми означає однорідність і симетрію теплового режиму росту монокристалів, сталість швидкості кристалізації і, в остаточному підсумку, однорідність електрофізичних параметрів за довжиною й поперечним перерізом кристала. Як правило, для максимальної симетризації

теплового режиму системи тигель і зростаючий кристал обертаються в протилежних напрямках, при цьому забезпечуються й найкращі умови перемішування розплаву. Після прогрівання затравки її кінець занурюють у перегрітий розплав і частково підплавляють з метою видалення поверхневих дефектів і забруднень. При цьому межа поділу розплав–затравка виявляється розташованою над поверхнею розплаву. Висота розташування межі поділу залежить від ступеня перегрівання розплаву й умов тепловідведення від затравки.

У першій наближенні можна вважати фронт кристалізації при витягуванні плоским (рис. 4.3). Тоді висоту циліндричного стовпа розплаву можна оцінити, порівнюючи вагу стовпа рідини, що висить на затравці, силам поверхневого натягу, що діють по колу фронту кристалізації:

$$\pi r^2 h \rho_l g = 2\pi r \sigma, \quad (4.1)$$

$$h = 2\sigma / r \rho_l g, \quad (4.2)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу розплаву; ρ_l – щільність розплаву; g – прискорення сили ваги; r – радіус стовпа розплаву; h – висота стовпа розплаву.

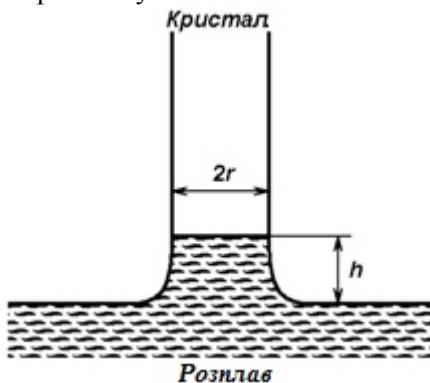


Рис. 4.3. Положення межі поділу кристал–розплав при вирощуванні кристалів методом Чохральського

При сильному перегріванні розплаву можливий розрив стовпа при витягуванні; при занадто низькій температурі розплаву навколо затравки утворюється ділянка

переохолодження, внаслідок чого навіть при відсутності переміщення відбувається помітне нарощування кристала на затравку.

Тому витягування кристала необхідно починати при проміжній між двома цими випадками температурі, тобто коли затравка зчеплена з розплавом, але росту кристала ще не відбувається. При витягуванні кристалізація відбувається на межі поділу.

На початковій стадії витягування після оплавлення затравки формують так звану шийку монокристала. При цьому, як правило, діаметр шийки не перевищує лінійного розміру поперечного перерізу затравки, а довжина становить кілька її діаметрів. Формування шийки роблять знижуючи температуру розплаву з великою лінійною швидкістю, що відповідає появі великих осьових градієнтів температури. Це приводить до пересичення вакансіями ділянки монокристала поблизу фронту кристалізації, що при відповідній кристалографічній орієнтації затравки полегшує рух і вихід на поверхню кристала дислокацій, що проросли із затравки. Після операції формування шийки за допомогою варіювання температурних умов росту кристала здійснюється розрощування монокристала від розмірів шийки до номінального діаметра злитка, тобто «вихід на діаметр». Кут розрощування робиться досить малим для запобігання виникнення термічних напруг і відповідно збільшення щільності дислокацій.

Після виходу на діаметр температурні умови вирощування кристала стабілізують із метою одержання монокристалічного злитка високої структурної досконалості. Провідна роль на даному етапі належить тепловим умовам процесу, тому що вони визначають градієнти температури в кристалі й розплаві, від яких, у свою чергу, залежать форма фронту кристалізації, швидкість росту кристала, діаметр, структурна досконалисть і, в остаточному підсумку, електрофізичні параметри вирощуваного кристала.

Істотний вплив на процеси теплопередачі виявляє характер атмосфери в ростовій камері. При вирощуванні кристалів у вакуумі теплопередача здійснюється тільки шляхом випромінювання. У газоподібному середовищі основну роль у

процесі теплопередачі відіграють конвекційні процеси. У цьому випадку інтенсивність теплопередачі зростає зі збільшенням тиску газу і його теплоємності. Будь-які зміни теплового балансу на межі поділу кристал–розплав порушують умови росту, що встановилися, й приводять до змін діаметра вирощуваного злитка, що, як правило, супроводжується виникненням різних структурних дефектів у кристалі.

Обов'язковою умовою для вирощування монокристалів є висока стабільність швидкості витягування, швидкостей обертання зростаючого кристала й тигля з розплавом, сталість потужності, що підводиться до джерела нагрівання тигля. Для стабілізації умов росту сучасні установки для вирощування кристалів оснащені автоматизованими системами підтримки температури нагрівача, безперервного контролю діаметра вирощуваного злитка, підйому й обертання тигля й кристала. Найбільш перспективними керуючими системами є цифрові мікропроцесорні системи. Вони дозволяють зменшити особисту участь оператора в процесі вирощування й дають можливість організувати програмне керування багатьма етапами технологічного процесу.

Процес вирощування кристала завершується відривом його від розплаву. Перед відривом діаметр кристала плавно зменшують, створюючи зворотний конус, щоб послабити тепловий удар, що приводить до збільшення дислокацій у кінцевій частині злитка. Потім роблять досить повільне охолодження вирощеного кристала для запобігання утворення в матеріалі термічних напруг і дислокацій. Для цього після відриву монокристал піднімають на невелику відстань над розплавом і повільно знижують температуру нагрівача.

Основні переваги методів витягування кристалів із розплаву порівняно з методами нормальної спрямованої кристалізації наступні:

1. Кристал росте у вільному просторі, не зазнаючи ніяких механічних впливів з боку тигля; при цьому розміри зростаючого кристала можна довільно змінювати в межах, що допускаються конструкцією установки.

2. Є можливість візуального спостереження за процесом росту кристала, що витягується. Це дозволяє зіставляти

властивості одержуваних кристалів з умовами їх вирощування й оптимізувати технологічний процес.

3. Є можливість використання затравки мінімального розміру.

Масштаби застосування методу витягування кристалів із розплаву можна проілюструвати на прикладі кремнію. У цей час прилади на основі кремнію становлять ~98% усіх вироблених у світі напівпровідникових приладів, а основну масу монокристалічного кремнію (світовий випуск якого перевищує 2 тис. т на рік) вирощують методом витягування з розплаву. Безупинно удосконалюється технологічна апаратура, використовувана при виробництві Si. У результаті вирощені кристали досягають у діаметрі 300 мм і довжини в кілька метрів. Кристали зазначених розмірів вирощуються практично бездислокаційними. Цей же метод застосовують і для вирощування більшості напівпровідникових сполук, що мають не занадто високі тиски парів своїх компонентів.

4.2.3. Вирощування кристалів методами зонної плавки

Зонна плавка може проводитися в тиглі й без тигля. У «тигельному» варіанті, так само як і у випадку нормальної спрямованої кристалізації, попередньо очищений матеріал завантажується в тигель, в одному кінці якого розташовується монокристалічна затравка. Тигель розміщують у кварцовій трубці, яка, як правило, заповнюється інертним газом. Вузька рідка зона створюється за допомогою спеціального нагрівача, який, переміщаючись уздовж кварцової трубки, забезпечує пересування зони розплаву уздовж оброблюваного злитка і, відповідно, ріст кристала (рис. 4.4, а).

З погляду процесу кристалізації метод «тигельної» зонної плавки мало чим відрізняється від методу нормальної спрямованої кристалізації з усіма його недоліками (наявність стінок тигля й вільної поверхні, що не дозволяє забезпечити повну симетризацію теплового режиму). Однак є й переваги. Перевагою методу «тигельної» зонної плавки порівняно з методом нормальної спрямованої кристалізації є те, що час, протягом якого розплав перебуває в контакт з матеріалом тигля,

у цьому випадку менше, а тому й забруднення матеріалу менш значне. Крім того, використовуючи метод зонної плавки, можна регулювати ширину розплавленої зони, створювати уздовж злитка кілька окремих розплавлених зон, а також застосовувати монокристалічну затравку.

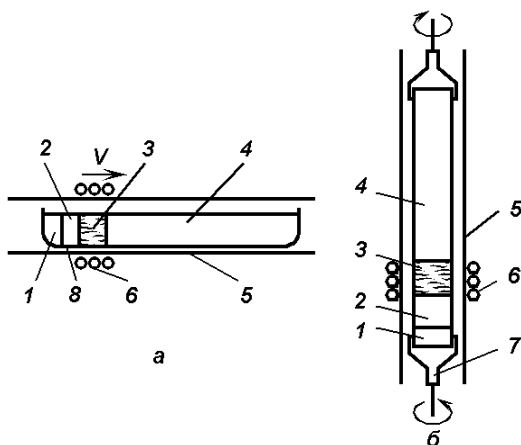


Рис. 4.4. Схема вирощування монокристалів методом зонної плавки: *а* – горизонтальна зонна плавка; *б* – вертикальна безтигельна зонна плавка (1 – затравка; 2 – вирощуваний кристал; 3 – розплавлена зона; 4 – вихідний матеріал; 5 – стінки герметичної камери; 6 – індуктор; 7 – кристалотримач; 8 – тигель)

Розглянемо схему установки безтигельної вертикальної зонної плавки (рис. 4.4, *б*). У затискачах (цангах) розташована заготовка – циліндричний або плоский (спочатку) стрижень матеріалу, що перекристалізовується – і монокристалічна затравка. Розплавлення зони, як і в горизонтальній плавці, здійснюється за допомогою нагрівача. Залежно від значення питомого електричного опору вихідного матеріалу формування розплавленої зони здійснюється або за допомогою високочастотного нагрівання (індукційне нагрівання), або за допомогою електронно-променевого нагрівання, або сфокусованим випромінюванням джерела світла. Такі способи нагрівання не вносять забруднень в оброблюваний матеріал. Індукційне нагрівання краще, оскільки воно забезпечує ефективне

перемішування розплаву і, отже, вирівнювання його складу. Він найчастіше використовується при зонній плавці Si і деяких інших напівпровідникових матеріалів.

