

## ЗМІСТ

Лабораторна робота №1	
<i>Температурна залежність опору напівпровідників.....</i>	4
Лабораторна робота №2	
<i>Вирощування монокристалів методом Чохральського.....</i>	13
Лабораторна робота №3	
<i>Рівноважний і ефективний коефіцієнти розподілу домішки при спрямованій кристалізації.....</i>	28
Лабораторна робота №4	
<i>Вирощування монокристалів кремнію методом безтигельної зонної плавки.....</i>	35
Лабораторна робота №5	
<i>Визначення основних параметрів монокристалів напівпровідників.....</i>	44
Лабораторна робота №6	
<i>Дислокації в кристалах напівпровідників та їх спостереження.....</i>	54
Лабораторна робота №7	
<i>Дослідження фізико-хімічних властивостей кремнію.....</i>	64
Лабораторна робота №8	
<i>Технологічні процеси дифузії домішок в напівпровідник.....</i>	71
<i>Рекомендована література.....</i>	78

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

### ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПОРУ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Ціль: Вивчити загальну класифікацію речовин за величиною питомого опору. Вивчити зміну питомого електричного опору від температури.

#### *Теоретичні відомості*

Класифікуючи речовини за величиною питомого опору, виділяють три основні класи: метали, діелектрики і напівпровідники. До останніх відносять речовини, електропровідність яких обумовлена рухом електронів, а питомий опір  $\rho$  при кімнатних температурах знаходиться в межах від  $10^{-4}$  до  $10^{10}$  Ом·м (речовини з значеннями  $\rho$  більше  $10^{10}$  Ом·м називають – діелектрики, а з значеннями  $\rho$  менше  $10^{-4}$  Ом·м називають – метали).

Наведене вище визначення, не можна сприймати як абсолютно точне. Так, напівпровідниками прийнято називати ще і багато з речовин, у яких питомий опір із зростанням температури падає. При цьому його величина при кімнатних температурах може бути навіть такою, як у металів (напівпровідникові металеві сплави).

Відомо, що електропровідність напівпровідників обумовлена рухом саме електронів, оскільки існують матеріали з такими ж, як у напівпровідників, значеннями питомої провідності, але носіями заряду в яких є іони. У цих речовинах проходження електричного струму супроводжується електролізом, тому їх прийнято називати твердими електролітами. Тим часом вони не знайшли широкого застосування в техніці, тоді як матеріали з електропровідністю, обумовленою електронами, визначають технології сучасної мікроелектроніки. Тому саме за останніми закріпилася назва "напівпровідники".

Експериментально встановлено наступні властивості напівпровідників:

- напівпровідникові властивості речовини визначаються насамперед взаємодіями атомів найближчих сусідів (тобто визначаються ближнім порядком решітки);
- кількість носіїв заряду в напівпровідниках сильно змінюється залежно від зовнішніх чинників і, передусім, від температури;
- температурний коефіцієнт опору напівпровідників негативний в широкій інтервалі температур, тобто питомий опір напівпровідникових матеріалів, як правило, зменшується із збільшенням температури;
- введення домішок в кристалічну решітку напівпровідникового кристала, легування напівпровідника, збільшує його провідність.

Напівпровідниками є велике число поширених в природі елементів і речовин. Виділяють наступні їх головні класи:

- атомні (елементні) напівпровідники: кремній, германій, графіт, селен, сіре олово ( $\alpha$ -модифікація олова, стабільна при температурах, менше  $13,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і деякі інші прості речовини;
- напівпровідники з іонними решітками: солі, в яких атоми пов'язані кулонівськими силами, наприклад куховарська сіль NaCl;
- напівпровідникові з'єднання з валентними зв'язками: карбід кремнію SiC, арсенід галію GaAs і інші речовини, атоми яких утворюють кристали, організовані як одна гігантська молекула;
- аморфні і рідкі напівпровідники: аморфний селен, халькогенідні стекла (сплави Tl, P, As, Bi з S, Se, Te). Те, що ці і деякі інші некристалічні речовини мають напівпровідникові властивості, пояснюється високою мірою впорядкованості їх структури на мікровідстанях, а для типу речовини важливий саме ближній порядок;
- органічні напівпровідники: хлорофіл, поліетилен, нафталін,  $\beta$ -каротин.

Вже вказувалося, що введення домішок в кристалічну решітку напівпровідника значно збільшує його провідність. Тому зручно виділяти власні напівпровідники (бездомішкові) і домішкові напівпровідники.

Для абсолютно повного опису механізму електропровідності твердого тіла довелося б побудувати модель, в якій послідовно враховується взаємодія:

- електронів провідності між собою;
- електронів провідності з іонами кристалічної решітки.

Іншими словами, необхідно вирішувати задачу багатьох тіл. Очевидно, що в даному випадку це неможливо зробити, навіть удаючись до допомоги методів математичного моделювання, адже число часток в кристалі колосально ( $\sim 10^{26}$ ). З цієї причини необхідно внести до постановки завдання якісь спрощення. Як показує експеримент, хороший збіг теорії з досвідом можна отримати:

- припустивши, що іони нерухомі через їх порівняно велику масу;
- розглядаючи електрони кооперативно – як негативно заряджений газ, молекули якого не взаємодіють;
- спрощуючи форму потенціалів іонів (у моделі Кронига і Пенні кристал замінюється на лінійний ланцюжок прямокутних потенційних ям).

Теорію електропровідності твердих тіл, засновану на цих наближеннях, називають зонною теорією.

Зонна теорія розглядає рух вже єдиного (одного) електрона в постійному періодичному полі, тобто опис механізму електропровідності зводиться до рішення одночасткової задачі. Оскільки рух електронів підкоряється квантовим законам, кількісну оцінку роблять, приблизно вирішуючи рівняння Шредингера (основне рівняння квантової механіки). У

результаті виходить деяка структура енергетичних рівнів електрона, яка на якісному рівні описана нижче.

У ізольованому атомі, згідно з квантово-механічними уявленнями, енергія електрона може набувати значень лише з деякого дискретного спектру. При цьому тільки два електрони з протилежними спінами можуть одночасно знаходитися в станах з однаковою енергією, тобто  $n$  енергетичним рівням атома відповідає  $2n$  квантових станів електронів. Тобто, що якщо в ізольованих атомах енергія електронів має дискретний спектр, то і в кристалі, з них що полягає, енергія мінятиметься, взагалі кажучи, дискретно.

Якщо маємо  $m$  нескінченно видалених однакових атомів. Їх енергетичні спектри, вочевидь, співпадають. Якщо ж тепер почати зближувати ці атоми, то за рахунок взаємодії, що збільшується, кожен енергетичний рівень кожного атома трохи зрушиться. Тому в цілому кристалі енергетичному рівню ізольованого атома відповідає  $m$  близько розташованих. Причому за рахунок цієї близькості і колосальної величини  $m$  можна вважати, що енергія в порівняно широких межах міняється безперервно.

У зонній теорії прийнята наступна термінологія:

- дозволені зони – ділянки "безперервних" значень енергії;
- стеля зони – максимальне значення енергії в зоні;
- дно зони – мінімальне значення енергії в зоні;
- розщеплення рівня – виникнення зони з відповідного енергетичного рівня;
- квазібезперервність ("квазі" – "начебто") – "безперервність" енергій в межах зони;
- заборонені зони – проміжки між стелею однієї зони і дном наступної, тобто області значень енергії, які електрони в кристалі приймати не можуть;
- ширина зони – різниця між максимальним і мінімальним значеннями енергії в цій зоні;
- валентна зона – енергетична зона, що утворилася після розщеплення рівня, на якому раніше знаходилися валентні електрони;
- зона провідності – йде за валентною, порожня при  $0\text{ K}$  енергетична зона.

Вже вказувалося, що електричні властивості речовини визначаються взаємодіями між сусідніми атомами, а вони здійснюються валентними електронами. Таким чином, для пояснення механізму електропровідності виявляються важливими тільки валентна зона і зона провідності, тому далі розглядатимуться тільки вони, а під словами "заборонена зона" розумітиметься лише та, що розділяє валентну зону і зону провідності. Причому ширину цієї забороненої зони називають енергією активації.

Експериментально встановлено наступні особливості зонних спектрів речовин:

- у металах валентна зона заповнена частково або повністю, якщо перекривається з наступною зоною;
- у діелектриках енергія активації  $\Delta E$  більше 3 еВ, і при абсолютному нулі температур валентна зона заповнена;
- у напівпровідниках величина  $\Delta E$  менше 3 еВ, і при абсолютному нулі температур валентна зона заповнена.

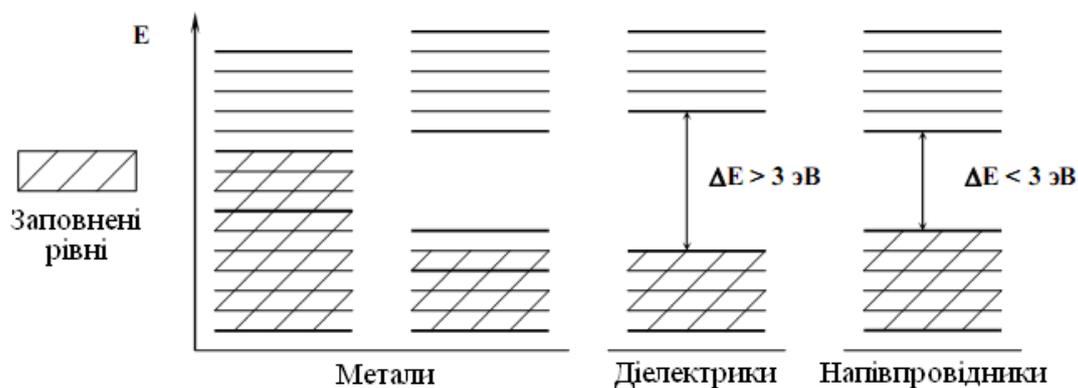


Рисунок 1.1 – Енергетичні спектри речовин

Ці експериментальні факти розглядаються в зонній теорії як початкові визначення металів, діелектриків і напівпровідників.

Розглянемо механізм електропровідності власних напівпровідників. При досить високій температурі валентний електрон може отримати енергію порядку кТ від теплових коливань решітки. Цієї енергії, завдяки невеликій величині  $\Delta E$  у напівпровідників на відміну від діелектриків, може вистачити на те, щоб цей електрон перейшов в зону провідності, де він зможе проводити струм.

При цьому сама валентна зона теж стає заповненою не до кінця: в ній виникає порожній квантовий стан, на місце якого може перестрибнути інший електрон, беручи участь при цьому в перенесенні електричного струму. Хоча істинним носієм струму залишається реальний електрон, ці порожні квантові стани формально розглядаються як позитивні носії заряду і називаються дірками. Ввести це формальне поняття зручно, оскільки, чим менше концентрація часток в зоні, тим простіше описувати їх рух. Концентрація ж дірок у валентній зоні, дорівнює концентрації електронів в зоні провідності і тому порівняно мала при не дуже великих температурах (у порівнянні, природно, з концентрацією самих електронів у валентній зоні). Таким чином, дірки поведуться як ферми-квазичастичі (подібно до електронів провідності) із зарядом  $+e$ .

На перший погляд може здатися, що в даному випадку ідеально періодичного кристала електропровідність в рівній мірі визначається як електронами, так і дірками. Насправді провідність визначається не лише числом носіїв заряду, але і їх рухливістю. А рухливість назад пропорційна ефективній масі, яка у свою чергу, як виявляється, пропорційна ширині зони, в якій знаходиться частка. Зона ж провідності зазвичай набагато ширше

валентною, тому рухливість дірок, як правило, менше рухливості електронів провідності, і, незважаючи на рівність концентрацій, "переважатимуть" в перенесенні заряду будуть електрони.

Крім того, в реальних кристалах підвищення температури призводить до виникнення нових порушень решітки за рахунок теплового руху іонів: вони переходять з вузлів в міжвузля і між ними міняються відстані. Це впливає на періодичність решітки і ширину забороненої зони. Таким чином в реальних кристалах з підвищенням температури міняється не лише величина провідності, але і тип електропровідності: розрізняють електронну і діркову електропровідність, залежно від частки, що переважає в перенесенні заряду, яку тоді називають основною (а іншу – неосновний). Аналогічно виділяють  $n$  – напівпровідники (від negative) – напівпровідники з електронною електропровідністю і  $p$  – напівпровідники (від positive) – напівпровідники з дірковою електропровідністю. Природно, існують і змішані напівпровідники, в яких електропровідність в рівній мірі визначається як електронами, так і дірками. Тип напівпровідника емпірично визначається за знаком ефекта Холу.

Розглянемо електропровідність домішкових напівпровідників на прикладі германію. Конфігурація зовнішньої електронної оболонки атома цього елемента має вигляд  $2s^22p^2$ , тобто у германію чотири валентні електрони. Вони і беруть участь у взаємодії з сусідніми чотирма атомами тетрагональної кристалічної решітки кристала германію – кожен атом розташований в центрі правильного тетраедра, у вершинах якого знаходяться його чотири найближчі "сусіди".

Якщо тепер в одному з вузлів решітки виявиться атом з великим числом валентних електронів, наприклад, As, у якого їх п'ять, то один з них виявиться непотрібним для підтримки зв'язку з сусідніми атомами. Цей "зайвий" електрон виявляється слабо пов'язаним з атомом домішки – як показав Бете, енергія активації домішки  $\Delta E_{\text{дом}}$  виявиться в  $\epsilon^2$  раз менше енергії іонізації атома водню ( $\epsilon$  – діелектрична проникність речовини). Так, для Ge ( $\epsilon=16$ ) вона складе величину близько 0,01 еВ (енергія активації германію – 0,75 еВ). Таким чином, цей електрон легко відривається від свого атома і стає електроном провідності, отримавши порівняно невелику енергію від теплових коливань решітки.

На зонній діаграмі кристала германію легування As відповідатиме появі додаткових енергетичних рівнів в забороненій зоні поблизу її верхньої межі. Чим менше  $\Delta E_{\text{дом}}$ , тим ближче к початку зони провідності лежать ці "домішкові" рівні і тим легше іонізувати "зайві" електрони.

Потрібно відмітити, що в описаному випадку дірок у валентній зоні майже немає (при низьких температурах), а дірки, що утворюються на атомах домішки, зазвичай виявляються локалізованими, тобто не переміщуються по кристалу. Втім, якщо об'ємна щільність домішки досить велика, то на місці домішкових рівнів може з'явитися вузька енергетична зона, саме тоді і стане можливим переміщення дірок на домішкових рівнях.

Якщо легувати в кристал германію домішку з меншим числом валентних електронів, чим у германію, наприклад індій, то домішкові атоми прагнутимуть захопити бракуючі електрони з кристалічної решітки. Це означає, що на атомі домішки утворюється дірка, а на зонній діаграмі, в забороненій зоні, з'являються незаповнені домішкові рівні, що лежать поблизу межі валентної зони. Причому, аналогічно попередньому випадку енергія активації домішкових рівнів  $\Delta E_{\text{дом}}$  значно менше ширини забороненої зони. Якщо тепер електрону валентної зони буде передана енергія  $\Delta E_{\text{дом}}$ , то він перестрибне на акцепторні рівні, а дірка виявиться вільною і перейде у валентну зону.

Домішки, що віддають свої не задіяні в зв'язках з сусідніми атомами валентні електрони, називають донорними (що "віддають"). Домішки ж, що забирають валентні електрони з решітки називають акцепторними (що "приймають").

Типовими донорами в Ge і Si (4-ри валентні електрони) є атоми елементів V групи P, As, Sb (5-ть валентних електронів), а акцепторами – елементи III групи B, Al, Ga, In (3-ри електрони на зовнішній енергетичній оболонці).

Розглянемо температурну залежність опору напівпровідників. Нехай частка рухається в стаціонарному періодичному полі решітки і крім того на неї діє якась сила величини  $F$ . Тоді, як строго доводить квантова теорія, для її руху залишається формально справедливий другий закон Ньютона

$$\frac{dv}{dt} = \frac{F}{\tilde{m}}, \quad (1.1)$$

причому  $m \sim$  є так звана ефективна маса, яка зазвичай більше, але може бути і менше маси частки  $m$ .

Цей факт надає нам право записувати багато співвідношень класичної теорії електропровідності Друде-Лоренца, лише замінюючи масу частки на її ефективну масу. Так, без повторення виводу ми приймемо вирази

$$\lambda = nqu \quad (1.2)$$

$$u = \frac{q\tilde{I}}{2\tilde{m}v}, \quad (1.3)$$

де  $\lambda$  – питома провідність,  
 $n$  – концентрація носіїв заряду,  
 $q$  – величина заряду,  
 $u$  – його рухливість,  
 $\tilde{I}$  – середня довжина вільного пробігу,  
 $v$  – теплова швидкість часток.

Як видно з рівняння (1.2), провідність пропорційна концентрації носіїв заряду і їх рухливості. Тим часом, як показують експериментальні вимірювання, вирішальний вплив на величину рухливості робить тільки концентрація: при великих температурах рухливість носіїв мало зменшується, тоді як провідність зростає у декілька разів; з іншого боку, рухливість носіїв заряду в напівпровідниках істотно більша, ніж в металах, а провідність, навпаки, менше.

Для домішкового напівпровідника з донорною домішкою провідність дорівнюватиме сумі провідності, обумовлених рухом власних електронів, дірок і домішкових електронів:

$$\lambda = n_0 e_+ u_+ + n_0 e_- u_- + n_1 e_- u_-, \quad (1.4)$$

де  $n_0$  – концентрація власних носіїв заряду,  
 $n_1$  – концентрація домішкових електронів провідності,  
 $e_-$  та  $e_+$ ,  $u_-$  та  $u_+$  – відповідно заряди і рухливості електронів провідності і дірок.

У статистичній фізиці строго доводиться, що вірогідність  $W$  переходу електрона через заборонену зону ширини  $\Delta E$  складає величину порядку

$$w = A e^{-(\Delta E/kT)}, \quad (1.5)$$

Число носіїв заряду пропорційне цій вірогідності, а значить, для величини власної провідності виходить рівняння

$$n_0 e_+ u_+ + n_0 e_- u_- = \lambda_0 e^{-(\Delta E/kT)}, \quad (1.6)$$

де  $\lambda_0$  – деяка величина, що міняється із зміною температури трохи порівняно з експоненціальним множником.

Концентрація електронів провідності, що належать домішковим атомам, також буде пропорційна рівнянню (1.5), в якому тепер замість  $\Delta E$  фігуруватиме  $\Delta E_{\text{дом}}$ . Тоді для величини домішкової провідності отримаємо:

$$n_1 e_- u_- = \lambda_1(n) e^{-(\Delta E_{\text{дом}}/kT)}, \quad (1.7)$$

де величина  $\lambda_1$  є тепер функція концентрації домішки в кристалі. Зрозуміло, що аналогічний результат для третього додаваного в (1.4) буде отриманий, якщо напівпровідник буде легований акцепторною, а не донорною домішкою.

Остаточний результат:

$$\lambda = \lambda_0 e^{-(\Delta E/kT)} + \lambda_{\text{дом}}(n) e^{-(\Delta E_{\text{дом}}/kT)}, \quad (1.8)$$

При великих температурах ( $kT \gg \Delta E_{\text{дом}}$ ), коли власна провідність велика, можна нехтувати другим доданком в (1.8). Якщо ж температура така, що власна провідність ще не включилася ( $kT \ll \Delta E$ ) і електрони переходять в зону провідності рідко, то вже перше доданок виявляється занадто малим порівняно з другим. При виконанні обох умов одночасно (на домішкових рівнях електронів вже немає, а електрони валентної зони в провідності ще не задіяні – концентрація носіїв заряду постійна), провідність мало зменшується за рахунок зменшення рухливості (звичайно ж, для якихось певних домішкових напівпровідників такого інтервалу температур може і не бути).

### Порядок виконання роботи

1. Лабораторна установка складається: з модулю «Напівпровідник» який має панель керування, мультиметру та печі. Панель модулю зображена на рисунку 1.2, де W1 – ручка, що встановлює верхню межу температури нагріву – як тільки температура досягає встановленої, піч переходить в режим термостатування і температура не підвищується; W2 – ручка, що встановлює потужність нагріву; B1 – включення датчика температур; після натиснення на кнопку B1 на екрані панелі, відображується поточна температура печі; C1 – гніздо "Термостат", до якого підключається кабель, який з'єднує піч і установку; S1 – тумблер, що включає нагрів печі; S2 – тумблер постійного і змінного струму; S3 – тумблер, що включає живлення установки.

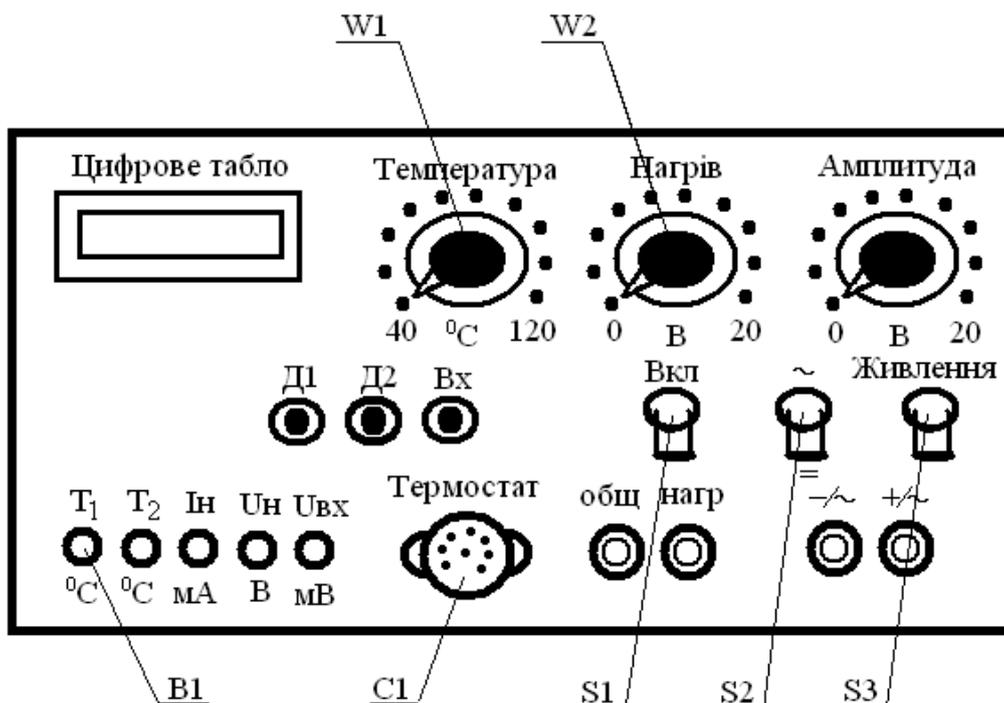


Рисунок 1.2 – Панель модуля

2. Перевірити щоб живлення прибору було вимкнено, а ручка мультиметру знаходилась у положенні «Вимкнено».
3. З'єднати, кабелем, гніздо «Термостат» з гніздом на печі.
4. Змастивши краплею гліцерину поверхню нагріву печі, встановите на неї модуль "Напівпровідники", накрийте його тиглем і закріпіте його.
5. Перевірте справність установки та з'єднайте Спитати дозволу у викладача або лаборанта починати роботу.
6. Включите живлення установки і переведіть мультиметр в режим омметра з максимальною межею виміру.
7. З'єднаєте гнізда COM і VΩmA мультиметра з роз'єсами модуля "Напівпровідники" і знайдіть відповідну межу виміру.
8. Натисніть кнопку D1 на панелі установки, при цьому на електронном табло з'явиться поточна температура печі. Ручку "Нагрів" поставте на відмітку 10...12 на панелі прибору.
9. Включите нагрів печі і фіксуйте значення опору зразка з кроком 5 °C. Причому, до 70 °C перед тим, як зняти показання мультиметра, кожного разу слід переводити піч в режим термостатування на 3...5 хвилин, щоб зменшити вплив інерційності системи. Після 70 °C робити це необов'язково, більше того ручку "Нагрів" допускається перевести в стан 13...14. Виміри знімати до 120 °C включно.
10. Вимкнути живлення установки і розібрати схему.
11. Повідомити викладача або лаборанта про закінчення роботи.
12. Результати вимірів заносимо в таблицю:

T, °C	R, Ом	10 <sup>3</sup> /T, K <sup>-1</sup>	LnR

13. За даними таблиці будуюмо графічні залежності (t;R) и (lnR;10<sup>3</sup>/T), та робимо висновки по ним.

### *Контрольні запитання*

1. Як класифікують речовини за величиною питомого опору. Дайте визначення металів, напівпровідників та діелектриків.
2. Які речовини називають напівпровідниками. Дайте емпіричні визначення за величиною питомого опору і назвіть винятки із нього.
3. Класифікуйте напівпровідники і класифікуйте за хімічною будовою.
4. Зонна теорія електропровідності твердих тіл (основна термінологія).
5. Що таке енергія активація.
6. Дайте визначення металів, напівпровідників та діелектриків з позиції зонної теорії.
7. Опишіть механізм власної електропровідності.
8. Що таке дірки? Перерахуйте властивості і порівняйте з електронами провідності.

9. Механізм домішкової електропровідності в напівпровідниках з донорними та акцепторними домішками.
10. Дайте визначення: основні носії заряду, не основні носії заряду,  $n$  – напівпровідники,  $p$  – напівпровідники, донорні домішки, акцепторні домішки, власна електропровідність, домішкова електропровідність, дивочна електропровідність, електронна електропровідність.
11. Температурна залежність опору напівпровідника.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

### ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСЬКОГО

Ціль: Ознайомитись з методом Чохральського і конструкцією установки для вирощування монокристалів. Ознайомитися з системою моделювання процесу CGSim.

#### *Теоретичні відомості*

Метод Чохральського – найбільш поширений метод промислового вирощування монокристалів різноманітних напівпровідникових матеріалів. Метод має велику технологічну гнучкість – можливість шляхом змін конструкції тигля або теплового вузла вирішувати практично будь-які завдання, пов'язані з отриманням монокристала з досконалою структурою. Тому метод Чохральського широко застосовується в промисловості матеріалів для електроніки, особливо широко цей метод застосовують у виробництві напівпровідникових матеріалів. За методом Чохральського виробляють 70 % усіх монокристалів найбільш вживаних напівпровідників і 85 % монокристалів кремнію.

Принцип методу полягає у витягуванні з розплаву затравки з швидкістю, рівній швидкості кристалізації розплаву на затравці. Затравкою може бути монокристал високої якості або полікристал, може мати циліндричну або іншу форму, яка опускається в розплав і одночасно обертається. Тигель обертається в напрямі протилежному до обертання монокристала для здійснення перемішування розплаву і зведення до мінімуму неоднорідності розподілу температури.

