

## ЗМІСТ

	Стор.
<b>ВСТУП .....</b>	<b>4</b>
1 Визначення граничної розчинності домішки .....	5
2 Розрахунок заданої кількості легуючої домішки .....	7
3 Розрахунок процесу нагріву тіл .....	12
Розрахунок рівноважного коефіцієнта розподілу рідина-тверде і	
4 ефективного коефіцієнта розподілу для вирощування монокристалів по методу Чохральського .....	20
Розрахунок розподілу домішки в монокристалі і розплаві і	
5 градієнта температури, необхідного для усунення концентраційного переохолодження .....	27
6 Розрахунок розподілу летючої домішки по довжині монокристала вирощеного у вакуумі .....	35
Рекомендаційний бібліографічний список.....	42
<b>ТЕМИ КОНТРОЛЬНИХ РОБІТ .....</b>	<b>43</b>
<b>ТЕМИ ДЛЯ ВИКОНАННЯ САМОСТІЙНИХ РОБІТ .....</b>	<b>49</b>

## ВСТУП

В даний час такі поширені напівпровідники, як германій і кремній, випускаються в кількостях, вимірюваних сотнями і тисячами тонн в рік. Виробництво кремнію, що є основним матеріалом напівпровідникової електроніки і силової техніки зростає у зв'язку з бурхливим розвитком фотоперетворювальної техніки (сонячні батареї). Створення ефективних і дешевих сонячних батарей необхідне для запобігання енергетичній кризі.

Розширення об'ємів виробництва елементарних напівпровідників, особливо кремнію, спричинило за собою різке збільшення продуктивності устаткування для вирощування монокристалів великої маси і розмірів. В даний час вирощуються монокристали із завантаження масою 100 кг і більш. Діаметр вирощуваних монокристалів кремнію зріс від 30...40 мм до 150...300 мм. При більшому діаметрі монокристала товщина відрізуваної від нього пластини зростає, що зводить нанівець економічний ефект від збільшення її площі. Монокристали більшого, в перспективі до 500 мм, діаметру буде потрібно для нестандартних (надвеликих) інтегральних схем (НВІС).

Зростання габаритів монокристалів приведе до збільшення розкиду концентрації легуючих домішок, а отже, і електричних властивостей по їх довжині. Тому параметр однорідності - розкид властивостей по довжині монокристала - висувається на перше місце серед всіх параметрів, що визначають вихід годного. Від величини останнього залежить економіка напівпровідникового виробництва.

Для створення ефективної технології вирощування монокристалів з однорідністю властивостей по їх довжині, близькій до теоретичної необхідно розробляти і активно упроваджувати у виробництво апаратуру і методи вирощування монокристалів з розплаву, що підживляється в ході процесу твердою, рідкою або газоподібною фазами. В деяких випадках для отримання однорідних монокристалів напівпровідників необхідне програмування кристалізаційного процесу. Іноді необхідний результат може бути досягнутий шляхом комбінування підживлення і програмування.

# 1 ВИЗНАЧЕННЯ ГРАНИЧНОЇ РОЗЧИННОСТІ ДОМІШКИ

Для виразу змісту або концентрації індивідуальних домішок в чистих речовинах користуються відсотками по масі - % (по масі). У зарубіжній літературі для цієї мети частіше користуються величинами: ppm (part per million) - одна частина на мільйон;  $1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-4} \%$  (по масі) або ppb (part per billion) - одна частина на мільярд;  $1 \text{ ppb} = 1 \cdot 10^{-7} \%$  (по масі).

Величини ppm і ppb можуть виражати також концентрацію домішки на тонну основної речовини -  $1 \text{ ppm} = 1 \text{ г/т}$ , а  $1 \text{ ppb} = 1 \text{ мг/т}$ . У роботах по аналітиці часто застосовується вираз концентрації домішки у величинах ‰ - проміле (promille) - одна частина на тисячу;  $1 \text{ ‰} = 1 \cdot 10^{-3} \%$  (по масі).

Концентрацію домішок в напівпровідникових матеріалах найчастіше виражають в кількості атомів домішки в кубічному сантиметрі напівпровідника - ат/см<sup>3</sup>. Ця величина прямо пов'язана з концентрацією носіїв зарядів **n** або **p** у тому випадку, коли один атом домішки створює один носій заряду.

Зв'язок між змістом домішки **a** в напівпровіднику **b**, виражена % (по масі) ( $x_a$ ) і в ат/см<sup>3</sup> ( $N_a^b$ ), здійснюється таким чином: вагова кількість домішки  $a = G_a$  у одному кубічному сантиметрі напівпровідника **b** рівно:

$$G_a = \frac{x_a \cdot \gamma_b}{100}, \text{ г/см}^3 \quad (1.1)$$

де  $V$  – маса 1 см<sup>3</sup> напівпровідника, г, або його щільність, г/см<sup>3</sup>.

Далі: 1 грам-атом домішки  $A_a$  містить  $N = 6,023 \cdot 10^{23} = N_A$  атомів (число Авогадро). Вирішуючи пропорцію:

$$\begin{aligned} A_a &\rightarrow N_A \\ G_a &\rightarrow n_a \end{aligned}$$

одержимо

$$n_a = \frac{G_a \cdot N_A}{A_a}, \text{ ат} \quad (1.2)$$

Підставляючи в рівняння (1.2) вираз  $G_a$  з рівняння (1.1), одержимо кількість атомів домішки **a** в одному кубічному сантиметрі напівпровідника **b**:

$$N_a^b = \frac{x_a \cdot \gamma_b \cdot N_A}{100 A_a} = \frac{x_a \cdot \gamma_b \cdot 6,023 \cdot 10^{21}}{100 A_a}, \text{ ат/см}^3 \quad (1.3)$$

У роботах по фізико-хімічному аналізу і технології напівпровідникових матеріалів часто застосовується вираз концентрації домішки в атомних відсотках - % (ат.). Зв'язок між концентрацією домішки  $x_a$  у відсотках по масі і  $y_a$  - атомних відсотках здійснюється за допомогою рівняння

$$y_a^b = \frac{100x_a}{x_a + x_b \cdot (A_a / A_b)}, \% \text{ (ат)} \quad (1.4)$$

де  $A_a$  і  $A_b$  - атомні маси домішки **a** і напівпровідника **b**.

У разі розрахунків, пов'язаних з визначенням концентрації домішки в напівпровідникових з'єднаннях, замість  $A_b$  підставляється  $M$  - молекулярна маса з'єднання. Зв'язок між змістом домішки, вираженої ат/см<sup>3</sup> ( $N_a^b$ ) і атомних відсотках ( $y_a^b$ ), описується рівнянням

$$y_a^b = \frac{N_a^b \cdot 100}{N_b}, \% \text{ (ат)} \quad (1.5)$$

де  $N_b$  - кількість атомів в кубічному сантиметрі напівпровідника **b**. У свою чергу

$$N_b = \frac{N_A \cdot \gamma_b}{A_b} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot \gamma_b}{A_b}. \quad (2.6)$$

Для кремнію ця величина складає  $5 \cdot 10^{22}$  ат/см<sup>3</sup>, а для германію -  $4,52 \cdot 10^{22}$  ат/см<sup>3</sup>.

Для виразу загальної чистоти в даний час указують число дев'яток в значенні змісту основної речовини  $N$ . Так, позначення  $3N$  показує, що в матеріалі міститься 99,9% (по масі) основної речовини;  $5N5$  - 99,9995% (по масі) і т.д. При цьому величина  $N$  виходить в результаті віднімання з 100 % суми аналізованих домішок. Такий спосіб виразу чистоти явно недостатній, оскільки не відображає кількості обмежуваних (що лімітуються) домішок в чистій речовині.

### **Приклад.**

Визначити граничну розчинність сурми в монокристалі германію, що вирощується з розплаву, що містить 1% (ат.) Sb, в умовах, при яких  $k_{эф} = 1 \cdot 10^{-2}$ .

По рівнянню (1.6) кількість атомів в кубічному сантиметрі розплавленого германію

$$N_{\text{Ge}} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 5,57}{72,59} = 4,63 \cdot 10^{22}, \text{ ат/см}^3$$

а по рівнянню (1.5) концентрація сурми в розплаві германію

$$N_{\text{Ge}}^{\text{Sb}} = \frac{4,63 \cdot 10^{22} \cdot 1}{100} = 4,63 \cdot 10^{20}, \text{ ат/см}^3$$

звідки гранична розчинність сурми в германії може бути прийнята рівною  $4,63 \cdot 10^{20} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 4,63 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ , що істотно нижче за граничну розчинність, дифузійною, що досягається, при 820 С -  $1,4 \cdot 10^{19} \text{ ат/см}^3$ .

## 2 РОЗРАХУНОК ЗАДАНОЇ КІЛЬКОСТІ ЛЕГУЮЧОЇ ДОМІШКИ

У реальних умовах неможливо виготовити кристал напівпровідника, що не містить яких-небудь домішок. Також неможливо приготувати кристал з тільки однією певною домішкою. Звичайно в напівпровідниках завжди присутні одночасно як донорні, так і акцепторні домішки. Кожна з них вносить свій внесок в електропровідність:

$$\sigma = en\mu_n + er\mu_p, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (2.1)$$

де  $n$  і  $p$  - концентрації електронів і дірок, відповідно,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  - їх рухливість.

Якщо концентрація донорної домішки  $N_D$  набагато перевищує концентрацію акцепторної, тобто

$$N_D \gg N_A, \text{ ат/см}^3,$$

то внеском дірок в електропровідність можна нехтувати і вона визначатиметься тільки електронами:

$$\sigma = en\mu_n, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (2.2)$$

де  $n = N_D - N_A$ .

Навпаки, якщо

$$N_A \gg N_D, \text{ ат/см}^3,$$

то електропровідність визначається тільки дірками і

$$\sigma = e r \mu_p, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (2.3)$$

де  $p = N_A - N_D$ .

Може опинитися, що

$$N_D = N_A.$$

В цьому випадку надмірні електрони донорних домішок заповняють всі вільні зв'язки (дірки) акцепторів.

Таке явище носить назву компенсація. Відрізнити такий компенсований напівпровідник від абсолютно чистого власного напівпровідника можна тільки по температурній залежності електропровідності і коефіцієнта Холу.