Електронно-променеве нагрівання використовується для тугоплавких матеріалів, що не розпадаються, а радіаційний – для обробки непровідних і матеріалів, що дисоціюють, в атмосфері парів. Спеціальні механізми забезпечують обертання верхньої й нижньої частин стрижня відносно один одного (з метою перемішування розплаву й симетризації теплового режиму). Рух зони уздовж зразка здійснюється або його переміщенням відносно джерела нагрівання, або переміщенням нагрівача відносно зразка. Розплав у межах зони втримується силами поверхневого натягу. До важливих переваг кристалізації методом вертикальної зонної плавки відноситься можливість вирощування кристалів без використання тиглів. У цьому випадку не відбувається забруднення розплаву за рахунок розчинення в ньому матеріалу тигля, а у вирощуваному кристалі не виникають дефекти внаслідок відмінності коефіцієнтів лінійного розширення кристала й матеріалу тигля. Метод вертикальної зонної плавки широко застосовується при вирощуванні особливо чистих монокристалів напівпровідників, а також матеріалів із високою температурою плавлення, що володіють у розплавленому стані високою реакційною здатністю, а також однорідно легованих напівпровідникових матеріалів.

Принципи одержання бездислокаційних монокристалів на затравці при зонній плавці такі ж, як і при витягуванні монокристалів із розплаву, але при цьому площа перетину кристала звичайно має розміри, близькі до діаметра затравки.

Суттєво збільшити діаметр кристала, вирощуваного безтигельною зонною плавкою, дозволяє модифікація цього методу, а саме: використання індуктора (нагрівача), діаметр якого менше діаметра стрижня, що переплавляється (рис. 4.5). Суть методу полягає в наступному. Заготовку 4, яка підлягає переплавленню, закріплюють у верхньому тримачі. Співвісно з верхнім тримачем знизу розташовують монокристалічну затравку 1. На нижньому кінці заготовки за допомогою індуктора 2 створюється крапля розплаву 3, яка втримується на

ній за рахунок сил поверхневого натягу. До краплі, що утворилася, підводять затравку до зіткнення з розплавом і повного її змочування.

Далі індуктор переміщується відносно заготовки нагору, у результаті чого заготовка над індуктором розплавляється, а під індуктором розплав кристалізується на затравку, утворюючи монокристал. Верхній і нижній тримачі обертаються в протилежних напрямках, що сприяє перемішуванню розплаву, симетризації теплового поля й вирощуванню кристала циліндричної форми. Застосування цього методу в технології Si дозволило збільшити діаметр вирощуваних монокристалів до 100 мм. Існують і інші різновиди методу зонної плавки: вирощування монокристалів із п'єдесталу, метод Вернейля.

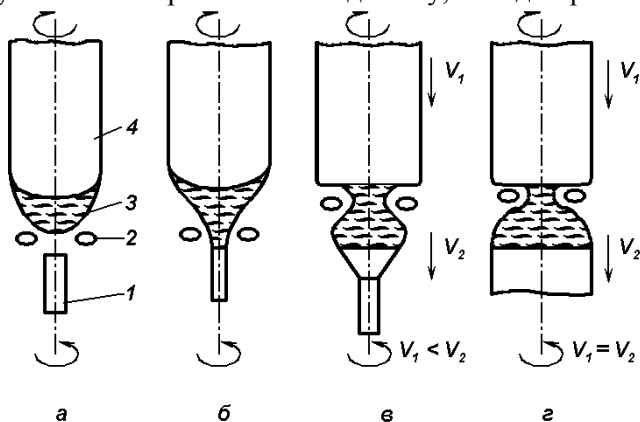


Рис. 4.5. Етапи процесу вирощування кристала методом безтигельної зонної плавки, коли діаметр індуктора менше діаметра стрижня, що переплавляється (V_1 і V_2 – швидкості руху стрижня й затравки відповідно): а – створення краплі розплаву; б – змочування затравки; в – вихід на діаметр; г – вирощування кристала постійного діаметра

Основними недоліками безтигельної зонної плавки є труднощі керування величинами температурних градієнтів поблизу фронту кристалізації й труднощі керування розподілом температур уздовж злитка, що веде до досить високої концентрації власних дефектів у вирощуваних кристалах.

4.3. Одержання кристалів із газоподібної фази

Ріст із газоподібної фази застосовується в основному для вирощування тонких епітаксійних плівок, які використовуються в технології напівпровідникових приладів, і для одержання невеликих монокристалів тугоплавких матеріалів, а також напівпровідникових сполук, які плавляться з розкладанням. Крім того, оскільки високопродуктивні методи вирощування монокристалів із розплавів не завжди забезпечують високу однорідність їх властивостей, то для одержання особливо якісних невеликих кристалів напівпровідників використовуються методи вирощування з газоподібної фази. Ці методи, природно, не усувають усі причини, що приводять до дефектності кристалів. Процеси вирощування монокристалів із газоподібної фази теж досить чутливі до коливань зовнішніх умов і складу живлячої фази. Однак вплив цих коливань значно згладжений завдяки малим швидкостям росту, що сприяють наближенню до рівноважних умов росту.

Сам процес росту кристалів із газоподібної фази складається з тих же етапів, що й процес кристалізації з рідкої фази: 1) підведення компонента, що кристалізується, до поверхні росту (процеси масоперенесення); 2) поверхнева дифузія (міграція по поверхні росту й вбудовування атомів у кристал); 3) дифузія в об'ємі кристала (міграція в кристалі); 4) відведення теплоти кристалізації від поверхні росту (процеси теплоперенесення). Відмінність процесів конденсації з газоподібної фази й кристалізації з рідкої фази полягає в тому, що при рості з газоподібної фази, як правило, не реалізується щільність контакту цієї фази із фронтом кристалізації. З технологічного погляду методи вирощування кристалів із газоподібної фази поділяються на три великі групи, що відрізняються способом доставки атомів від джерела до кристала, що росте:

- 1) метод сублимації-конденсації;
- 2) метод хімічних реакцій розкладання–відновлення;
- 3) метод хімічного транспорту.

У сучасній технології напівпровідників широко застосовуються технологічні процеси одержання монокристалів

із парової фази в системах зі зниженим тиском (у вакуумі). До переваг вирощування кристалів у вакуумі відносяться чистота умов одержання матеріалів і вивченість закономірностей масоперенесення у вакуумі, останнє дозволяє науково обґрунтувати й автоматизувати технологічні процеси.

Масоперенесення у вакуумі має наступні три основні стадії:

1) перехід речовини з конденсованої (твердої) фази в газоподібну; 2) перенесення речовини в просторі від джерела до підкладки при зниженому тиску газу; 3) конденсація парів речовини на підкладці.

Перша стадія – переведення речовини з конденсованої фази в газоподібну в основному здійснюється методами термічного випаровування або іонно-плазмового розпилення.

Суть процесу термічного випаровування полягає в нагріванні речовини (методами резистивного, електронно-променевого, високочастотного, світлового та ін.) до температури, коли енергія атомів на поверхні речовини стає вище їх енергії зв'язку із сусідніми атомами, у результаті чого вони переходять у парову фазу.

Іонне розпилення (яке часто називається катодним розпиленням) здійснюють шляхом імпульсної передачі енергії від іонів плазми атомам речовини з наступним радіаційним руйнуванням матеріалу. Іон плазми при зіткненні з атомами речовини передає їм частину своєї енергії. Якщо передана енергія перевищує граничну енергію зсуву атомів, то останні залишають свої місця. При достатньому запасі енергії ці первинні зміщені атоми зміщають інші атоми і т.д., у результаті чого уздовж шляху іона утворюються каскади зміщених атомів. Частина із цих атомів досягає поверхні кристала, що опромінюється, і залишає її.

Ріст кристала з парової фази, в основному, відбувається за шаруватим або шарувато-спіральним механізмом з відповідними залежностями швидкості росту V поверхні, що кристалізується, від пересичення.

Для вирощування кристалів із парової фази, так само як і для процесу вирощування з рідкої фази, можна ввести поняття про стадію, що лімітує процес. При вирощуванні з парової фази прийнято виділяти дифузійну й кінетичну ділянки росту. Якщо

стадією, що лімітує процес, є підведення матеріалу до поверхні росту (що здійснюється за допомогою молекулярної або конвекційної дифузії, а у вакуумі — за допомогою молекулярного потоку), то про такий процес росту говорять як про такий, що йде в «дифузійній області». Якщо стадією, що лімітує, є процес міграції й вбудовування в ґратки атомів на зростаючій поверхні, то процес росту йде в «кінетичній області». Якщо швидкості підведення матеріалу й міграційних процесів однакові, то говорять, що процес протікає в «перехідній області».