Вказані вище переваги методу Чохральського дозволяють отримати монокристали з будь-якими заданими властивостями поставило цей метод на перше місце у виробництві напівпровідникових матеріалів. Цим способом можна отримувати монокристали з необхідними властивостями і розмірами для виробництва високоякісних напівпровідникових приладів, а також для виготовлення сонячних елементів.

Установка складається з наступних блоків, рисунок 2.1:

- піч, що включає тигель (8), контейнер для підтримки тигля (14), нагрівач (15), джерело живлення (12), камеру високотемпературної зони (6) і теплоізоляційні екрани (16), шибер (3);
- механізм витягування кристала, стержень з затравкою (5), механізм обертання затравки (1) і пристрій її затиску, пристрій обертання і підйому тигля (11);
- пристрій для управління складом атмосфери (4 – газовий вхід, 9 – вихлоп, 10 – вакуумний насос);
- блок управління, що складається з мікропроцесора, датчиків температури і діаметру зростаючого кристалла (13, 18) і пристроїв введення;
- додаткові пристрої: оглядове вікно – 17, кожух – 2.

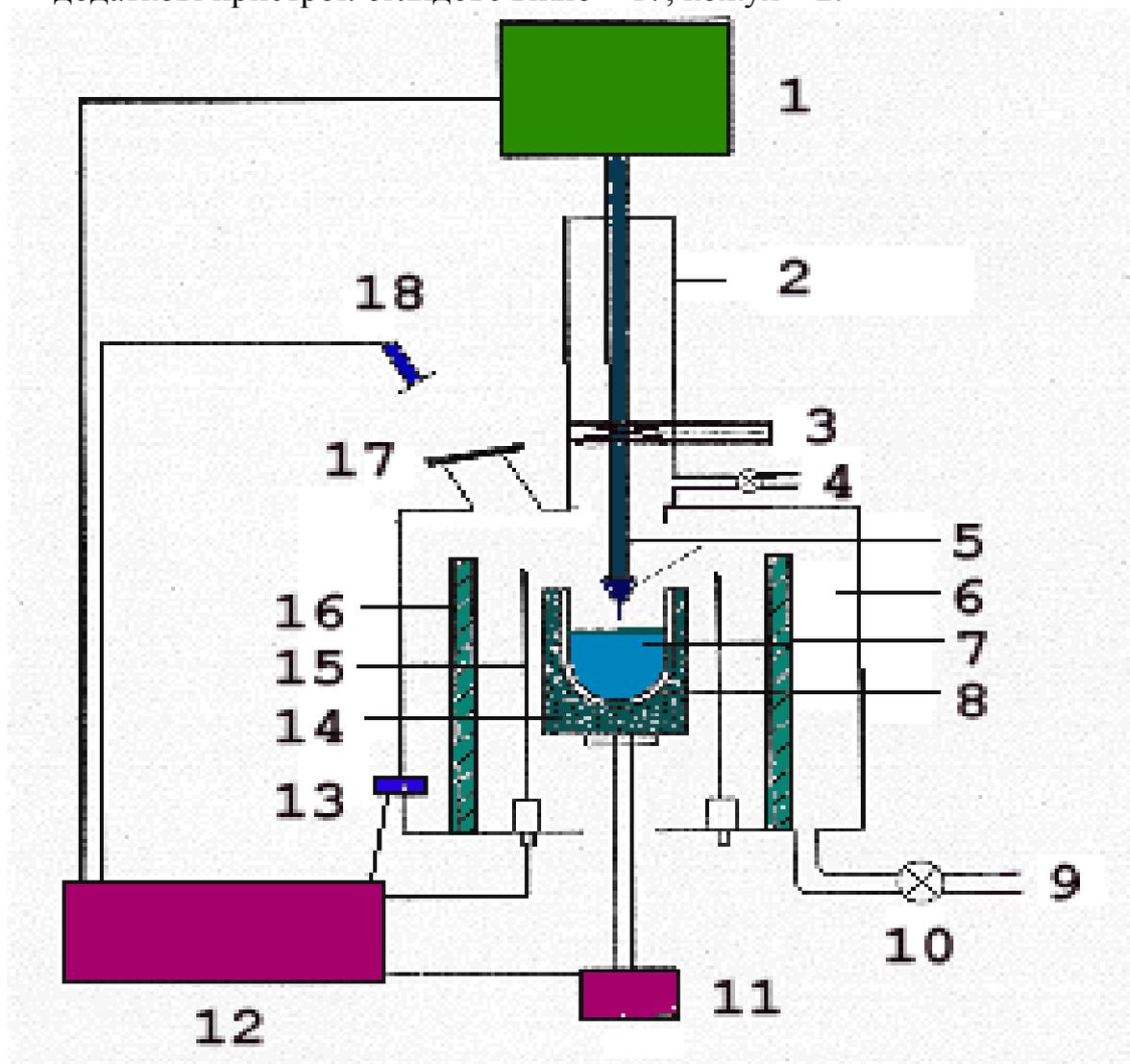


Рисунок 2.1 – Принципова схема установки для вирощування монокристалів методом Чохральського

Конструкція електропечі виконана у вигляді окремих блоків. Таке рішення дає можливість застосування блоків з інших електропечей і дозволяє зосередити групу управління в зручному для плавильника місці. Блокова

конструкція дає можливість при експлуатації електропечі виробляти обслуговування одночасно різними службами.

Комплекс автоматизації процесу призначений для вирощування монокристалів методом Чохральського із заданими геометричними параметрами. Вимір, контроль, автоматичне регулювання температури і напруги на нагрівачі, діаметру вирощуваного монокристала здійснюється комплексом управління технологічним процесом вирощування кристалів. Комплекс забезпечує вирощування монокристалів в автоматичному режимі.

Тепловий вузол включає підставку для тигля, нагрівач, систему екранів. Конструкція теплового вузла практично багато в чому визначає особливості кристалізації, макро- і мікроструктуру вирощуваного монокристала, розподіл в ньому легуючих домішок. Тепловий вузол як технологічна система містить взаємозалежні елементи, тобто варіюючи конструкцію декількох елементів, можна отримувати практично ідентичні умови вирощування монокристалів.

Тигель є найбільш важливим елементом ростової системи. Оскільки тигель містить розплав, його матеріал має бути хімічно інертний по відношенню до розплаву. Крім того, матеріал тигля повинен мати високу температуру плавлення, мати термічну стабільність і міцність. Також він має бути недорогим або мати здатність до багатократного використання.

Контейнер використовується для підтримки тигля. Матеріал для контейнера в більшості випадків служить графіт, оскільки він має хороші високотемпературні властивості. Зазвичай використовують надчистий графіт. Висока міра чистоти потрібна для запобігання забрудненню кристала, домішками, які виділяються з графіту при високих температурах процесу.

Екранування – це система теплових екранів і елементів, які активно впливають на градієнти температури в розплаві і зростаючому кристалі. Екранування виконує дві функції: з одного боку, істотно зменшує втрати теплоти, з іншої – забезпечує створення заданих температурних градієнтів в зоні зростання кристала і розплаву з метою набуття заданих властивостей вирощуваних монокристалів. Усі системи вживаних екранувань умовно підрозділяють на два типи: відкриті і закриті.

Вакуумно-газова система складається з вакуумного агрегату, трубопроводу з компенсатором сільфону, фільтру, вентиля вакуумного, датчиків тиску і клапана, що служить для оберігання камери печі від внутрішнього надлишкового тиску. Фільтр призначений для уловлювання продуктів плавки.

Агрегат вакуумний призначений для відкачування повітря, неагресивних газів, пари і парогазових сумішей заздалегідь очищених від краплинної вологи, механічних забруднень з герметичних вакуумних систем в стаціонарних установках, що знаходяться в приміщеннях при температурі навколишнього і відкачуваного середовища від +10 до +35° С.

Після завантаження і екранування теплового вузла, установка вирощування вакуумується і перевіряється натікання. Вакуумування і перевірку натікання виконується вручну після закриття верхньої і нижньої

камери. Після відкачування повітря з камери вирощування перевіряють натікання, що є найважливішим показником стану устаткування. Натікання повинне складати  $\leq 1,33 \cdot 10^{-4} \dots 6,65 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

При вищих значеннях натікання необхідно знайти (за допомогою гелієвих течешукачів різної конструкції) і усунути негерметичність печі. Окрім вакуумної течі, можливо також утворення мікротечі води по внутрішній поверхні камери, які виявляються візуально. Якщо вакуумування і натікання відповідає технологічному режиму виконують включення нагрівача задавши потрібну потужність на нагрівачі і починають розплавлення шихти стежачи за температурою на нагрівачі.

При необхідності виконують дозавантаження печі відокремивши нижню камеру від верхньої шиберним затвором. Відкривають верхню камеру поміщають в неї спеціальний контейнер з дозавантажуємою шихтою, камеру закривають і виконують вакуумування відкривають шиберний затвор і висипають шихту з контейнера. Контейнер виймають аналогічною операцією як і поміщали в установку. Після цього виконується доплавлення знову завантаженої шихти.

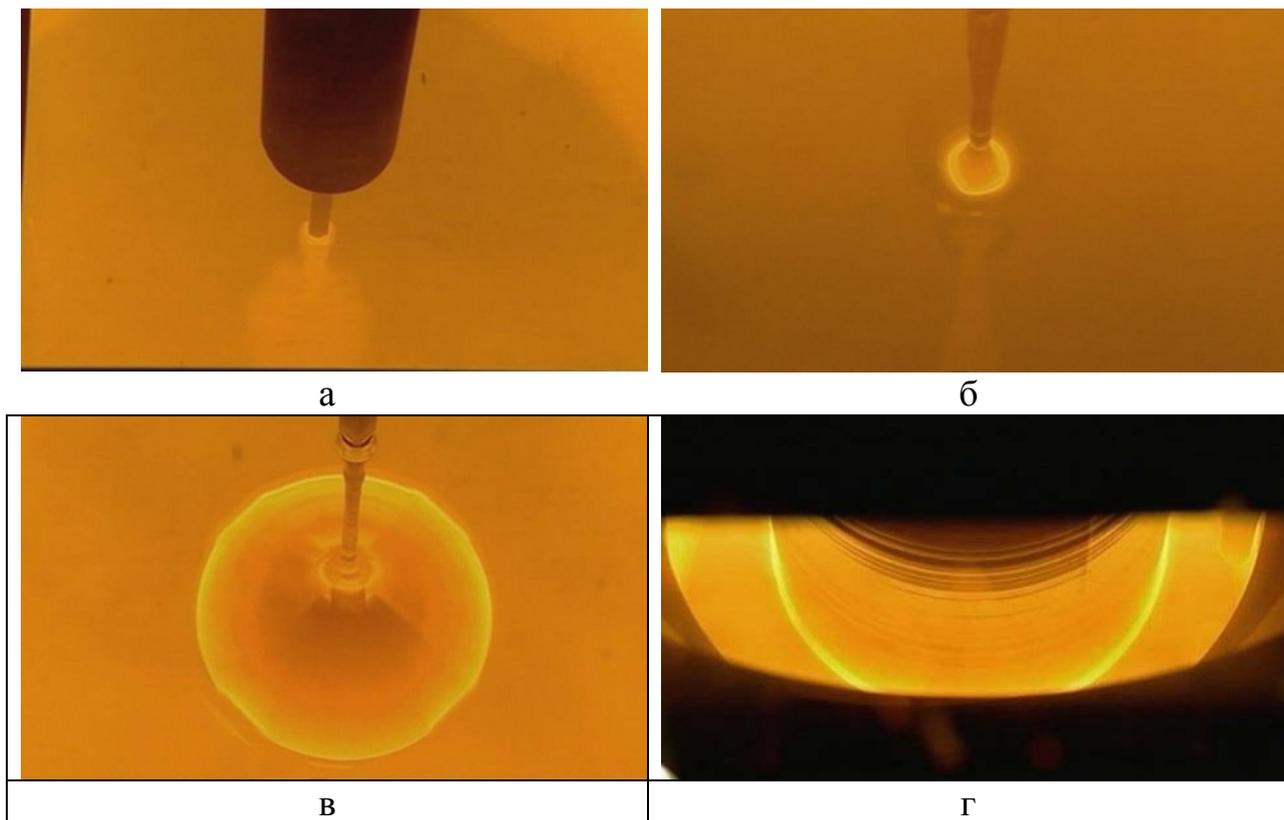
Після повного розплавлення шихти в тиглі потужність на нагрівачі знижують, включають механізми обертання тигля і затравки і виконується операція затравлення.

Затравлення (див. рисунок 2.2 а) – найважливіша операція, що багато в чому визначає міру структурної досконалості майбутнього монокристалла. Дефекти структури, що виникають на стадії затравлення – це дислокація, успадковані від затравки. Тому бажано, щоб щільність дислокацій в затравці була мінімальною. Нині для вирощування монокристалів використовують затравки, виготовлені з бездислокаційних монокристалів. Поверхневі ушкодження, що виникають при вирізці затравки з початкового монокристалла, видаляють хімічним травленням і поліровкою.

У момент контакту холодної затравки з поверхнею розплаву в затравці під дією теплового удару (термоудара) відбувається розмноження дислокацій. Для запобігання цьому затравку перед зануренням в розплав прогрівають, витримуючи над ним до як можливо вищих температур.

Після занурення в розплав торця затравки і оплавлення його для видалення поверхневих дефектів приступають до операції вирощування так званої шийки. Вона є тонким довгим монокристалом. Діаметр шийки не повинен перевищувати лінійного розміру поперечного перерізу затравки, який має форму квадрата або трикутника. Довжина шийки повинна дорівнювати декільком її діаметрам.

Шийку вирощують з високою швидкістю кристалізації, що пов'язано з великими осьовими градієнтами температури. Це сприяє пересиченню області монокристалла поблизу фронту кристалізації такими власними точковими дефектами, як вакансії. В результаті взаємодії з вакансіями пророслі з приманки в шийку дислокації частково або повністю витісняються.



а - затравлення; б - вихід на діаметр (вирощування конуса);  
 в - зростання монокристалу; г - відрив монокристалу.  
 Рисунок 2.2 – Вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського

Затравлення виконується в ручну за допомогою шафи управління, на якому розташовані кнопки і індикаторне табло, що показує технологічні параметри процесу. Після затравлення управління процесом переключають в автоматичний режим і коригування технологічних параметрів на стадіях виходу на діаметр, витягування кристала, зворотний конус і вибірка відбувається в автоматичному режимі.

При виході монокристалу на необхідний діаметр, рисунок 2.2 б, основною умовою запобігання збільшенню щільності дислокацій є створення малого кута конічної частини монокристалу. На стадії зростання монокристалу кремнію постійного перерізу, рисунок 2.2 в, провідну роль у формуванні монокристалічної структури грають теплові умови процесу вирощування.

Збільшення швидкості вирощування монокристалу призводить до зменшення осьового градієнта температури і до зміни форми фронту кристалізації – від опуклого у бік розплаву він стає спочатку плоским, а потім увігнутим у бік кристала. Із зміною форми фронту кристалізації змінюється щільність дислокацій в кристалі – спочатку падає (при плоскому фронті), а потім знову зростає (при увігнутому фронті).

В процесі вирощування монокристалу форма фронту кристалізації безперервно міняється, так що різні ділянки вирощеного монокристалу кристалізувалися при різній формі фронту кристалізації: у верхній частині

конуса – форма фронту опукла в розплав, у верхній частині циліндричного тіла монокристала – плоска, в середній його частині – увігнута у бік затравки, потім знову плоска і в хвостовій частині монокристала – знову опукла у бік розплаву. Найбільш сприятливою з точки зору отримання високої структурної досконалості монокристала є злегка увігнута в кристал форма фронту кристалізації.

Сприятлива форма фронту кристалізації не гарантує отримання монокристала з мінімальною щільністю дислокацій, оскільки термічна напруга залежить не лише від форми фронту кристалізації, але і від діаметру монокристала. Із збільшенням діаметру кристала подовжується шлях, прохідний дислокацією від місця її зародження до поверхні кристала, тому відносна кількість дислокацій, що вийшли з кристала на його поверхню, зменшується, щільність дислокацій в кристалі збільшується.

Після формування тіла монокристала заданої довжини діаметр кристала плавно зменшують, створюючи "зворотний конус". Це необхідно для запобігання теплового удару, який викликає масове розмноження дислокацій в нижній (хвостовий) частині у момент відриву монокристала від поверхні розплаву в тиглі.

Відрив монокристала (див. рисунок 2.2 г) і наступні операції виконуються вручну. Вирощений монокристал охолоджують повільно щоб уникнути великої термічної напруги. Відразу після відриву від розплаву кристал піднімають на невелику відстань від поверхні розплаву, після чого температуру нагрівача повільно знижують. Такий прийом сприяє зменшенню щільності дислокацій в хвостовій частині монокристала приблизно на півпорядку в порівнянні з його початковою частиною. Різке охолодження, навпаки, може підвищити щільність дислокацій в нижній половині монокристала на 1...2 порядки величини.

Вивантаження монокристала виконують після його охолодження відкривши верхню камеру установки за допомогою спеціального розвантажувального пристрою. Монокристал відпалюють в обпалювальних печах якщо це необхідно за технологією і відправляють на ділянку фізичних вимірів де виробляється контроль його параметрів

### *Порядок виконання роботи*

Виконати моделювання процесу вирощування кристалів кремнію методом Чохральського за допомогою пакету програм CGSim. Лабораторна робота виконується за допомогою програми CGSim\_Demo, яка призначена для вирішення технологічних проблем, що виникають при вирощуванні кристалів методом Чохральського. За допомогою програми можна задати властивості матеріалів, сформулювати завдання, які вирішуватимуться програмою, згенерувати розрахункові сітки, провести розрахунок і проаналізувати з її допомогою отримані результати.

Нижче описується порядок підготовки і проведення розрахунку глобального теплообміну в установці, призначеній для вирощування

кристалів кремнію. Розрахунок включає підбір потужності нагрівача (для отримання заданої швидкості кристалізації) і обчислення форми фронту кристалізації. Після інсталяції пакету CGSim, в директорії *Example* містяться два *.gm* файлу:

- *Si\_puller.gm* містить геометрію ростової системи, розрахункові сітки, граничні умови, властивості матеріалів і усі необхідні налаштування, тобто повністю готовий до запуску розрахунку;
- *Si\_puller\_init.gm* містить тільки геометрію ростової системи і може бути використаний як початковий файл для побудови сіток і завдання параметрів розрахунку.

2.1 Завдання геометрії ростової системи. Програма дозволяє використовувати декілька способів завдання геометрії. Для прикладу, описаного в керівництві, заздалегідь підготовлена геометрія (*Si\_puller\_init.gm* файл) може бути відкрита шляхом використання опції  Open F3 в меню File.

2.2 Завдання фізичних властивостей матеріалів. Для завдання властивостей матеріалу оберіть опцію  Edit в меню *Materials* і використовуйте вікно, що відкрилося *Properties*. Властивості, які мають бути задані для розрахунку, приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Властивості матеріалів

Матеріал	Клас	Властивості	Спосіб завдання
Argon	<i>Gas</i>	$conductivity = 0.01 + 2.5 \cdot 10^{-5} T$ , W/(m·K)	<i>polynomial</i>
Felt	<i>Solid</i>	$conductivity = 0.061 \cdot \exp(1.2 \cdot 10^{-3} \cdot T)$ , W/(m·K) $emissivity=0.8$	<i>function</i> <i>constant</i>
Graphite	<i>Solid</i>	$conductivity = 76.3 \cdot \exp(-6.66 \cdot 10^{-4} T)$ , W/(m·K) $emissivity = 0.8$	<i>function</i> <i>constant</i>
Molybdenum	<i>Solid</i>	$conductivity = 10.0$ , W/(m·K) $emissivity = 0.18$	<i>constant</i> <i>constant</i>
Quartz	<i>Solid</i>	$conductivity = 4.0$ , W/(m·K) $emissivity = 0.85$	<i>constant</i> <i>constant</i>
Steel	<i>Solid</i>	$conductivity = 15.0$ , W/(m·K) $emissivity = 0.85$	<i>constant</i> <i>constant</i>
Si melt	<i>Melt</i>	$conductivity = 110.0$ , W/(m·K) $emissivity = 0.3$ $density = 2570.0$ , kg/m <sup>3</sup> $T_{melting} = 1685.0$ , K $latent\ heat = 1800000$ J/kg	<i>constant</i> <i>constant</i> <i>constant</i> <i>constant</i> <i>constant</i>
Si crystal	<i>Crystal</i>	$conductivity = 96017 \cdot T^{-1.15}$ , W/(m·K) $emissivity = 0.7$ $density = 2530$ , kg/m <sup>3</sup>	<i>function</i> <i>constant</i> <i>constant</i>

Для того, щоб їх задати, потрібні наступні дії у вікні *Properties*:

Натисніть  New у розділі *Materials*, введіть ім'я матеріалу (наприклад, *Argon*) і натисніть .

За умовчанням в списку властивостей містяться: коефіцієнт теплопровідності матеріалу (conductivity) і коефіцієнт чорноти поверхні (emissivity); щоб додати нову властивість в список, натисніть  на закладці *Properties* і виберіть потрібну властивість.

Для визначення способу завдання властивості матеріалу використовуйте секцію *Way of definition* (наприклад, *polynomial*).

Здайте необхідні параметри:

- якщо властивість задається як *constant*, введіть потрібне значення і натисніть  (рис. 2.3);

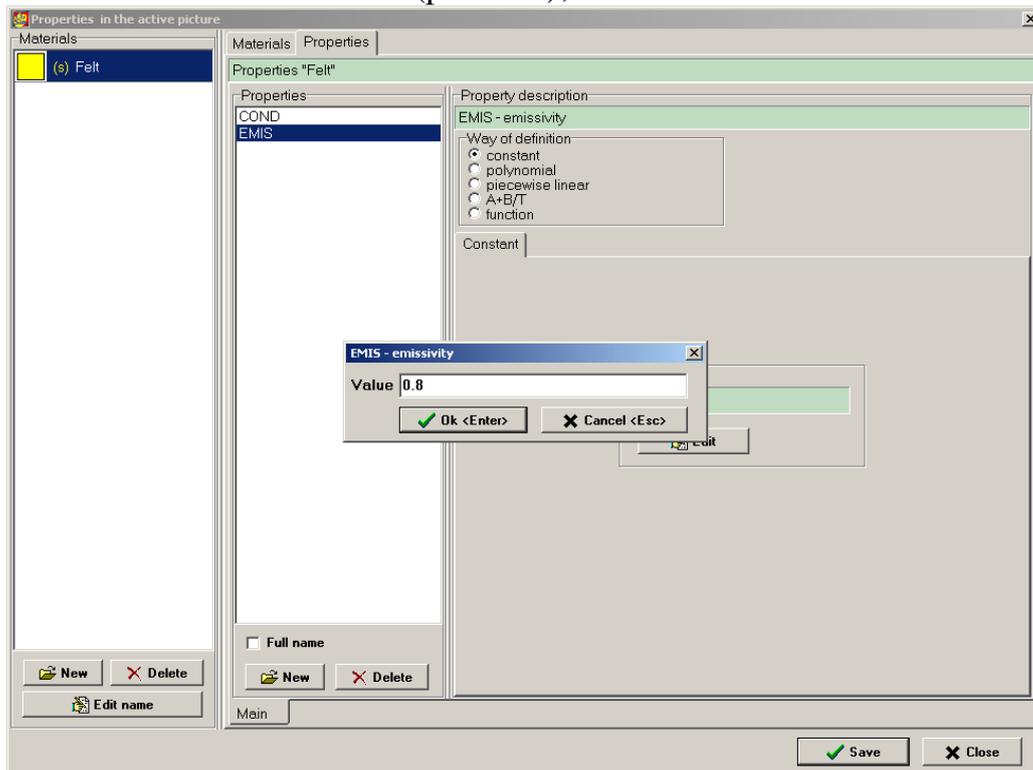


Рисунок 2.3 – Вікно введення якщо властивості *constant*

- якщо властивість задається як *polynomial*, то натисніть , задайте величину першого коефіцієнта полінома і натисніть , аналогічно задаються інші коефіцієнти (рис. 2.4);
- якщо властивість задається як *function*, то виберете функцію із списку *Function* (рис. 2.5);

Повторіть пункти вище для усіх речовин (дивись таблицю 2.1).

Перейдіть на закладку *Materials* і задайте клас речовини (газ – *gas* (g), твердий, – *solid* (s), розплав – *melt* (m), кристал – *crystal* (c), інкапсулянт – *encapsulant* (e)), а також виберете відповідне йому штрихування і/або колір.