На практиці найчастіше зустрічається випадок, коли концентрації донорів або акцепторів трохи перевищують один одного:

$$N_D > N_A \text{ або } N_A > N_D.$$

Тоді відношення

$$\varepsilon = \frac{N_A}{N_D} \cdot 100 \% \quad (2.4)$$

для напівпровідника електронного типу електропровідності або

$$\varepsilon = \frac{N_D}{N_A} \cdot 100 \% \quad (2.5)$$

для напівпровідника діркового типу електропровідності, називається ступенем компенсації. Якщо вона складає величину менше 15 %, то напівпровідник вважається практично некомпенсованим.

**Приклад.** Розрахувати кількість легуючої домішки фосфору, необхідної для введення в розплав кремнію масою 0,8 кг, з якого повинен бути вирощений монокристал n-типу електропровідності з питомим опором 150 Ом·см, масою 0,5 кг і діаметром 40 мм. Процес проводиться у вакуумі в тиглі з природного кварцу; швидкість росту монокристала 1,5 мм/хв.

Спочатку визначимо концентрацію електронів в кремнії з необхідним питомим опором з урахуванням компенсації залишкової домішки бору в початковому полікристалічному матеріалі. Вміст домішки бору в початковому полікристалічному кремнії,

одержаний водневим відновленням тетраклориду кремнію, приймається рівним  $1 \cdot 10^{13}$  ат/см<sup>3</sup> ( $N_{кр}^{A_1}$ ), (що відповідає питомому опору контрольних зразків, рівному 1000 Ом·см).

По рівнянню (2.2) для  $\rho = 150$  Ом·см і  $\mu_n = 1450$  см<sup>2</sup>/(В·с) одержимо

$$N_{кр}^{D_0} = 3 \cdot 10^{13} \text{ ат/см}^3.$$

Тоді

$$N_{кр}^{D_1} = N_{кр}^{D_0} + N_{кр}^{A_1} = 3 \cdot 10^{13} + 1 \cdot 10^{13} = 4 \cdot 10^{13}, \text{ ат/см}^3.$$

Ефективний коефіцієнт розподілу фосфору для швидкості вирощування кремнію 1,5 мм/хв приймаємо рівним 0,52

Тоді концентрація фосфору  $N_P^{D_1}$  в розплаві

$$N_P^{D_1} = \frac{4 \cdot 10^{13}}{0,52} = 7,7 \cdot 10^{13}, \text{ ат/см}^3.$$

Наступною дією розрахуємо кількість легуючої домішки, необхідної для компенсації домішки бору, перехідної в розплав в результаті розчинення в ньому кварцового тигля.

Поверхня контакту розплаву з кварцом в стандартному кварцовому тиглі, що має циліндрову частину діаметром 111 мм і заввишки 34 мм і сферичну частину з радіусом сфери 82 мм і заввишки 31 мм, рівна

$$S_{\text{тигля}} = 23,14 \cdot (5,553,4 + 8,23,1) = 276 \text{ см}^2.$$

Монокристал діаметром 40 мм, масою 500 г має довжину

$$L_{кр} = \frac{500 \cdot 4}{2,32 \cdot 3,14 \cdot 4^2} = 17,2 \text{ см} = 172 \text{ мм},$$

а час його вирощування складає

$$t = 172/1,5 = 104 \text{ хв.}$$

Час від моменту розплавлення завантаження початкового кремнію в тиглі до виходу монокристала на заданий діаметр приймемо рівним 20 хв. Тоді загальний час контакту розплаву кремнію з кварцом тигля складе 124 хв.

Прийнявши розчинність кварцу в кремнії у вакуумі  $6,65 \cdot 10^{-2}$  мг/(см<sup>2</sup>·хв), визначимо спочатку кількість кварцу, що розчинився в кремнієвому розплаві:

$$G_{\text{кв}} = 6,65 \cdot 10^{-2} \cdot 276 \cdot 124 = 2270, \text{ мг},$$

а потім, прийнявши вміст бору в природному кварці рівним  $5 \cdot 10^{-5}$  % (по масі), кількість бору, що перейшов в розплав, складе

$$G_{\text{В}} = 2279 \frac{5 \cdot 10^{-5}}{100} = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ мг} = \frac{1,13 \cdot 10^{-3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{10,81 \cdot 10^3} = 6,3 \cdot 10^{16}, \text{ атомів}.$$

Для компенсації домішки бору, що перейшов в розплав в концентрації

$$N_{\text{P}}^{\text{В}} = N_{\text{P}}^{\text{D}_2} = \frac{6,3 \cdot 10^{16} \cdot 2,32}{800} = 1,83 \cdot 10^{14} \text{ ат/см}^3$$

необхідна така ж кількість легуючої домішки фосфору  $N_{\text{P}}$ . В результаті, концентрація фосфору в розплаві складе

$$N_{\text{P}}^{\text{D}_1} + N_{\text{P}}^{\text{D}_2} = 7,7 \cdot 10^{13} + 1,83 \cdot 10^{14} = 2,6 \cdot 10^{14}, \text{ ат/см}^3.$$

Розрахуємо кількість фосфору, що випаровується протягом часу від моменту розплавлення завантаження кремнію до виходу монокристала на заданий діаметр. Втрати летючої домішки з тигля з розплавом, обрухливість електронів. Рухливість дірок ем якого не змінюється, можуть бути визначені за допомогою рівняння

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{вип}} \cdot t \cdot F_{\text{вип}}}{V_{\text{р}}}\right),$$

де  $\alpha_{\text{вип}}$  – коефіцієнт випаровування, см/сек,  $\alpha_{\text{вип}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $t$  – час, с;  $F_{\text{вип}}$  – поверхня випаровування, см<sup>2</sup>;  $V_{\text{р}}$  – об'єм розплаву, см<sup>3</sup>.

Поверхня випаровування для розплаву, що знаходиться в тиглі діаметром 111 мм, складає

$$F_{\text{вип}} = 0,785 \cdot 11,1^2 = 95 \text{ см}^2,$$



при цьому зменшенням поверхні за рахунок розрощуваного кристала нехтуємо. Об'єм розплаву рівний

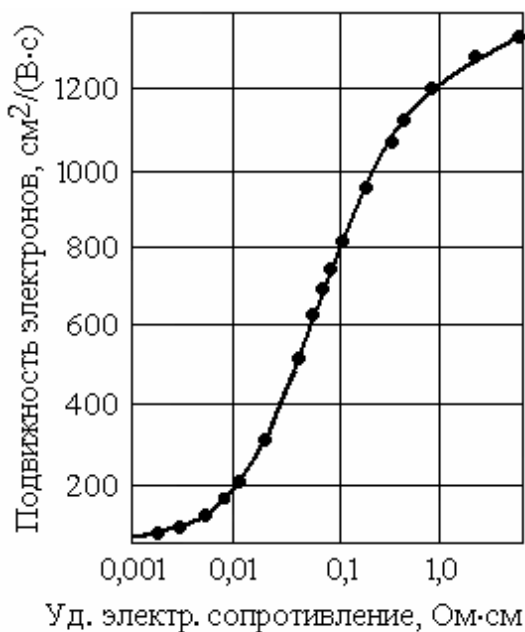
$$V_p = 800/2,53 = 316 \text{ см}^3.$$

Тоді 
$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{7,2 \cdot 10^{-4} \cdot 20 \cdot 60 \cdot 95}{316}\right) = 0,771.$$

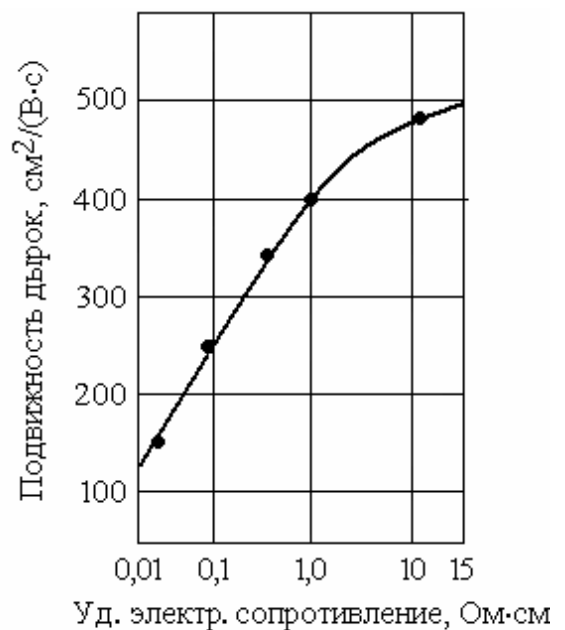
Остаточно

$$N_P^D = \frac{N_P^{D1} + N_P^{D2}}{C/C_0} = \frac{2,6 \cdot 10^{14}}{0,771} = 3,37 \cdot 10^{14}, \text{ ат/см}^3$$

Далі розрахунок кількості монокристалічної лігатури кремній-фосфор проводиться з урахуванням питомого електричного опору лігатури (з урахуванням концентрації фосфору в кремнії) і рухливості носіїв заряду. При цьому рухливість носіїв заряду для сильно легovanого кремнію визначається по графіку на рис.2.1.



а



б

а – кремній електронного типу електропровідності, б – кремній діркового типу електропровідності

Рисунок 2.1 – Залежність рухливості носіїв зарядів в сильно легovanому кремнії від питомого електричного опору

### 3. РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ НАГРІВУ ТІЛ

Процеси напівпровідникової технології звичайно проводять при підвищеній температурі. Розрахунок процесу нагріву виконують для визначення часу, необхідного для досягнення тілом необхідної температури, що нагрівається.

Розрізняють процеси нагріву «масивних» і «тонких» тіл. В першому випадку в процесі нагріву температура зовнішньої теплоприймальної поверхні тіла  $T_n$  випереджає температуру в центрі тіла  $T_c$  (рис.3.1), в другому - відносна різниця температур  $(T_n - T_c)/T_n$  менше 0,05. Тому їх молю вважати однаковими, що значно спрощує розрахунки.

Для визначення типу процесу нагріву у кожному конкретному випадку використовують безрозмірний комплекс - критерій Біо:

$$Bi = \alpha l / \lambda \quad (3.1)$$

де  $\alpha$  - коефіцієнт тепловіддачі, Дж/(м<sup>2</sup>·с·К);  $l$  - характерний розмір, який звичайно береться у напрямі теплового потоку, м;  $\lambda$  - коефіцієнт теплопровідності (теплопровідність) матеріалу тіла, Дж/(м·с·К).