У випадку вирощування кристалів методами хімічних реакцій і хімічного транспорту хімічні процеси, пов'язані зі зміною хімічного складу й властивостей вихідної речовини, є найважливішою стадією технології одержання напівпровідникових матеріалів поряд з тепло- і масоперенесенням. Швидкість протікання хімічних процесів визначається законами хімічної кінетики. У більшості випадків при аналізі хіміко-технологічних процесів виділяють окремі, найбільш важливі сторони процесу, і розглядають їхній взаємний вплив. У першу чергу виділяють основну хімічну реакцію, що визначає вихід цільового продукту, і встановлюють особливості її протікання. У загальному випадку швидкість росту кристала з газової фази менша або порівнянна зі швидкістю гетерогенної хімічної реакції, тому що взаємодії реагентів, що перебувають у різних фазах, передує їхня доставка до поверхні поділу фаз і масообмін між фазами. У реальних умовах протікання більшості гетерогенних хіміко-технологічних процесів (процес росту кристала з газової фази) разом із хімічною реакцією необхідно враховувати супутні фізичні процеси, пов'язані з макростаном системи, що накладаються на неї. Гетерогенний хіміко-технологічний процес являє собою сукупність фізичних (тепло- і масоперенесення) і хімічних процесів. Для кількісної характеристики такого складного процесу росту припустимий поділ його на окремі стадії й аналіз кожної з них. Прийнято виділяти щонайменше три одночасно протікаючих стадії: 1) перенесення реагуючих речовин до поверхні поділу фаз (зони реакції); 2) хімічна взаємодія в зоні реакції; 3) відведення продуктів реакції із зони реакції. Характер

процесу росту може значно ускладнюватися умовами теплопередачі в зоні реакції (особливо при високих швидкостях вирощування кристалів, коли швидкість процесу переважно залежить від швидкості відведення прихованої теплоти кристалізації).

Загальна швидкість процесу буде визначатись швидкістю найповільнішої (що лімітує) стадії. Якщо найповільнішою ланкою процесу в методах хімічних реакцій і хімічного транспорту є підведення реагуючих речовин до зони реакції або відведення від неї продуктів реакції, то кінетика сумарного процесу буде лімітуватися дифузійним масоперенесенням (процес росту відбувається в дифузійній області). Якщо найповільнішою стадією процесу є хімічна взаємодія, то швидкість усього процесу буде визначатись швидкістю хімічних реакцій, і тоді вважається, що процес протікає в кінетичній області. При однакових швидкостях окремих стадій вважається, що процес протікає в перехідній області. Стадія, що лімітує гетерогенний хіміко-технологічний процес, визначається дослідним шляхом при вивченні впливу різних факторів технологічного режиму на загальну швидкість процесу. Як правило, швидкість росту кристала, вирощуваного з газової фази методами хімічних реакцій або хімічного транспорту, визначається швидкістю протікання хімічних реакцій.

4.3.1. Метод сублимації–конденсації

Метод сублимації–конденсації можна застосовувати для вирощування напівпровідникових сполук і твердих розчинів на їхній основі, що конгруентно плавляться, компоненти яких мають досить високі тиски парів (≈ 1 мм рт. ст.), а також у випадках, коли кристали матеріалів складно виростити іншими методами. Вирощування кристалів цим методом проводять у замкнених або проточних системах, у вертикальній або горизонтальній модифікації, із затравкою або без неї.

Сутність методу сублимації–конденсації полягає в сублимації (або випаровуванні) вихідної речовини й наступної конденсації пари на зростаючій поверхні. Метод характеризується тим, що склад зростаючого кристала

практично ідентичний складу джерела, а парова фаза складається тільки з атомів або молекул, що утворюють джерело й кристал. Залежно від парового середовища масоперенесення у замкнених системах здійснюється або молекулярними пучками (у вакуумі), або молекулярною або конвекційною дифузією. Стадією, що лімітує ріст, зазвичай є масоперенесення: підведення матеріалу, що кристалізується, до поверхні росту. Ріст кристала відбувається в дифузійній області.

Замкнена система реалізується у вакуумованій і запаяній кварцовій ампулі. Для вирощування монокристалів таким способом необхідно додержуватись наступних правил:

1. Використовувати докритичне пересичення з метою забезпечення селективного зародження на невеликій кількості активних місць на стінках ампули. Для локалізації зародження й утворення єдиного зародка доцільно здійснювати кристалізацію в конусоподібному кінці кварцової ампули, також можна використовувати створення відносно холодних плям на стінці ампули або проводити ріст на затравці.

2. Швидкість протягування ампули повинна бути узгоджена з лінійною швидкістю росту в напрямку осі ампули. Завдяки виконанню цієї умови фронт критичного пересичення збігатиметься із фронтом кристалізації, тому зародження відбуватиметься на зростаючій поверхні кристала, а не на стінках ампули.

3. Для забезпечення конвекційного перенесення слід користуватися ампулами великого діаметра, виконаними у вигляді комбінації циліндра й конуса.

Таким способом, як правило, вирощують кристали сполук $A^{IV}B^{VI}$ (PbTe, PbS та ін.), $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe та ін.) і тверді розчини на їх основі. При вирощуванні кристалів із газоподібної фази в проточних системах методом сублимації–конденсації пара вихідної речовини вводиться до зони кристалізації потоком інертного газу.

4.3.2. Метод хімічних реакцій

Метод хімічних реакцій – дисоціації або відновлення газоподібних хімічних сполук – виявляється досить ефективним

для вирощування з газоподібної фази монокристалічних злитків тугоплавких сполук, компоненти яких при прийнятних технологічних температурах мають незначний тиск парів. У цьому методі для одержання монокристалів із газової фази використовуються хімічні реакції.

Джерело складається з газоподібних молекул складного складу, що містять атоми речовини, що кристалізується. Кристал заданого складу утворюється в результаті хімічної реакції, що протікає на поверхні затравки або підкладки (або поблизу неї), що й приводить до виділення атомів речовини, що кристалізується.

Суть методу полягає в наступному. Джерелом матеріалу для росту кристала служать попередньо очищені леткі хімічні сполуки, які подаються в реакційну камеру. Ці сполуки зазнають термічної дисоціації або відновлення відповідним газоподібним відновлювачем на поверхні росту, що приводить до виділення на ній атомів речовини, що кристалізується.

Прикладом такого процесу може бути відновлення кремнію із чотирихлористого кремнію:



або одержання кремнію при термічній дисоціації SiH_4



Процеси кристалізації на зростаючій поверхні відбуваються в цьому випадку у дві послідовні стадії: 1) виділення речовини на поверхні росту в результаті хімічної реакції відновлення (розкладання); 2) вбудовування атомів у ґратки кристала. Оскільки при реакції відновлення (розкладання) виділяються, крім основного, газоподібні продукти, то для досягнення стаціонарного, рівномірного процесу їх необхідно безупинно видаляти, для чого найбільше підходять проточні системи.

Поверхня поділу фаз (поверхня зростаючого кристала або поверхня підкладки, на якій росте монокристалічна плівка) відіграє роль каталізатора реакції. Каталітична активність поверхні залежить від природи речовини та її агрегатного стану, а також визначається морфологією цієї поверхні, присутністю на ній активних місць для зародження центрів нової фази.

Звичайне поняття пересичення, яке визначає термодинамічну швидкість росту кристала, для методу хімічних

реакцій виявляється непридатним. Основним параметром, що характеризує швидкість росту, є зміна повної енергії ΔG , що дорівнює сумі змін, відповідних до хімічного процесу й вбудовуванню в ґратки атомів на поверхні. Перший доданок цієї суми залежить від значень констант рівноваги основних хімічних реакцій, а другий – від умов закріплення атомів у ґратці (механізмів росту). Як показує досвід, у більшості випадків стадією, що лімітує ріст кристала методом хімічних реакцій, виявляються поверхневі хімічні реакції.

Важливим питанням технології вирощування кристалів за допомогою методу хімічних реакцій дисоціації або відновлення є вибір, синтез і подача суміші реагентів. Суміш повинна бути така, щоб під час хімічних реакцій при температурі росту всі продукти реакції (за винятком компонентів кристала) були газоподібними й не вбудовувалися в ґратку кристала. Суміш повинна мати високу леткість при досить низьких температурах. Реакція синтезу реагентів повинна забезпечувати одержання продукту високої чистоти. Вихід хімічної реакції повинен бути регульованим у досить широкому інтервалі температур шляхом зміни складу газової суміші реагентів. Необхідно мати точну інформацію про механізм і кінетику хімічних процесів, що відбуваються на поверхні росту. Отже, кількість речовини, що кристалізується, визначається виходом реакції відновлення (розкладання) газоподібної сполуки за даних умов (температури, тиску, концентрації компонентів) і швидкістю подачі газової суміші. Визначення оптимальних умов для вирощування монокристалів із заданими властивостями методом хімічних реакцій вимагає в кожному окремому випадку певних досліджень. Загальні ж правила такі: необхідна ретельна підготовка підкладки, на якій передбачається вирощувати кристал; температура на поверхні підкладки, склад і швидкість потоку газової суміші повинні бути незмінними протягом усього процесу.