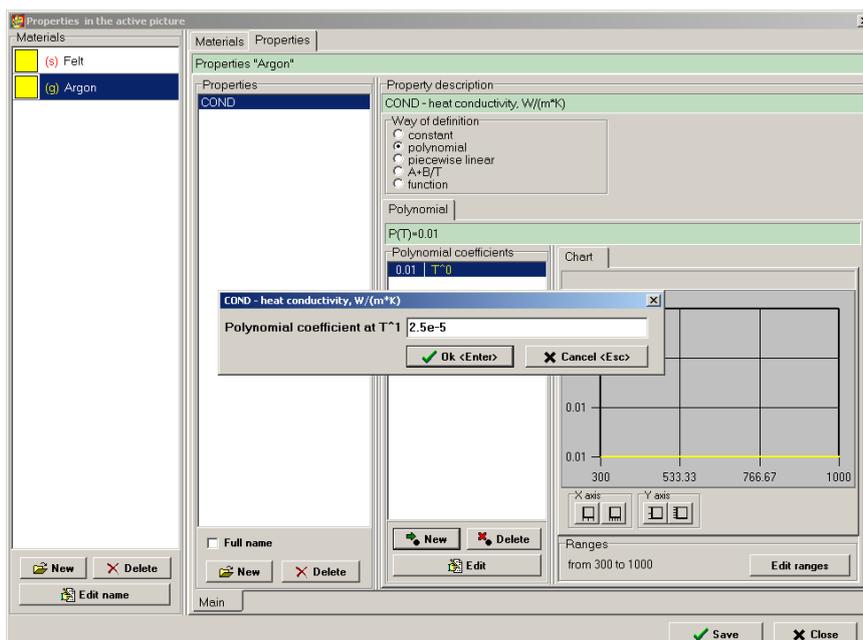


Рисунок 2.4 – Вікно введення якщо властивості *polynomial*

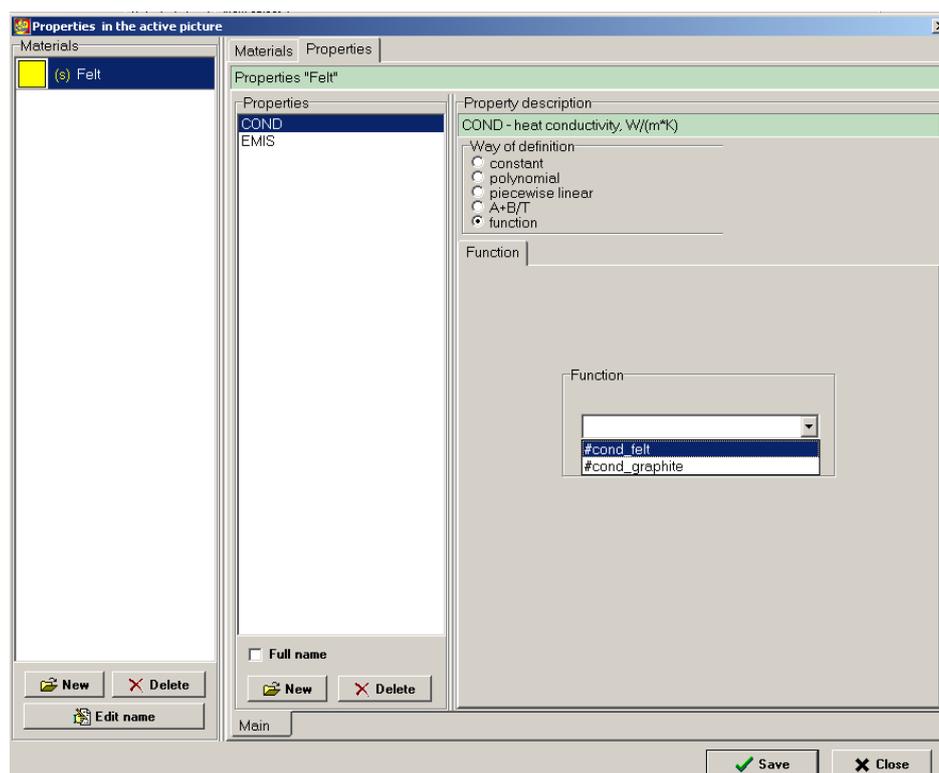


Рисунок 2.5 – Вікно введення якщо властивості *Function*

2.3. Призначення властивостей блокам. У даній ростовій установці використовуються матеріали, вказані на рис. 2.6. Кожному блоку має бути приписаний той або інший матеріал, фізичні властивості якого були задані в п. 2.2. Властивості блокам призначаються у вікні *Blocks* в режимі *Set material*:

1. За допомогою миші оберіть матеріал в списку (рис. 2.7).

2. Клацнете мишею по тих блоках, які повинні мати властивості виділеного матеріалу (рис. 2.8).
3. Повторите дії (1) і (2) для інших блоків.

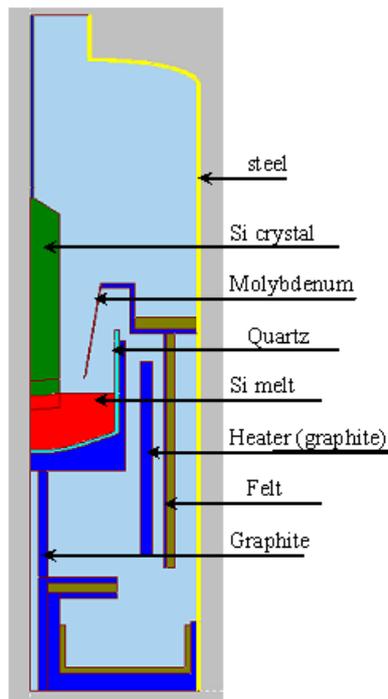


Рисунок 2.6 – Схема вибраних матеріалів.

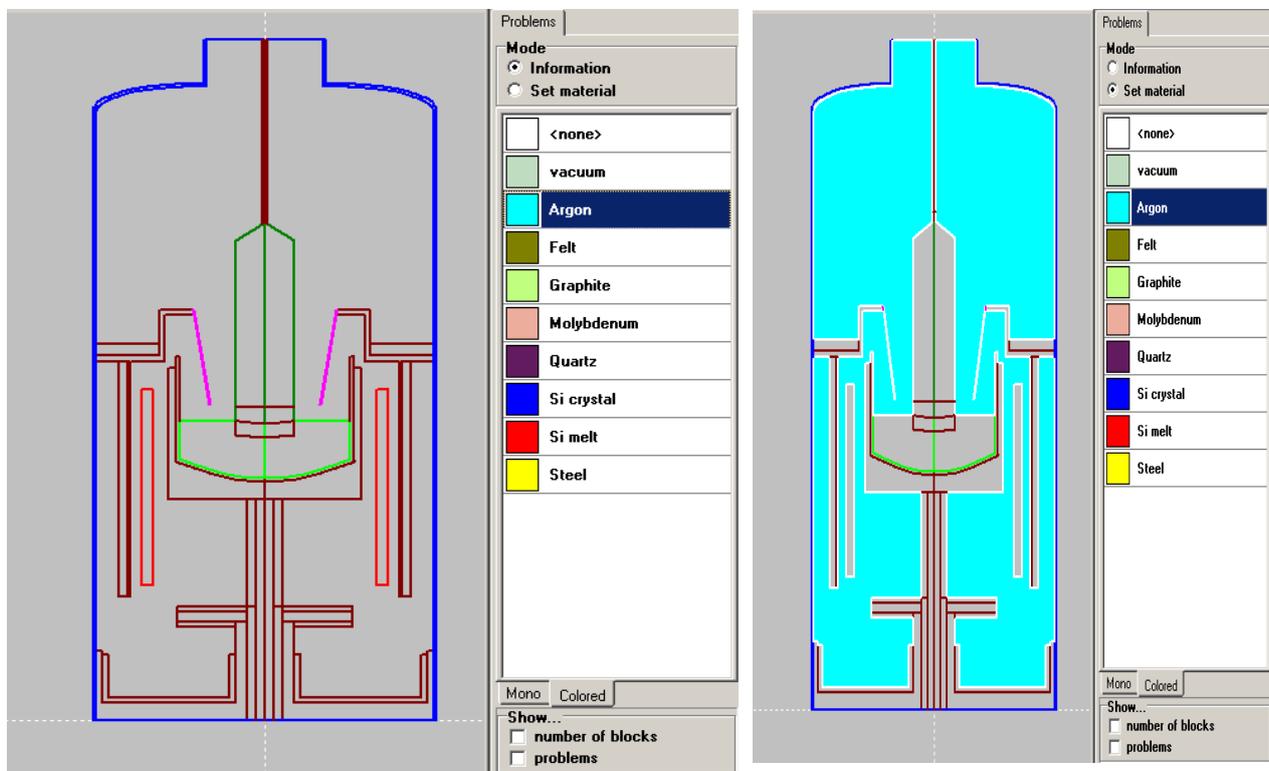


Рисунок 2.7 – Вибір матеріалу із списку

Рисунок 2.8 – Вибір властивостей виділеного матеріалу

## 2.4. Побудова розрахункових сіток.

2.4.1 Побудова 1D сіток (splitting). Для розрахунку теплообміну випромінюванням вимагається побудувати 1D сітку уздовж меж прозорих блоків типу *Vacuum* і *Gas*. Для створення 1D сіток зручно скористатися автоматичним генератором 1D сіток. Наслідуйте наступні інструкції (рис. 2.9) :

- перейдіть на закладку *Auto split* у вікні *Grid*;
- у секції *Apply to* виберете *All*;
- задайте крок сітки *Delta* (наприклад, 10mm);
- натисніть **Apply splitting**.

### 2.4.1 Побудова 2D сетки

Для моделювання процесу теплообміну з урахуванням кондуктивного механізму перенесення тепла необхідно побудувати 2D сітку в усіх блоках. Для цього може бути використаний автоматичний генератор 2D сіток (рис. 2.10) :

- перейдіть на закладку *Auto grid generator* у вікні *Grid*;
- у секції *Apply to* оберіть *All*;
- у секції *Auto grid type* виберете *try to create Q - grids*;
- задайте крок сітки *Delta* (наприклад, 10 mm);
- натисніть **Create grids**.

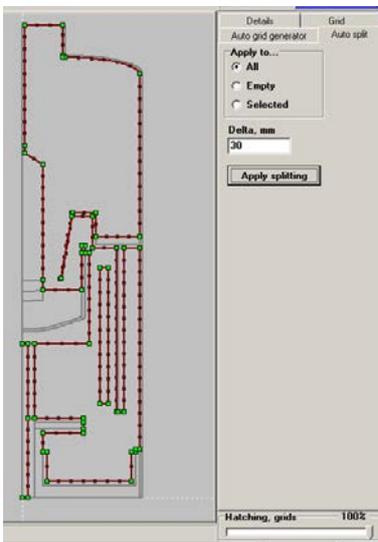


Рисунок 2.9 – Автоматичний генератором 1D сіток

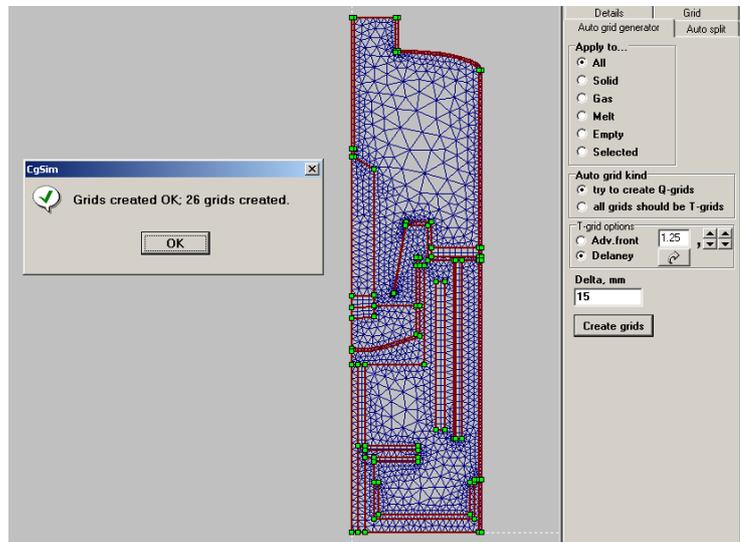


Рисунок 2.10 – Автоматичний генератор 2D сіток

Слід зазначити, що для розрахунку форми фронту кристалізації потрібне виконання наступних дій :

1. Над і під межею розплав-кристал (дивись рис. 2.11) необхідно створити 2 блоки (у кристалі і в розплаві).

2. Сітка в цих блоках має бути структурованою, а кількість вузлів на межі розплав-кристал повинно бути не менше 15-и і співпадати для обох блоків.

В деяких випадках автоматичному генератору не вдається створити сітку, необхідну для розрахунку форми фронту кристалізації. В цьому випадку користувачеві необхідно побудувати сітку в цьому блоці вручну, використовуючи закладку *Grid* у вікні *Grid*.

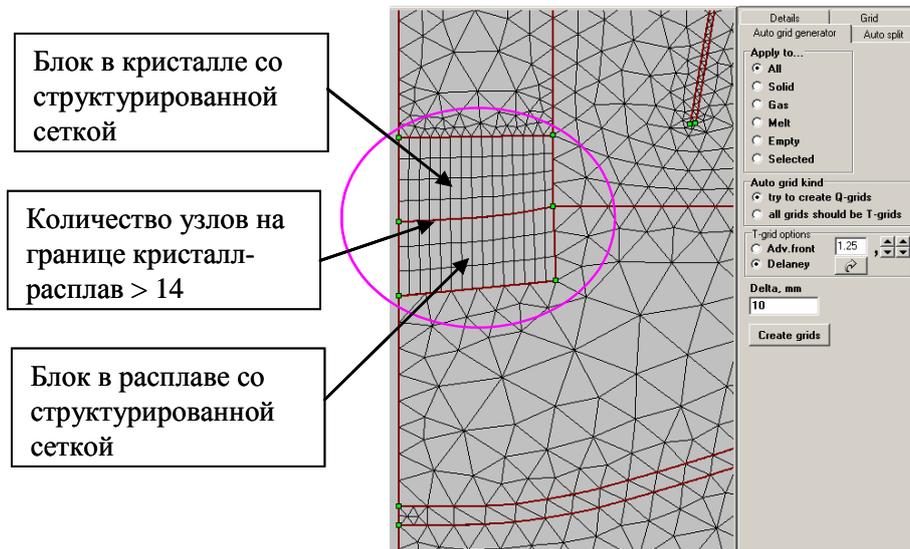


Рисунок 2.11 – Створення блоків на фронті кристалізації

2.5 Завдання граничних умов на зовнішніх межах розрахункової області. Для завдання граничних умов на зовнішніх межах розрахункової області використовуйте закладку *External Boundaries* у вікнах *Radiation* і *Solid*.

#### 2.5.1 Теплообмін випромінюванням.

Нижче описані дії, необхідні для завдання граничних умов на зовнішніх межах області для завдання радіаційного теплообміну (дивись рис. 2.12),:

- перейдіть на закладку *External Boundaries* у вікні *Radiation*;
- виділіть зовнішні межі прозорих областей за допомогою миші (ці межі помічені знаком "?");
- для підтвердження ізотермічної умови  $T=const$  ( $T=300$  K), пропонуваного за умовчанням, натисніть *Apply*.

2.5.2 Теплообмін в твердих блоках. При завданні граничних умов для твердих блоків (рис. 2.13) наслідуйте наступні інструкції:

- перейдіть на закладку *External Boundaries* у вікні *Solid*;
- виберіть зовнішні межі твердих блоків за допомогою миші (ці межі помічені знаком "?");
- для підтвердження ізотермічної умови  $T=const$  ( $T=300$  K), пропонуваного за умовчанням, натисніть *Apply*.

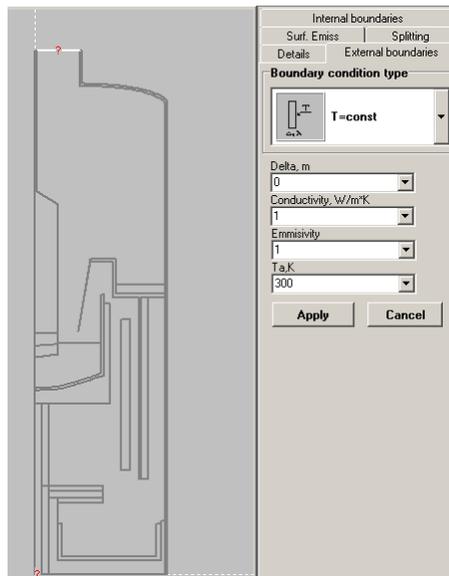


Рисунок 2.12 – Завдання граничних умов на зовнішніх межах області

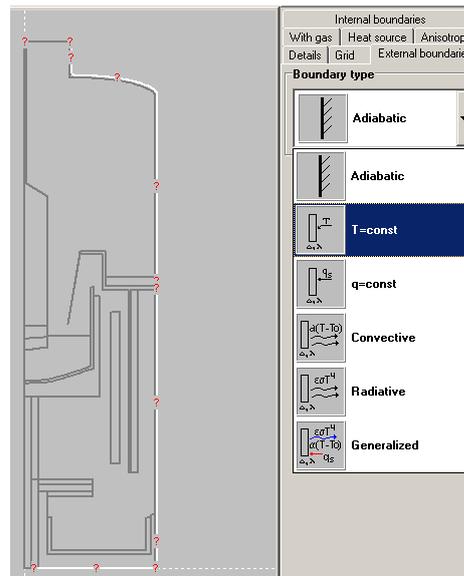


Рисунок 2.13 – Завданні граничних умов для твердих блоків

2.6. Завдання типу проблеми, вирішуваною програмою. Для проведення розрахунку зі знаходженням форми фронту кристалізації необхідно задати потужність нагрівача, параметри для підбору потужності нагрівача і розрахунку форми фронту. Відмітимо, що для отримання адекватних результатів, розрахунок форми фронту кристалізації проводиться тільки спільно з рішенням задачі про підбір потужності нагрівача; потужність підбирається такою, щоб забезпечити швидкість кристалізації, задану користувачем.

2.6.1 Завдання потужності нагрівача. Щоб задати потужність нагрівача, використовуйте закладку *Heat source* у вікні *Solid* (дивись рис. 2.14):

- виділите блок нагрівача за допомогою миші;
- виберете спосіб завдання потужності *Total heat source* і задайте потужність (наприклад, 65kW);
- для підтвердження заданної потужності натисніть **Store**;
- помітьте нагрівач як *Leading heater*.

2.6.2 Автоматичний підбір потужності нагрівача. Для вирішення завдання про підбір потужності нагрівача використовуйте закладку *Growth* у вікні *CZ* (дивись рис. 2.15) :

- задайте швидкість кристалізації (наприклад, 1.3 mm/min);
- виберете *Find power*;
- для підтвердження попередніх дій натисніть **Store**.

2.6.3 Автоматичний розрахунок форми фронту кристалізації. Для активізації розрахунку форми фронту кристалізації використовуйте закладку *Interface* у вікні *CZ*(дивись рис. 2.16) :

- виберете *Find interface shape*;
- підтвердіть вибір натиснувши **Store**.

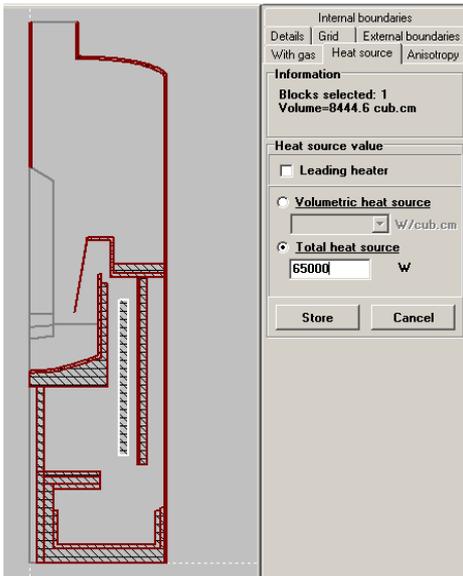


Рисунок 2.14 – Завдання потужності нагрівача

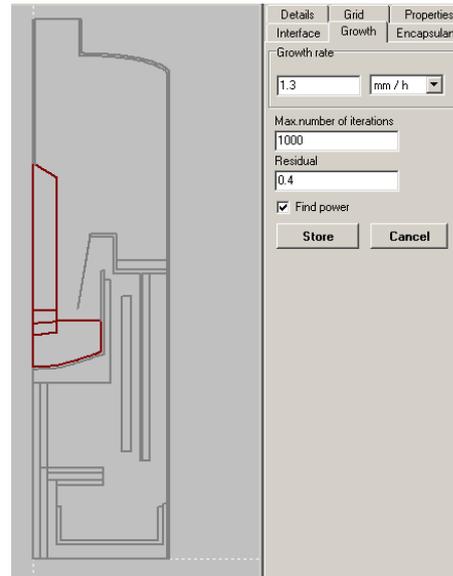


Рисунок 2.15 – Підбір потужності нагрівача

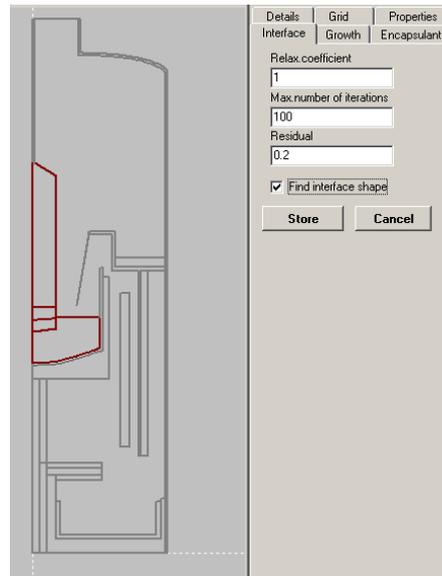


Рисунок 2.16 – Розрахунок форми фронту кристалізації

2.7. Запуск розрахунку. Щоб запустити розрахунок, потрібні наступні дії:

- оберіть **Run** **Ctrl+F9** у меню *RUN*. Менеджер програми проаналізує проект і відкриє вікно *Solver* для запуску розрахунку (рис. 2.17), де будуть відображені завдання, які вирішуватимуться і/або проблеми, що виникли при формуванні розрахункового завдання (рис. 2.18).
- нажміть **Run solver** у вікні *Solver*, після чого запуститься розрахунок, і відкриється окреме вікно, в якому будуть відображені стадії розрахунку і поведінка нев'язок в процесі збіжності (рис. 2.19).

Після того, як завдання зійдеться, або буде досягнута максимальна кількість ітерацій, розрахунок автоматично зупиниться. При цьому з'явиться повідомлення *Computations completed* (рис. 2.20).

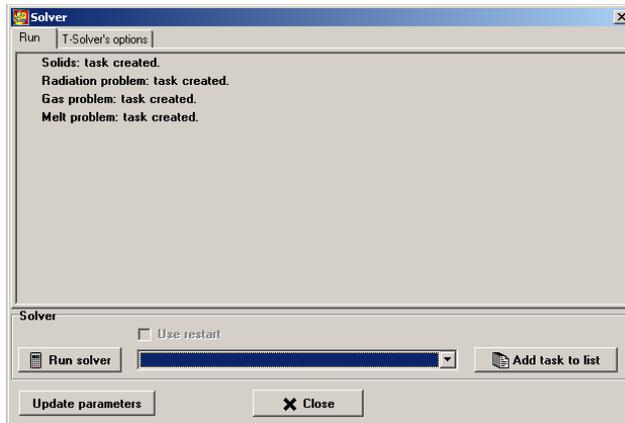


Рисунок 2.17 – Відображення завдання, які вирішуватимуться.

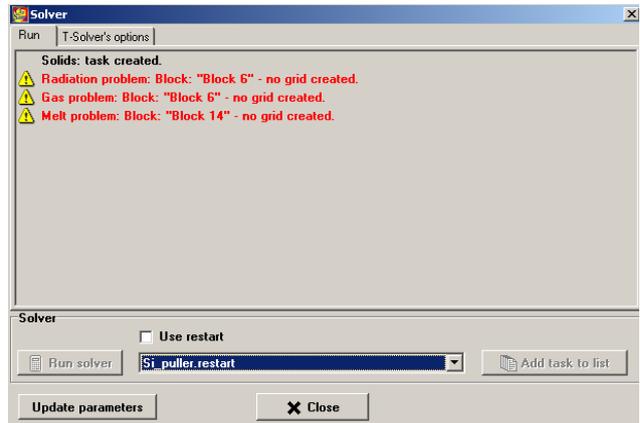


Рисунок 2.18 – Проблеми, що виникли при формуванні розрахункового завдання.

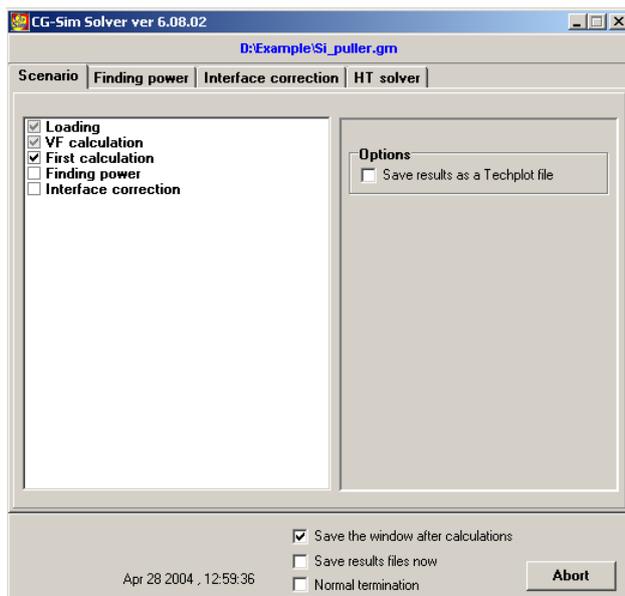


Рисунок 2.19 – Стадії розрахунку

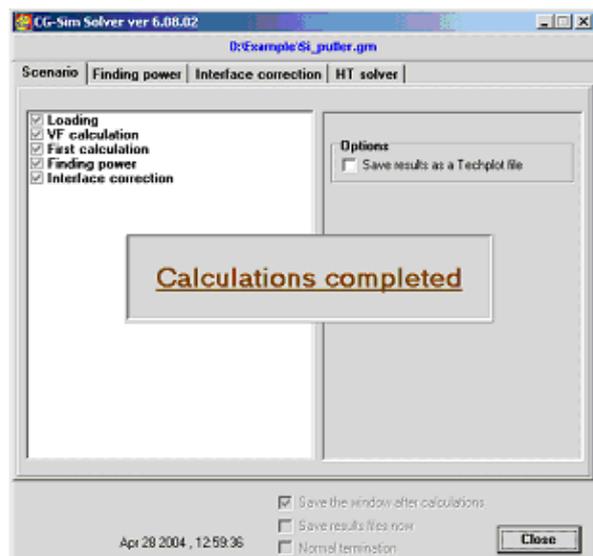


Рисунок 2.20 – Завершення процесу розрахунку

2.8. Перегляд результатів. Результати розрахунків зберігаються у файлі *.cgs*, який може бути відкритий за допомогою програми *CGSim View*:

- щоб запустити *CGSim View* виберіть **CGSim\_View** в меню *RUN*;
- відкрийте *.cgs* файл в *CGSim View*, використовуючи **Open as new**
- у меню *File*, яке знаходиться на верхній панелі вікна *CGSim View*.

Для детального аналізу отриманих результатів скористайтесь програмою *CGSim View*.

## *Контрольні запитання*

1. Дайте характеристику методу Чохральського.
2. На чому засновано метод Чохральського?
3. З яких блоків складається установка для вирощування монокристалів методом Чохральського?
4. Для чого призначен комплекс автоматизації процесу вирощування монокристалів методом Чохральського?
5. Що включає тепловий вузол установки вирощування монокристалів методом Чохральського?
6. Дайте характеристику вакуумно-газової системи установки вирощування монокристалів методом Чохральського?
7. З яких стадій складається процес вирощування монокристалів методом Чохральського?
8. Навіщо вирощують шийку при виробництві монокристалів методом Чохральського?
9. Як змінюється форма фронту кристалізації в процесі вирощування монокристала методом Чохральського?
10. Навіщо вирощують "зворотний конус" при виробництві монокристалів методом Чохральського?