По фізичному значенню критерій Біо є відношенням внутрішнього теплового опору ( $1/\lambda$ ) до зовнішнього ( $1/\alpha$ ). При  $Bi > 0,25$  має місце процес нагріву масивного тіла, при  $Bi \leq 0,25$  - тонкого тіла.

Процес нагріву «масивного» тіла за часто спостережуваних в технологічних процесах граничних умов III роду.

$$q_n = \alpha(T_\infty - T_n) \quad (3.2)$$

де  $q_n$  - густина теплового потоку до поверхні тіла, Дж/(м<sup>2</sup>·с);  $T_\infty$  - температурі робочого простору нагрівальної установки (температура тепловіддаючої поверхні);  $T_n$  - температура поверхні тіла (теплоприймальної поверхні); описується критерійним рівнянням.

$$\Theta = \frac{T_\infty - T}{T_\infty - T_0} = f(Bi, Fo, z/l), \quad (3.3)$$

де  $\Theta$  - відносна температура;  $T_0$  - початкова температура тіла, звично однакова для будь-якої його крапки;  $T$  - температура в даній точці тіла у будь-який момент часу  $t$ ;  $z$  - расстояние від центру тіла (при двосторонньому його нагріві) до даної крапки;  $l$  - відстань від центру тіла до поверхні.

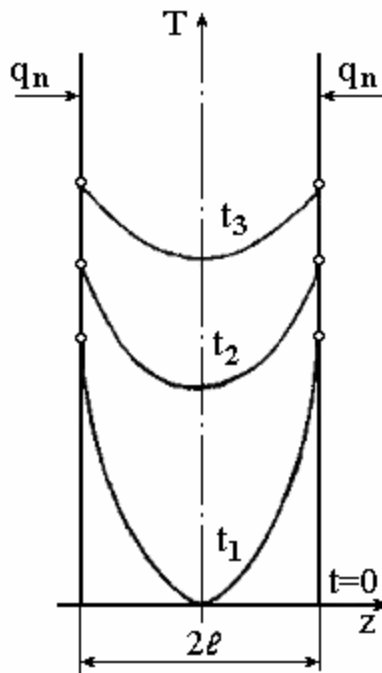


Рисунок 3.1 – Розподіл температури в різні моменти часу ( $t_1 < t_2 < t_3$ ) в процесі двостороннього нагріву плоского масивного тіла завтовшки  $z$

Вхідний в рівняння (3.3) критерій Фур'є  $Fo$ , званий також відносним часом, розраховується по рівнянню:

$$Fo = a \cdot t / l^2 = t / (l^2 / a) \quad (3.4)$$

де  $t$  - час з початку нагріву, с;  $a$  - коефіцієнт теплопровідності,  $m^2/s$ . визначуваний по формулі

$$a = \lambda / (c \cdot \rho) = 10^{-3} \cdot \lambda \cdot M / (c_v \cdot \rho) \quad (3.5)$$

де  $c$  - теплоємність одиниці маси при постійному об'ємі, Дж/кг·К;  $c_v$  - молярна теплоємність при постійному об'ємі, Дж/(моль·К);  $\rho$  - густина,  $kg/m^3$ ;  $M$  - молекулярна маса, г/моль.

Молярна теплоємність при постійному об'ємі  $c_v$  пов'язана з молярною теплоємністю при постійному тиску  $c_p$  співвідношенням

$$c_v = c_p - R \quad (3.6)$$

де  $R$  - універсальна газова постійна ( $R = 8,314$  Дж/(моль·К)).

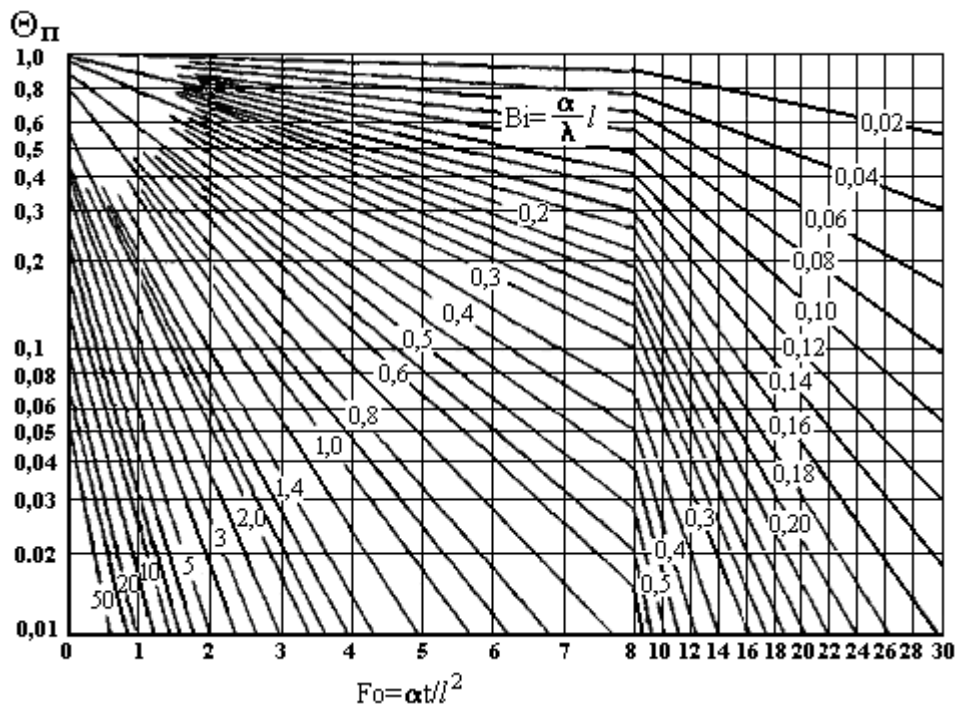


Рисунок 3.2 – Номограма для розрахунку процесу нагріву поверхні плоского тіла

Для зручності розрахунків функціональна залежність (3.3)  $\Theta$  від критерію  $Fo$  при різних значеннях критерію  $Bi$  представляється у вигляді графіків - номограм окремо для поверхні  $\Theta_{\text{п}}$  і центру  $\Theta_{\text{ц}}$  тіл різних форм. Такі номограми для розрахунку процесу двостороннього нагріву плоского тіла представлені на рис.3.2 і рис.3.3, а для розрахунку процесу двостороннього нагріву циліндрового тіла - на рис.3.4 і рис.3.5. В останньому випадку тепло приймальної є циліндрова поверхня. В першому випадку як характерний розмір береться половина товщини тіла, в другому – його радіус. Графіки дозволяють проводити технічні розрахунки з достатнім ступенем точності.

Для розрахунку процесу нагріву  $(t,0)$  «тонкого» тіла ( $Bi < 0,25$ ) використовують рівняння

$$t = \frac{c \cdot \rho \cdot V}{\alpha \cdot F} \ln \frac{T_{\infty} - T_0}{T_{\infty} - T}, \quad (3.7)$$

де  $t$  - час процесу, с;  $V$  - об'єм тіла,  $\text{м}^3$ ;  $F$  - площа тепло приймальної поверхні,  $\text{м}^2$ .

Оскільки в рівняння (3.3) і (3.7) входить різниця температур, то значення температури можна використовувати як в градусах за шкалою Цельсія, так і в градусах за шкалою Кельвіна.

У табл. 3.2 представлені варіанти розрахунку, а в табл. 3.1 необхідні для розрахунків фізичні властивості деяких напівпровідникових матеріалів. При розрахунку критерію Бію можна користуватися приведеними в табл. 3.1 значеннями для 300 К.