4.3.3. Метод хімічного транспорту

В основі одержання монокристалів із газової фази методом хімічного транспорту лежать хімічні реакції, як і в методі

дисоціації й відновлення газоподібних сполук. Ріст кристала відбувається в результаті реакцій розкладання газоподібних молекул. Прикладом використання цього методу може бути одержання монокристалічного германія



Суть методу реакцій перенесення полягає в наступному. При взаємодії газоподібного реагенту X (I_2 у нашій прикладі) із твердою, нелеткою речовиною А (джерело Ge) при певних значеннях температури й тисках пари X можуть утворюватися різні за складом леткі сполуки. При незмінних умовах між ними встановлюється деякий стан рівноваги. Якщо змінити температуру системи, то стан рівноваги порушиться й склад компонентів суміші зміниться. Вибираючи умови, при яких в ділянці джерела йде переважно реакція утворення леткої сполуки XА (GeI_4), а в ділянці кристалізації – її розпад із виділенням компонента А (Ge), можна забезпечити умови, при яких буде відбуватися перенесення А (Ge) від джерела до зростаючої поверхні й ріст монокристала речовини А (Ge).

Для того, щоб здійснити перекристалізацію речовини А, її поміщають в один кінець кварцової ампули, в яку вводиться певна кількість газоподібного реагенту X, після чого ампула запаюється. Потім ампула поміщається у двозонну піч таким чином, що джерело перебуває при температурі T_1 , а зона кристалізації, розташована на іншому кінці ампули, перебуває при температурі T_2 . Температури T_1 і T_2 підбираються так, щоб при T_1 у результаті хімічних реакцій реагенту X із матеріалом джерела утворювалась летка сполука, яка, потрапляючи в зону з температурою T_2 , розкладалась, утворюючи речовину А і газоподібний реагент X. Реагент X, дифундуючи по ампулі, знову попадає в зону джерела, знову утворює летку сполуку, молекули якої, потрапляючи в зону кристалізації, розпадаються, і т.д. Таким чином, невелика кількість реагенту X може забезпечити перенесення і перекристалізацію доволі великої кількості речовини А. Необхідними умовами для здійснення перенесення є зворотність хімічної реакції й наявність градієнта концентрації, що є наслідком наявності перепаду температур або тисків.

Процес перенесення речовини складається із трьох етапів: 1) хімічної реакції газоподібного переносника з речовиною джерела; 2) переміщення газоподібної сполуки від джерела до зони росту; 3) хімічної реакції, у результаті якої виділяється речовина, що кристалізується.

Вибір хімічних реакцій перенесення здійснюється на основі наступних загальних правил:

1. Перенесення речовини за допомогою зворотної реакції може відбуватися лише в тому випадку, якщо компонент, що переноситься, конденсованої фази присутній тільки в одній частині рівняння.

2. Реакції, які при рівноважних умовах значно зміщені в одну або іншу сторону, не приводять до помітного перенесення речовини.

3. Ефективність і напрямок перенесення визначаються сумарною зміною повної енергії $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

4. Вихід реакції тим більше, чим більше сумарна зміна вільної енергії.

Швидкість росту монокристалів у цьому методі визначається або дифузійними й конвекційними процесами при малих тисках у системі – тоді швидкість росту невелика; або швидкостями реакцій, що протікають у зоні джерела й у зоні кристалізації при високих тисках – при цьому спостерігається різке підвищення швидкості росту за рахунок інтенсифікації конвекційних потоків. Таким способом можуть вирощуватися монокристали Ge, GaAs; цей метод досить зручний для одержання тугоплавких напівпровідників: халькогенідів перехідних і рідкісноземельних елементів (наприклад MnTe, GdS, EuS), складних напівмагнітних напівпровідників (HgCr₂Te₄).

Контрольні запитання до розділу 4

1. Дайте визначення, що таке розплав, розчин, дифузійний шар.
2. Як відбувається процес отримання кристалів із рідкої фази?
3. Назвіть особливості вирощування кристалів із розчину.
4. Опишіть метод Бріджмена.
5. Як відбувається вирощування кристалів методом Чохральського?
6. Для чого використовується метод зонної плавки? Опишіть особливості установки для зонної плавки.
7. Опишіть процес одержання кристалів із газоподібної фази.
8. У чому суть методу сублимації–конденсації?
9. Розкрийте суть методу хімічних реакцій.
10. У чому особливість методу хімічного транспорту?

Розділ 5. Одержання тонких плівок

5.1. Метод термічного випаровування

Усі методи отримання тонких плівок можна поділити на дві великі групи: *фізичні* методи нанесення тонких плівок та *хімічні*. До фізичних методів відносяться: метод термічного випаровування, електронно-променевого випаровування, метод катодного та магнетронного розпилення. До хімічних відносяться: метод спреї-піролізу та спінукоутингу.

Найбільш відомий, дешевий, а і відповідно розповсюджений серед фізичних методів нанесення тонких плівок – це метод термічного випаровування. Суть цього методу можна пояснити за допомогою рис. 5.1. Розпилюваний матеріал поміщають у випарувач 1, виготовлений із металу із порівняно високим опором, що необхідно для розігрівання випарувача електричним струмом. Для більшості напівпровідникових матеріалів підходить вольфрам.

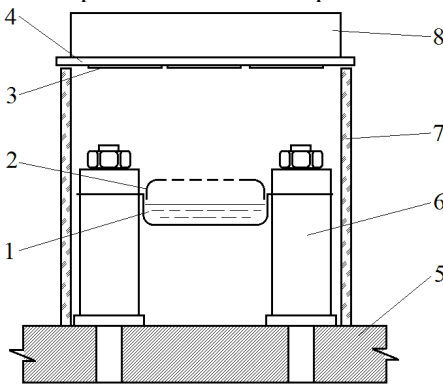


Рис. 5.1. Схема термічного випарувача:

1 - вольфрамовий випарувач з матеріалом;
2 - кришка випарувача (з вольфраму);
3 - скляні підкладки;
4 - основа;
5 - стіл вакуумної камери;
6 - мідні струмоводи;
7 - кварцова труба, що забезпечує квазізамкнений об'єм;
8 - електричний нагрівач

Але у випадку, коли існує ймовірність хімічної взаємодії розпилюваного матеріалу із випарувачем, підбирають інший матеріал, випарники виготовляють також із танталу або нікелю. Елементарні напівпровідникові матеріали 4 групи (кремній або германій) взаємодіють із металами. Тому їх розпилюють із

тиглів, виготовлених із графітового волокна або з графітових човників.

При виборі матеріалу випаровувача, крім його хімічної інертності, необхідно враховувати електричний опір розплаву. У випадку, коли розплав має суттєво менший опір, ніж випаровувач, струм проходить через розплав, внаслідок чого впаде температура розплаву і розпилення припиниться. У таких випадках потрібні тиглі з непрямим нагріванням, тобто тиглі, в яких розпилюваний матеріал електрично ізольований від поверхні випаровувача.

У випадку інтенсивного кипіння чи сублімації застосовують кришку випаровувача (рис 5.1, позиція 2), яка виготовлена з того ж матеріалу, що й тигль. У кришці виконують отвори малого перерізу, через які здатні виходити пари розпилюваного матеріалу і не можуть виходити великі шматки, бризки або краплини. Це необхідно для запобігання пошкодження напилюваної плівки.

У сучасних установках у більшості випадків використовують так званий метод термічного розпилення у квазізамкненому об'ємі. Цей об'єм, наприклад, утворений кварцовою трубою 7, основою з підкладками 4 та столом вакуумної камери 5. Цей метод порівняно із звичайним методом термічного випаровування дозволяє значно заощадити розпилюваний матеріал, оскільки у квазізамкненому об'ємі утворюється підвищений тиск парів розпилюваного матеріалу.

Методом термічного випаровування з одного джерела можна розпилювати лише елементарні речовини або сполуки і тверді розчини з конгруентним плавленням та невеликою різницею парціальних тисків парів компонентів. У випадку інконгруентного плавлення необхідно використовувати установки з кількома джерелами.

5.2. Одержання тонких плівок металів та напівпровідників методом магнетронного розпилення на постійному струмі

Під магнетронним (катодним) розпиленням розуміють вибивання атомів із негативно зарядженого тіла (катода -

мішені) шляхом його бомбардування позитивно зарядженими іонами плазми (рис. 5.2).

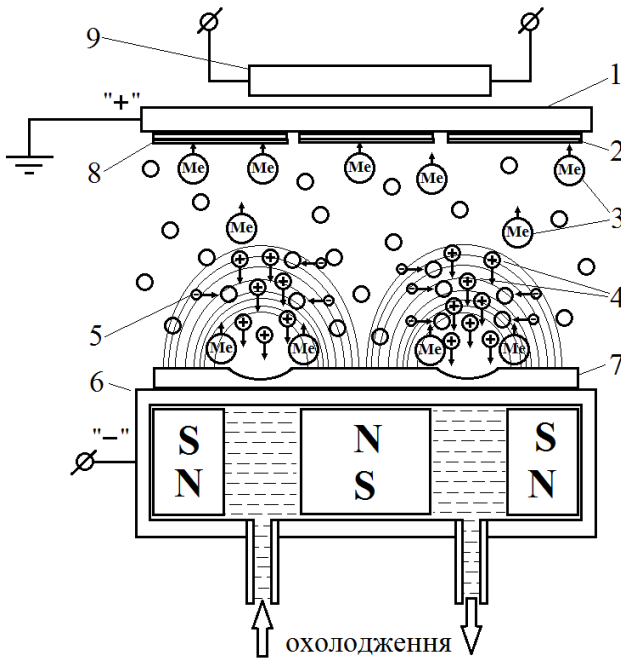


Рис. 5.2. Схематичне зображення процесу магнетронного (катодного) розпилення: 1 – утримувач підкладки; 2 – підкладки; 3 – розпилені частки; 4 – іони плазми; 5 – вторинні електрони; 6 – катод; 7 – мішень; 8 – осаджений матеріал; 9 – електричний нагрівач підкладок

Плазма – іонізований газ в електричному полі. Плазма в процесі катодного (магнетронного) розпилення характеризується світінням, колір і інтенсивність якого змінюються в залежності від типу газу, його тиску і прикладеного струму.