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3**

### **РІВНОВАЖНИЙ І ЕФЕКТИВНИЙ КОЕФІЦІЄНТИ РОЗПОДІЛУ ДОМІШКИ ПРИ СПРЯМОВАНІЙ КРИСТАЛІЗАЦІЇ**

Ціль: Ознайомитись з методом направленої кристалізації. Дослідити розподіл рівноважного і ефективний коефіцієнт домішки по довжині монокристалу. Визначити монокристалічність кристалу методом травлення.

#### *Теоретичні відомості*

Особливе і первинне місце в технології вирощування монокристалів напівпровідникових матеріалів і металів займають методи направленої кристалізації (кристалізаційного очищення). Створення і розвиток електронної техніки багато в чому зобов'язане саме цим методам.

Усі методи кристалізаційного очищення засновані на різній розчинності домішкових компонентів в розчині або розплаві і рівноважній з ним твердій фазі основної речовини. Для глибокого очищення речовин кристалізація з розчину застосовується рідше, ніж кристалізація з розплаву, оскільки розчинник завжди забруднює речовину, що очищається.

При кристалізації з розплаву відмінність між співвідношенням компонентів в рідкій і рівноважній з ним твердій фазі характеризується коефіцієнтом розподілу

$$K = C_{тв} / C_p \quad (3.1)$$

де  $C_{тв}$ ,  $C_p$  – концентрація домішки в твердій і рідкій фазах відповідно.

Коефіцієнт розподілу (іноді його називають коефіцієнтом сегрегації або коефіцієнтом ліквіації) є найважливішою кількісною характеристикою процесу очищення. Він визначає поведінку домішки при кристалізації і характер розподілу її у вирощеному кристалі. Величина  $K$  залежить від цілого ряду чинників: природи домішки і основної речовини, умов кристалізації, її швидкості і інтенсивності перемішування, але в першу чергу – від типу фазової діаграми відповідної системи. Якщо розглянути ділянку діаграми стану двокомпонентної системи з повною взаємною розчинністю при малих концентраціях другого компонента, рисунок 3.1, то можна відмітити, що домішка, що знижує температуру плавлення основної речовини (А), розчинятиметься в розплаві краще, ніж в твердій фазі, тобто  $C_{тв} < C_p$  і  $K < 1$ . Фаза, що кристалізується, при цьому буде чистіша за розплав.

Якщо домішка підвищує температуру плавлення основної речовини, то вона розчиняється краще в твердій фазі, чим в розплаві, тобто  $C_{тв} > C_p$  і  $K > 1$ .

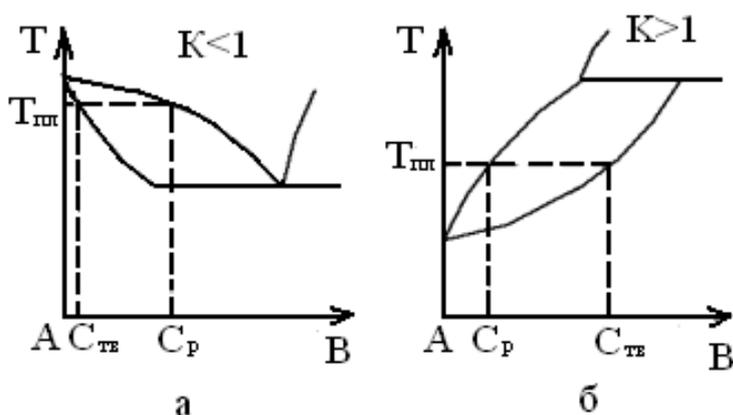


Рисунок 3.1 – Ділянки діаграм стану «основна речовина (А) – домішка (В)» в області розбавлених розчинів: а – домішка знижує температуру плавлення, б – домішка підвищує температуру плавлення основної речовини.

Коефіцієнт розподілу можна розрахувати по відношенню відрізків горизонтальних ліній від осі температур до їх перетину з лініями солідусу і ліквідусу. При малих концентраціях можна використовувати для опису стану

системи закони розбавлених розчинів і вважати, що лінії солідусу і ліквідусу близькі до лінійних. Якщо кут між ними малий і концентрації  $C_{ms}$  і  $C_p$  близькі, то  $K \approx 1$ . Таке спостерігається при великій схожості природи і характеру хімічного зв'язку основної речовини і домішки.

Коефіцієнту розподілу можна дати термодинамічне тлумачення. В цьому випадку його можна визначити з хімічних потенціалів домішки в твердій ( $\mu_1$ ) і рідкій ( $\mu_2$ ) фазах:

$$K = \frac{a_1}{a_2} = \exp\left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{RT}\right), \quad (3.2)$$

де  $a_1$  і  $a_2$  – активності домішки в твердій і рідкій фазах відповідно.

Вочевидь, що якщо  $K \approx 1$  ( $\mu_1 \approx \mu_2$ ), то ніякого очищення відбуватися не буде. Щоб вирішити питання про доцільність використання методів кристалізаційного очищення необхідно знати значення коефіцієнтів розподілу домішок. На перший погляд здається, що найпростіше визначити рівноважний коефіцієнт розподілу з відповідних діаграм стану. Проте це практично неможливо. Річ у тому, що, по-перше, положення ліній солідусу і ліквідусу в області малих концентрацій дуже близькі і або зовсім невідомі, або дуже приблизні. Тому оцінка  $K$  була б дуже наближеною.

Окрім цього, поняття рівноважного коефіцієнта розподілу – поняття термодинамічне і, строго кажучи, застосовано тільки до процесу рівноважної кристалізації. А рівноважна кристалізація припускає перехід з рідкого стану в тверде з нескінченно малою швидкістю. Тому на практиці коефіцієнт розподілу визначають дослідним шляхом і, оскільки мають справу з кінцевою швидкістю процесу, вводять поняття ефективного коефіцієнта розподілу  $K_{ef}$ , який відрізняється від рівноважного  $K = C_{ms}/C_p$ .

Відмінність між ефективним і рівноважним коефіцієнтами виникає ще через те, що при кінцевій швидкості кристалізації (стан системи не рівноважний) рухомий фронт відтісняє домішку (якщо  $K < 1$ ) швидше, ніж вона устигає дифундувати углиб розплаву. Тому перед фронтом кристалізації (поверхнею розділу розплав – тверде) виникає шар, збагачений домішкою, який називають дифузійним шаром. Цей шар характеризується певною товщиною  $\delta$ , рисунок 3.2, яка зазвичай лежить в межах 0,001...0,01 см і зменшується із збільшенням інтенсивності перемішування розплаву. Підвищення концентрації домішки в розплаві на фронті кристалізації призводить до її зростання в твердій фазі, тобто  $C_{ms}^* > C_{ms}$ .

Річ у тому, що  $C_{ms}^* - C_{ms} \neq C_p^* - C_p$ , а тому і  $K \neq K_p$ . При  $K > 1$  ситуація аналогічна, тільки перед фронтом кристалізації виникає дифузійний шар збіднений домішкою і значення  $C_{ms}^*$ ,  $C_p^*$  знижуються.

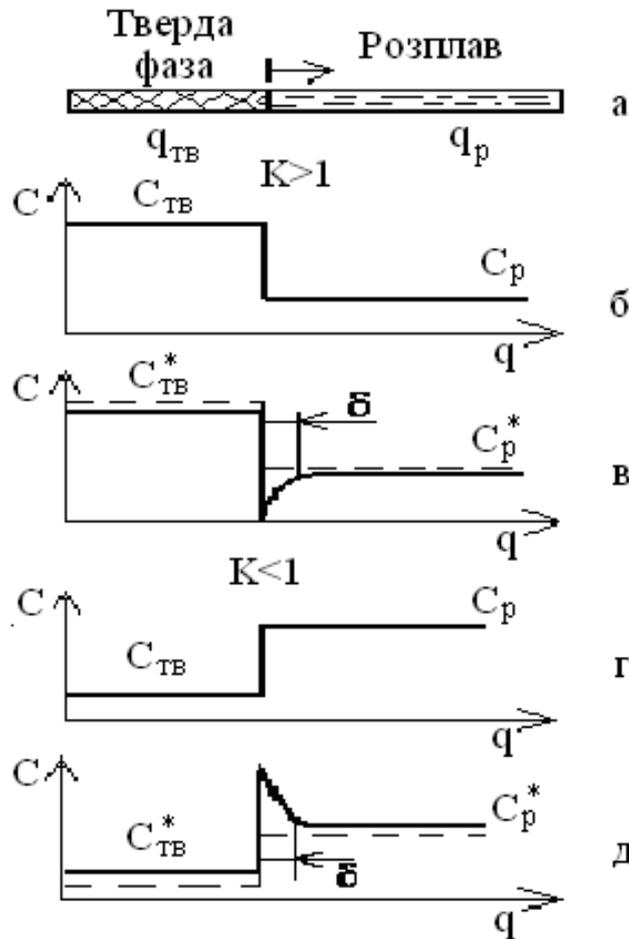


Рисунок 3.2 – Розподіл домішки у фронта кристалізації за різних умов:  $K > 1$  (б, в);  $K < 1$  (г, д); а – схема спрямованої кристалізації (стрілкою показаний напрям руху фронту кристалізації); б, г – рівноважні умови; в, д – кристалізація з кінцевою швидкістю ( $\delta$  – дифузійна довжина).

Таким чином, експериментально визначений коефіцієнт розподілу є ефективним і кількісний зв'язок між  $K$  і  $K_{ef}$  визначається виразом:

$$K_{ef} = \frac{K}{K + (1 - K) \exp\left(-\frac{V\delta}{D}\right)} \quad (3.3)$$

де  $V$  – швидкість переміщення фронту кристалізації;  $D$  – коефіцієнт дифузії домішки в рідкій фазі;  $\delta$  – товщина дифузійного шару.

Величина  $V\delta / D$  називається приведеною швидкістю і від неї істотно залежить значення  $K_{ef}$ . При інтенсивному перемішуванні, коли  $\delta \rightarrow 0$ , або дуже малих швидкостях кристалізації, коли  $V \rightarrow 0$ ,  $K_{ef} \rightarrow K$ .

Визначити рівноважний коефіцієнт розподілу можна таким чином. Кристалізацію проводять при різних швидкостях, визначаючи  $K_{ef}$ . Потім отриманні значення екстраполюють до нульової швидкості процесу. Для зручності обчислень  $K$  співвідношення (3.3) використовують у вигляді:

$$\lg\left(\frac{1}{K_{ef}} - 1\right) = \lg\left(\frac{1}{K_{ef}} - 1\right) - \left(-\frac{V\delta}{2.3D}\right), \quad (3.4)$$

Побудувавши графічні залежності  $\lg[(1/K_{ef})-1]=f(V)$ , визначають  $K$  з відрізка, що відсікається на осі ординат прямою лінією. При цьому вважають, що величина  $\delta$  не залежить від  $V$ , що, звичайно ж, не зовсім так. Окрім цього, адсорбція домішки на поверхню зростаючого кристала теж може грати істотну роль, знижуючи значення  $K_{ef}$ . Для прикладу в таблиці 3.1 приведені значення коефіцієнтів розподілу для деяких домішок в кремнії, германії і антимоніді індію.

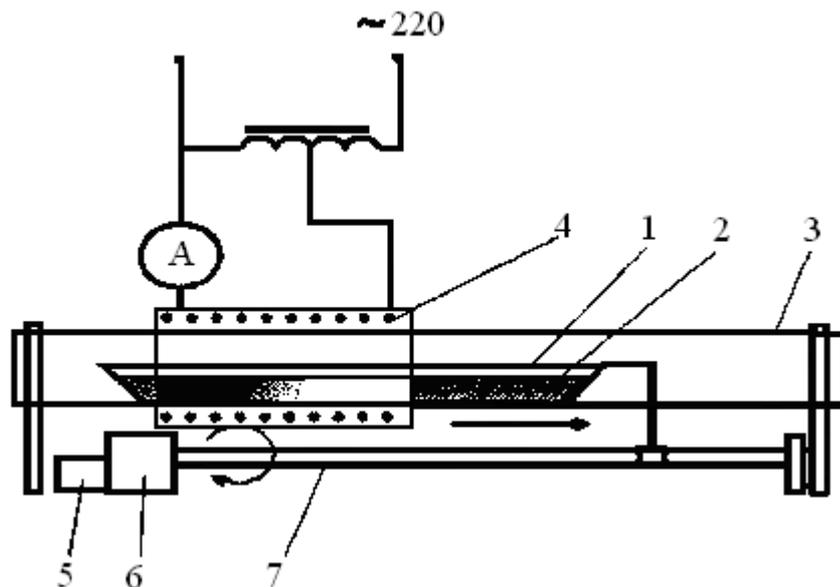
Таблиця 3.1 Коефіцієнти розподілу ( $K=C_{me}/C_p$ ) деяких домішок в кремнії, германії і антимоніді індію.

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

### *Порядок виконання роботи*

Для проведення направленої кристалізації необхідно приготувати кварцовий човник, розміри якого безперешкодно дозволяють пересуватися по внутрішній поверхні печі лабораторної установки.

У човник завантажують InSb який містить 0,1 % домішки (Cu або Zn) та поміщають в робочу зону печі. Установку нагріву необхідно відрегулювати таким чином, щоб при встановленні теплової рівноваги вдовж осі печі існував градієнт температури. Розподіл температури вздовж печі повинно вимірюватися термопарою після встановлення рівноваги у системі. При цьому бокові отвори печі повинні бути закриті азбестовими пробками для усунення конвективних потоків. Схема лабораторної установки показана на рисунку 3.3.



- 1 – човник; 2 – кристал; 3 – кварцова трубка; 4 – нагрівач зони;  
5 – електродвигун; 6 – редуктор; 7 – ходовий гвинт.

Рисунок 3.3 – Схема лабораторної установки для виконання направленої кристалізації.

Після встановлення температурного режиму печі в неї вводять човник, котрий за допомогою гачків з'єднують з електродвигуном и противагою.

Човник повинний встановлюватися у високотемпературній зоні печі таким чином, щоб завантажені компоненти розплавлялись, та відбувалась їх взаємодія. Температура в цій зоні печі повинна на  $40...50^{\circ}\text{C}$  перевищувати температуру плавлення з'єднання. Далі вимірюють температурний профіль печі. Температуру вимірюють через 1 см від почала печі. Будують графічну залежність в координатах температура – довжина зони і простір що нагрівається навколо зони.

Після ізотермічної витримки в продовж  $30...40$  хв. вмикають електродвигун, і човник починає рухатись в більш холодну зону. Відбувається спрямована кристалізація та починається вирощування монокристала. Швидкість руху човника вибирається у інтервалі від  $0,5...3,0$  см/год. Якщо при цій швидкості ріст монокристалу не відбувається, необхідно знизити швидкість руху човника, та пересвідчитись чи немає перешкод для його плавного руху. Усілякого роду товчки, ривки і вібрація призводить до появи побічних центрів кристалізації і зіпсуванні монокристалу.

Після закінчення процесу піч охолоджують із швидкістю  $20$  град/хв, кристал витягають з ампули і досліджують на монокристалічність виготовленням і протравленням шліфа і іншими методами. У першому наближенні можна судити про якість монокристала по сколу, який утворюється при розколюванні кристала, закріпленого кінцями на опорах. Скол монокристала зазвичай є рівний, з дзеркальною поверхнею, певним чином орієнтованою до напрямку зростання. При травленні скола

монокристал не повинні виявлятися межі розділу між окремими зернами або зрощеними монокристалом.

Залежність коефіцієнта розподілу домішки в InSb від швидкості кристалізації ( $v$ , см/ч) виражається рівняннями:

$$\text{для міді:} \quad K = 1 - 0,73e^{-0,031v} \quad (3.5)$$

$$\text{для вісмуту:} \quad K = 1 - e^{-0,066v} \quad (3.6)$$

По рівняннях (3.5) і (3.6) розраховують коефіцієнти розподілу вісмуту і міді для швидкості кристалізації 1,7; 8 і 27 см/год при змісті домішки, 1 %. По формулі (3.7) розраховують розподіл домішки по довжині кристала.

$$C_x = C_0 \cdot K \cdot (1-x)^{K-1} \quad (3.7)$$

де  $C_x$  – концентрація домішки в будь-якій точці кристалу, %;

$C_0$  – початкова концентрація домішок, %;

$x$  – відстань від початку зразку до фронту кристалізації ( $x \leq 1$ , вся довжина кристалу дорівнює 1);

$K$  – коефіцієнт розподілу, що характеризує відношення розчинності домішки в твердій та рідкій фазах.

Результати розрахунків заносять в таблиці 3.2 і 3.3. Будують графічну залежність розподілу домішок по довжині кристала.

Таблиця 1 – Коефіцієнт розподілу вісмуту у міді

Коефіцієнт розподілу, $K$	Швидкість кристалізації, см/год		
	1,7	8,0	27,0

Таблиця 2 – Концентрація домішок (вісмуту та міді) по довжині кристалу в залежності від швидкості кристалізації

Довжина кристала	Концентрація домішки					
	Ві			Cu		
	$K_{1,7 \text{ см/год}}$	$K_{8,0 \text{ см/год}}$	$K_{27 \text{ см/год}}$	$K_{1,7 \text{ см/год}}$	$K_{8,0 \text{ см/год}}$	$K_{27 \text{ см/год}}$

### Контрольні запитання

1. На чому засновані методи кристалізаційного очищення?
2. Що таке коефіцієнт розподілу домішки та від чого він залежить?
3. Охарактеризуйте випадок коли  $K < 1$ .
4. Охарактеризуйте випадок коли  $K > 1$ .
5. Охарактеризуйте випадок коли  $K \approx 1$ .

6. Дайте визначення рівноважного коефіцієнту розподілу домішки.
7. Дайте визначення ефективного коефіцієнту розподілу домішки.
8. У чому відмінність рівноважного та ефективного коефіцієнту розподілу домішки.
9. Як визначають ефективного коефіцієнту розподілу домішки.
10. Як визначають рівноважного коефіцієнту розподілу домішки.

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4**

### **ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ МЕТОДОМ БЕЗТИГЕЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ**

Ціль: Ознайомитись з методом безтигельної зонної плавки і конструкцією установки. Визначити розподіл домішки по довжині кристала.

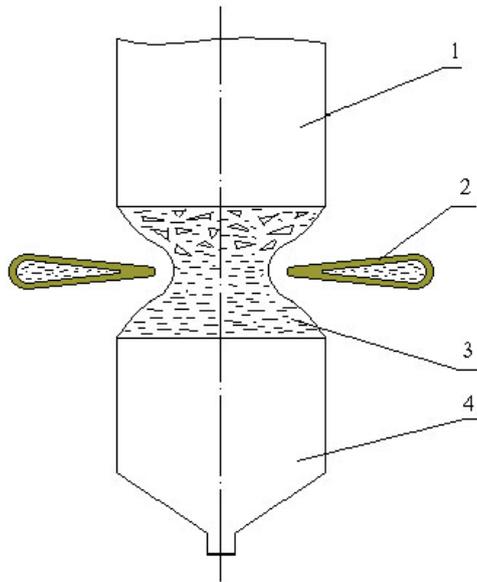
#### *Теоретичні відомості*

Вирощування монокристалів методом безтигельної зонної плавки має ряд переваг в порівнянні з монокристалами отриманими за методу Чохральського, де відсутнє забруднення розплаву матеріалом тигля що частково розчиняється.

Для усунення цього явища був запропонований метод безтигельної зонної плавки запропонований Кеск Р.Н. і Golay M.J.E. у 1953 році, відмінна особливість якого – створення в стержні зони розплаву без застосування контейнера. Потім метод інтенсивно розвивався і були розроблені основні прийоми промислового вирощування кристалів.

Одним з основних завдань безтигельної зонної плавки є отримання монокристалів з однорідним розподілом легуючих домішок. Оскільки концентрація легуючих домішок є, зазвичай, дуже малою (не більше  $10^{-4}$  %), істотним є отримання стрижнів-заготівок з мінімальним вмістом неконтрольованих залишкових домішок. У зв'язку з цим виникає завдання, пов'язане з глибоким очищенням стрижня кремнію перед його керованим легуванням. В основі процесу очищення лежить відмінність в розчинності домішок у твердій і рідкій фазах.

Як основний метод нагріву, найбільшого поширення набув індукційний метод, рисунок 4.1. Принцип вертикальної безтигельної зонної плавки полягає в наступному. На штоку вертикально закріплюють кремнієвий стрижень, на нижньому кінці якого за допомогою індукційного нагрівача створюють краплю розплаву. У цю краплю розплаву вводять кристал затравки, розміщений на іншому штоку, після чого створюють зону розплаву.



1 – початковий стрижень; 2 – індуктор; 3 – зона розплаву;  
4 – частина стрижня, що кристалізується  
Рисунок 4.1 – Схема процесу індукційної безтигельної зонної плавки.

Розплав утримується силами поверхневого натягнення і електромагнітним полем індуктора. Зона розплаву проводиться уздовж початкового стрижня. Головна умова успішного проведення процесу безтигельної зонної плавки – незмінність зони розплаву.

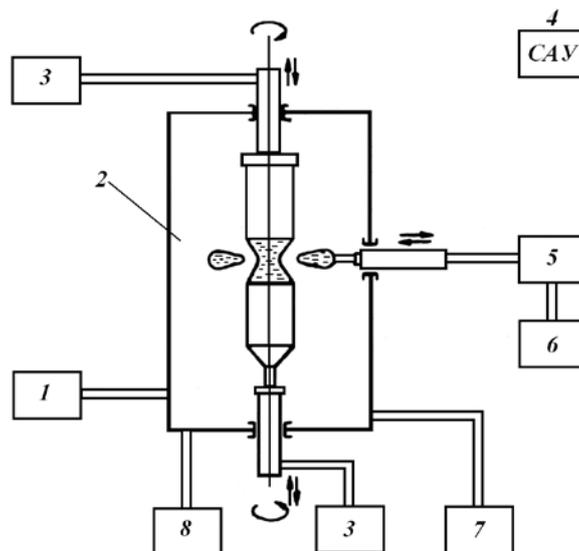
Основні тенденції в розвитку цього методу зводяться до збільшення діаметру бездислокаційних монокристалів. Збільшення діаметру і підвищення якості монокристалів, а також збільшення продуктивності процесу і установок безтигельної зонної плавки, дозволяє знизити вартість і значно розширити сферу застосування монокристалів, вирощених методом безтигельної зонної плавки.

Різновидом методу безтигельної зонної плавки є метод вирощування з п'єдесталу, який в різний час в меншому або більшому об'ємі знаходив застосування в промисловості. Через складнощі створення оптимальних теплових умов при вирощуванні монокристалів великого діаметру і неможливості вести багатократну перекристалізацію, цей метод в даний час не знайшов широкого практичного застосування.

В той же час, метод вирощування з п'єдесталу є основним методом вирощування прутків кремнію діаметром 5...10 мм для подальшого використання в процесі отримання полікристалічного кремнію.

Успіхи, досягнуті в цьому процесі, дозволяють вирощувати з одного п'єдесталу до 7 прутків одночасно завдовжки до 2000 мм і діаметром до 10 мм (груповий метод вирощування на установках «Кристал-502»).

Устаткування для індукційної безтигельної зонної плавки – це комплекс складних, тісно взаємозв'язаних механічної, вакуумної, газової, високочастотної і контрольно-вимірювальної систем. Схема установки показана на рисунку 4.2.



1 – блок подачі і регулювання потоку газу; 2 – камера; 3 – блок управління приводами; 4 – система автоматичного управління процесом; 5 – високочастотний генератор; 6 – блок управління генератором; 7 – блок водяного охолодження; 8 – вакуумний блок

Рисунок 4.2 – Блок-схема установки безтигельної зонної плавки.

Механічна система установки забезпечує переміщення і обертання утримувачів плавких стрижнів, що ростуть, а також індуктора. При цьому вузли приводів, що забезпечують задані рухи, повинні забезпечувати високу точність параметрів, як в статичному, так і в динамічному режимах роботи. Окрім цього, механічна система повинна виключати можливість виникнення вібрації, оскільки остання призводить до значного погіршення процесу плавки.

Вакуумна система повинна забезпечувати проведення процесу плавки при тиску  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па. При плавці в газовому середовищі в камері вирощування створюється тиск до  $1,72 \cdot 10^5$  Па і при необхідності забезпечується потік газу в кількості до 50 л/хв. Найбільш важливим завданням вакуумно-газової системи є забезпечення максимальної чистоти процесу вирощування кристалів.

Високочастотна система установки включає силовий блок (блок живлення) і високочастотний генератор, вихідним елементом якого є індуктор. Зазвичай використовуювані в промисловості генератори працюють в діапазоні частот 1,7...5,3 МГц (основних складових високочастотного струму генератора).

Вибір режиму і забезпечення надійності роботи генератора мають першорядне значення. При цьому надзвичайно важливо добитися такої роботи генератора, при якій струм, що поступає на індуктор, переважно містить основну частоту. Особливо важливо не допускати в робочому струмі

індуктора вищих гармонійних складових (максимальний їх вміст в струмі не повинен перевищувати 5 %).

Потужність височастотного генератора, необхідна для проведення плавки, визначається тепловою потужністю, що витрачається на розплавлення стрижнів кремнію певного діаметру, і втратами в електричній схемі генератора.

Враховуючи, що сумарно для індуктора і системи коливальних контурів  $\eta \leq 0,25$ , для оцінки потужності генератора необхідно теплову потужність плавки збільшити у 4 рази.

Контрольно-вимірвальна і регулююча системи установки є найважливішою складовою частиною. З її допомогою забезпечується необхідна точність регульованих параметрів процесу плавки. При вирощуванні кристалів управляють наступними основними параметрами: потужністю, що виділяється індуктором, швидкостями вирощування і обертання утримувачів стрижня.

В ході плавки потужність може мінятися із-за коливань в електричній мережі, що живить генератор, і змін характеристик елементів схеми генератора. Коливання потужності приводять до небажаних дій на зону розплаву і, як наслідок, на параметри вирощуваного кристала. Для виключення коливань потужності застосовують стабілізацію напруги електричної мережі і напруги, що живить генератор, на індукторі.

Таку ж небажану дію на зону розплаву забезпечує зміна швидкості вирощування і обертання утримувачів кристала. При цьому змінюються висота і форма зони розплаву, форма фронту кристалізації і плавлення, потоки в зоні розплаву. Промислові установки для вирощування монокристалів обладнані спеціальними стабілізуючими пристроями, що забезпечують коливання вказаних параметрів 0,5 % від заданої величини.