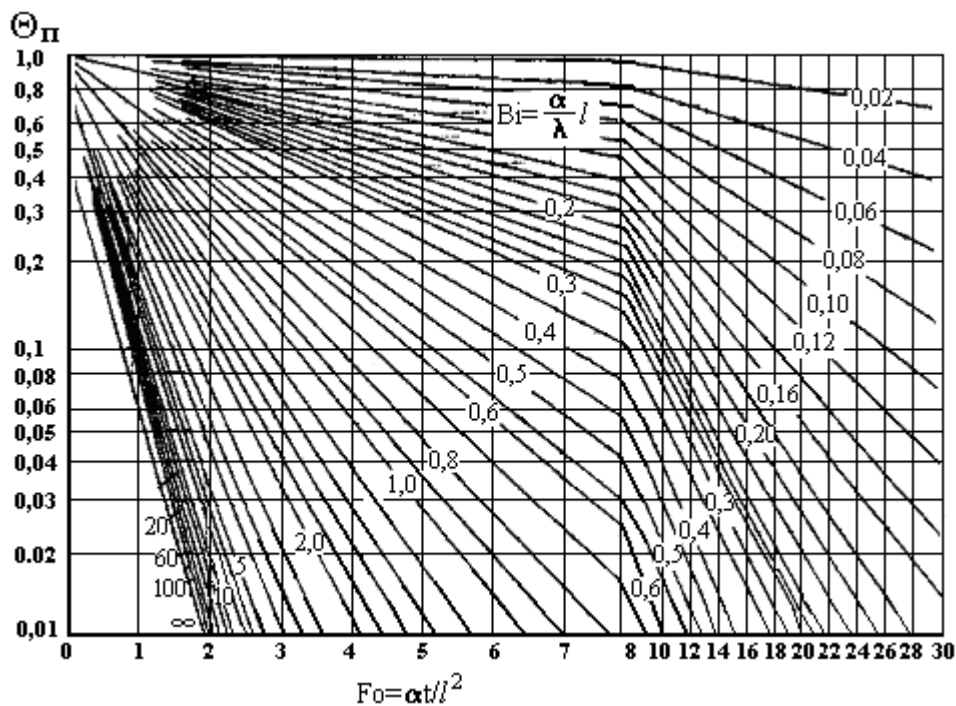


Рисунок 3.3 – Номограма для розрахунку процесу нагріву середини плоского тіла

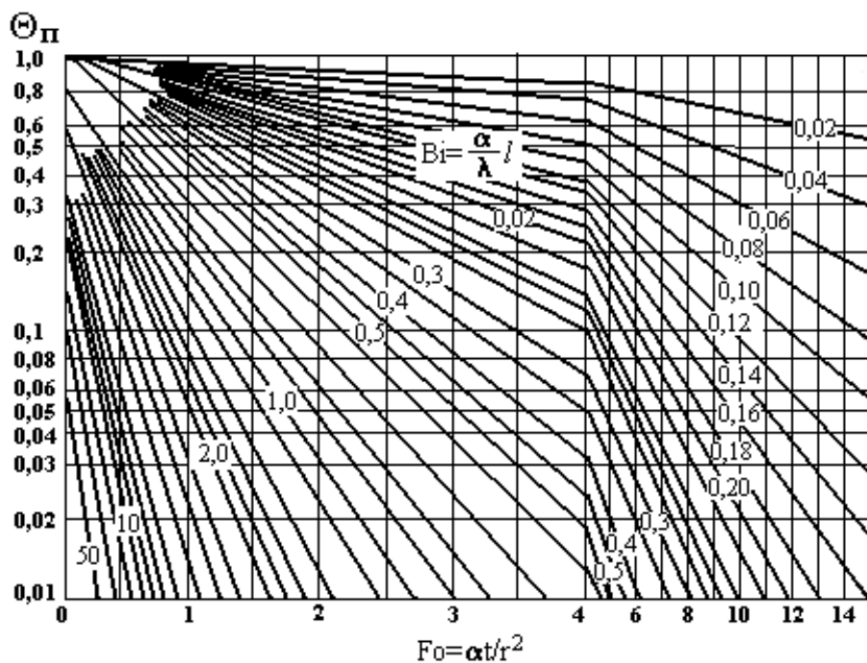


Рисунок 3.4 – Номограма для розрахунку процесу нагріву поверхні циліндрового тіла

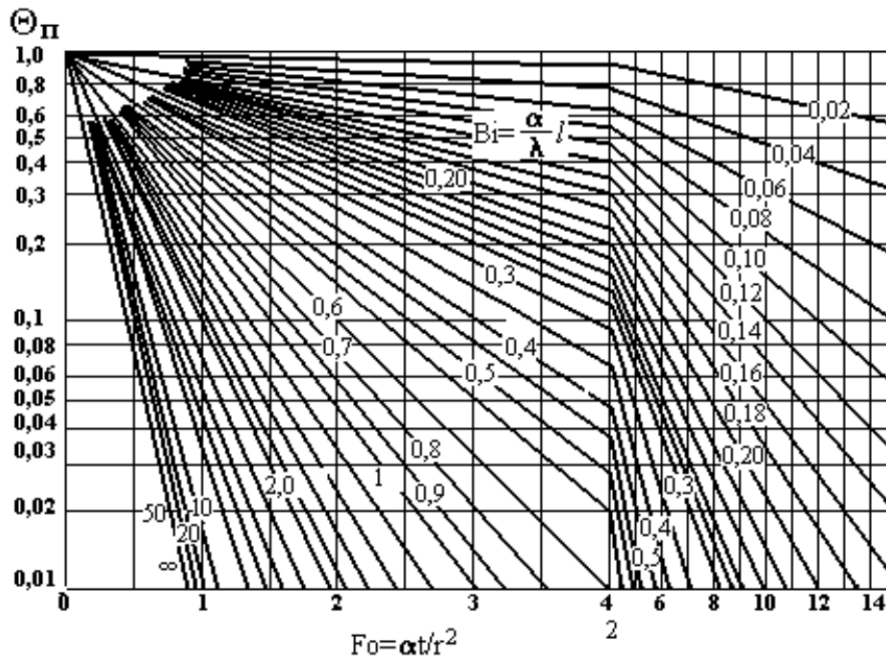


Рисунок 3.5 – Номограма для розрахунку процесу нагріву уздовж осі циліндрового тіла

**Приклад 1.** Розрахувати процес нагріву графітного циліндрового блоку діаметром  $d = 0,1$  м і заввишки  $H = 0,75$  м. Тепло приймальної є циліндрова поверхня.  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $T_\infty = 1300^\circ\text{C}$ . Густина графіту  $\rho = 1,8 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності має вигляд:  $\lambda = 105,9 - 0,044T$ , Дж/(м·с·К). Температурна залежність теплоємності описується рівнянням  $c = 1098 + 0,17T$  Дж/(кг·К). Коефіцієнт тепловіддачі  $\alpha = 1500$  Дж/м<sup>2</sup>·с·К).

### Рішення

Розрахунок проводять в наступній послідовності:

1. Задаємо дещо значення температури в поверхні в інтервалі  $T_0 - T_\infty$ ;
2. Розраховуємо вхідну в критерій  $Bi$  величину  $\lambda$  для прийнятих значень температури поверхні;
3. Визначаємо значення критерію  $Bi$  по рівнянню (3.1). Якщо  $Bi > 0,25$ , то продовжуємо розрахунок процесу нагріву «масивного» виробу;
4. Розраховуємо по рівнянню (3.3)  $\Theta_\Pi$  для заданих значень  $T_\Pi$ ;
5. По графіках на рис.3.6 залежностей  $\Theta = f(Bi, Fo)$  визначаємо значення  $Fo$ ;
6. Розраховуємо теплоємності для прийнятих значень  $T_\Pi$ ;
7. Розраховуємо по рівнянню (3.5) коефіцієнт температуропровідності;
8. По значеннях критерію  $Fo$  з використанням рівняння (3.4) розраховуємо час нагріву ( $t = Fo \cdot r^2 / \alpha$ ) поверхні тіла для прийнятих значень температури;

9. По графіках на рис.3.5 залежностей  $\Theta_{ц}=f(Bi, Fo)$  і значенням критеріїв  $Bi$  і  $Fo$  визначаємо величини  $\Theta_{ц}$ ;
10. Розраховуємо  $T_{ц}$  по рівнянню  $T_{ц} = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0) \cdot \Theta_{ц}$  [див. рівняння (3.3)];
11. Розраховуємо значення  $\Delta T = T_{п} - T_{ц}$ .

Результати розрахунку процесу нагріву «масивного» тіла доцільно представити у вигляді табл.3.3.

Будуємо графіки залежності  $T_{п}$  і  $T_{ц}$  від часу нагріву (рис.12) і  $\Delta T=f(t)$ , рис.3.7.

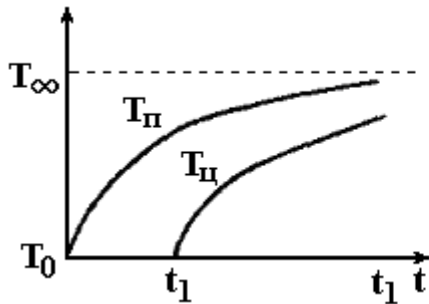


Рисунок 3.6 – Тимчасова залежність температури поверхні і центру в процесі нагріву масивного тіла

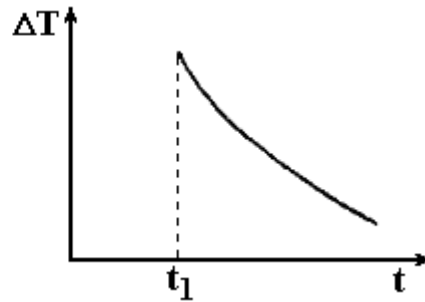


Рисунок 3.7 – Тимчасова залежність  $\Delta T$  при нагріві масивного тіла

**Приклад 2.** Розрахувати процес двостороннього нагріву пластини кремнію діаметром  $d = 80$  мм і завтовшки  $h = 20$  мм. Коефіцієнт тепловіддачі  $\alpha=1500$  Дж/м<sup>2</sup>·с·К),  $T_0=20^{\circ}$  С,  $T_{\infty} = 700^{\circ}$  С.

### Рішення

1. Розраховуємо значення критерію Біо по рівнянню (3.1). З табл. 3.1 знаходимо  $\lambda = 109$  Дж/(м·с·К),  $Bi = 1100 \cdot 1 \cdot 10^{-2} / 109 = 0,1$ .  
Отже, пластинка нагріватиметься по типу «тонкого» тіла, і розрахунок далі проводимо по рівнянню (3.7).
2. Розраховуємо тепло приймальну поверхню:  $F=2\pi r^2=2 \cdot 3,14(4 \cdot 10^{-2})^2= 1 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>.
3. Розраховуємо об'єм пластини:  $V=h \cdot 0,5F=2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-4}$ , м<sup>3</sup>.
4. Розраховуємо середню температуру:  $T=(700+20)/2=360^{\circ}$  С=633 К.
5. Розраховуємо теплоємність при середній температурі. Коефіцієнт рівняння температурної залежності теплоємності знаходимо в табл.3.1:

$$c=800+0,092 \cdot 633-0,15 \cdot 10^8 \cdot 633^{-2} = 881 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

6. Записуємо рівняння (3.7) в розрахунковому вигляді. Значення густини кремнію знаходимо в табл. 3.1:  $\rho = 2,33 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

$$t = \frac{881 \cdot 2,33 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-4}}{1100 \cdot 1 \cdot 10^{-2}} \ln \frac{700 - 20}{700 - T} = 18,66 \ln \frac{680}{700 - T}, \text{ с.}$$

Представимо результати розрахунку процесу нагріву «тонкого» тіла в наступному вигляді:

T° C	100	200	300	400	500	600	675
t, с	2,3	5,7	9,9	15,3	22,8	35,8	61,6

Будуємо графік залежності  $T = f(t)$ .