Позитивно заряджені іони (рис. 5.2) рухаються в напрямку катода і бомбардують його, що призводить до вибивання атомів катода (мішені). Після цього вибиті атоми розлітаються за всіма напрямками, внаслідок чого починається процес осадження плівки матеріалу катода (мішені) на підкладки і по всій поверхні вакуумної камери.

Утворення плазми у вакуумній камері (іонізація газу) спричинене електронами, які прискорюються електричним полем у напрямку від негативно зарядженого катода до позитивно заряджених стінок вакуумної камери. На своєму шляху ці електрони іонізують нейтральні атоми робочого газу, який заповнює вакуумну камеру. У свою чергу, ці позитивно заряджені іони прискорюються електричним полем у напрямку негативно зарядженого катода (мішені) та вибивають із нього атоми розпилюваної речовини.

Серед обов'язкових умов для забезпечення катодного розпилення можна виділити наступні:

1. Об'єм вакуумної камери повинен бути відкачаний перед початком процесу катодного розпилення до тиску залишкових газів нижче 10^{-5} мбар.

2. Робочий газ, який використовують для забезпечення необхідного тиску у вакуумній камері для процесу розпилення, не повинен взаємодіяти з елементами технологічного обладнання, компонентами створюваних структур та розпилюваною речовиною, цю умову добре задовольняє аргон.

3. Катод і мішень із матеріалом для розпилення мають бути електрично ізольовані від стінок вакуумної камери.

4. Блок живлення повинен бути спроможним подавати напругу від кількох сотень до одного кіловольта при струмі в декілька ампер.

Варто зазначити, що робочий тиск, при якому відбувається катодне розпилення, знаходиться в межах від 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ мбар. При меншому тиску важко створити та підтримувати стабільну плазму. При більшому тиску відбувається інтенсивна взаємодія вибитих атомів мішені з іонами плазми, що унеможливорює ефективний процес наплення, а також при високих тисках можливе запалення паразитної плазми в інших частинах установки.

Як зазначалося раніше, вибивання атомів матеріалу мішені відбувається внаслідок її бомбардування позитивно зарядженими іонами газу. Якщо використовувати як робочий газ для катодного розпилення кисень, то відбуватиметься інтенсивний процес окиснення вибитих атомів. Тобто замість чистого металу на підкладки буде осідати його оксид. Тому

необхідно використовувати інертні гази, як правило, аргон внаслідок його великої атомної маси.

Основна вимога до джерела живлення постійної напруги полягає в забезпеченні ним достатньої напруги для протікання струму через плазму у газовій камері. Струм через плазму визначається її електричним опором. Останній залежить від розміру (площі) катодів і тиску робочого газу. Варто зазначити, що при використанні високовольтного джерела живлення постійної напруги можна здійснювати процес катодного розпилення лише із струмопровідних мішеней.

Як зазначалося вище, при використанні як робочого газу Ar відбувається напилення плівки чистого матеріалу мішені. Однак існує необхідність отримувати тонкі плівки хімічних сполук, таких як оксиди чи нітриди. У такому випадку до аргона додають у потрібній кількості відповідний реактивний газ – кисень або азот відповідно.

Завдяки високій кінетичній енергії вибитих атомів мішені плівки, напилені методом катодного розпилення, володіють структурною досконалістю, хорошою адгезією до підкладок та малою пористістю, що забезпечує їх широке використання в технології напівпровідникового приладобудування.

5.3. Одержання тонких плівок напівпровідників методом ВЧ-магнетронного розпилення

Як було сказано вище, за допомогою методу магнетронного розпилення на постійному струмі можна розпилювати лише провідні матеріали, оскільки вони здатні переносити потенціал із поверхні катода на свою робочу поверхню, яка бомбардується іонами робочого газу і з якої відбувається розпилення. У загальному випадку виконання цієї умови необхідне для всіх методів катодного розпилення. Але це унеможливило використання мішеней із непровідних чи слабкопровідних матеріалів для магнетронного розпилення на постійному струмі, оскільки ці мішені не здатні переносити потенціал з катода на свою поверхню, а фактично ізолюють катод від навколишнього

простору. Але при прикладанні високочастотного електричного поля магнетронне розпилення стає можливим.

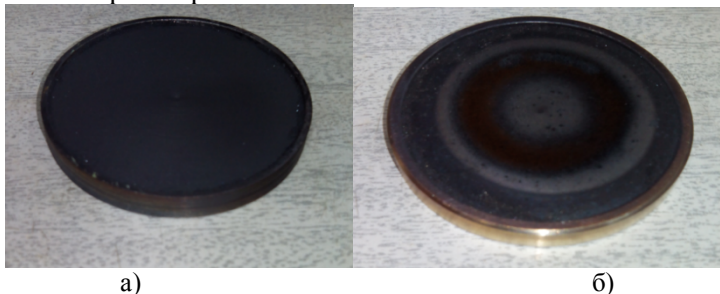


Рис. 5.3. Мішені для ВЧ-магнетронного розпилення:
а) свіжовиготовлена; б) після розпилення із зоною ерозії

Це можна пояснити наступним чином: у півперіод, коли магнетрон має від'ємний потенціал, а камера і екрани додатний, іони аргону (позитивно заряджені) бомбардують поверхню мішені (на початку, зразу після запалення плазми цей процес не відбувається), а електрони прямують до стінок камери (як відомо, плазма складається із іонів і електронів). Таким чином, «робочим циклом» для систем ВЧ-магнетронного розпилення є цей півперіод. У другому півперіоді, коли магнетрон має додатний потенціал, електрони плазми прямують до поверхні мішені і накопичуються на ній. У випадку діелектричної мішені на поверхні зберігається негативний заряд весь час, тобто і під час першого півперіоду (коли магнетрон має від'ємний потенціал) і під час другого напівперіоду (коли на поверхні мішені накопичуються електрони). Це значно підвищує ефективність магнетронного розпилення саме діелектричних мішеней. У випадку використання провідних мішеней електрони на їх поверхнях не збираються, це призводить до низької ефективності розпилення таких мішеней методом ВЧ-магнетронного розпилення.

Магнетрон із некомпенсованим магнітним полем (рис. 5.4) побудований на базі тороїдального 22 та циліндричного 23 неодимових магнітів класу N42 із максимальною робочою температурою 80 °С. Для охолодження магнітів та всього магнетрона в цілому використовується мідний холодильник,

який складається із корпусу 20, до якого припаяна кришка 21 та вхідний і вихідний патрубки 6. До патрубків через гумові прокладки 12 приєднані вхідний та вихідний штуцера 11, до яких у свою чергу припаяні трубки з оливками 10, до яких під'єднуються шланги з водою.

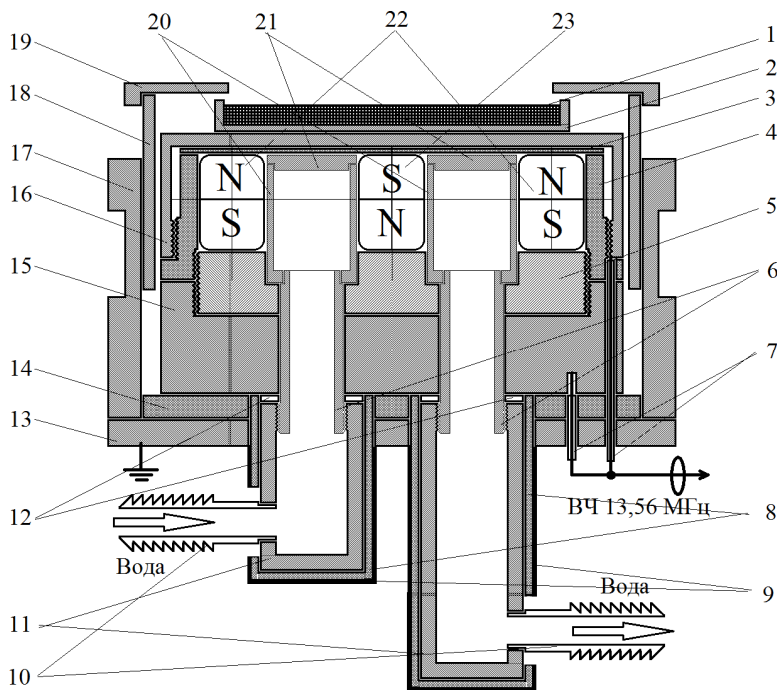


Рис. 5.4. Будова магнетрона (пронумеровані позиції роз'яснені в тексті)

Оскільки система охолодження виконана з металу і знаходиться під дією змінного електричного поля, вона ізолювана за допомогою фторопластових ковпачків 8, вкритих алюмінієвою фольгою 9, з'єднаною із заземлюючим електродом. Така конструкція холодильника відрізняється від розповсюджені в промисловості і запобігає контакту магнітів із водою, оскільки неодимові магніти сильно руйнуються у водному середовищі внаслідок корозії. Для забезпечення кращого теплового контакту між магнітами і холодильником та

холодильником і кришкою магнетрона використовується теплопровідна паста КПТ-8.