Одним з важливих параметрів плавки є автоматична підтримка в процесі вирощування постійного діаметру кристала. Це дозволяє збільшити продуктивність праці апаратника за рахунок збільшення кількості обслуговуючих установок, стабілізувати умови кристалізації і понизити кількість відходів при обробці монокристала. Для контролю і стабілізації діаметру вирощуваного кристала в даний час розроблено достатньо багато пристроїв. Принцип роботи цих пристроїв заснований на прямому вимірюванні величини діаметру за допомогою оптичних систем або непрямому вимірюванні частоти і напруги височастотного контуру генератора. При відхиленні вимірюваних характерних величин в пристрої виробляється відповідний сигнал, який подається на блоки керування приводами установки або генератора. Для забезпечення надійності система управління в сучасних установках забезпечується електронно-обчислювальними комплексами, за допомогою яких програмується процес плавки.

Враховуючи основне призначення процесу безтигельної зонної плавки, до вибору матеріалу для виготовлення камери, штоків і іншого оснащення, що знаходиться в камері, пред'являють особливі вимоги: низька пружність

власної пари при температурі процесу, висока корозійна стійкість і відсутність феромагнітних властивостей. Окрім цього, матеріал камери повинен витримувати багатократні знакозмінні температурні і механічні навантаження. Це пояснюється тим, що плавка проводиться при  $\sim 1700$  К. Попередньо камера перед плавкою і після неї вакуумується і заповнюється інертним газом до надмірного тиску.

Оскільки джерелом нагріву кремнію є електромагнітне випромінювання, застосування феромагнітних матеріалів повинно бути виключено, оскільки вони нагріваються самі і забруднюють атмосферу вирощування.

Всім цим вимогам задовольняє неіржавіюча сталь марки 1X18H10T, з якої виготовляють камеру, штоки, кріпильні елементи і технологічне оснащення.

Індуктор – основний технологічний елемент при індукційній безтигельної зонній плавці. Він складається з дроту-індуктора у вигляді кільця, шин, що підводять струм, і колодок для під'єднання індуктора до струмовідводу. Важливо забезпечити мінімальний електричний опір індуктора. У перших установках безтигельної зонної плавки індуктори виготовляли з срібла, тому отримання монокристалів було дорогим процесом. Згодом при виготовленні індукторів стали застосовувати мідь. Для охолодження індуктора використовують дистильовану або іоноочищену воду (для виключення випадання солей).

Вирощування монокристалів безтигельної зонною плавкою складається з наступних стадій: завантаження очищеного стрижня в камеру і установка затравки; розігрівання стрижня, затравки і затравлення; розрощування монокристалу до заданого діаметру (конусна частина); вирощування циліндрової частини монокристалу; закінчення вирощування монокристалу (створення зворотного конуса і розрив зони розплаву).

Задана кристалографічна орієнтація забезпечується застосуванням орієнтованих кристалів затравок. Враховуючи, що практично 100 % монокристалів, що вирощуються методом безтигельної зонної плавки, використовуються з бездислокаційною структурою, розглянемо особливості отримання саме таких монокристалів.

При зіткненні затравки з розплавом за рахунок термоудару в ній виникають дислокації (якщо початкова затравка була бездислокаційною) або зростає їх щільність (якщо початкова затравка містила дислокації), причому щільність дислокацій після термоудару є тим більшою, чим більший перетин затравки.

Після затравлення, використовуючи метод Деша, вирощують шийку (монокристал діаметром 2...2,5 мм, завдовжки 50...70 мм) із швидкістю 10...15 мм/хв. Цей метод отримав назву "Метод тонких шийок". Розповсюдження дислокацій спостерігається по довжині шийки 25...30 мм. Початок зростання шийки без дислокацій добре помітно візуально. Потім від бездислокаційної частини шийки починають розрощувати конічну частину (конус) монокристала.

Розглянемо вплив основних параметрів, що характеризують процес вирощування монокристалів.

На практиці застосовують як одновиткові (тарілчастої форми), так багатовиткові (в основному двухвиткові) індуктори.

Важливим в тому і іншому випадках є забезпечення максимальної симетрії електромагнітного поля індуктора і пов'язаної з ним форми зони розплаву. Встановлено, що збільшення асиметрії зони розплаву приводить до погіршення умов зростання і зменшення виходу бездислокаційних монокристалів.

Величина внутрішнього діаметру індуктора має також великий вплив на успішну затравку і розрощування початкової частини монокристала. Це пов'язано з тим, що при затравки і вирощуванні тонкої шийки не можна допускати різких коливань електромагнітної дії на розплав від індуктора, оскільки мала кількість розплаву легко деформується електродинамічним тиском поля близько розташованого індуктора.

Важлива і величина зовнішнього діаметру індуктора, поверхня якого також випромінює електромагнітне поле і забезпечує нагрів периферії зони розплаву і частин початкового стрижня, що кристалізується, прилеглих до зони розплаву. Змінюючи зовнішній діаметр індуктора, можна створити оптимальну форму зони розплаву і зовнішні градієнти температури в твердих частинах стрижня. Практикою вирощування монокристалів було встановлено, що величина зовнішнього діаметру індуктора повинна бути в 1,5...2 рази більше діаметру вирощуваного монокристала.

При малій швидкості вирощування (1...2 мм/хв) зона розплаву має малу довжину і великий температурний градієнт у вирощеній частині кристалу. Крім того, зменшується відстань між зоною розплаву і індуктором. В цьому випадку електродинамічна дія деформує зону розплаву, що приводить до викривлення кристала (гвинтоподібна форма), що росте, і можливого прориву зони розплаву.

При збільшенні швидкості вирощування підвищується кількість тепла кристалізації, що виділяється в одиницю часу, і температурний градієнт в монокристалі, що росте, зменшується. Зона розплаву приймає стійку і симетричну форму, а це у свою чергу підвищує стійкість і відтворюваність зростання монокристалів без дислокацій.

Швидкість обертання також має вплив на форму зони розплаву і стійкість зростання бездислокаційних монокристалів. Зростання швидкості обертання монокристала, що росте, приводить до збільшення діаметру зони розплаву біля фронту кристалізації – зона розплаву нібито розпухає.

Середовище вирощування (вакуум, інертний газ – аргон, водень, суміш водню і аргону) грає важливу роль при вирощуванні бездислокаційних монокристалів. Практика вирощування бездислокаційних монокристалів кремнію показує, що при використанні вакууму добитися достатньо високого виходу придатного можна тільки при вирощуванні монокристалів діаметром 30 мм. При збільшенні діаметру монокристалів вихід різко знижується і виробництво стає економічно не вигідним. Це пов'язано з тим, що при

вирощуванні бездислокаційних монокристалів діаметром  $> 30$  мм застосовують індуктори тарілчастої форми з внутрішнім діаметром менше діаметру монокристала.

При такому способі вирощування велика частина холодного індуктора знаходиться над зоною розплаву і на ній осідають кремній, що випаровується з розплаву, і домішки. Осад (гарнісаж) по структурі є рихлим і може відшаровуватися і потрапляти назад в зону розплаву. Навіть найдрібніша частинка гарнісажу, потрапляючи на фронт кристалізації при вирощуванні бездислокаційних монокристалів, може з'явитися причиною зародження і розвитку дислокацій.

Для зменшення випаровувань із зони розплаву і утворення гарнісажу вирощування проводять в середовищі захисного газу при атмосферному або надмірному тиску. При виборі захисного газу основними вимогами є ступінь його чистоти (для виключення забруднень), величина пробивної напруги (діелектричної проникності) і мінімальна розчинність в рідкому і твердому кремнії. Як захисний газ використовують водень, аргон і суміш водню з аргоном.

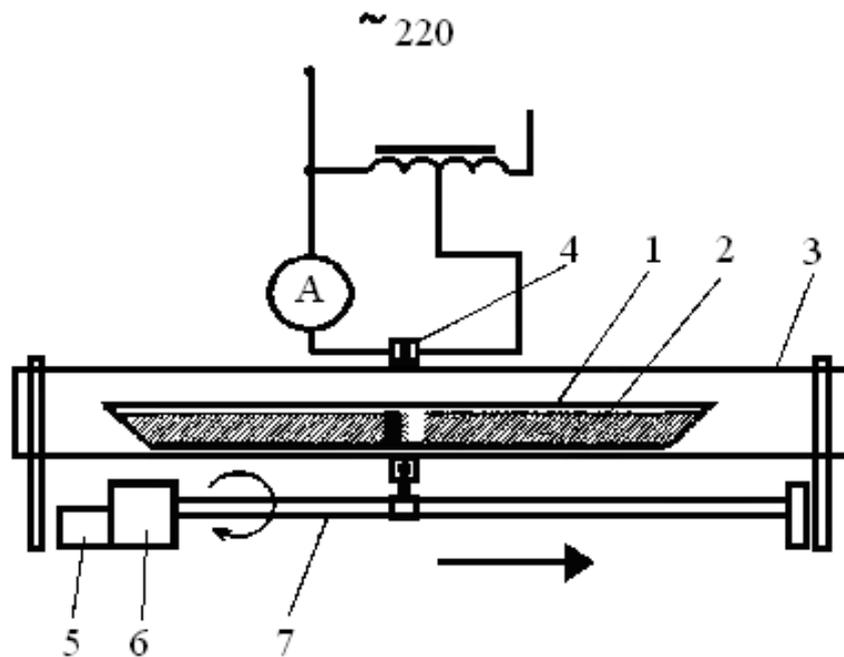
Застосування газового середовища при вирощуванні монокристалів приводить до підвищення градієнтів температури в кристалі. Це пов'язано із збільшенням тепловідводу від кристала за рахунок теплопровідності і конвекції газу усередині камери. Збільшуючи градієнт температури у вирощуваному монокристалі, можна підвищити максимальну швидкість вирощування. На практиці для прискорення охолодження спеціально обдувають монокристал захисним газом, забезпечуючи цим збільшення його швидкості вирощування.

### *Порядок виконання роботи*

Готують кристал антимоніту індію  $0,1\%$  (мас.) що містить домішки цинку або міді. Човник із кристалом поміщають в кварцеву трубу лабораторної установки для проведення зонної плавки (рисунок 4.3). Далі заміряють температурний профіль печі установки. Для цього піднімають температуру до появи на зливку вузької розплавленої зони. Температуру вимірюють через  $1$  см в обидві сторони від центру печі. Будують графічну залежність в координатах температура – довжина зони і простору, що нагрівається, біля зони.

Визначають швидкість проходу, см/год і проводять одноразову зонну плавку. Зливки ділять на  $5 \dots 10$  частин. Від кожної частини відбирають проби по  $0,5$  г і визначають вміст домішки йодометричним або фотоколориметричним методом.

Знаючи коефіцієнт розподілу (див. таблицю 4.2) і первинну концентрацію домішки, за формулою (4.1) розраховують відносну концентрацію домішки по довжині зразка після одного проходу зони.



1 – човник; 2 – кристал; 3 – кварцова трубка; 4 – нагрівач зони;  
5 – електродвигун; 6 – редуктор; 7 – ходовий гвинт.

Рисунок 4.3 – Схема лабораторної установки для проведення зонної плавки

$$C_{m\epsilon} = C_0 \left[ 1 - (1 - k) e^{-\frac{kx}{b}} \right], \quad (4.1)$$

де:  $b$  – довжина розплавленої зони;

$x$  – Відстань від початку зразка до фронту кристалізації ( $x \leq 1$ , уся довжина зразка дорівнює 1);

$C_{m\epsilon}$  – Початкова концентрація домішки, %;

$C_0$  – концентрація домішки в будь-якій точці зразка, %.

Ширину розплавленої зони  $b$  визначають з температурного профілю печі або вимірюють на зливку (у частинах від довжини зливка, довжину зливка приймаємо рівною 1).

Розраховують за формулою (4.2) кут нахилу човника для запобігання масопереносу в процесі зонної плавки. Щільність InSb в твердому і рідкому станах:  $\rho_{m\epsilon} = 7,11$  та  $\rho_{p\text{іd}} = 6,81$  г/см<sup>3</sup>.

$$\alpha = \arctg \frac{2h_0(1 - \beta)}{b}, \quad (4.2)$$

де:  $\beta = \rho_{m\epsilon} / \rho_{p\text{іd}}$  – відношення щільності речовин у твердому та рідкому стані;

$h_0$  – початкова висота завантаження в контейнері, см;

$b$  – довжина розплавленої зони, см.

Результати розрахунків записують в таблиці 4.1 і будують графічну залежність розподілу домішки по довжині кристала.

Таблиця 4.1 – Концентрація домішки по довжині кристалу

Довжина кристалу	Концентрація домішки	
	Експериментальна	Розрахункова

Таблиця 4.2 – Коефіцієнти розподілу деяких домішок InSb

Домішка	Коефіцієнти розподілу	Домішка	Коефіцієнти розподілу
Cu	$6,6 \cdot 10^{-4}$	Ti	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Ag	$4,9 \cdot 10^{-5}$	Ge	0,045
Au	$1,9 \cdot 10^{-6}$	P	0,16
Cd	0,26	S	0,1
Se	0,35	Fe	0,04
Ni	$6,0 \cdot 10^{-6}$		

### Контрольні запитання

1. У чому перевага методу безтигельної зонної плавки в порівнянні з іншими методами?
2. Які завдання вирішує метод безтигельної зонної плавки?
3. У чому полягає принцип вертикальної безтигельної зонної?
4. Які є різновиди методу безтигельної зонної плавки?
5. Яке використовується устаткування для індукційної безтигельної зонної плавки?
6. Механічна система установки для індукційної безтигельної зонної плавки.
7. Вакуумна система для індукційної безтигельної зонної плавки.
8. Високочастотна система для індукційної безтигельної зонної плавки.
9. Контрольно-вимірвальна і регулююча системи для індукційної безтигельної зонної плавки.
10. Які індуктори використовують для індукційної безтигельної зонної плавки.
11. З яких стадій складається вирощування монокристалів безтигельної зонною плавкою.
12. У чому суть методу Деша?
13. Які основні параметри впливають на процес вирощування монокристалів безтигельної зонною плавкою.

14. Як впливають геометричні розміри індуктору на процес вирощування монокристалів безтигельної зонною плавкою?
15. Як впливає швидкість вирощування на процес отримання монокристалів безтигельної зонною плавкою?
16. Як впливає середовище вирощування на процес отримання монокристалів безтигельної зонною плавкою?

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5**

### **ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ПАРАМЕТРІВ МОНОКРИСТАЛІВ НАПІВПРОВІДНИКІВ**

Ціль: Розглянути основні параметри які контролюються в монокристалах та розглянути методики їх визначення.

#### *Теоретичні відомості*

Контроль параметрів монокристалів напівпровідників є важливою задачею при їх виробництві. Відхилення одного з параметрів може суттєво вплинути на якість монокристала і неможливості в подальшому використанні у електронній техніці для виробництва приладів.

Основними параметрами що контролюються в монокристалах є:

- тип електропровідності;
- питомий електричний опір;
- час життя нерівноважних носіїв заряду;
- концентрація фонових домішок;
- кристалографічна орієнтація монокристала та дефекти його кристалічної структури.

Нижче більш детально розглянуті ці параметри та методики їх визначення. Для визначення того чи іншого параметру існує велика кількість методик. Ми розглянемо основні методики.

Тип електропровідності. Електронний або дірковий тип електропровідності легованих монокристалів може визначатися методом термозонду (термоЕРС) та методом точково-контактного випрямлення.

Суть методу термозонду полягає у визначенні полярності термоЕРС, що виникає між нагрітою та холодною областями кристала напівпровідника за допомогою чутливого нуля-індикатора. Градієнт температури створюється локальним нагрівом зразка в результаті притиску нагрітого зонда.

Суть методу точково-контактного випрямлення полягає у визначенні залежності випрямляючих властивостей контакту метал-напівпровідник від типу носіїв заряду (електрони або дірки) в напівпровіднику за різною

полярності прикладеної напруги. Тип електропровідності визначають за відхиленням стрілки чутливого до струму нуль-індикатора або по вигляду вольт-амперної характеристики.

Метод термозонду рекомендується використовувати для монокристалів з концентрацією легуючого елементу більше ніж  $(0,5 \dots 1,2) \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>3</sup> ( $\leq 100$  Ом·см для монокристалів кремнію), метод точково-контактного випрямлення - для кристалів з концентрацією легуючого елементу менше ніж  $1,2 \cdot 10^{15}$  ат/см<sup>3</sup>.

Метод визначення типу електропровідності є якісною характеристикою напівпровідникового матеріалу. Залежно від характеру переважаючої домішки (донорна або акцепторна) напівпровідниковий матеріал може мати електронну (n-тип) або діркову (p-тип) електропровідність, яка визначає природу основних носіїв заряду в напівпровіднику.

Питомий електричний опір (ПЕО) є фундаментальною характеристикою напівпровідника, що визначає область його використання. Вимірювання ПЕО здійснюється переважно контактними або зондовими методами.

Суть зондових методів вимірювання ПЕО полягає в тому, що через зразок, який досліджують, за допомогою однієї системи контактів (так званих струмових) пропускають електричний струм, а за допомогою іншої системи спеціальних контактів (потенційні зонди) вимірюють падіння напруги на певних ділянках зразка, значення якого з урахуванням геометрії і розмірів зразка, а також відстаней між зондами використовують для обчислення ПЕО [Ом·см]:

$$\rho = \frac{\Delta U}{I} \cdot G, \quad (5.1)$$

де  $I$  – сила струму, А;

$\Delta U$  – падіння напруги, В;

$G$  – геометричний фактор, см;  $G = S / L$ ;

$S$  – площа перерізу, см<sup>2</sup>;

$L$  – довжина зразка, см.

Двохзондовий метод (рис. 5.1), в основному, використовують для вимірювання ПЕО зразків правильної геометричної форми, наприклад, об'ємних монокристалів циліндрової форми і він є як би «розмічальним».

Чотирьохзондовий метод застосовують, якщо товщина зразка значно перевищує відстань між зондами  $l_{12} = l_{23} = l_{34}$  (рис. 5.2) і одна з його поверхонь є плоскою. Чотирьохзондовий метод є більш точнішим, ніж двухзондовий (його погрішність складає  $\pm 5\%$ ; для двухзондового методу –  $5 \dots 10\%$ ) та є локальнішим, оскільки дає усереднені не в об'ємі кристалу, а в околиці вимірюваної точки. Чотирьохзондовий метод застосовують для вимірювання ПЕО в монокристалах кремнію в межах від  $1 \cdot 10^{-4}$  Ом·см до  $1 \cdot 10^3$  Ом·см.

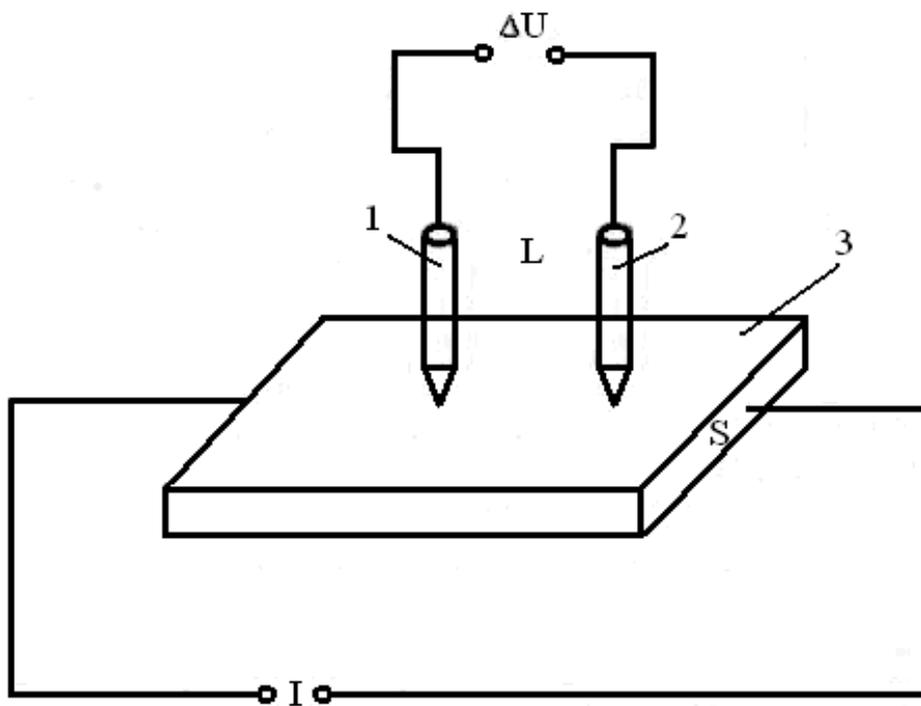
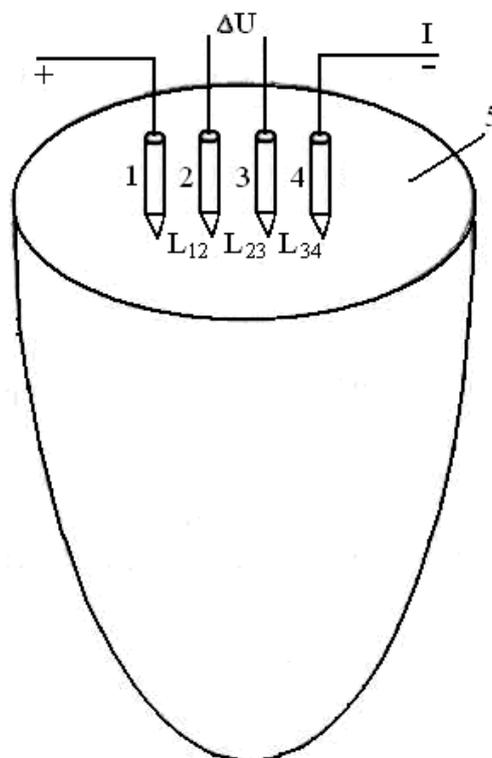


Рисунок 5.1 – Схема вимірювання ПЕО двохзондовим методом



$L_{12}, L_{23}, L_{34}$  – відстань між зондами;  $L_{12} = L_{23} = L_{34}$

Рисунок 5.2 – Схема вимірювання ПЕО чотирьохзондовим методом

Час життя нерівноважних носіїв заряду. Носіями заряду є рухомі частинки або квазічастинки, що забезпечують протікання струму через речовину. Основними називаються носії заряду, концентрація яких в даному напівпровіднику переважає. Рівноважними є носії заряду, виникнення яких обумовлене тепловими коливаннями кристалічної решітки за умов термодинамічної рівноваги. Нерівноважними є носії заряду, що не знаходяться в термодинамічній рівновазі за концентрацією та (або) енергетичним розподілом.

Об'ємний час життя нерівноважних носіїв заряду ( $\tau_{\text{н.н.з}}$ ) є середнім проміжком часу між генерацією та рекомбінацією н.н.з. в об'ємі напівпровідника.

Управління потоками нерівноважних носіїв заряду лежить в основі роботи більшості напівпровідникових приладів. Величина  $\tau_{\text{ннз}}$  є індивідуальною для напівпровідників різної хімічної природи та чутливою до центрів з глибокими рівнями в забороненій зоні, дислокацій і інших дефектів структури. Чим вищою є концентрація цих центрів (більше їхній переріз рекомбінації), тим меншим є час життя  $\tau_{\text{ннз}}$ .

Виміряні значення  $\tau_{\text{ннз}}$  значною мірою залежать від умов (методу) його вимірювань. В зв'язку з цим, кажучи про величину  $\tau_{\text{ннз}}$ , необхідно вказувати, за допомогою якого методу було визначено зазначений параметр.

Відомо більше ніж десять методів вимірювання величини  $\tau_{\text{ннз}}$ . При всьому їх різноманітті методи вимірювання  $\tau_{\text{ннз}}$  поділяють на дві групи:

1. Прямі вимірювання  $\tau_{\text{ннз}}$  за спадом надмірної провідності за часом;
2. Непрямі вимірювання  $\tau_{\text{ннз}}$  дифузійної довжини носіїв заряду  $L$ :

$$L = \sqrt{D \cdot \tau} , \quad (5.2)$$

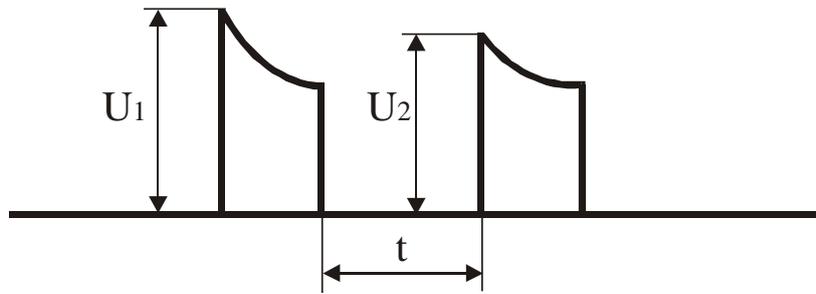
де  $D$  – коефіцієнт дифузії носіїв заряду,  $\text{см}^2/\text{с}$ .

У вітчизняній напівпровідниковій промисловості широкого поширення набули методи модуляції провідності в точковому контакті та спаду фотопровідності.

Метод модуляції провідності в точковому контакті призначено для вимірювання  $\tau_{\text{ннз}}$  в монокристалах кремнію з величиною ПЕО в діапазоні значень  $5 \cdot 10^{-1} \dots 5 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , величиною  $\tau_{\text{ннз}}$  в діапазоні більше ніж 2,8 мкс (для р-типу) і більше ніж 7,7 мкс (для n-типу).

Під час вимірювання зразок включають до електричного кола. Одним з провідників струму є омичний контакт великої площини, що забезпечує інжекцію. Точковий контакт (емітер) служить для пропускання через зразок двох зрушених за часом імпульсів струму. Амплітуда цих імпульсів є однаковою та постійною (режим генерації струму). Падіння напруги на зразку, що обумовлене проходженням цих імпульсів, спостерігають на екрані осцилографа.

Форма кривих напруги в точковому контакті під час модуляції провідності інжектуючим імпульсом ілюструється на рисунку 5.3.



$U_1$  – напруга при проходженні інжектуючого імпульсу;  
 $U_2$  – напруга вимірювального імпульсу;  
 $t$  – інтервал часу між імпульсами

Рисунок 5.3 – Криві напруги в точковому контакті

У момент проходження першого (інжектуючого) імпульсу до зразка вводять нерівноважні носії, що збільшують його провідність. По завершенні дії інжектуючого імпульсу кількість нерівноважних носіїв заряду зменшується внаслідок рекомбінації, тому опір контакту починає повертатися до початкової величини, підвищуючись із збільшенням часу. Напруга на зразку у момент початку другого (вимірювального) імпульсу визначається концентрацією нерівноважних носіїв заряду, що збереглися в зразку. За цих умов падіння напруги на зразку на початку вимірювального імпульсу  $U_2$  є функцією інтервалу часу  $t$  між імпульсами. Різниця амплітуд першого та другого імпульсів вимірюється за зміною  $t$  згідно із законом:

$$U_1 - U_2 = (\text{const})^{t/\tau_{\text{н.н.з}}} . \quad (5.3)$$

Фіксуючи величину  $U_1$  та змінювання  $t$ , за нахилом прямих  $U_1 - U_2 = f(t)$  можливо визначити  $\tau_{\text{н.н.з}}$ .