Таблиця 3.1 – Деякі фізичні властивості напівпровідників

Напівпровідник	M, г/моль	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\lambda$ (300 K), Дж/(м·с·K)	$c=a+bT+cT^{-2}$ , Дж/(кг·K)		
				a	b	$c \cdot 10^{-2}$
Si	28,09	2,33	109	860	0,092	- 0,15
Ge	72,59	5,33	59	340	0,051	- 0,03
AlP	57,16	2,40	90	841	0,090	- 0,15
AlAs	101,89	3,60	8	370	0,123	-
AlSb	148,74	4,22	56	290	0,113	-
GaP	100,70	4,13	110	423	0,103	-
GaAs	144,64	5,32	54	290	0,087	-
GaSb	191,48	5,62	35	233	0,087	-
InP	145,80	4,79	67	292	0,114	-
InAs	189,74	5,67	28	232	0,088	-
InSb	236,68	5,78	18	209	0,035	-

Таблиця 3.2. – Варіанти завдань для розрахунку нагріву напівпровідникових матеріалів ( $T_0 = 20^\circ \text{C}$ )

Номер варіанту	Матеріал	$\alpha$ , Дж/(м <sup>2</sup> ·с·K)	$T_\infty$ , °C	d, мм	h, м
1	Si	1000	700	120	0,7
2		1000	650	120	0,002
3		1000	700	100	0,5
4		1000	700	100	0,02
5	Ge	850	600	100	0,8
6		850	650	100	0,05
7		800	650	80	0,5
8		800	700	80	0,008



Продовження таблиці 3.2

Номер ва-ріанту	Матеріал	$\alpha$ , Дж/(м <sup>2</sup> ·с·К)	$T_{\infty}$ , °С	d, мм	h, м
9	GaAs	1000	650	50	0,4
10		1000	550	50	0,008
11		1000	600	50	0,02
12		900	600	50	0,6
13	GaP	900	650	45	0,007
14		850	650	45	0,5
15		800	600	45	0,6
16		800	650	45	0,008
17	GaSb	950	500	50	0,4
18		950	500	45	0,3
19		950	400	45	0,003
20		900	600	40	0,4
21	InAs	900	550	38	0,35
22		900	550	38	0,6
23		800	600	50	0,45
24		800	550	45	0,5
25		800	500	45	0,005

Таблиця 3.3 – Розрахункові значення параметрів процесу нагріву «масивного» тіла

Параметр	Значення параметру при $T_{пл}$ ,				
	600° С	800° С	1000° С	120° С	1270° С
$\lambda$ , Дж/(м·с·К)	67,5	58,7	49,9	41,1	38,0
$Bi = \alpha \cdot r / \lambda$	$\frac{1500 \cdot 0,05}{67,5} = 1,11$	1,28	1,50	1,82	1,97
$\Theta = \frac{T_{\infty} - T_{пл}}{T_{\infty} - T_0}$	$\frac{1300 - 600}{1300 - 20} = 0,55$	0,39	0,23	0,078	0,023
Fo	0,125	0,375	0,531	0,844	1,25
c, Дж/(кг·К)	1246,4	1280,4	1314,4	1348,4	1360,3
$a \cdot 10^5 = \frac{\lambda \cdot 10^5}{c \cdot \rho}$ , м <sup>3</sup> /с	$\frac{67,5 \cdot 10^5}{1246,4 \cdot 1,8 \cdot 10^3} = 3,01$	2,55	2,11	1,69	1,55
$t = \frac{Fo \cdot r^2}{a}$ , с	$\frac{0,125 \cdot 0,05^2}{3,01 \cdot 10^{-5}} = 10$	37	63	125	202
$\Theta_{пл}$	0,80	0,51	0,36	0,16	0,04
$T_{пл} = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0) \cdot \Theta_{пл}$ , °С	$1300 - (1300 - 20) \cdot 0,80 = 276$	647	878	1095	1249
$\Delta T = T_{пл} - T_{пл}$ , °С	$600 - 276 = 324$	153	132	105	21

#### 4 Розрахунок рівноважного коефіцієнта розподілу рідина-тверде і ефективного коефіцієнта розподілу для вирощування монокристалів по методу Чохральського

Рівноважний коефіцієнт розподілу є термодинамічним параметром, що характеризує розподіл компонентів при вирощуванні монокристалів методами нормальної направленої кристалізації, зонної кристалізації і Чохральського. З достатньою мірою достовірності можна вважати, що при вирощуванні монокристалів на фронті кристалізації встановлюється рівновага; рівноважний коефіцієнт розподілу виражає при цьому відношення концентрації домішкового компоненту В у фазі, що кристалізується, до його концентрації в розплаві на фронті кристалізації (початок осі суміщений з фронтом кристалізації, і вісь направлена в глибіню розплаву). Якщо концентрація компоненту В виражена в молярних частках, то рівноважний коефіцієнт розподілу

$$K_{0,B} = \frac{x_B^{TB}}{x_{0,B}^J}. \quad (4.1)$$

і для розрахунку його величини використовується рівняння

$$\ln K'_{0,B} = \frac{\Delta H_{плB}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{плB}} \right) + \ln \gamma_B^J - \ln \gamma_B^{TB}, \quad (4.2)$$

де  $\Delta H_{ТВВ}$  – ентальпія плавлення чистого компоненту В, кДж/моль; Т – температура плавлення твердого розчину, що містить  $x_B^{TB}$  компоненту В, К;  $\gamma_B^J, \gamma_B^{TB}$  – коефіцієнти активності компоненту В в рівноважних фазах; R – універсальна газова постійна,  $R=8,134 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль·К).

Рівняння (4.2) одержано з умови рівності хімічного потенціалу компоненту В в рівноважних фазах при симетричному способі нормування, коли за стандартне приймається полягання такого компоненту. Прийнято також, що різниця теплоемкостей твердої і рідкої фаз рівна нулю. Рівняння (4.2) справедливе при необмеженій розчинності компонентів А і В в твердій і рідкій фазах в інтервалі температури  $T_{m,A}-T_{m,B}$ . Застосовне воно і в області невеликих концентрацій компоненту В, коли розчинність його в компоненті А відповідно рівна  $x_B^{TB}$  та  $x_B^J$  для твердої і рідкої фаз. У області дуже малих концентрацій компоненту В, представляючої найбільший інтерес в технології напівпровідникових матеріалів, рівняння (4.2) запишеться у вигляді:

$$\ln K'_{0,B} = \frac{\Delta H_{пл,B}}{R} \left( \frac{1}{T_{m,A}} - \frac{1}{T_{m,B}} \right) + \lim_{\substack{x_B \rightarrow 0 \\ T \rightarrow T_{m,A}}} \ln \gamma_B^J - \lim_{\substack{x_B \rightarrow 0 \\ T \rightarrow T_{m,A}}} \ln \gamma_B^{TB}. \quad (4.3)$$

Вивчення поведінки домішок в германії і кремнії показало, що до твердої фази може бути застосовано наближення регулярних розчинів, а до рідкої - квазірегулярних. Підставляючи в рівняння (4.3) виразу для коефіцієнта активності, запишемо рівняння для розрахунку рівноважного коефіцієнта розподілу у вигляді:

$$\ln K'_{0,B} = \frac{\Delta H_{пл,B}}{R} \left( \frac{1}{T_{m,A}} - \frac{1}{T_{m,B}} \right) + \frac{a^ж - b^ж \cdot T_{пл,A} - v^{TB}}{R \cdot T_{m,A}}. \quad (4.4)$$

У літературі звичайно приводяться значення рівноважних коефіцієнтів розподілу, концентрації в яких (N) виражені в атомах на см<sup>3</sup>. В області малих концентрацій компоненту B

$$x_B^ж = \frac{M_A \cdot N_B}{\rho_B^ж \cdot N_A}, \quad (4.5)$$

де  $M_A$  – атомна маса компоненту A, г/моль;  $N_B$  – концентрація компоненту B, ат/см<sup>3</sup>;  $\rho_B^ж$  – густина розплаву компоненту B, г/см<sup>3</sup>;  $N_A$  – число Авагадро,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  ат/моль.

Тоді можна одержати наступне рівняння зв'язку рівноважних коефіцієнтів розподілу:

$$K_{0,B} = \frac{N_B^{TB}}{N_B^ж} = K'_{0,B} \cdot \frac{\rho_A^{TB}}{\rho_A^ж}. \quad (4.6)$$

Рівняння для розрахунку рівноважного коефіцієнта розподілу компоненту A записується у вигляді, аналогічному рівнянню (4.3):

$$\ln K'_{0,A} = \ln \left( \frac{x_A^{TB}}{x_{0,A}^ж} \right) = \frac{\Delta H_{пл,A}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл,A}} \right) + \ln \gamma_A^ж - \ln \gamma_A^{TB}. \quad (4.7)$$

При вирощуванні монокристалів із швидкістю  $f$  відведення домішки від фронту кристалізації при  $K_0 < 1$  (або підведення її при  $K_0 > 1$ ) здійснюється в розплаві конвективною дифузиею. При  $K_0 < 1$  в наближенні дифузійного приграничного шару  $\delta$  концентрація домішки практично лінійно зменшується від величини  $N_0^ж$  на фронті кристалізації до величини, при  $x \geq \delta$  (рис.4.1).

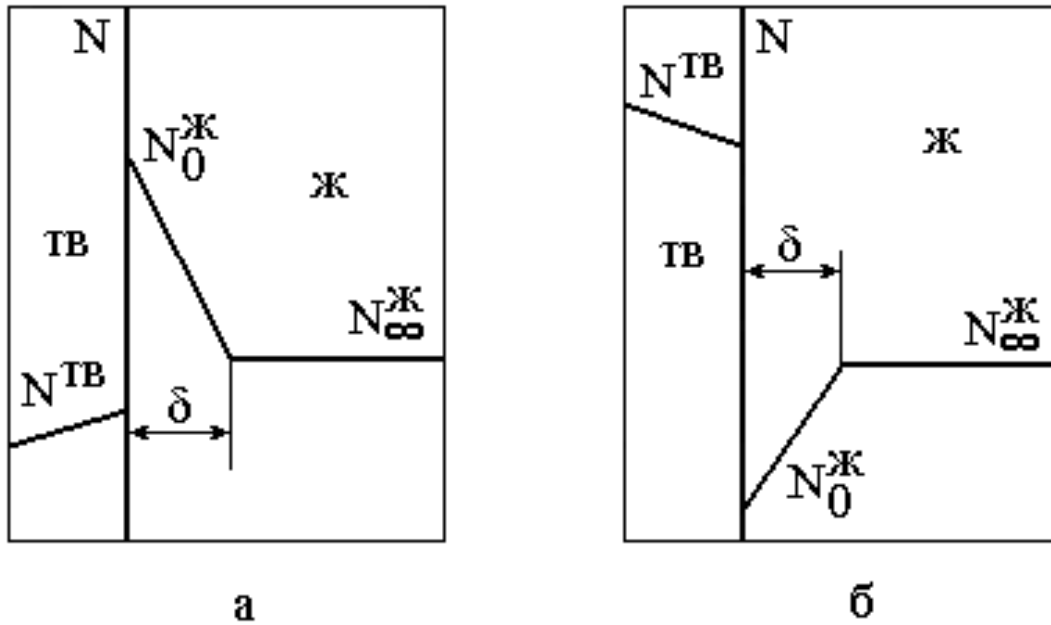


Рисунок 4.1 – Схема, що визначає поняття ефективного коефіцієнта розподілу:  
 а –  $K_0 < 1$ ; б –  $K_0 > 1$