Магнітне поле знизу замикається магнітопроводом 5, що виконаний із сталі Ст 3. Магнітопровід вмонтований в основу 15, на яку через вивід 7 подається ВЧ-струм. Основа ізолювана від екрана 17 та плити 13 (які заземлені) фторопластовою прокладкою 14. Верхня кришка магнетрона 16 ізолювана від інших частин прокладкою із слюди 3 та шайбою із фторопласта 4. Живлення кришки здійснюється через окремий вивід 7.

На кришці розташований алюмінієвий стакан 2 із розпилюваним матеріалом 1. Поверхню магнетрона екрановано за допомогою висувного екрана 18 та кришки 19, які також заземлені. Така складна система екранів дозволяє уникнути виникнення паразитної плазми навколо неробочих частин магнетрона, плазма зосереджена лише над мішенню. Система висувних екранів дозволяє використовувати мішені різного розміру.

5.4. Одержання тонких плівок напівпровідників методом спреї-піролізу

Метод пульверизації з подальшим піролізом пов'язаний із розпилюванням на нагріту підкладку розчину (частіше, водного), що містить розчинні солі компонентів з'єднання, що напилюється [10]. Краплі розпорошеного розчину, досягнувши поверхні гарячої підкладки, піддаються піролітичному розкладанню (ендотермічний процес), а продукт реакції утворює на поверхні окремі кристаліти або групи кристалітів. Летючі побічні продукти реакції і надлишок розчинника видаляються у вигляді пари. До підкладки підводиться теплова енергія, необхідна для термічного розкладання розчину, хімічної взаємодії компонентів речовини і подальших процесів агломерації і рекристалізації груп кристалітів, що завершуються утворенням суцільної плівки.

Розпилювання хімічного розчину на найдрібніші краплі здійснюється за допомогою пульверизатора (рис. 5.5) при використанні очищеного газу-носія, який безпосередньо бере участь (як це відбувається у разі осадження плівок SnO_2), але

може і не брати участь (наприклад при отриманні плівок CdS) в реакції піролізу.

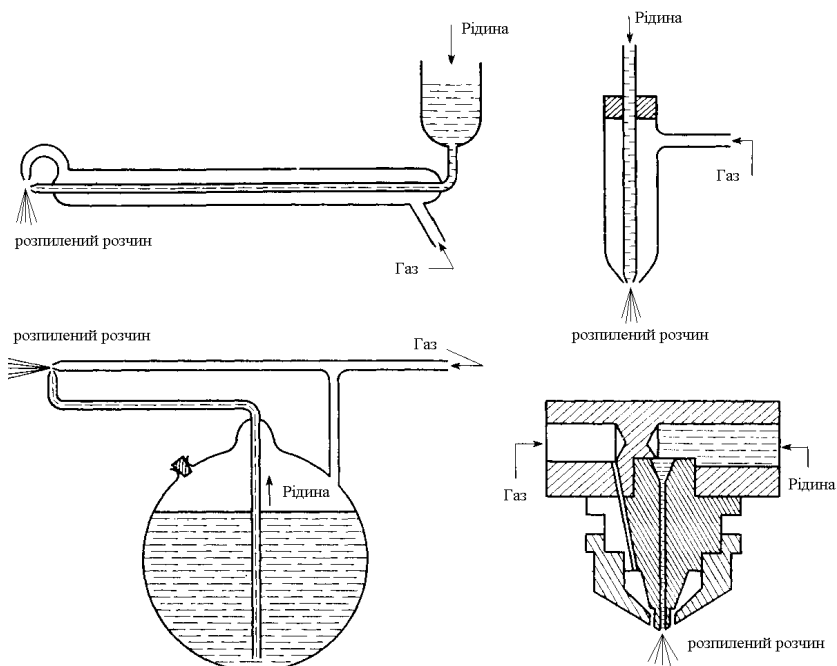


Рис. 5.5. Вигляд типових пульверизаторів для гідродинамічного розпорошування розчинів

На даний час ідуть активні пошуки нових генераторів аерозолі, що зумовлено необхідністю створення аерозольних частинок мінімальних розмірів для забезпечення однорідності структури поверхні тонких плівок. До генераторів аерозолі нового типу можна віднести барботери та ультразвукові п'єзоперетворювачі.

Генератор аерозолі на основі барботера (рис. 5.6) володіє рядом переваг порівняно з простими пульверизаторами, зокрема, створює аерозольні частинки дрібних розмірів, що поліпшує структурну якість плівок, а отже, і відтворюваність їхніх параметрів.

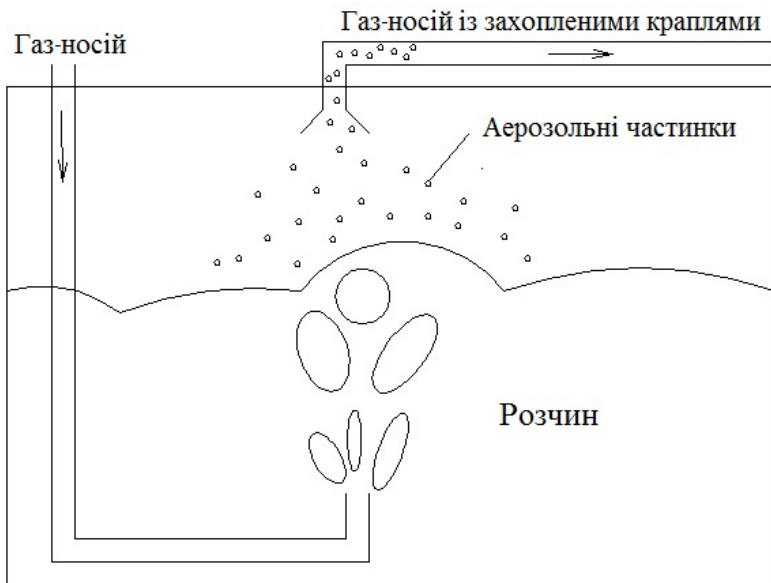


Рис. 5.6. Схема барботерного генератора аерозолі

Ультразвуковий генератор аерозолі вважається найперспективнішим на даний час. Цей метод використовується у провідних лабораторіях світу. До складу генератора входять джерело живлення і розпилювач. Джерело живлення призначене для генерації напруги ультразвукової частоти, розпилювач забезпечує утворення аерозольної хмари з розчину, що призначений для розпилення. Принцип дії ультразвукового генератора аерозолі базується на здатності пучка ультразвукових хвиль, спрямованих знизу на поверхню рідини, відривати від неї частинки, які утворюють аерозольну хмару.

Генератор забезпечує отримання аерозольних водних розчинів із розмірами частинок 0,5–10 мкм. Він може працювати у двох режимах – максимальної та мінімальної продуктивності, а також бути цілком автономним і працювати тривалий час без нагляду оператора.

З графіка залежності розмірів аерозольних частинок від частоти ультразвукових коливань (рис. 5.7) видно, що зміною частоти генератора ультразвуку можна суттєво впливати на

властивості отриманих тонких плівок, зокрема змінювати їх мікроструктуру.

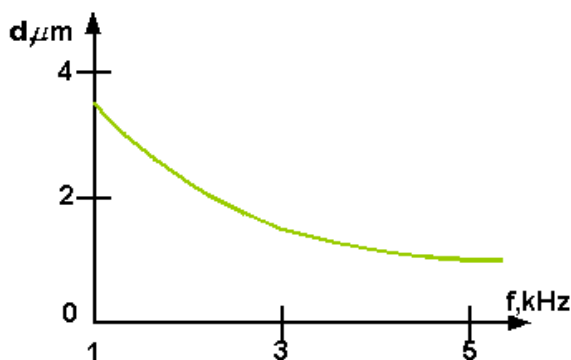


Рис. 5.7. Залежність розміру аерозолі від частоти ультразвукового сигналу

У дослідженнях встановлено, що при зіткненні з поверхнею підкладки краплі рідини набувають форми диска. Геометричні параметри диска залежать від величини імпульсу і об'єму краплі, температури підкладки і співвідношення між кінетичною енергією частинок рідини на поверхні і енергією, що витрачається на теплові процеси.

Процес осадження має наступні стадії:

- 1) розплющення краплі на підкладці;
- 2) піролітична хімічна реакція між реагентами, що утворилися в результаті розкладання;
- 3) випаровування розчинника;
- 4) повторення процесу під час потрапляння на підкладку нових крапель.

Плівка, що утворюється, як правило, складається з дисків, що дотикаються один до одного. Кінетика зростання і особливості мікроструктури плівок, що отримуються при пульверизації з подальшим піролізом, залежать від рухливості частинок рідини на поверхні підкладки, а також від кінетики процесів об'єднання і зростання кластерів, що складаються з груп кристалітів, що мають форму диска.

Цей метод вирощування плівок має наступні важливі особливості.