Метод спаду фотопровідності належить до нестационарних методів, що характеризуються короточасним (імпульсним) процесом введення надмірних носіїв заряду до зразка.

Відповідно до цього методу зразок поміщають до високочастотного поля, що створюється в обмеженому просторі спеціальним резонатором. У області локалізації високочастотного поля проводиться збудження нерівноважних носіїв заряду шляхом освітлення монокристала короткими П-подібними імпульсами світла або лазера: нерівноважні носії заряду релаксуються до свого рівноважного значення. Час життя нерівноважних носіїв заряду визначається як час, протягом якого сигнал фотопровідності зменшується від початкового максимального значення на 2,71 рази. Зниження фотопровідності відбувається за експоненціальним законом:

$$\Delta\sigma(t) = \sigma_{\text{ф}} - \sigma_0 = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{н.н.з}}}\right), \quad (5.4)$$

де  $\sigma_0$  – темнова провідність;  
 $\sigma_{\text{ф}}$  – фотопровідність;  
 $A$  – константа.

Похибка методу спаду фотопровідності може складати  $\leq 20\%$ . Його застосовують під час вимірювання  $\tau_{\text{ннз}}$  від 0,1 мкс до десятків мілісекунд. Залежно від джерела світла, що використовують, вимірювання  $\tau_{\text{ннз}}$  може проводитися в широкому діапазоні значень ПЕО (от 0,3 Ом·см до 1,0 кОм·см).

Визначення концентрацій фонових домішок кисню та вуглецю. Кисень і вуглець завжди є присутніми в монокристалах напівпровідників. Якість монокристалів кремнію значною мірою визначається концентрацією та розподілом цих домішок. Основні параметри монокристалів: питомий електричний опір,  $\tau_{\text{ннз}}$ , створення та поведінка структурних дефектів, - можуть суттєво змінюватися залежно від стану кисню та вуглецю в ґратках кремнію. В зв'язку з цим вміст кисню та вуглецю в монокристалах повинен бути строго лімітованим.

Для визначення вмісту кисню та вуглецю широко застосовують метод інфрачервоної спектроскопії.

Суть методу полягає у вивченні смуг поглинання під час пропускання світлового випромінювання через зразок кремнію у області інфрачервоного діапазону. Атоми кисню та вуглецю створюють з атомами кремнію коливальну пару (осцилятор). У тому місці спектру, де власна частота коливань пари відповідає частоті випромінювання, з'являється смуга поглинання. Методом інфрачервоного поглинання можна визначити концентрацію атомів кисню та вуглецю, що знаходяться в твердому розчині в атомній диспергованій формі (так званому оптично активному стані).

Присутність оптично активних атомів кисню в кремнії приводить до появи смуги поглинання у області довжин хвиль 9,1 мкм (хвильового числа  $\nu \sim 1105 \text{ см}^{-1}$ ), а оптично активних атомів вуглецю – у області довжин хвиль 16,5 мкм (хвильове число  $\nu \sim 607 \text{ см}^{-1}$ ). Вимірювання проводять за кімнатної температури. Концентрація оптично активного кисню або вуглецю є пропорційною їхнім коефіцієнтам поглинання.

Для визначення концентрацій цих домішок вимірюють спектральну залежність коефіцієнта пропускання у області піку кисневого (вуглецевого) поглинання. За одержаною залежністю та товщиною зразка розраховують концентрацію кисню або вуглецю:

$$N = \gamma \cdot \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2}, \quad (5.5)$$

де  $\gamma$  – калібрувальний коефіцієнт (для кисню  $\gamma = 2,45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; для вуглецю  $\gamma = 1,10 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ );

$d$  – товщина зразка, мм;

$T_1$  и  $T_2$  – максимальне та мінімальне значення коефіцієнта пропускання, %.

Методом інфрачервоного поглинання можна визначити вміст кисню в кремнії від  $1,0 \cdot 10^{15}$  до  $3,0 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$  з погрішністю  $\sim 10\%$  (для

спектрометрів Фур'є), концентрації вуглецю (для діапазону концентрацій  $5,0 \cdot 10^{16} \dots 3,0 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup> під час вимірювання диференціальним методом) – с погрішністю  $\sim 20\%$ .

Контроль структурної досконалості монокристалів припускає визначення відхилення площини торцевого перерізу об'ємного монокристала від заданої кристалографічної орієнтації. Монокристали вирощують переважно за напрямками [111] и [100]. Найбільш точним методом визначення відхилення площини торцевого зрізу від заданої орієнтації є рентгенівський метод. Його погрішність складає  $\leq 20'$ .

До дефектів кристалічної структури відносять:

- макродефекти, що порушують монокристалічність (межі зерен і двійникування, двійникові ламелі);
- зовнішні дефекти (мікроскопічні раковини, тріщини, сколи);
- лінійні дефекти (дислокації, дефекти упаковки);
- двовимірні дефекти (малокутові, висококутові межі, межі кручення, двійникові межі, міжфазові межі);
- точкові дефекти (вакансії, міжвузельні атоми, пари Френкеля, домішкові дефекти, комплекси «власний дефект-атом домішки»).

Порушення монокристалічності виявляється візуально, за змінюванням віддзеркалення світла від тих ділянок поверхні монокристала, де з'явилися двійники та інші. Для полегшення візуального контролю проводиться травлення оксидної плівки з поверхні кристала сумішшю  $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:(2\dots 4)$ .

Щільність і розподіл дислокацій виявляють методом виборчого травлення. Метод засновано на відмінності швидкостей травлення поверхні монокристала в місці виходу на неї дислокації та областей поверхні без дислокацій. У місці перерізу поверхні монокристала, що досліджують, і дислокації як результат вищої швидкості травлення створюється ямка (фігура травлення). Вони легко спостерігаються під мікроскопом. Фігури травлення на різних кристалографічних площинах є різними. Форми фігур травлення в якому-то ступені відповідають перерізам, утвореним відповідними кристалографічними площинами з елементарною решіткою. Під час виборчого травлення слід враховувати, що домішки можуть осідати на дислокації та змінювати електрохімічний потенціал реакції. Тому вибір складу травильника та режимів травлення є відповідальним і важливим завданням. Залежно від умов одержання монокристала щільність дислокацій в різних областях його об'єму може сягати від  $\leq 10$  см<sup>-2</sup> (так звані бездислокаційні монокристали) до  $10^3 \dots 10^5$  см<sup>-2</sup>.

В даний час переважну більшість монокристалів кремнію вирощують бездислокаційними. Одержання монокристалів Ge, GaAs, InP та інших з щільністю дислокацій менше ніж  $10$  см<sup>-2</sup> у міру збільшення їх діаметру та маси є значно складнішим технічним завданням.

Двовимірні дефекти виявляються аналогічно дислокаціям.

Точкові або мікродефекти вносять спотворення (напруження) до кристалічної решітки. Виявити мікродефекти можна, застосовуючи

структурно-чутливі методи аналізу. Найбільш простим методом є виборче (селективне) травлення, засноване на відмінності швидкості хімічної реакції матеріалу та травлення у області дефекту і поза ним. Ця відмінність обумовлена пружними деформаціями кристалічної решітки в околиці мікродефектів.

Тривалість травлення та склад травильного розчину залежать від концентрації легуючого елемента в монокристалі, його кристалографічної орієнтації, а також концентрацій фонових домішок кисню та вуглецю.

Чутливішими до пружних деформацій є рентгенівські дифракційні методи, а також методи електронної мікроскопії.

Залежно від умов вирощування та характеру розподілу домішок розподіл мікродефектів може бути шаруватим, смужчатим або спіралевидним (свірльова картина). Свірльова картина розподілу мікродефектів в монокристалах свідчить про їх непридатність для виготовлення напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем. Контроль мікродефектів проводиться візуально, на зразках, підданих селективному травленню. Оцінка щільності мікродефектів проводиться в обумовлених стандартами областях поверхні монокристала, що аналізується, шляхом візуального перегляду та підрахунку числа мікродефектів у полі зору мікроскопа.

### *Порядок виконання роботи*

Для проведення роботи використовують установку «Кремень», яка призначена для вимірювання питомого електричного опору та типу електропровідності напівпровідників.

В основі принципа роботи установки при вимірюванні питомого електричного опору є чотирьохзондовий метод, а при визначенні типа електропровідності метод термозонду.

Установка складається з наступних приладів: вимірювального блоку; зонд для вимірювання питомого електричного опору; «гарячий» зонд для вимірювання типа електропровідності. Панель вимірювального блоку зображена на рисунку 5.4.

На передній панелі вимірювального блоку установки розташовані наступні органи керування та індикації:

- тумблер «Сеть» – для вмикання та вимикання вимірювального блоку;
- роз'єм «Зонд 1» – для підключення зонду який вимірює питомий електричний опор;
- мікроамперметр «Инд. I» – для індикації струму;
- тумблер «Раб/Ток» – для встановлення току через зразок чи вимірювання;
- потенціометр «Рег. I» – для встановлення точного значення струму через зразок;

- перемикач «81,6; 8,16; 0,816; 0,0816» – для вибору необхідного значення току;
- тумблер «+/-» – для переключення полярності через зразок;
- роз'єм «Зонд 2» – для підключення «гарячого» зонду який вимірює тип електропровідності;
- тумблер «Reg. t» – для регулювання нагріву гарячого термозонду;
- світлодіоди «Р» та «N» – для індикації типу електропровідності.

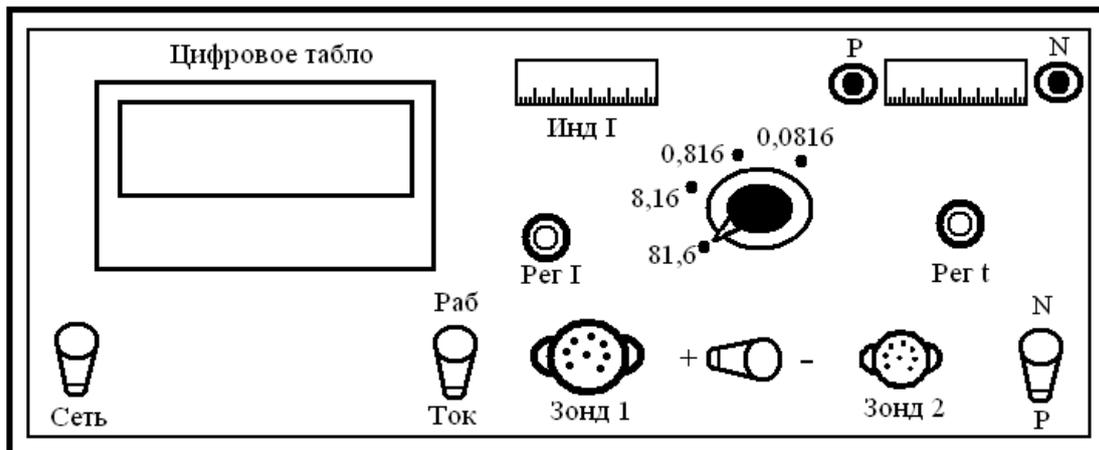


Рисунок 5.4 – Панель вимірювального блоку установки «Кремень»

Перед початком виконання роботи та підключенню установки к сеті живлення, необхідно перевести органи керування в початкове положення:

- вимірювальний блок тумблер «Сеть» – вимкнено;
- під'єднати вимірюючі зонди до відповідних роз'ємів на передній панелі;
- перевірити заземлення та справність дротів.

Підключити установку до сеті живлення та включити живлення перемкнувши тумблер «Сеть» та прогріти установку 30 хвилин.

Вимірювання питомого електричного опору виконують наступним чином:

- встановити тумблер «Раб/Ток» в положення «Ток»;
- обрати одне з положень перемикача «81,6; 8,16; 0,816; 0,0816», згідно з питомим електричним опором зразка що вимірюють. Значення робочого струму та напруга що вимірюється в залежності від величини питомого електричного опору наведені в таблиці 5.1;
- притиснути дослідний зразок напівпровідника к зондовому датчику напівпровідника для вимірювання питомого електричного опору. Встановити потенціометр «Уст. I» необхідну величину струму по цифровому вольтметру;
- встановити тумблер «Раб/Ток» в положення «Раб»;

- перевірити працездатність установки по контрольному зразку питомого електричного опору кремнію. При цьому температуру контрольного зразка оцінюють по температурі навколишнього середовища. Якщо значення питомого електричного опору відрізняється від значення на контрольному зразку більш ніж на 10 % то установку необхідно переналаштувати;
- притиснути до упору зонд до поверхні дослідного зразка так, щоб зонди датчику щільно притиснулись в необхідній області та проізувати зняття даних з індикаційного цифрового табло установки;
- таким же чином проводять вимірювання в інших точках дослідного зразка;
- данні заносять в таблицю і знаходять середнє значення питомого електричного опору дослідного зразка, та замальовують зразок і точки на яких проводили вимірювання.

Таблиця 5.1 – Значення робочого струму та напруга що вимірюється в залежності від величини питомого електричного опору

№, п/п	Струм, мА	Опір зразка котушки, Ом	Необхідний діапазон питомого електричного опору для встановлення струму, Ом·см	Показання вольтметра, мВ
1	81,6	0,1	0,001...0,009	8,16
2	8,16	1,0	0,01...0,09	8,16
3	0,816	10,0	0,1...10,0	8,16
4	0,0816	100,0	10,0...200	8,16

Визначення типу електропровідності методом «гарячого» термозонду виконується в діапазоні питомого опору  $10^{-3} \dots 10^2$  Ом·см наступним чином:

- перевірте щоб «гарячий» термозонд був підключений до установки та температура зонду була  $50 \pm 15$  °С;
- видалити окис з поверхні зонду, притиранням його салфеткою змоченою в спирті;
- видалити окис з контакту призми;
- протерти поверхню дослідного зразка салфеткою, змоченою в спирті, витримати його до повного висихання та опустити на контактну поверхню призми;
- щільно притиснути зонд до дослідного зразку;
- зафіксувати по показанням світлодіодів та по мікроамперметру тип електропровідності;
- повторити вимірювання в декількох точках дослідного зразка, данні записати в таблицю.

### *Контрольні запитання*

1. Які параметри і навіщо визначають в напівпровідникових матеріалах?

2. В чому полягає суть методу визначення типу електропровідності?
3. В чому полягає суть методу визначення питомого електричного опору?
4. В чому полягає суть методу визначення часу життя нерівноважних носіїв заряду?
5. В чому полягає суть методу визначення концентрації фонових домішок?
6. В чому полягає суть методу визначення кристалографічної орієнтації монокристала?
7. В чому полягає суть методу визначення дефектів кристалічної структури монокристала?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6

### ДИСЛОКАЦІЇ В КРИСТАЛАХ НАПІВПРОВІДНИКІВ ТА ЇХ СПОСТЕРІГАННЯ

Ціль: Вивчити основні моделі дислокацій та методи їх спостереження. Практично засвоїти методики вибіркового травлення для вивчення дислокаційної структури кристалів напівпровідників, механізму їх пластичної деформації.

#### *Теоретичні відомості*

Вирощування монокристалів різних з'єднань і простих речовин нині стало виробництвом, що визначає науково-технічний прогрес обчислювальної техніки, мікроелектроніки, оптики. Методика вибіркового травлення в цих галузях техніки часто використовується як один із засобів паспортизації або оцінки якості початкового монокристала.

Основні моделі дислокацій і методи їх спостереження. Одним, з дивних властивостей чистих монокристалів багатьох – речовин (металів, іонних з'єднань) являється легка практична деформація, помітна при дуже низькій механічній напрузі, яка за порядком величини не узгоджується з теоретичними оцінками по моделі, що припускає одночасний розрив великого числа хімічних зв'язків між сусідніми атомами по поверхні ковзання.

Така модель, що припускає одночасне "жорстке" зрушення однієї частини кристала відносно іншої його частині по площинах ковзання найтіснішим чином пов'язана з уявленням про кристал як про ідеально впорядковане розташування атомів, що не має лінійних і планарних (площинних) дефектів.

Як правило, реальні кристали містять значну кількість точкових, лінійних і планарних дефектів, які і визначають основні механічні властивості кристалів. Лінійні по своїй геометрії дефекти прийнято називати

дислокаціями, а серед планарних дефектів в монокристалах передусім називають межі між зернами або мозаїчними блоками, у тому числі, між мозаїчними блоками з малими кутами взаємної разорієнтованості.

Фактично планарними дефектами є і смуги ковзання (площини ковзання), що утворюються при пластичній деформації кристала.

Існують дві прості моделі дислокацій: крайова дислокація і гвинтова дислокація. Кожна з цих моделей є спрощеною картиною спотворень, розподілених уздовж деякої лінії, званої ядром дислокації. Реальна дислокація по характеру механічної напруги в ядрі може бути і змішаною, тобто частково крайовий і частково гвинтовий.

У ідеальному кристалі сусідні атомні площини паралельні на усьому своєму протязі. У реальному кристалі атомні площини часто обриваються усередині кристала (рисунок 6.1, а), при цьому виникає крайова дислокація, віссю якої є край "зайвої" напівплощини. Застосування електронних мікроскопів з великою роздільною здатністю дозволяє спостерігати в деяких кристалах специфічне для крайової дислокації розташування атомних рядів.

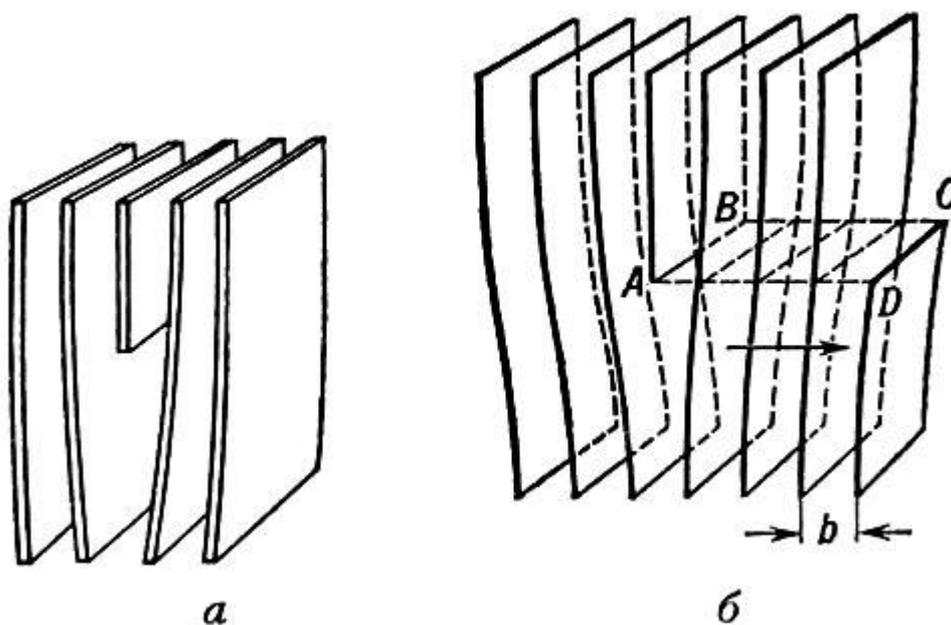


Рисунок 6.1 – Крайова дислокація: а – обрив атомної площини усередині кристала; б – схема утворення крайової дислокації

Утворення крайової дислокація можна уявити собі, якщо надрізати кристал по частині площини ABCD (рисунок 6.1, б), зрушити нижню частину відносно верхньої на одну міжатомну відстань  $b$  в напрямі, перпендикулярному до AB, а потім знову з'єднати атоми на протилежних краях розрізу. Зайва напівплощина, що залишилася, обривається уздовж крайової дислокації AB. Вектор  $b$ , величина якого дорівнює міжатомній відстані, називається вектором зрушення (вектор Бюргерса). Площина, що проходить через вектор зрушення і лінію дислокацій, називається площиною ковзання крайовою дислокацією.

Якщо напрям зрушення  $b$  не перпендикулярно, а паралельно межі надрізу АВ, то виходить гвинтова дислокація (рисунок 6.2, а). На відміну від крайової дислокації, у гвинтової дислокації площиною ковзання являється будь-яка кристалграфічна площина, що проходить через лінію АВ. Кристал з гвинтовою дислокацією вже не складається з паралельних атомних площин, швидше за нього можна розглядати такий, що складається з однієї атомної площини, закрученої у вигляді гелікоїди або гвинтових сходів без сходинок (рисунок 6.2, б). На рисунку 6.3, показано розташування атомів вище (білі гуртки) і нижче (чорні гуртки) за площину ковзання в простих кубічних решітках з гвинтовою дислокацією. Якщо гвинтова дислокація виходить на зовнішню поверхню кристала, то в точці виходу А (рисунок 6.2, б) обривається сходинка AD заввишки в товщину одного атомного шару. Ця сходинка активно проявляє себе в процесі кристалізації. Атоми речовини, що випадають з пари або розчину, легко приєднуються до сходинки на поверхні зростаючого кристала. Кількість атомів, що захоплюються сходинкою, і швидкість зміщення сходинки по поверхні кристала більше поблизу виходу дислокації. Тому сходинка закручується навколо осі дислокації. Сходинка послідовно піднімається з одного кристалічного "поверху" на інший, що призводить до спірального зростання кристала.

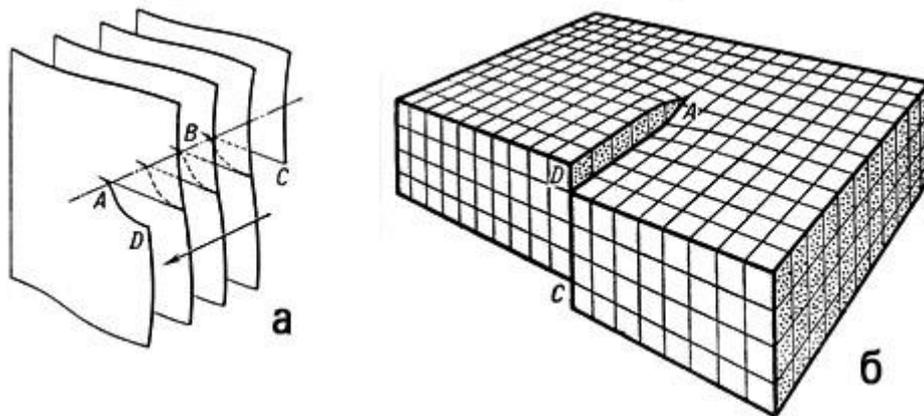


Рисунок 6.2 – Гвинтова дислокація: а – схема утворення гвинтової дислокації; б – розташування атомів в кристалі з гвинтовою дислокацією (атоми розташовуються у вершинах кубиків).

Між граничними випадками крайової і гвинтової дислокації можливі будь-які проміжні, в яких лінія дислокації складає довільний кут з вектором зрушення (змішана дислокація). Лінія дислокації не обов'язково має бути прямою, вона може бути довільною кривою. Лінії дислокацій не можуть обриватися усередині кристала, вони мають або бути замкнутими, утворюючи петлі, або розгалужуватися на декілька дислокацій, або виходити на поверхню кристала. Щільність дислокацій в кристалі визначається як середнє число ліній дислокацій, що перетинають проведений усередині тіла майданчик в  $1 \text{ см}^2$ , або як сумарна довжина дислокацій в  $1 \text{ см}^3$ . Щільність дислокацій зазвичай коливається від  $10^2$  до  $10^3$  на  $1 \text{ см}^2$  в найбільш

досконалих монокристалах і доходить до  $10^{11} \dots 10^{12}$  на  $1 \text{ см}^2$  в сильно спотворених (наклепаних) матеріалах.

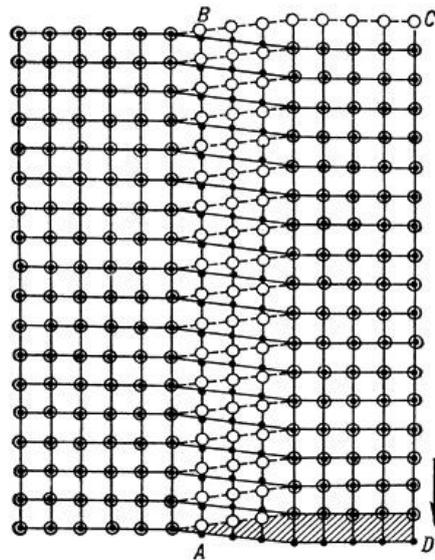


Рисунок 6.3 – Гвинтова дислокація. Розташування атомів в площині ковзання гвинтової дислокації.

Дислокації – джерела внутрішньої напруги. Ділянки кристала поблизу дислокації знаходяться в пружно напруженому стані. Напряга убуває обернено пропорційно до відстані від дислокації. Поля напруги поблизу окремих дислокацій виявляються (у прозорих кристалах з низькою щільністю дислокацій) за допомогою поляризованого світла. Залежно від взаємної орієнтації векторів зрушення двох дислокацій вони притягуються або відштовхуються. При зближенні двох дислокацій з однаковими векторами зрушення (рисунок 6.4, а) збільшується стискання кристала по одну сторону від площини ковзання і розтягування – по іншу сторону. При зближенні дислокацій з протилежними векторами стискування і розтягування по обидві сторони від площини ковзання взаємно компенсуються (рисунок 6.4, б, в, г). Величина пружної енергії, обумовленої полем напруги дислокації, пропорційна  $b^2$  і складає зазвичай величину  $\sim 10^{-4}$  ерг на 1 см довжини дислокації.

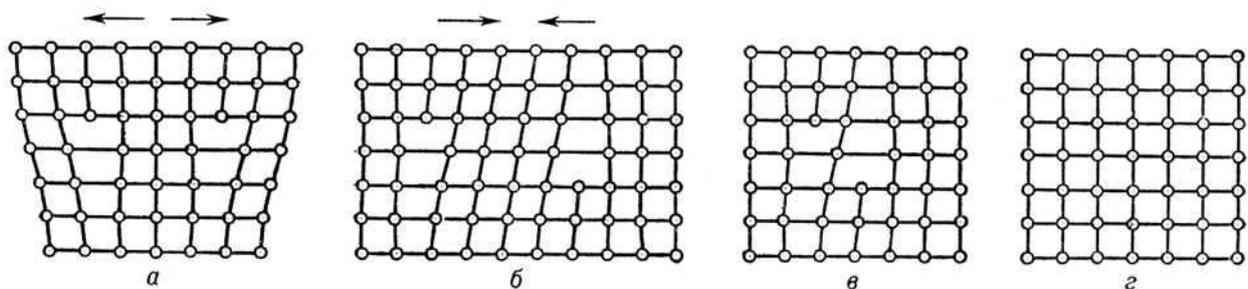


Рисунок 6.4 – а,б відштовхуються та притягуються дислокації; в,г – анігіляція дислокацій що притягуються.