Вплив конвективної дифузії на розподіл домішки по довжині монокристала можна врахувати, використовуючи замість рівноважного коефіцієнта розподілу

$$K_0 = \frac{N^{ТВ}}{N_0^ж}$$

ефективний коефіцієнт розподілу

$$K = \frac{N^{ТВ}}{N_\infty^ж}$$

Величина ефективного коефіцієнта розподілу  $K_0$  залежить від відношення швидкості кристалізації  $f$  до коефіцієнта масовіддачі  $\beta$ . Величину останнього можна розрахувати як відношення коефіцієнта взаємодифузії  $D$  до товщини дифузійного шару  $\delta$ . Розрахункове рівняння для ефективного коефіцієнта розподілу  $K_0$  має вигляд:

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-f / \beta)} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-f \cdot \delta / D)} \quad (4.8)$$

Для процесу вирощування кристалів по методу Чохральського величину дифузійного шару  $\delta$  можна розрахувати за рівнянням:

$$\delta = 2,2v^{0,17} D^{0,33} w_k^{-0,5}, \quad (4.9)$$

де  $v$  — коефіцієнт кінематичної в'язкості середовища,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $w_k$  — кутова швидкість обертання кристалу,  $\text{с}^{-1}$ ;  $D$  — коефіцієнт дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ :

$$D = 10^{13} \cdot \frac{kT}{V \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (4.10)$$

де  $k$  — постійна Больцмана,  $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $\eta$  — коефіцієнт динамічної в'язкості при температурі  $T$ ,  $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ;  $V$  — чисельний коефіцієнт,  $r$  — радіус частинці,  $\text{нм}$ .

Для акцепторних домішок у розчинах германію та кремнію зазвичай приймається  $V=6$ , для донорних домішок у тих же розчинах  $V=14$ . При розрахунку  $K_0$  необхідні дані беруть з табл.4.1. Значення коефіцієнта кінематичної в'язкості також беруть з табл.4.1, а значення коефіцієнта динамічної в'язкості — з довідника.

Варіанти завдань для розрахунку представлені в табл.4.1, значення швидкості вирощування і частоти обертання монокристала в табл.4.2

### Приклад.

Розрахувати рівноважний коефіцієнт розподілу галію в германії і ефективний коефіцієнт розподілу при вирощуванні монокристалів германію по методу Чохральського. Швидкість вирощування монокристала  $f = 1,5$   $\text{мм}/\text{хв}$ . Частота обертання монокристала - 40  $\text{об}/\text{хв}$ .

### Рішення.

1. Розраховуємо рівноважний коефіцієнт розподілу при виразі концентрації через молярні частки по рівнянню (4.4):

$T_{\text{пл,Ge}} = 1210$  К;  $T_{\text{пл,Ga}} = 303$  К;  $H_{\text{пл,Ga}} = 5,59$  кДж/моль;  $\rho^{\text{ж}} = 5,62$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho^{\text{тв}} = 5,33$  г/см<sup>3</sup>;  $a^{\text{ж}} = -0,62$  кДж/моль;  $b^{\text{ж}} = 0$ ;  $v^{\text{тв}} = 6,68$  кДж/моль.

$$\ln K_0' = \frac{5,59}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left( \frac{1}{1210} - \frac{1}{303} \right) + \frac{-0,62 - 6,68}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 1210} = -2,3890,$$

$$K_0' = 9,17 \cdot 10^{-2}.$$

2. Розраховуємо рівноважний коефіцієнт розподілу при виразі концентрації в  $\text{ат}/\text{см}^3$  по рівнянню (4.6):

$$K_0 = 9,17 \cdot 10^{-2} \cdot 5,33 / 5,62 = 8,7 \cdot 10^{-2}.$$

3. Коефіцієнт динамічної в'язкості при температурі плавлення германію дорівнює  $\nu = 1,35 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Тоді

$$\eta = 1,35 \cdot 10^{-7} \cdot 5,62 \cdot 10^3 = 7,59 \cdot 10^{-4} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2.$$

4. Розраховуємо коефіцієнт дифузії по рівнянню (4.10):

$$D = \frac{10^{13} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1210}{6 \cdot 3,14 \cdot 7,59 \cdot 10^{-4} \cdot 0,139} = 0,85 \cdot 10^{-4}, \text{ см}^2/\text{с}$$

5. Рассчитываем кутову швидкість обертання:

$$\omega = 2\pi n/60 = 2 \cdot 3,14 \cdot 40/60 = 4,19, \text{ с}^{-1}.$$

6. Розраховуємо товщину дифузійного шару по рівнянню (4.9):

$$\delta = 2,2 \cdot (1,35 \cdot 10^{-7/4,19})^{0,5} \cdot 15,9^{-0,33} = 2,2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,4 = 1,58 \cdot 10^{-4}, \text{ м}.$$

8. Розраховуємо ефективний коефіцієнт розподілу по рівнянню (4.8):

$$K = \frac{0,087}{0,087 + 0,913 \exp\left(-\frac{1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,58 \cdot 10^{-4}}{60 \cdot 0,85 \cdot 10^{-8}}\right)} = 0,13.$$

Таблиця 4.1 – Значення параметра взаємодії  $\nu^{TB}$  і величин  $a^J$  і  $b^J$  для домішок в германії та кремнії.

Домішка	$T_{пл}$ домішки, К	$\Delta H_{пл}$ домішки, кДж/моль	Номер варіанта		Германій: $T_{пл}=1210$ К; $\lambda^J=58,6$ Вт/(м·К); $\rho^J=5,62$ г/см <sup>3</sup> ; $\nu=1,35 \cdot 10^{-7}$ м <sup>2</sup> /с; $M=72,59$ г/моль; $\rho^{TB}=5,33$ г/см <sup>3</sup> ; $\Delta H_{пл}=34,8$ кДж/моль		
			Ge	Si	$\nu^{TB}$ , кДж/моль	$a^J$ , кДж/моль	$b^J \cdot 10^3$ , кДж/(моль·К)
Li	459	2,89	1	2	52,05	-5,21	0
Cu	1356	13,02	3	4	120,65	-30,80	-3,10
Ag	1234	11,95	5	6	124,48	-23,02	-29,80
Fu	1336	12,69	7	8	98,95	-20,36	-4,52
Zn	693	6,68	9	10	70,24	-2,95	0
Al	932	10,76	11	12	16,41	-22,10	-13,20
Ga	303	5,59	13	14	6,68	-0,62	0
In	430	3,24	15	16	66,82	6,57	2,34
Sn	505	7,08	17	18	30,50	7,03	4,52
Pb	800	4,78	19	-	98,01	36,75	17,08
Sb	904	20,10	20	21	52,12	11,05	8,29
Di	544	11,01	22	23	102,15	23,02	6,24
S	392	1,23	-	24	-	-	-
Se	491	5,3	-	25	-	-	-
Te	723	17,90	-	26	-	-	-
Fe	1808	13,02	-	27	-	-	-
Ni	1728	17,63	28	29	-3,07	0	0

Домішка	T <sub>пл</sub> домішки, К	ΔH <sub>пл</sub> домішки, кДж/моль	Номер варіанта		Кремній: T <sub>пл</sub> =1688 К; λ <sup>ж</sup> =83,7 Вт/(м·К); ρ <sup>ж</sup> =2,53 г/см <sup>3</sup> ; ν=3,48·10 <sup>-7</sup> м <sup>2</sup> /с; M=28,09 г/моль; ρ <sup>ТВ</sup> =2,33 г/см <sup>3</sup> ; ΔH <sub>пл</sub> =46,47 кДж/моль		
			Ge	Si	ν <sup>ТВ</sup> , кДж/моль	а <sup>ж</sup> , кДж/моль	б <sup>ж</sup> ·10 <sup>3</sup> , кДж/(моль·К)
Li	459	2,89	1	2	45,00	-9,72	0
Cu	1356	13,02	3	4	206,08	49,86	-30,09
Ag	1234	11,95	5	6	154,20	-33,11	-31,94
Fu	1336	12,69	7	8	70,41	-81,79	-43,03
Zn	693	6,68	9	10	160,64	17,91	4,77
Al	932	10,76	11	12	62,91	-17,33	-6,11
Ga	303	5,59	13	14	48,78	13,60	3,47
In	430	3,24	15	16	123,22	47,90	14,11
Sn	505	7,08	17	18	64,05	34,09	6,28
Pb	800	4,78	19	-	-	-	-
Sb	904	20,10	20	21	36,75	13,77	6,37
Di	544	11,01	22	23	125,18	62,12	8,62
S	392	1,23	-	24	156,30	0	0
Se	491	5,3	-	25	244,54	0	0
Te	723	17,90	-	26	139,61	0	0
Fe	1808	13,02	-	27	161,06	24,96	-
Ni	1728	17,63	28	29	-	-	-

Таблиця 4.2 — Варіанти завдань для розрахунку

Номер варіанта	$\bar{N}^{ТВ}$ , ат/см <sup>3</sup>	f, мм/хв	ρ	Номер варіанта	$\bar{N}^{ТВ}$ , ат/см <sup>3</sup>	f, мм/хв	ρ
1	7E17	1,5	0,10	15	4E18	1,8	0,18
2	6E18	0,5	0,10	16	7E19	1,2	0,18
3	4E16	1,8	0,12	17	3E19	1,9	0,12
4	1E17	0,7	0,12	18	5E18	1,2	0,12
5	4E14	1,9	0,13	19	4E16	2,0	0,14
6	5E14	0,8	0,13	20	2E18	1,5	0,15
7	2E15	2,0	0,14	21	7E18	0,5	0,15
8	8E15	0,9	0,14	22	1E17	1,5	0,16
9	2E17	1,5	0,15	23	8E17	0,6	0,16
10	2e16	1,0	0,16	24	4E15	0,7	0,17
11	4E19	1,6	0,16	25	5E14	0,8	0,17
12	5E19	1,0	0,16	26	1E15	0,8	0,18
13	4E20	1,7	0,17	27	2E15	1,0	0,18
14	2E18	1,1	0,17	28	8E14	0,8	0,18