1) Оскільки рідина, що розпилюється під тиском, неперервним потоком омиває безладно зростаючі диски (утворені в напиленій плівці), то існування мікро- і макроскопічних заглиблень і порожнин виключено. Завдяки цьому формуються суцільні плівки, які навіть при дуже малій товщині (100 нм) не містять мікроскопічних отворів, якщо тільки температура підкладки підтримується на високому рівні, достатньому для завершення піролітичних реакцій.

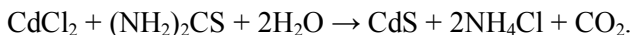
2) Отримувані плівки можуть мати різну мікроструктуру залежно від чинників процесу, серед яких найбільш істотними є: конструкція розпилюючої головки, характер і швидкість руху газу-носія і рідини, розміри і форма крапель, природа матеріалу підкладки та її температура, кінетичні й термодинамічні особливості реакції піролізу, а також характер розподілу температури по поверхні підкладки в процесі осадження.

До хімічних реактивів, використовуваних для піролізу розпошеного розчину, висуваються наступні вимоги:

1. У результаті термічного розкладання реактивів, що містяться в розчині, повинні утворитися частинки або комплекси, які, беручи участь у хімічній реакції, що стимулюється нагріванням, утворюють необхідний матеріал тонкої плівки.

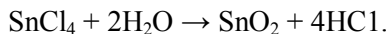
2. Решта компонентів реактивів, зокрема розчинника, повинна випаровуватися при температурі осадження. Для отримання певного тонкоплівкового матеріалу можна застосовувати різні поєднання реактивів, що відповідають даним вимогам. Проте при цьому для отримання задовільних за якістю (за структурними характеристиками) плівок повинні вибиратися різні параметри процесу осадження.

Для осадження плівок CdS найчастіше використовують розбавлений (від 0,001 М до 0,1 М) водний розчин солі кадмію і солі сірчаноорганічної сполуки. Зазвичай вживані CdCl₂ і тіомочевина дозволяють отримувати плівки CdS відповідно до реакції:



Хімічні реакції аналогічного типу протікають і при використанні інших солей кадмію, таких як $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})$. Тіомочевину можна замінити N, N-диметилтіомочевиною $\text{N}_2(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{CS}$, аліл-тіомочевиною $\text{H}_2\text{NCSNHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$. Слід зазначити, що продукти ряду проміжних хімічних реакцій є досить складними з'єднаннями. Для більшості напівпровідникових матеріалів реакції піролізу вивчені недостатньо і вимагають детальнішого дослідження, оскільки вони впливають на якість і ступінь чистоти отриманих плівок.

При напиленні плівок оксидів металів на нагріту підкладку, що знаходиться на повітрі, розпилюють водні розчини солей відповідних металів. Широко застосовують хлориди: SnCl_4 – для осадження SnO_2 ; InCl_3 – для In_2O_3 ; AlCl_3 – для Al_2O_3 ; FeCl_3 – для Fe_2O_3 ; CoCl_3 – для Co_2O_3 ; ZnCl_2 – для ZnO . Окрім цього, можна вирощувати плівки нітратів, карбонатів, ацетатів і бромідів. Зазвичай водні розчини хлоридів використовуються з концентрацією від 0,07 М до 0,1 М, що забезпечують отримання плівок SnO_x з високими оптичними характеристиками, проте застосовуються також розчини, концентрація яких досягає 2,85 М. Оптимальна концентрація розчину залежить від того, якими оптичними й електричними властивостями повинна володіти плівка, від швидкості осадження і характеру хімічної реакції. Типова реакція, в результаті якої утворюється плівка SnO_2 , протікає так:



Хімічні властивості, поверхневий рельєф і температура підкладки, хімічні властивості і концентрація розчину, що розпилюється, компоненти, що його утворюють, а також умови процесу пульверизації – всі ці параметри суттєво впливають на швидкість росту плівки. При осадженні плівок SnO_2 (ТО) і In_2O_3 , легованих Sn (ІТО), їх товщина зростає із збільшенням тривалості пульверизації, тобто із збільшенням кількості розпиленого розчину згідно із законом, близьким до лінійного. Швидкість росту оксидних плівок може досягати 100 нм/хв, а плівок сульфідів – 50 нм/хв. На рис. 5.8 зображено залежність

швидкості осадження плівок CdS від температури підкладки за різних умов процесу розпилювання.

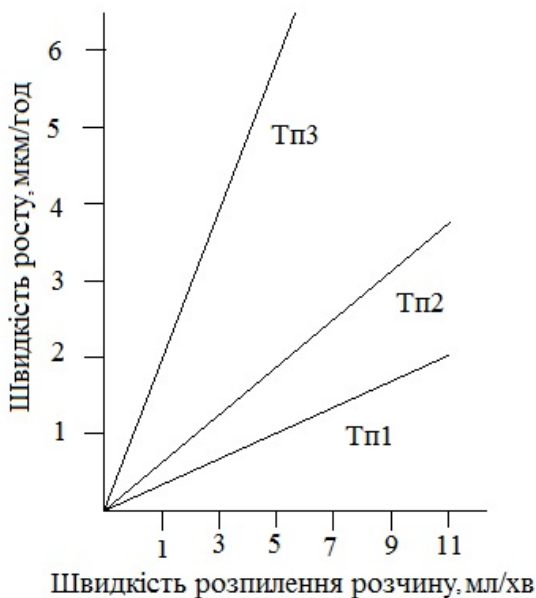


Рис. 5.8. Залежність швидкості росту плівки від швидкості розпилювання розчину при різних температурах підкладки: Тп1 = 380 °C; Тп2 = 320 °C; Тп3 = 280 °C

Процес піролізу розпиленого розчину загалом змінює поверхневі властивості підкладки. Якщо участь матеріалу підкладки в піролітичних реакціях небажана, то застосовують підкладки з інертних матеріалів, таких як скло, кварц, кераміка, або підкладки з відповідним покриттям з оксидів, нітридів або карбідів.

Якщо на поверхні кремнієвої підкладки є оксидні шари певного складу, то їх можна частково видалити за рахунок травлення, що відбувається в процесі осадження плівки.

Металеві підкладки визнані непридатними для отримання плівок із використанням даного методу осадження. Рухомі іони лужних і рідкоземельних металів, що містяться в хімічно інертних підкладках, зокрема Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} і Mg^{2+} ,

можуть впроваджуватися в плівку, причому їх концентрація збільшуватиметься з підвищенням температури підкладки.

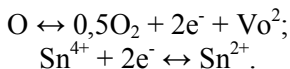
При низькій температурі підкладки зазвичай осідають тьмяні плівки з поверхнею, що дифузно розсіює випромінювання.

При високих температурах формуються тонші, але суцільніші й механічно міцніші плівки із дзеркальною поверхнею. При підвищеній температурі може відбуватися повторне випаровування аніонів, внаслідок чого утворюються плівки з надмірним вмістом металу.

Склад плівки залежить від особливостей кінетики процесу розпилювання розчину і термодинамічних характеристик процесу піролізу. За певних умов осадження можна отримувати плівки сульфідів і селенідів стехіометричного складу й оксидні плівки, що мають склад, близький до стехіометричного. Склад плівок сульфідів слабо залежить від відношення концентрацій, що містяться в розчині, що розпилюється, іонів сірки і металу при зміні його в діапазоні від 1 : 1 до 1 : 5, проте величина цього відношення має значний вплив на мікроструктуру плівок.

Якщо внаслідок недостатньо високої температури процес піролізу не завершується, то деякі побічні продукти реакцій і проміжні з'єднання можуть впроваджуватися у плівку як домішки. При використанні солей хлору у плівках, що утворюються, часто виявляють атоми залишкового хлору. Існування цієї закономірності приводить до того, що внаслідок охолодження поверхні зростаючої плівки концентрація хлору на поверхні зростає.

Вміст хлору у плівках визначається також відношенням концентрацій солей хлору і сірки в розчині, що розпилюється. Склад оксидних плівок залежить від дещо складніших процесів. Наявність у плівках SnO_x кисневих вакансій (Vo^{2+}) пов'язана з перетворенням Sn^{4+} в Sn^{2+} відповідно до реакцій:



Ступінь відхилення складу плівки від стехіометричного визначається кількістю кисневих вакансій, яка дорівнює числу

іонів Sn^{4+} , відновлених до Sn^{2+} . Процес відновлення регулюється шляхом зміни вмісту води і спирту в розчині, що розпилюється.

Метод пульверизації з подальшим піролізом забезпечує отримання плівок, що, як правило, володіють сильною адгезією, високою механічною міцністю, не містять наскрізних отворів, стабільних при витримці у звичайних умовах при підвищеній температурі (навіть, досягаючої температури процесу осадження).

Плівки мають шорстку поверхню, причому форма і розміри нерівностей визначаються умовами розпилювання розчину і температурою підкладки. У залежності від рухливості частинок рідини і хімічно активних компонентів, мікроструктура напилених плівок може змінюватися від аморфної до мікрополікристалічної. Типовий розмір зерен у плівках сульфідів і селенідів коливається в межах від 0,2 до 0,5 мкм, а у плівках оксидів – від 0,1 до 0,2 мкм.

Відпал, що проводиться після осадження плівок, зазвичай змінює їх електричні властивості, пов'язані з наявністю кисню, але не впливає на мікроструктуру. У результаті рекристалізації, що відбувається в процесі відпалу при температурі, що перевищує температуру осадження плівок, або під впливом хімічно активного середовища, розмір зерен збільшується і в деяких випадках утворюється структура з переважною орієнтацією зерен.