Дислокації можуть переміщатися в кристалі, викликаючи його пластичну деформацію. Переміщення дислокацій в площині ковзання називається ковзанням. В результаті ковзання однієї дислокації через кристал відбувається пластичне зрушення на одну міжатомну відстань  $b$  (рисунок 6.5). При переміщенні дислокації в площині ковзання в кожен цей момент розриваються і приєднуються зв'язки не між усіма атомами на площині ковзання (рисунок 6.5, а), а тільки між тими атомами, які знаходяться у осі дислокації (рисунок 6.5, б). Тому ковзання дислокації відбувається при порівняно малій зовнішній напрузі. Ця напруга на декілька порядків нижча, ніж напруга, при якій може пластично деформуватися досконалий кристал без дислокацій. Сдвигову міцність, близьку до теоретичної, можуть мати, наприклад, ниткоподібні кристали (вуса).

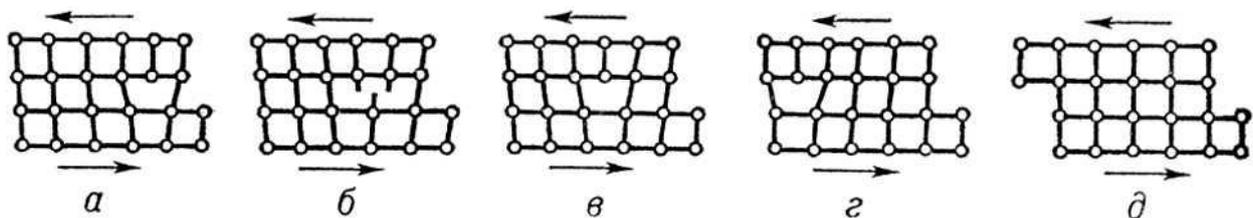


Рисунок 6.5 – Переміщення дислокації в площині ковзання.

Переміщення крайової або змішаною дислокації в напрямі, перпендикулярному до площини ковзання, називається переповзанням (сходженням). Воно здійснюється шляхом дифузії атомів (чи зустрічного руху вакансій) з кристала до краю напівплощини, що утворює дислокації. (рисунок 6.6). Оскільки швидкість дифузії дуже різко (експоненціально) зменшується з пониженням температури, переповзання відбувається з помітною швидкістю тільки при досить високих температурах. Якщо кристал з дислокацією знаходиться під навантаженням, то потоки атомів і вакансій спрямовані так, щоб пружна напруга зменшилася. В результаті відбувається пластична деформація кристала не за рахунок ковзання, а за рахунок переповзання дислокації. Таким чином, пластична деформація кристала з дислокацією завжди є рухом дислокацій. При цьому швидкість пластичної деформації кристала виявляється прямо пропорційній щільності рухомих дислокацій і їх середній швидкості. Пластична деформація кристала без дислокацій здійснюється шляхом дифузії точкових дефектів.

Ковзанню дислокації перешкоджає не лише міцність міжатомних зв'язків, що розриваються, але і розсіяння теплових коливань атомів і електронів провідності (у металах) в пружно спотвореній області кристала, що оточує рухомі дислокації, а також пружна взаємодія з іншими дислокаціями, з атомами домішкових елементів в твердих розчинах, межзерені межі в полікристалах, частки іншої фази в сплавах, що розпадаються, двійники та інші дефекти в кристалах. На подолання цих перешкод витрачається частина роботи зовнішніх сил. В результаті цього

рухливість дислокацій залежить від структури решітки тим більше, чим менше дефектів містить кристал. Швидкість ковзання дислокацій різко зростає з напругою, але не перевищує швидкості поширення звуку в кристалі. Швидкість переповзання пропорційна напрузі.

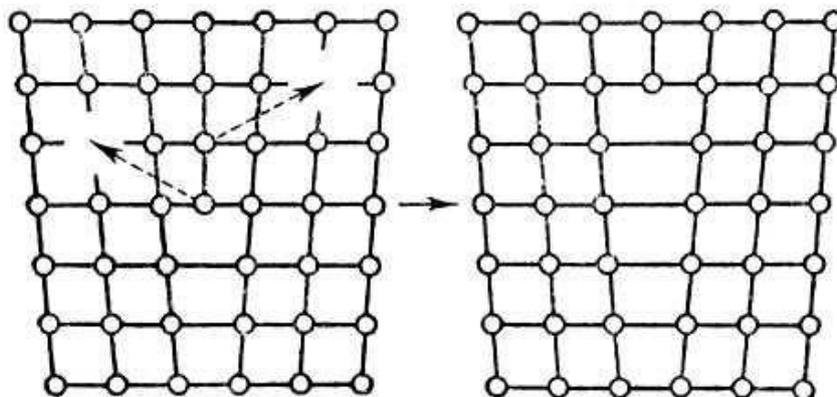


Рисунок 6.6 – Переповзання крайової дислокації.

Зазвичай дислокації виникають при утворенні кристала з розплаву або з газоподібної фази. Методи вирощування монокристалів, що зовсім не містять дислокацій, дуже складні і розроблені тільки для небагатьох кристалічних речовин. Після ретельного відпалу кристали містять зазвичай  $10^4 \dots 10^5$  дислокацій на  $1 \text{ см}^2$ . При щонайменшій пластичній деформації такого кристала дислокації інтенсивно "розмножуються" (рисунок 6.7), без чого неможлива значна пластична деформація кристала. Якби нові дислокації не народжувалися в кристалі, то деформація припинилася б після виходу на поверхню кристала усіх наявних в ньому дислокацій.

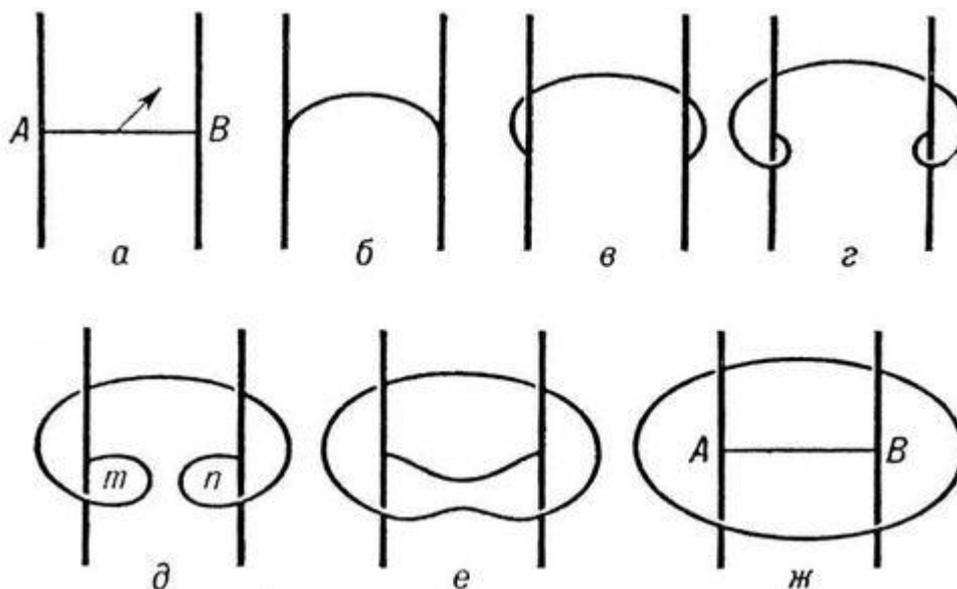


Рисунок 6.7 – Схема появи дислокацій Франка – Ріда. Під дією зовнішнього навантаження (стрілка), відрізок дислокацій прогинається повторюючи послідовно конфігурації а – ж, поки не відділиться дислокаційна петля

Дислокація, що притягуються, з протилежним вектором зрушення, ковзання, що лежать в одній площині, при зближенні знищують один одного (анігілюють, рисунок 6.4, б, в, г). Якщо такі дислокації лежать в різних площинах ковзання, то для їх анігіляції вимагається переповзання. Тому при високотемпературному відпалі, сприяючому переповзання, знижується щільність дислокацій.

Дислокації – джерело кривизни решітки. Ділянки кристала, розділені рядами (рисунок 6.8) або сітками з дислокацій, мають різну орієнтацію атомних площин і називаються кристалічними блоками. Якщо дислокації розташовані рівномірно за об'ємом кристала, то блокової структури немає, але решітка викривлена (рисунок 6.9).

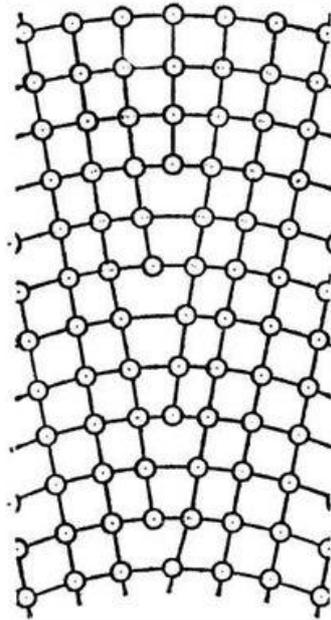


Рисунок 6.8 – Дислокації утворюючи меж блочну границю.

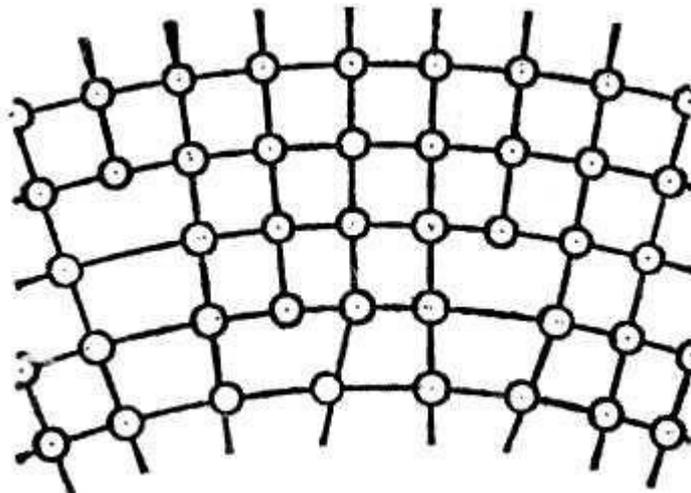


Рисунок 6.9 Викривлений кристал

Викривлення атомних площин і спотворення міжплощинних відстаней поблизу дислокацій збільшують інтенсивність розсіяння рентгенівських променів і електронів. На цьому засновані рентгенівські і електронномікроскопічні методи спостереження дислокацій.

Розподіл дислокацій в деформованих кристалах зазвичай нерівномірний. При малій мірі деформації (зазвичай до 10 %) дислокації часто розташовуються уздовж виділених площин ковзання. Із зростанням деформації виникає блокова структура, що виявляється за допомогою електронного мікроскопа або по розсіянню рентгенівських променів. Із зростанням деформації розмір блоків падає. При розмноженні дислокацій середні відстані між дислокаціями скорочуються, їх поля пружної напруги взаємно перекриваються і ковзання утруднюється (деформаційне зміцнення кристала). Щоб ковзання могло тривати, прикладену зовнішню напругу необхідно підвищити.

При подальшому розмноженні дислокацій внутрішня напруга може досягати значень, близьких до теоретичної міцності. Тоді настає руйнування кристала шляхом зародження і поширення в нім мікротріщин. Цьому можуть сприяти також і теплові коливання.

Вплив дислокацій на фізичні властивості кристалів. Дислокації впливають не лише на такі механічні властивості твердих тіл, як пластичність і міцність, для яких присутність дислокацій є визначальний, але і на інші фізичні властивості кристалів. Наприклад, із збільшенням числа дислокацій зменшується щільність кристала, зростає внутрішнє тертя, змінюються оптичні властивості, підвищується електроопір. Дислокації збільшують середню швидкість дифузії в кристалі і прискорюють старіння та інші процеси, що протікають за участю дифузії. Дислокації зменшують хімічну стійкість кристала, так що в результаті обробки поверхні кристала спеціальними речовинами (травильниками) в місцях виходу дислокацій утворюються видимі ямки. На цьому засновано виявлення дислокацій в непрозорих матеріалах методом травлення.

### *Порядок виконання роботи*

Робота виконується з використанням монокристала лужних-галоїдних з'єднань (NaCl, KCl та іншими). Пропонується освоїти методику механічного утворення свіжих сколів лужних-галоїдних з'єднань кристалів, потім методику травлення і фіксації протравлених пластинок монокристалів. Після цього етапу робіт слід приступити до кількісних вимірів з використанням оптичного мікроскопа і пристроїв для пластичної деформації.

1. Передусім слід освоїти роботу з мікроскопом, користуючись інструкцією до приладу або консультацією викладача.

Необхідно забезпечувати фокусування оптичної системи мікроскопа на даний об'єкт при різних збільшеннях, швидкий пошук потрібного поля зору при заміні об'єктиву або окуляра на об'єктив або окуляр з великим збільшенням. Слід виміряти в абсолютних одиницях ціну ділень сіток

окуляра, користуючись об'єктом – мікрометром, навчитися створювати оптимальну освітленість і контрастність даних об'єктів і тому подібне

2. Потім необхідно освоїти спосіб приготування сколов лужних-галоїдних з'єднань монокристалів і методику їх селективного травлення. Скол бажано виробляти гострим лезом бритви або ланцетом, відщепляючи від бруска монокристала (NaCl, KCl) з поперечником  $8 \times 4 \text{ мм}^2$  пластинки завтовшки в 1-2 мм. Слід виробляти скол, натискаючи на ребро бруска, упоперек його твірної лезом бритви і прагнучи при розколюванні не зачепити поверхню свіжого скола. Свіжосколена пластинка, розміром  $8 \times 4 \times 2 \text{ мм}$  не повинна до обробки торкатися своїм свіжим сколом ні поверхні столу або підкладки, ні яких-небудь інших предметів.

Тому пластинку відразу ж кладуть на горизонтальну поверхню свіжим сколом вгору, захоплюють пінцетом за краї і обробляють негайно в селективному травнику, не випускаючи зразок з пінцета і переміщаючи кінчик пінцета із зразком в об'ємі рідини для поліпшення умов розчинення. Час обробки в селективному розчиннику складає 1...2 хвилини. Після травлення, не даючи висохнути залишкам розчинника на поверхні, кристал переноситься у фіксуєчий розчин і протягом декількох десятків секунд купають в ньому. Відмитий таким чином кристал обережно сушиться фільтрувальним папером. Не слід терти кристал фільтрувальним папером або сильно натискати на нього. Слід тільки обережно прибрати надлишки рідини.

Потім зразок сушиться на фільтрувальному папері 2...3 хвилини і поміщається в спеціальний затиск і переноситься на предметний столик мікроскопа.

Із зразками кристалів слід звертатися обережно, не можна ударяти і сильно натискати на них, оскільки при цьому може утворитися зайве число дислокацій, смуг ковзання, що утрудняють роботу з кристалом.

Після налаштування мікроскопа приступають до спостережень. При вдалому приготуванні поверхні зразка з ним і проводиться основна робота за оцінкою мозаїчної структури, щільності дислокацій, орієнтації і ідентифікації смуг ковзання.

Переміщаючи зразок за допомогою столика, переглядають поверхню зразка, спостерігаючи виходи дислокацій, смуги ковзання межі блоків і так далі. Слід визначити кристалографічний напрям зрушення в смугах ковзання.

Якщо мозаїчна і дислокаційна структура на поверхні зразка виявлена недостатньо чітко, то слід повторити усе спочатку на новому сколі монокристала.

Зарисовують побачену картину мозаїчної структури, щільності дислокацій, орієнтації і ідентифікації смуг ковзання в звіт з лабораторної роботи.

3. Оцінка мозаїчної структури монокристалічних зразків. Вимірюють лінійні розміри блоків мозаїки, визначають максимальний, мінімальний і середній розмір перерізів блоків мозаїки на поверхні скола для цього зразка.

Для двадцяти – тридцяти довільно вибраних в різних ділянках зразка меж оцінюють кут разорієнтованості сусідніх мозаїчних блоків, вимірюючи середню відстань між сусідніми ямками травлення, що становлять межу.

При оцінці разорієнтованості користуються співвідношенням:

$$\varphi = \frac{b}{D} \quad (6.1)$$

де  $\varphi$  – кут разорієнтованості в радіанах;

$b$  – відстань між кристалографічними площинами;

$D$  – відстань між сусідніми ямками травлення, що становлять видимої межу між блоками на поверхні скла.

Для тих випадків, коли відстань між ямками травлення уздовж межі не вдається виміряти, оцінюють мінімальний граничний кут, вважаючи, що в цих випадках відстань між сусідніми ямками травлення по лінії розділу блоків складає менше  $1/4 \div 1/10$  по ширині межі або розміру самої ямки травлення.

Отримані результати використовують для оцінки кута разорієнтованості блоків мозаїки монокристалографічного зразка і для побудови частотного розподілу кутів разорієнтованості у вигляді гістограми.

4. Наступний етап роботи полягає у визначенні щільності дислокацій, тобто кількості виходів дислокацій, що доводяться в середньому на  $1 \text{ см}^2$  поверхні зразка. При цьому проводиться облік тільки тих ямок травлення, які не пов'язані із смугами ковзання і не складають меж зерен.

Для кожного з протравлених кристалів підраховують кількість ямок травлення, видимих у полі зору мікроскопа. Для цього вибирають десять – двадцять ділянок в різних місцях поверхні кожного з кристалів, визначають за допомогою об'єкту-мікрометра площу видимої поверхні кристала.

Щільність дислокацій підраховують по формулі:

$$C = \frac{\sum_i N_i}{mA} \quad (6.2)$$

де  $N_i$  – кількість ямок травлення на  $i$ -ій ділянці кристала;

$A$  – площа поверхні кристала, видима у полі зору мікроскопа;

$m$  – кількість ділянок, на яких зроблений підрахунок ямок травлення.

5. Визначення порогової напруги ковзання дислокації по розетці. Поверхня одного зі свіжосколених зразків піддають уколу голкою пристрою вантаження (слід нанести декілька уколів в різних ділянках кристала).

Зразок травиться і обробляється так, як це було описано, сушка здійснюється фільтрувальним папером і природним випаром і переноситься на столик мікроскопа. Знаходять місце уколу і спостерігають картину

поверхні кристала навколо місця уколу. Картину яку бачать в мікроскоп, зарисовують в звіт з лабораторної роботи.

Користуючись об'єктом – мікрометром, вимірюють або оцінюють розміри майданчика уколу за яку приймають площу пересічних променів розетки уколу і відстань від центру уколу до найбільш видаленого виходу на поверхні дислокаційних петель, що утворилися в результаті уколу.

Знаючи силу вантаження голки знаходять середній тиск або напругу в зоні уколу. Вважаючи, що напруга зрушення за межами майданчика уколу змінюється згідно із законом по формулі 6.3 оцінюють порогову напругу зрушення, необхідну для переміщення дислокації.:

$$\sigma_r = \sigma_0 \left( \frac{r_0}{r} \right) \quad (6.3)$$

де  $\sigma_r$  – напруга на відстані  $r$  (кінцева точка променів розетки уколу) від центру додатка сили;

$\sigma_0$ - напруга зрушення на межі сфери радіусу  $r_0$  (на межі зони уколу).

### *Контрольні запитання*

1. Яка існує основна модель дислокацій та методи їх спостереження?
2. Яки дефекти та як впливають на утворення дислокацій?
3. Яки існують типи дислокацій?
4. Що таке крайова дислокація?
5. Що таке гвинтова дислокація?
6. Як відбувається переміщення дислокацій в кристалах?
7. Як відбувається рухливість дислокацій?
8. Як відбувається виникнення та зникнення дислокацій?
9. Вплив дислокацій на фізичні властивості кристалів.

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7**

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРЕМНІЮ**

Ціль: Вивчити фізико хімічні властивості напівпровідникового кремнію та його з'єднань. Дослідити взаємодію кремнію з кислотами та лугами.

#### *Теоретичні відомості*

Кремній розташований в IV групі Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. За поширеністю у природі він займає друге місце, поступаючись

тільки кисню, земна кора містить 26...29,5 % Si. У природі кремній зустрічається у вигляді оксидів (кремнезем), солей кремнієвої кислоти та ін. Близько 12 % літосфери складає кремнезем у вигляді кварцу і його різновидів, 75 % літосфери складається з силікатів і алюмосилікатів (польові шпати, слюда та ін.). Загальне число мінералів, що містять кремнезем, перевищує 400.

Тривалий час кремнезем вважався елементом, і лише Лавуазьє висловив припущення, що це оксид якогось невідомого елемента. Деві шляхом відновлення кремнезему калієм отримав масу неочищеної речовини, яку він запропонував назвати кремнієм. У чистому вигляді кремній вперше отримав Берцеліус, який використовував для цих цілей реакцію відновлення металевим калієм фторсилікату натрію. Отриманий новий елемент Берцеліус назвав silix (силіцій). Російський хімік Гесс у 1931 р. змінив назву силіцій на кремній, тому в нашій країні міцно укорінилася назва кремній, а за кордоном – силіцій.

У чистому вигляді кремній до створення на його основі напівпровідникових приладів практично не використовувався.

Основні властивості кремнію високої (напівпровідникової) чистоти наступні наведені у таблиці 7.1:

Таблиця 7.1 – Основні властивості кремнію високої (напівпровідникової) чистоти

Характеристика	Величина
1	2
Атомні: номер маса	14 28,086
Ізотопи: стабільні радіоактивні	$^{28}\text{Si}(92,28\%), ^{29}\text{Si}(4,67\%),$ $^{30}\text{Si}(3,05\%),$ $^{27}\text{Si}(\beta^+, 4,9\text{ с}), ^{31}\text{Si}(\beta^-, 10200\text{ с})$
Структура: електронна кристалічна	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ГЦК решітка (типу алмазу)
Параметр ґрат (при 298 К), м.	$(5,43072 \pm 0,00001) \cdot 10^{-10}$
Атомний радіус, м	$1,33 \cdot 10^{-10}$
Відстань між атомами, м	$2,35 \cdot 10^{-10}$
Кількість атомів в $1\text{ см}^3$	$4,96 \cdot 10^{22}$
Щільність, $\text{г}/\text{см}^3$ : при 293 К рідкого при $T_{\text{пл}}$	2,33 2,53
Температура, К: плавлення $T_{\text{пл}}$ кипіння	1693; 1683; $1685 \pm 2$ 2903; 2750; 2753; 3151

Продовження таблиці 7.1

1	2
Зміна об'єму при $T_{\text{пл}}$ %	9,0
Поверхнєве натягнення ( $\sigma \cdot 10^{-3}$ ) при $T_{\text{пл}}$ :	7,20;7,36
Рухливість, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ : електронів дірок	1350±100 480±15
Ширина забороненої зони при 300 К, еВ	1,1
Діелектрична проникність	12
Твердість: по Брінеллю, ГПа по Моосу	2,4 7,0
Модуль пружності, ГПа	108,9

В хімічних сполуках валентність кремнію дорівнює чотирьом. Кремній стійкий до дії багатьох кислот, нерозчинний у воді, легко розчиняється в гарячих розчинах лугів, в суміші фтористоводневої і азотної кислот. Майже з усіма металами кремній утворює силіциди.

Окислення кремнію помітне з 700 К, при цьому площини (111) окислюються швидше, ніж (100), що пов'язане з більшою поверхневою щільністю атомів на площині (111). Механічні властивості кремнію досягають максимальних значень для напрямів (111). При температурах >1000 К кристали кремнію можуть пластично деформуватися.

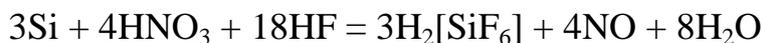
Виявлено, що при збільшенні тиску і температури в чистому кремнії спостерігається фазовий перехід від кубічної структури алмазу до центрованих решіток тетрагону білого олова, а потім і до гексагональної.

Кремній має характерний блиск полірованих металів, що обумовлений його високою відбивною здатністю. У видимій області спектру він сильно поглинає світло (коефіцієнт поглинання  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ ). У інфрачервоній області спектру кремній практично прозорий (для досить широкого діапазону довжин хвиль в цій області коефіцієнт поглинання  $>0,1 \text{ см}^{-1}$ ).

Алмазоподібний кремній – темно-сіра, майже чорна речовина з металевим блиском. Це типовий напівпровідник. Кремній тугоплавкий, має велику твердість. Хімічно інертний. При кімнатній температурі взаємодіє тільки з  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  і розчином гарячіше за луг :

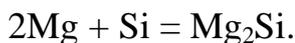


Кремній розчиняється в суміші плавиковою і азотною кислот:

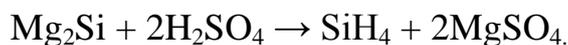


У приведених реакціях кремній проявляє відновні властивості і міра його окислення в продуктах реакції дорівнює +4.

При високій температурі кремній вступає у взаємодію з багатьма металами, утворюючи силіциди (кремній є окисником) :



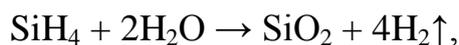
Кремній не реагує з воднем. Силани ( $\text{SiH}_{2n+2}$ ), де  $n=1-6$ , отримують непрямим шляхом:



Моносилан  $\text{SiH}_4$  отримують окисленням гідридоалюміната літію хлоридом кремнію:



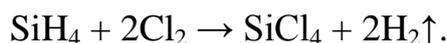
Силани – легколетючі речовини. Отруйні. На повітрі вони запалюються. Вони реакційно здатні і є сильними відновниками, реагують з водою при кімнатній температурі:



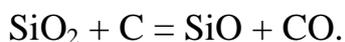
у лужному середовищі:



З галогенами реагують швидко з вибухом:



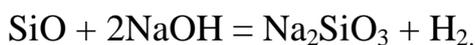
Кремній з киснем утворює два оксиди:  $\text{SiO}$  і  $\text{SiO}_2$ . Монооксид кремнію  $\text{SiO}$  в природі не зустрічається, його можна отримати відновленням  $\text{SiO}_2$  при  $1350\dots 1500\text{ }^\circ\text{C}$  вугіллям:



Швидким охолодженням отриманої пари  $\text{SiO}$  одержують в твердому стані. При повільному охолодженні  $\text{SiO}$  диспропорціонує:



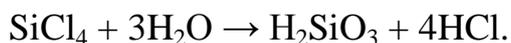
Твердий  $\text{SiO}$  – порошок темно-жовтого кольору, не проводить електричний струм і є прекрасним ізолятором. Оксид кремнію (II) легко розчиняється в лугах, тобто проявляє відновні властивості:



Діоксид кремнію  $\text{SiO}_2$  (кремнезем). Кристалічний  $\text{SiO}_2$  зустрічається у вигляді мінералу кварцу, який є складовою частиною піщаників і морського піску. Добре утворені кристали кварцу, часто з домішками, що забарвлюють його, є наступні мінерали: гірський кришталь (білий, прозорий), димчастий кварц або раух-топаз (від сірого до коричневого), рожевий кварц, аметист (фіолетовий), цитрин (жовтий).