Діаметр монокристалів германію приймається рівним 60 мм, кремнію – 120 мм.  
Частота обертання кристала: для германію – 40 об/хв, для кремнію – 55 об/хв



## 5 Розрахунок розподілу домішки в монокристалі і розплаві і градієнта температури, необхідного для усунення концентраційного переохолоджень

При вирощуванні монокристалів напівпровідників з розплавів концентрація легуючої домішки закономірно зраджується по його довжині. Для подальшого використання (виготовлення пластин або підкладок для епітаксійного нарощування) годна тільки частина монокристала з концентрацією легуючого елементу  $\bar{N}^{TB}(1+p)$ , де  $\bar{N}^{TB} \cdot p$  - відхилення концентрації, що допускається, від заданої  $\bar{N}^{TB}$ . Тому необхідно уміти розраховувати розподіл домішкового легуючого елементу по довжині монокристала. Залежність концентрації домішкового компоненту  $\bar{N}^{TB}(x)$  (ат/см<sup>3</sup>) в монокристалі, одержаному методів Чохральського або нормальної направленої кристалізації, від відстані  $x$  (см), пройденого фронтом кристалізації, в наближенні молекулярної дифузії в розплаві описується рівнянням:

$$N^{TB}(x) = N_0^{JK} \left[ 1 - (1 - K_0) \exp\left(-\frac{K_0 \cdot f}{D} \cdot x\right) \right], \quad (5.1)$$

де  $f$  - швидкість кристалізації, см/с;  $K_0$  - рівноважний коефіцієнт розподілу домішкового компоненту при виразі концентрації, ат/см<sup>3</sup>;  $D$  - коефіцієнт взаємодифузії в розплаві при температурі плавлення основного компоненту, см<sup>2</sup>/с;  $N_0^{JK}$  - початкова концентрація домішки в розплаві, ат/см<sup>3</sup>.

Величини  $K_0$  і  $D$ , що входять, в рівняння (5.1) можуть бути розраховані по викладених вище методиках (див. розділ 9). З рівняння (5.1) виходить, що при значенні передекспоненціального виразу, рівному  $-5 \cdot (e^{-5} - 0,0007)$  спостерігається практична рівність концентрацій домішки в твердій фазі-монокристалі і початковому розплаві. Таке полягання  $N^{TB}(x) = N_0^{JK}$  процесу називається стаціонарним (рис.5.1).

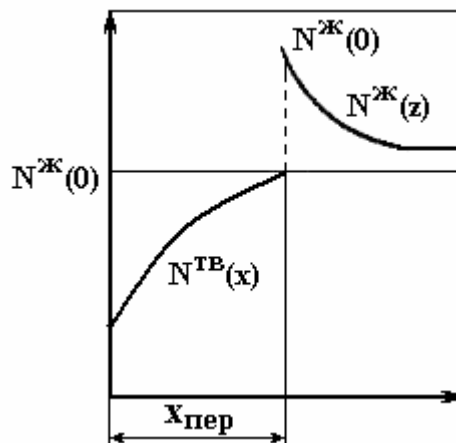


Рисунок 5.1 – Схема, що пояснює настання стаціонарного полягання

Шлях, пройдений фронтом кристалізації (довжина монокристала) до встановлення стаціонарного полягання

$$x_{\text{пер}} = 5D/(K_0 \cdot f) \quad (5.2)$$

Знаючи величину  $x_{\text{пер}}$ , яка в значній мірі залежить від  $K_0$ , можна розрахувати об'єм монокристала перетином  $F$ , що закристалізовувався до встановлення стаціонарного полягання:

$$V_{\text{ТВ}} = F \cdot x_{\text{пер}} \quad (5.3)$$

У реальних умовах вирощування монокристалів величина  $x_{\text{пер}}$  має значно більші значення, ніж значення, одержуване по рівнянню (5.2), що указує на недостатню достовірність наближення існування лише молекулярній дифузії в розплаві. Природні конвективні потоки, що виникають в розплаві при нормальній направленій кристалізації, або створюваний в процесі Чохральського перебіг розплаву за рахунок обертання кристала і тигля приводять до більш інтенсивного відведення домішки при  $K_0 < 1$  від фронту кристалізації (або підводу домішки при  $K_0 > 1$  до фронту кристалізації) конвективною дифузією. З урахуванням цього в приведених вище рівняннях може бути використаний ефективний коефіцієнт дифузії  $D_{\text{эф}}$ , величина якого на 1,5...2 порядку більше  $D$ . Стаціонарне полягання може наступити і в процесі зонної перекристалізації при одному проході розплавленої зони, при цьому

$$N^{\text{ТВ}}(x) = N_0 = N_0^{\text{ж}},$$

де  $N_0$  - однакова початкова концентрація домішки в кристалі, що піддається зонної перекристалізації.

Рівняння розподілу домішки в розплаві при стаціонарно поляганні для процесів Чохральського, нормальній направленій кристалізації і зонної перекристалізації (при одному проході розплавленої зони) однаково і має вигляд:

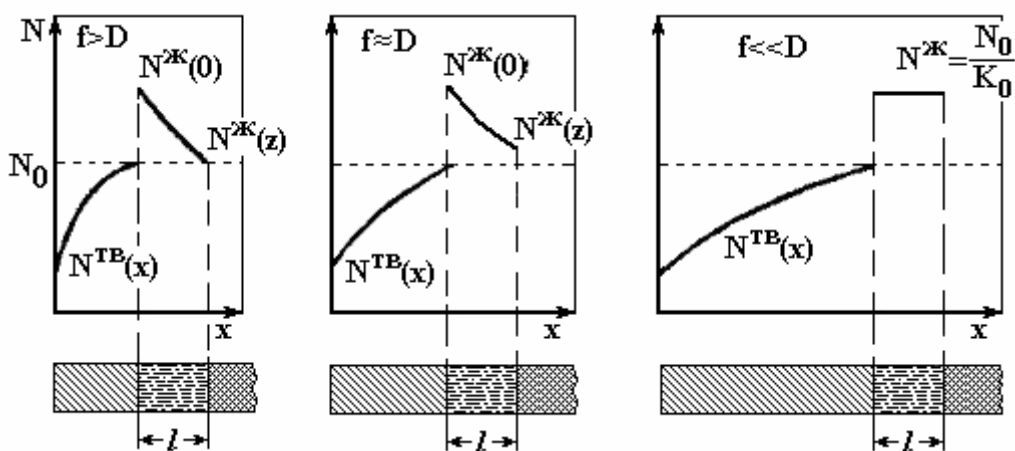
$$N^{\text{ж}}(z) = \frac{N_0^{\text{ж}}}{K_0} \left[ K_0 (1 - K_0) \exp\left(-\frac{f \cdot z}{D}\right) \right], \quad (5.4)$$

де  $z$  - відстань від фронту кристалізації в глибіню розплаву, см.

При  $z=0$ , тобто на фронті кристалізації  $N^{\text{ж}}(0) = N_0^{\text{ж}} / K_0$  і, отже

$$N^{\text{ТВ}}(x) = N^{\text{ж}}(0) \cdot K_0 = N_0^{\text{ж}}.$$

При збільшенні  $z$  концентрація домішки або зменшується при  $K_0 < 1$ , або зростає при  $K_0 > 1$ . Більш різка зміна концентрації спостерігається при більшій величині відношення  $f/D$ . При значення  $z = D \cdot \ln[(1 - K_0)/0,005 K_0]/f$  величина  $N^{\text{ж}}(z)$  складає  $1,005 N_0^{\text{ж}}$ , тобто практично рівна початковій концентрації домішки в розплаві. У процесі зонної кристалізації на фронті плавлення ( $z=1$ , де  $l$  - довжина розплавленої зони), при  $f/D = \ln[(1 - K_0)/(0,005 \cdot K_0)]/l$ , величина  $N^{\text{ж}}(1)$  рівна  $1,005 N_0$  - концентрації домішки в підживляючому кристалі (рис.27). При зменшенні швидкості кристалізації на фронті плавлення виникає "стрибок" концентрації  $N^{\text{ж}}(1)/N_0 > 1$  тим більший, чим менше швидкість кристалізації. При  $f \ll D$  концентрація домішки практично не змінюється по довжині розплавленої зони і рівна  $N_0/K_0$ .

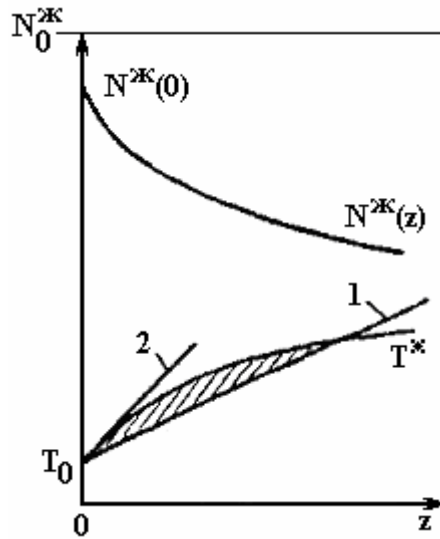


Малюнок 5.2 – Зміна і розподіл концентрації домішки в твердій фазі і розплавленій зоні при різних співвідношеннях  $f$  і  $D$

У процесі вирощування монокристалів в розплаві біля фронту кристалізації може виникнути концентраційне переохолодження, якщо температура розплаву дещо нижче за лінію ліквідуса - температуру початку кристалізації розплаву з певною концентрацією домішкового (або легуючого) компоненту (див. рис.5.3).

Переохолодженням розплаву, необхідним для протікання процесу кристалізації, при розгляді концентраційного переохолодження звичайно нехтують. При концентраційному переохолодженні виникає комірчастий фронт кристалізації, що приводить до нерівномірного розподілу домішки по перетину кристала (по поверхні епітаксійного шару). При великій величині концентраційного переохолодження може відбутися "зрив" процесу зростання монокристала або епітаксійного шару.