5.5. Метод електронно-променевого випаровування

Електронний промінь – це спрямований промінь із вільних електронів, які рухаються в просторі між двома електродами. Електронний промінь можна створити у вакуумі шляхом подання постійної напруги між електродом розжарення під негативним потенціалом (катод) і не нагрітим електродом (анод) (рис. 5.9).

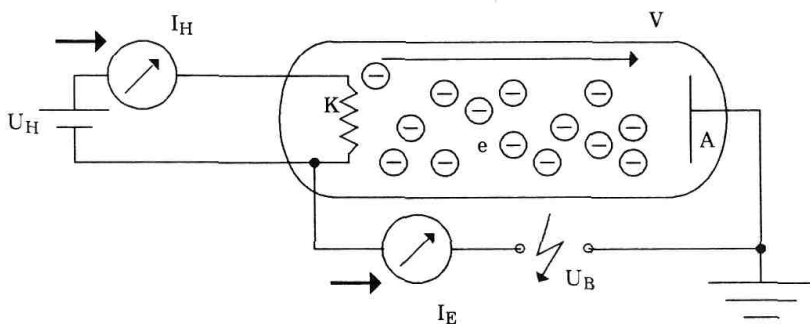


Рис. 5.9. Створення електронного променя. U_H – напруга нагрівання (~ 10 В); I_H – струм нагрівання (~ 30 А); U_B – прискорююча напруга (~ 10 кВ); I_E – емісійний струм; А - анод; К - катод; V – вакуумна камера

Швидкість електронів, а отже, і потужність електронного променя зростає при зростанні прискорюючої напруги. Збільшення струму нагрівання катода I_H , який підвищує температуру і в такий спосіб збільшує кількість вільних електронів, збільшує емісійний струм. Переважно потужність електронного променя керується зміною величини струму нагрівання.

Електричне поле

Відомо, що негативно заряджені електрони відштовхуються від об'єктів, які знаходяться під негативним потенціалом. Цей ефект використовується для фокусування електронного променя (рис. 5.10).

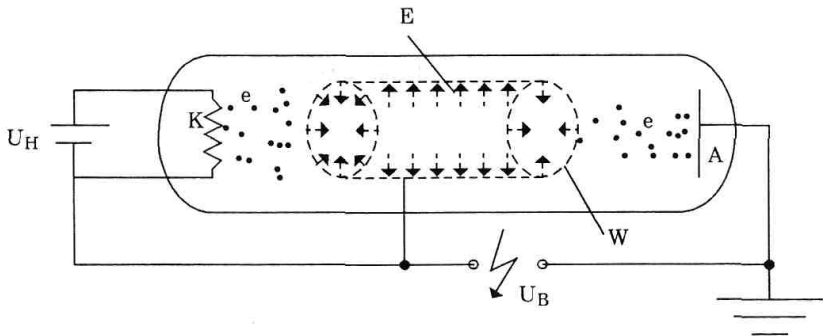


Рис. 5.10. Фокусування електронного променя за допомогою електричного поля. W – електричний блок фокусування електронного променя

Магнітне поле

Магнітне поле також може бути застосоване для керування електронним променем. Електрони відхиляються за годинниковою стрілкою відносно напрямку магнітного потоку (від північного полюса до південного) (рис. 5.11). Чим вища прискорююча напруга, тим більший радіус кривизни електронного променя, чим більша напруженість магнітного поля, тим менший радіус кривизни.

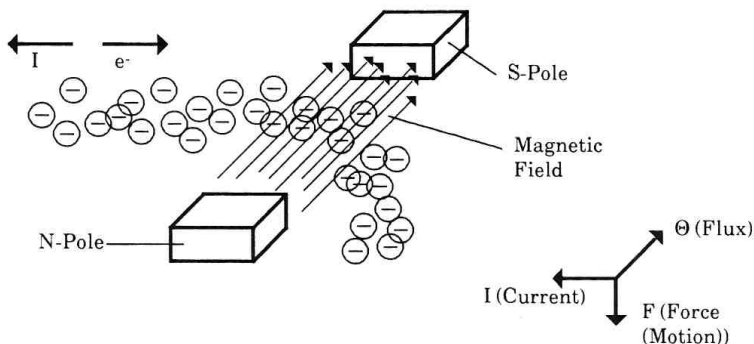


Рис. 5.11. Відхилення електронного променя при проходженні через магнітне поле

Конструкція електронно-променевого випаровувача

Основне завдання електронно-променевого випаровувача полягає у створенні, фокусуванні та спрямуванні електронного променя у потрібну точку для розплавлення і випаровування матеріалу і його подальшого осадження на підготовлені підкладки у вигляді тонкої плівки. До основних компонентів більшості електронно-променевих випаровувачів можна віднести наступні: вольфрамовий катод із електричними контактами, електричний блок для фокусування електронного променя, анод і магнітний блок для керування та фокусування електронного променя (рис. 5.12).

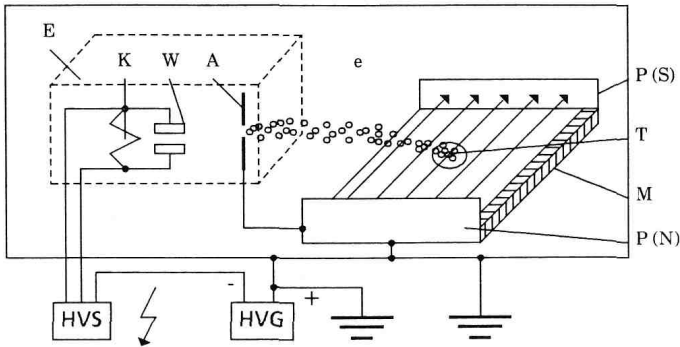


Рис. 5.12. Електронно-променевий випаровувач: К – катод; W – електричний блок для фокусування; А – анод; М – постійний магніт; Р – полюси магніту; Т – тигель; HVS – нагрівач катоду; HVG – високовольтне джерело живлення; Е – генератор електронного променя

Електронно-променеве випаровування також передбачає наявність матеріалу для випаровування, який, як правило, розміщується в мідному тиглі з водяним охолодженням. Водяне охолодження обов'язкове для запобігання розплавлення матеріалу тигля під дією електронного променя.

Керування положенням електронного променя

Точка, в якій електронний промінь бомбардує матеріал для випаровування, називається точкою зіткнення. Для забезпечення можливості керування положення точки зіткнення відносно тигля використовують два електромагніти, зорієнтовані

перпендикулярно один до одного, а також постійний магніт. Постійний магніт забезпечує захист електронно-променевого випаровувача та вакуумної камери від теплової дії електронного променя у випадку пошкодження електромагнітів.

Для керування магнітним полем електромагнітів використовують окремий керуючий електричний модуль. Останній стабілізує струм через котушки електромагнітів для забезпечення постійного положення точки зіткнення, незважаючи на зміну зовнішніх умов, наприклад, температури електронно-променевого випаровувача.

Контрольні запитання до розділу 5

1. Опишіть схему та суть методу термічного випаровування.
2. Як відбувається одержання тонких плівок методом магнетронного розпилення на постійному струмі?
3. Назвіть відмінності в методах одержання плівок ВЧ-магнетронним розпиленням та розпиленням на постійному струмі.
4. У чому суть методів реактивного магнетронного розпилення?
5. Наведіть приклади конструкцій пульверизаторів та розкрийте суть методу спрей-піролізу.
6. Розкрийте суть методу електронно-променевого випаровування.

Список рекомендованої літератури

1. Клигер М. И. Аморфные диэлектрики и полупроводники. М.: Изд. МИФИ, 1985.
2. Попов А. И., Михалев Н. И. Атомная структура некристаллических полупроводников. М.: Изд. МЭИ, 1992.
3. Електронні процеси в напівпровідниках : навчальний посібник / укл.: Мар'янчук П. Д., Козярьський І. П. Чернівці : Рута, 2016. 132 с.
4. Сайто К. Химия и периодическая таблица. М.: Мир, 1982.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. 4-е. изд. М.: Наука, 1978.
6. Полупроводниковые вещества. Вопросы химической связи: сб. ст. / под ред. В. П.Жузе. М.: Иностран. лит., 1960.
7. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. М.: Металлургия, 1973.
8. Звичайні та напівмагнітні дефектні халькогенідні напівпровідники : монографія / Мар'янчук П. Д., Козярьський І. П., Майструк Е. В. Чернівці : Рута, 2017. 207 с.
9. Напівмагнітні напівпровідники на основі халькогенідів ртуті / Мар'янчук П. Д., Майструк Е. В. Чернівці : Видавничий дім «РОДОВІД», 2014. 272 с.
10. Тонкі плівки оксидів металів та гетеропереходи на їх основі / Мар'янчук П. Д., Брус В. В. Чернівці : Видавничий дім «РОДОВІД», 2014. 292 с.

Навчально-методичне видання
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ
НАПІВПРОВІДНИКОВОГО
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
Навчальний посібник

*Укладачі: Майструк Едуард Васильович, Козярьський Іван
Петрович, Козярьський Дмитро Петрович, Мар'янчук Павло
Дмитрович*

*Відповідальний за випуск Стребезев В.М.
Літературний редактор Макарова О.П.*