Кристал кварцу є гігантською полімерною молекулою, що складається з окремих тетраедрів, в яких атом кремнію оточений чотирма атомами кисню, а кожен атом кисню здійснює містковий трьохцентровий зв'язок, будучи загальним кутовим атомом для двох тетраедрів. Взаємне розташування цих тетраедрів, пов'язаних загальними вершинами, може бути різним, що обумовлює існування величезного різноманіття структур силікатних матеріалів.

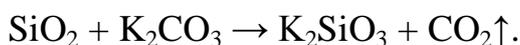
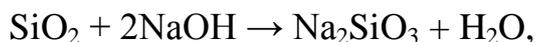
Кремнієві кислоти не утворюються при безпосередній взаємодії  $\text{SiO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Вони утворюються при гідролізі деяких бінарних з'єднань кремнію (IV):



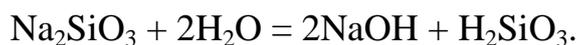
Хімічна формула кремнієвої кислоти  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  умовна, оскільки залежно від концентрації і рН розчину в молекулу кислоти входить змінне число молей  $\text{SiO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Склад молекули правильніше виражати формулою  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Різний склад мають і солі – силікати.

Усі кислоти, для яких  $n > 1$  називаються полікремнієвими. У вільному стані ці кислоти виділити не вдається.

Солі кременевих кислот – силікати – в більшості своїй нерозчинні у воді (розчинні лише силікати натрію і калію). Вони виходять при сплаві діоксиду кремнію з їдкими лугами або карбонатами калію і натрію, наприклад:



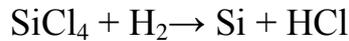
Усі кременеві кислоти дуже слабкі, тому розчинні у воді силікати сильно гідролізовані:



Сировиною для отримання кремнію служить чистий діоксид кремнію, який відновлюють вуглецем в печах при температурі близько  $1700^\circ\text{C}$ . Проте частіше кремній отримують у вигляді сплаву із залізом (феросиліцій) або магнієм. З огляду на те, що очищення технічного кремнію дуже складне, його зазвичай переводять в легколетучі похідні ( $\text{SiCl}_4$ ;  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ), які піддають

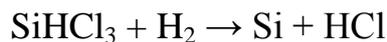
глибокому очищенню ректифікації. З вказаних з'єднань отримують кремній сирець. Відповідно існують три способи його отримання.

1. Відновлення тетрахлориду кремнію воднем. Тетрахлорид отримують хлоруванням сплаву кремнію із залізом або магнієм. Сумарна реакція відновлення тетрахлорида



протікає при 1050...1100 °С і її проводять в 50-кратному надлишку водню.

2. Відновлення трихлорсилану воднем:



Трихлорсилан отримують обробкою кремнієвої сировини хлористим воднем при температурі 350...400 °С. Перевага цієї технології – велика чистота отриманого кремнію, оскільки трихлорсилан очищається значно легше за тетрахлорид кремнію.

3. Термічне розкладання (піроліз) моносилану. Початковий моносилан отримують з тетрахлориду за допомогою литий-алюміній-гидрида:



чи піролізом триетоксилана у присутності металевого натрію



Моносилан очищають низькотемпературною ректифікацією і піддають розкладанню при температурі 600...700 °С. Перевага цієї технології – найкраща чистота отриманого кремнію, недоліки – висока горючість і вибухонебезпека моносилану.

По усіх трьох технологіях (відновлення або піроліз) кристалічний кремній отримують в однотипних спеціальних установках, де він осідає на нагріваних тонких кремнієвих стрижнях при пропусканні через них електричного струму.

Отриманий будь-яким з вказаних способів кремній надалі очищається безтигельною зонною плавкою і поступає на вирощування монокристалів по методу Чохральського або іншими методами.

Кремній основний матеріал сучасної напівпровідникової і електронної техніки. Він використовується при виготовленні практично усіх існуючих нині приладів електронної техніки (транзисторів, тиристорів, діодів та ін.) і інтегральних мікросхем. Напівпровідникові фотоелементи на кремнії мають ККД до 15 %. Основне споживання кремнію – технологія інтегральних схем і мікропроцесорної техніки. Інтегральні схеми на кремнії є нині основними компонентами обчислювальної техніки і автоматики.

## *Порядок виконання роботи*

1 Отримання кремнію магнійтермічним методом. Пробірку з добре перемішаною сумішшю порошків магнію і кварцового піску (з масовим відношенням 7:10) затисніть в штативі вертикально. Спочатку суміш прогрійте, а потім нагрівайте дно пробірки до тих пір, поки суміш не розжариться і не почнеться реакція. Пояснить побачене, маючи на увазі, що з елементарним кремнієм утворюється силіцид кремнію.

Після охолодження пробірку розбийте і її вміст добре розтовчіть у фарфоровій ступці. Отриманий порошок збережете для пункту № 3.

2 Відношення кремнію до кислот і лугів.

а) Перевірте відношення кремнію до соляної і азотної кислот. Для дослідів беріть мінімальну кількість кремнію, використовуйте розбавлені (1М) і концентровані кислоти. При необхідності нагрівайте.

б) Випробуйте відношення кремнію до концентрованого розчину лугу.

3 Отримання силанів. Суміш кремнію і силіциду кремнію, отриманого в пункті 1, невеликими порціями перенесіть в склянку з соляною кислотою (1:1). Пояснить те що побачите. Після закінчення реакції рідину злийте, осад кремнію промийте дистильованою водою і здайте лаборантові.

4 Отримання кремневих кислот у вигляді гелю.

У пробірку з 1...2 мл 30 %-ного розчину розчинного скла – силікату натрію – швидко підлийте по краплям концентровану соляну кислоту. Поясните побачене, запишіть рівняння реакції.

5 Гідроліз силікатів:

а) В пробірку з 1 мл 10 %-ного розчину  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  додайте 2...3 краплі фенолфталеїну. Відмітьте забарвлення індикатора. Чим вона обумовлена? Запишіть рівняння гідролізу солі.

б) Розчин силікату натрію (1...2 мл 10 %-ного розчину  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) змішайте з подвійним об'ємом 2н  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Поясните побачене. Визначить, який газ виділите? Запишіть рівняння реакцій.

6 Отримання нерозчинних силікатів.

У кожному з пробірок з 2...3 мл 10 %-ного розчину силікату натрію киньте декілька кристалів однієї з солей:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Зверніть увагу на форму нерозчинних силікатів, що утворилися. Складіть рівняння реакцій.

## *Контрольні запитання*

1. Фізико-хімічні властивості кремнію.
2. Взаємодія кремнію з кислотами.
3. Взаємодія кремнію з лугами.
4. Основні з'єднання кремнію.
5. Взаємодія кремнію з киснем.
6. Властивості кремневих кислот

7. Отримання технічного кремнію.
8. Відновлення тетрахлориду кремнію воднем.
9. Відновлення трихлорсилану воднем.
10. Термічне розкладання моносилану.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8

### ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ ДИФУЗІЇ ДОМІШОК В НАПІВПРОВІДНИК

Ціль: Вивчити технологічне устаткування і освоїти технологічний процес дифузії домішок в кремній. Освоїти методики визначення поверхневої концентрації домішок глибини залягання р- n- переходу, розподілу домішок.

#### *Теоретичні відомості*

Дифузію проводять в порівняно обмеженому діапазоні температур. Для кремнію, наприклад, це діапазон 1100...1250 °С або з урахуванням процесу загонки при двохстадійній дифузії 1000...1250 °С. Нижче 1000 °С та значення коефіцієнтів дифузії дуже малі і глибина дифузії незначна. Вище 1300 °С якість дифузійних шарів незадовільна.

Залежно від способу введення в напівпровідники дифузанта розрізняють дифузію з газової, з рідкої та з твердої фази.

Дифузія з газової фази. Якщо в ізольований робочий об'єм дифузійної установки помістити пластину напівпровідника і домішковий елемент та нагрівати їх до високої температури, то внаслідок сублімації або випару домішкового елемента в робочому об'ємі незабаром встановиться певний парціальний тиск його пари.

У досить вузькому діапазоні температур залежність між тиском пари  $P$  і абсолютною температурою  $T$  виражається рівнянням:

$$P = P_0 \exp(-A/RT)$$

де  $A$  – теплота випару;

$R$  – газова постійна;

$P_0$  – константа, що характеризує цю систему.

Молекули пари адсорбуватимуться усіма поверхнями, у тому числі і поверхнею пластини, а при досить великій температурі дифундуватимуть углиб пластини. Якщо швидкість припливу нових молекул замість тих, що пішли в напівпровідник рівна або більше швидкості дифузії, а концентрація атомів в парі мала, то поверхнева концентрація визначається тільки парціальним тиском домішкової пари. У ідеальному випадку рівноважна

концентрація пропорційна тиску пари, тому рівняння поверхневою концентрацією здійснюють шляхом контролю тиску пари.

Дифузія з рідкої фази. При великих парціальних тисках концентрація домішки в поверхневому шарі може бути такою, що утворюватиметься рідка фаза, якщо дозволяє діаграма стану. Практично розрізняють два типи взаємодії на поверхні: утворення сплаву і хімічна взаємодія.

Домішкові елементи (наприклад: алюміній, індій і галій) можуть бути нанесені на пластину напівпровідника випаром у вакуумі. При наступній дифузії на поверхні пластини відповідно до фазової діаграми утворюється рідкий сплав. Поверхнева концентрація визначається тільки термодинамічними властивостями системи домішка – напівпровідник і дорівнює граничній розчинності домішки при цій температурі дифузії.

Другий тип взаємодій на поверхні полягає в хімічній реакції донорної або акцепторної домішки з напівпровідником. Зазвичай має місце взаємодія між напівпровідником і рідкою поверхневою фазою, що складається з оксиду, наприклад  $\text{SiO}_2$ , спочатку присутнього на напівпровіднику, і донорного або акцепторного оксиду, використовуваного при дифузії. При температурі витримки в реагуючій фазі встановлюється рівноважна концентрація донорів або акцепторів. Швидкість переходу домішки з цієї фази в напівпровідник дуже велика і розподіл домішки відповідає випадку джерела з постійною поверхневою концентрацією, як і за наявності сплаву.

Дифузія з твердої фази. Це дифузія з твердого розчину домішки в одній області напівпровідника в ту, що примикає до неї, в іншу область цього ж напівпровідника, вільну від домішки цього типу.

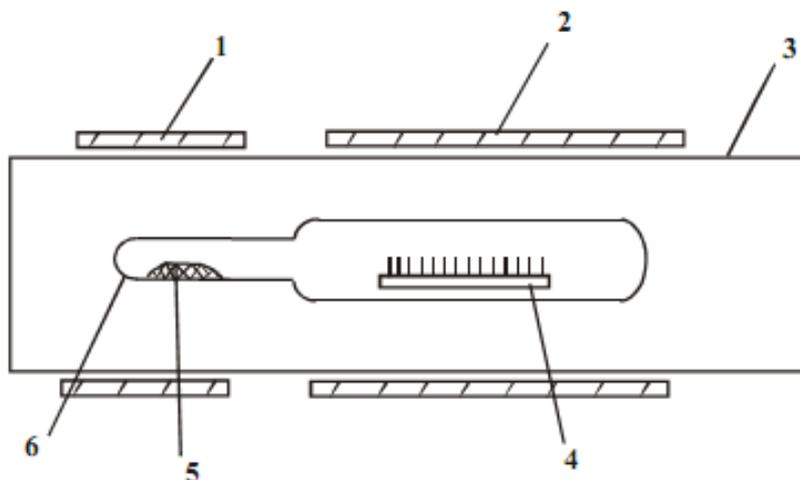
Таким чином, для дифузії з твердої фази характерна наявність початкового різкого перепаду концентрацій дифундуючої домішки. Структури із ступінчастим початковим розподілом домішки отримують при вирощуванні епітаксціальних плівок, шляхом створення рекристалізованого шару при сплавленні або шляхом попереднього дифузійного або іонно-променевого легування тонкого поверхневого шару напівпровідника. Ці види структур розрізняються по товщині легуваного шару, з якого йде дифузія.

Нині нараховується значна кількість технологічних способів проведення дифузійних процесів. Розглянемо тільки основні способи створення дифузійних шарів в кремнії.

Дифузія в замкнутому об'ємі. Пластини кремнію поміщаються спільно з деякою кількістю домішки в кварцову ампулу, яка відкачується до тиску  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  мм. рт. ст. та запаюється. Іноді ампула заповнюється чистим інертним газом. Далі ампулу витримують при високій температурі певний час, протягом якого йде процес дифузії газоподібної домішки в кремній.

Тиск пари домішки, що встановлюється над поверхнею кремнію, визначає величину поверхневої концентрації, тому, змінюючи концентрацію домішки в газовій фазі, можна міняти в широких межах поверхневу концентрацію домішки. Можливість такого керування процесами дифузії є істотною перевагою цього способу. Для зміни тиску пари можна використовувати замкнуту систему, що є евакуйованою замкнутою системою

з відростком. На рисунку 8.1 представлена схема установки для дифузії в замкнутому об'ємі. Зміною температури домішки, що знаходиться у відростку, можна регулювати тиск пари дифузанта.



1, 2 – трубчасті печі; 3 – кварцова труба; 4 – кварцова касета з пластинами; 5 – дифузанта; 6 – кварцова ампула.

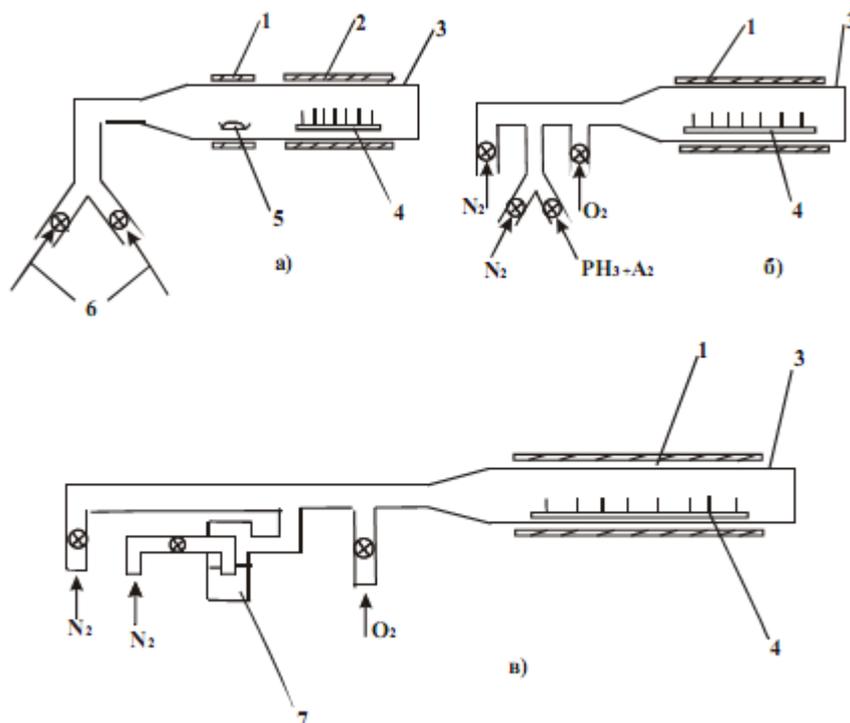
Рисунок 8.1 – Схема установки для дифузії в замкнутому об'ємі

Дифузія в потоці газу-носія (дифузія за способом відкритої труби). За цим способом пластини кремнію піддаються високотемпературній обробці в потоці інертного газу, що несе пару домішки. При цьому як джерела дифузанта можуть використовуватися тверді, рідкі і газоподібні речовини. Схеми установок для дифузії в потоці газу-носія для твердих, рідких і газоподібних джерел домішки представлені на рисунку 8.2.

При використанні твердих джерел домішки установка складається з відкритої кварцової труби, що проходить через дві трубчасті печі з незалежним регулюванням температури, забезпечуючи дві зони постійної температури і плавна монотонна зміна температури від першої зони до другої. У одну зону поміщаються пластини кремнію, в іншу – джерело домішки. Діапазон робочих температур складає в зоні джерела домішки 400...1000 °С, в зоні дифузії 1000...1250 °С. Через трубу пропускається потік газу, основною функцією якого є перенесення молекул джерела домішки, що випаровуються, в зону дифузії. Зазвичай використовують азот, аргон, іноді гази з домішками кисню або водню. У зоні дифузії відбуваються хімічні реакції, що призводять до утворення елементарної домішки і двоокису кремнію. Продукти реакції, а також сплав  $\text{SiO}_2$  з оксидом домішки створюють склоподібні шари на поверхні кремнію, які стають джерелом домішки.

Поверхнева концентрація домішки при дифузії в двозонних печах залежить від температури джерела, його насиченості водяними парами, складу газу-носія, швидкості і характеру його потоку. Присутність води в

джерелі збільшує розкид поверхневої концентрації домішки, що є основним недоліком дифузії з твердих джерел дифузандів.



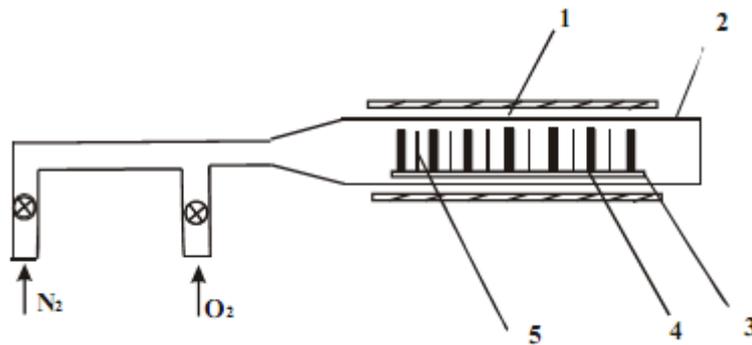
1,2 – трубчасті печі; 3 – кварцова труба; 4 – кварцовий човник з пластинами кремнію; 5 – тверде джерело домішки; 6 – газові потоки; 7 – посудина з рідким джерелом домішки (випарник).

Рисунок 8.2 – Схеми установок для дифузії в потоці газу-носія для твердих, рідких і газоподібних джерел домішки

Як газоподібні джерела використовують зазвичай гідриди домішок, наприклад, фосфин  $\text{PH}_3$ , диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$ , арсин  $\text{AsH}_3$ . При дифузії з фосфіна як газ-носії може використовуватися суміш  $\text{PH}_3$ ,  $\text{Ar}$  і  $\text{O}_2$  (рисунок 8.2, б). У атмосфері реакційної камери відбувається розкладання фосфіна при температурах вище  $440^\circ\text{C}$  і утворення фосфорного ангідриду. Перевагою дифузії з газоподібних джерел є можливість досить просто регулювати поверхневу концентрацію домішки в широких межах зміною вмісту гідридів в інертному газі. Недолік методу – в токсичності газоподібних джерел.

Дифузія з рідких джерел (рисунок 8.2, в) має переваги перед дифузцією з твердих джерел, оскільки установка має одну високотемпературну зону. Для випару рідкого джерела домішки досить підтримувати його температуру в інтервалі  $20\dots40^\circ\text{C}$ . Найбільш широке застосування знайшли галогеніди бору і фосфору, зокрема, трохлористий фосфор  $\text{PCl}_3$ , хлороокис фосфору  $\text{POCl}_3$  та трибромистий бор  $\text{BBr}_3$ . У кварцову трубу прямують три потоки газу: основний потік азоту (чи аргону), слабкий потік такого ж газу, що заздалегідь пройшов через рідке джерело, і слабкий потік кисню. Кисень потрібний для утворення оксидів домішки. Недоліком дифузії з рідких джерел є те, що і самі джерела і продукти реакцій є отруйними речовинами.

У зв'язку з переходом технології виготовлення інтегральних мікросхем на підкладки діаметром більше 100 мм із-за порушення газодинаміки між пластинами посилюється розкид електрофізичних параметрів легованих шарів по діаметру пластин, що привело до зниження відсотка виходу придатних мікросхем. Для усунення цього ефекту нині розроблені процеси дифузії бору і фосфору з використанням твердих планарних джерел. Схема установки показана на рисунку 8.3.



1 – трубчаста піч; 2 – кварцова труба; 3 – кварцовий човник; 4 – пориста кварцова пластина, насичена бором або фосфором; 5 – напівпровідникова пластина.

Рисунок 8.3 – Схема установки з використанням твердих планарних джерел.

Завдяки тому, що напівпровідникові пластини поміщаються між джерелами дифузанта, вдалося значно понизити розкид поверхневого опору і глибину залягання р - n - переходів.

Основні дифузанти. У технології виготовлення мікросхем найширше використовуються тверді, рідкі і газоподібні дифузанти.

Тверді дифузанти: безводний п'ятиокис фосфору або фосфорний ангідрид –  $P_2O_5$ ; нітрид фосфору –  $P_3N_5$ ; одноосновний фосфат амонію –  $NH_4H_2PO_4$ ; двоосновний фосфат амонія –  $(NH_4)_2HPO_4$ ; борний ангідрид –  $B_2O_3$ .

Рідкі дифузанти: оксихлорид фосфору –  $POCl_3$ ; трихлорид фосфору –  $PCl_3$ ; пентафторид фосфору –  $PF_5$ ; трибромистий бор –  $BBr_3$ .

Газоподібні дифузанти: фосфин –  $PH_3$ ; трохлористий бор –  $BCl_3$ ; диборан –  $B_2H_6$ .

### *Порядок виконання роботи*

Провести дифузію бору або фосфору на кремнієві пластини у наступній послідовності.

1. Встановити температуру печі 1150 °С в одному каналі та 1200 °С в іншому. Установка режиму роботи печі виконується навчальним майстром.

2. Провести чотирьох етапне очищення кремнієвих пластин. Для цього:

#### I - етап

- помістити пластину кремнію на 15 хв. в розчин  $H_2O_2 : H_2SO_4 (1:1)$ ;
- промити пластину в деіонізованій воді;
- помістити пластину в розчин плавикової кислоти HF (10%);
- промити пластину в деіонізованій воді;

#### II - етап

- помістити пластину в розчин  $H_2O_2 : NH_4OH (10:3)$  і прокип'ятити 15 хв.;
- промити пластину в деіонізованій воді;
- помістити пластину в розчин плавикової кислоти HF (10%);
- промити пластину в деіонізованій воді;

#### III - етап

- помістити пластину в розчин  $H_2O_2 : HCl (10:3)$  і прокип'ятити 15 хв.;
- промити пластину в деіонізованій воді;
- помістити пластину в розчин плавикової кислоти HF (10%);
- промити пластину в деіонізованій воді;

#### IV - етап

- повторити усі чотири етапи ще 3 рази.

3. Провести дифузію бору з плівки, отриманої з плівкою твірного розчинів, якщо виданий кремній n - типа або дифузію фосфору в кремній p - типа. Для цього:

- нанести декілька крапель плівко твірного розчину, що містить домішку бору або фосфору на поверхню пластин (усі операції по підготовці плівко твірних розчинів готуються навчальним майстром або лаборантом до виконання роботи);

- помістити пластини утримувач центрифуги, включити і витримати 10...20 сек., виконати цю операцію по черзі для кожної пластини;

- зняти пластину з утримувача центрифуги і помістити в кварцову касету;

- помістити кварцову касету в кварцовий контейнер;

- повільно ввести контейнер з кварцовою касетою у високотемпературну зону печі і витримати в середовищі азоту (витрата 60 л/год) заданий викладачем час або розраховане в лабораторній;

- повільно вивести контейнер з високотемпературної зони і охолоджувати пластини до кімнатної температури;

- обробити кремнієві пластини в плавиковій кислоті до повного видалення боросилікатного або фосфорносілікатного стекл;

- визначити товщину дифузійного шару і виміряти поверхневий опір після заганяння, по графіку Ірвіна (знаходиться на кожному робочому місці) визначити поверхневу концентрацію домішки;

- помістити кварцову касету з пластинами в контейнер, ввести у високотемпературну зону печі і витримати при температурі 1200 °C та витраті кисню 50 л/год одну пластину 20 хв., другу – 40 хв. і третю – 60 хв. (при цьому виконується операція "розгону" з одночасним окисленням поверхні кремнію);

- витягнути кварцову касету з пластинами з печі, поставити на підставку і охолодити до кімнатної температури;
- обробити кремнієві пластини в плавиковій кислоті до повного видалення оксиду з поверхні;
- визначити товщину дифузійного шару, виміряти поверхневий опір після розгону, визначити поверхневу концентрацію домішки.

Для побудови експериментального концентраційного профілю домішки в об'ємі напівпровідника необхідно виконати наступне:

- ознайомитися з описом 4-х зондового методу виміру провідності шару;
- виходячи з набутого значення глибини залягання р - n - переходу  $x$  та швидкості травлення кремнію  $v$  в заданому травильнику, визначити час знаходження пластини в травильнику для зняття одного шару так, щоб число шарів, що видаляються, було  $\sim 10$ :

$$t = x/10 \cdot v$$

Відповідно товщина підбурюваного одного шару буде рівна

$$\Delta x = v \cdot t;$$

- виміряти провідність шару в декількох точках і отримані результати усереднити;
- пластину помістити в травильник на якийсь час  $t$  ;
- промити пластину після травильника, просушити і повторити виміри 10 разів;
- використовуючи графіки Ірвина, побудувати концентраційний профіль розподілу домішки  $N = f(x)$ ;
- порівняти отримані дані з теоретично розрахованим профілем.

### *Контрольні запитання*

1. Дифузія домішок в напівпровідник.
2. Дифузія домішок в напівпровідник з газової фази.
3. Дифузія домішок в напівпровідник з рідкої фази.
4. Дифузія домішок в напівпровідник з твердої фази.
5. Які існують технологічні способи проведення дифузійних процесів?
6. Дифузія в замкнутому об'ємі.
7. Дифузія в потоці газу-носія.
8. Які існують основні дифузанти.