Для усунення концентраційного переохолодження необхідно мати в розплаві біля фронту кристалізації градієнт температури, мінімальна величина якого  $G_{\min}^{\text{ж}}$  рівна градієнту температури початку кристалізації (рівноважної температури) біля цього фронту.



1- при концентраційному переохолодженні; 2 - без концентраційного переохолодження.

Рисунок 5.3 – Зміна концентрації легкоплавкого компонента в розплаві і температури ( $T^*$  - лінія ліквідуса)

Величина  $G_{\min}^{\text{жк}}$ , К/см, знаходиться з граничної умови на фронті кристалізації, що використовується для вирішення рівняння масообміну в розплаві в будь-якому процесі кристалізації:

$$G_{\min}^{\text{жк}} = \left( \frac{dT}{dz} \right)^{\text{жк}} \Big|_{z=0} = \frac{[f \cdot m(N^{\text{TB}} - N^{\text{жк}})]_{\max}}{D}, \quad (5.5)$$

де  $f$  - швидкість кристалізації, см/с;  $m$  - величина тангенса кута нахилу лінії ліквідуса на  $T$ - $x$  проекції діаграми полягання ( $m=dT/dN^{\text{жк}}$ , К·см<sup>3</sup>/ат);  $D$  - коефіцієнт взаємодифузії компонента, швидкість кристалізації якого лімітує швидкість процесу в цілому, або коефіцієнт взаємодифузії домішки, см<sup>2</sup>/с;  $N^{\text{жк}}$  - концентрація компонента  $V$  у розплаві, з якого кристалізується тверда фаза з концентрацією  $N^{\text{TB}}$ , ат/см<sup>3</sup>.

Для розрахунку треба визначити умови, при яких чисельник правої частини рівняння (5.5) має максимальне значення.

Для розрахунку мінімального градієнта температури, необхідного для усунення концентраційного переохолодження в процесах Чохральського і нормальній напрямленій кристалізації, рівняння (10.5) можна представити у вигляді:

$$G_{\min}^{\text{жк}} = -f \cdot m \cdot N_{\max}^{\text{TB}} (1 - K_0) / (K_0 \cdot D). \quad (5.6)$$

Така можливість обумовлена тим, що швидкість кристалізації  $f$  часто задається; величина  $m > 0$  при  $K_0 > 1$  і  $m < 0$  при  $K_0 < 1$ , визначується диференціюванням рівняння лінії ліквідуса в області малих концентрацій домішкового компоненту:

$$N_B^{\text{ж}} = \frac{\rho_A^{\text{ж}} \cdot N_A \cdot \Delta H_{\text{плА}}}{M_A \cdot R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{плА}}} \right), \quad (5.7)$$

є величиною постійною:

$$m_T \rightarrow T_{\text{плА}} = - \frac{T_{\text{плА}}^2 M_A \cdot R}{\rho_A^{\text{ж}} \cdot N_A \cdot \Delta H_{\text{плА}}}, \quad (5.8)$$

де  $T_{\text{плА}}$  - температура плавлення речовини, з якої вирощується монокристал (германій, кремній), К;  $\rho_A^{\text{ж}}$  - густина цієї речовини при температурі плавлення, г/см<sup>3</sup>;  $M_A$  - молекулярна маса, г/моль;  $\Delta H_{\text{пл,А}}$  - ентальпія плавлення, Дж/моль;  $N_A$  - число Авагадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$ , моль<sup>-1</sup>.

При вирощуванні монокристалів максимальна концентрація домішки, спостерігається на початку монокристала при  $K_0 > 1$ , а при  $K_0 < 1$  - в кінці його частини, в якій, визначується по рівнянню:

$$N_{\text{max}}^{\text{ТВ}} = \bar{N}^{\text{ТВ}} (1 + p). \quad (5.9)$$

Варіанти розрахунку нестационарного процесу вирощування монокристалів по методу Чохральського і градієнта температури, необхідного для усунення концентраційного переохолодження, представлені в табл.4.1; варіанти розрахунку стаціонарного процесу зонної перекристалізації при трьох значеннях швидкості  $f$  дані в табл.4.2.

### Приклад 1.

Розрахувати об'єм легованого галієм монокристала германію, по методу Чохральського до встановлення стаціонарного полягання, записати рівняння розподілу галію по довжині монокристала і розрахувати мінімальний градієнт температури, необхідної для усунення концентраційного переохолодження. Швидкість вирощування монокристала  $f=1,5$  мм/хв, частота обертання монокристала - 40 об/хв, діаметр монокристала  $d=60$  мм, необхідна концентрація галію в монокристалі  $\bar{N}^{\text{ТВ}} = 5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $p = 0,1$ .

## Рішення.

1. Розрахунок рівноважного коефіцієнта розподілу галію в розплаві германію по рівняннях, наведених у главі 4, дає величину  $K_0=0,087$ .

2. Розраховуємо необхідну концентрацію галію в розплаві:

$$N_0^{\text{ж}} = N^{\text{ТВ}}(0)/K_0 = \bar{N}^{\text{ТВ}}(1-p)/K_0 = 5 \cdot 10^{17} (1-0,1)/0,087 = 5,6 \cdot 10^{18}, \text{ см}^{-3}.$$

3. Розрахунок коефіцієнта дифузії по рівняннях, наведених у главі 4, дає величину  $D = 0,85 \cdot 10^{-34} \text{ см}^2/\text{с}$ .

4. Розраховуємо по рівнянню (5.2) довжину монокристала до встановлення стаціонарного полягання без урахування конвекції в розплаві:

$$x_{\text{пер}} = \frac{5 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot 60}{0,087 \cdot 0,16} = 1,95, \text{ см}$$

5. Розраховуємо площу поперечного перетину монокристала:

$$F = 3,14 \cdot 32 = 28,26, \text{ см}^2.$$

6. Розраховуємо об'єм монокристала, вирощеного до виходу на стаціонарний режим:

$$V_{\text{ТВ}} = 28,26 \cdot 1,95 = 55,11 \text{ см}^3.$$

7. Розраховуємо розподіл домішки по довжині монокристала до встановлення стаціонарного полягання. Рівняння (5.1) записується у вигляді:

$$N^{\text{ТВ}}(x) = 5,6 \cdot 10^{18} \left[ 1 - 0,913 \exp \left( - \frac{0,087 \cdot 0,15}{60 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4}} \cdot x \right) \right] = 5,6 \cdot 10^{18} (1 - 0,913 e^{-2,56x}).$$

Будуємо графік розподілу домішки по довжині монокристала.

З одержаних даних (величина  $x_{\text{пер}}$ , розподіл домішки по довжині монокристала) виходить, що наближення молекулярної дифузії домішки в розплаві недостатньо коректне; при вирощуванні монокристалів германію значно більшої довжини стаціонарне полягання звичайно не досягається.

8. Приймемо  $D_{\text{кр}}=20D$ . Тоді довжина монокристала, вирощеного до встановлення стаціонарного полягання:

$$x_{\text{пер}} = \frac{5 \cdot 20 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4} \cdot 60}{0,087 \cdot 0,16} = 39, \text{ см.}$$

9. Розраховуємо величину  $m$  по рівнянню (5.8):

$$m = -\frac{1210^2 \cdot 72,59 \cdot 8,314}{5,62 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 34800} = -7,5 \cdot 10^{-21}, \text{ К} \cdot \text{см}^3.$$

10. Розраховуємо максимальну концентрацію галію в кристалі по рівнянню (5.9):

$$N_{\text{max}}^{\text{ТВ}} = 5 \cdot 10^{17} (1 + 0,1) = 5,5 \cdot 10^{17}, \text{ см}^{-3}.$$

11. Розраховуємо градієнт температури, необхідної для усунення концентраційного переохолодження, по рівнянню (5.6):

$$G_{\text{min}}^{\text{ж}} = -\frac{0,15(-7,5 \cdot 10^{-21}) \cdot 5,5 \cdot 10^{17} (1 - 0,087)}{60 \cdot 0,087 \cdot 0,86 \cdot 10^{-4}} = 1,3, \text{ К/см}$$

## Приклад 2.

Розрахувати розподіл галію в розплаві в стаціонарному процесі зонної перекристалізації германію. Довжина розплавленої зони  $l=1$  см. Швидкість кристалізації  $f=0,088; 0,175$  і  $0,35$  мм/хв. Початкова концентрація домішки в злитку рівна  $N_0=2 \cdot 10^{18}$  ат/см<sup>3</sup>.

## Рішення.

1. Розрахунок рівноважного коефіцієнта розподілу галію в розплаві германію по рівняннях, наведених у главі 4, дає величину  $K_0=0,087$ .

2. Розрахунок коефіцієнта дифузії по рівняннях, наведених у главі 4, дає величину  $D=0,85 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

3. Записуємо рівняння (5.4) розподілу галію по довжині розплавленої зони при трьох заданих значеннях швидкості:

$$N^{\text{ж}}(z) = \frac{2 \cdot 10^{18}}{0,087} \left[ 0,087 + 0,913 \exp \left( -\frac{0,088 \cdot 10^{-1}}{60 \cdot 0,85 \cdot 10^{-4}} \cdot z \right) \right] = 2,3 \cdot 10^{19} \left( 0,087 + 0,913 e^{-1,725z} \right),$$

$$N^{\text{ж}}(z) = 2,3 \cdot 10^{19} \left( 0,087 + 0,913e^{-3,43z} \right), \text{ ат/см}^3;$$

$$N^{\text{ж}}(z) = 2,3 \cdot 10^{19} \left( 0,087 + 0,913e^{-6,86z} \right), \text{ ат/см}^3;$$

Результати розрахунку концентрації  $N^{\text{ж}}(z) \cdot 10^{-19}$ , ат/см<sup>3</sup>, при різних значеннях  $f$  і  $z$  записуємо у вигляді:

f, мм/хв	z, см					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
0,088	2,30	1,69	1,25	0,94	0,73	0,57
0,175	2,30	1,24	0,73	0,47	0,34	0,27
0,350	2,30	0,73	0,34	0,23	0,21	0,20

Будуємо графік розподілу галію по довжині розплавленої зони  $\lg N^{\text{ж}} = f(z)$  при трьох швидкостях її руху.

Таблиця 5.1 – Варіанти завдань для розрахунку

Номер варіанту	f, мм/хв	f, мм/хв	f, мм/хв	l, см	Номер варіанту	f, мм/хв	f, мм/хв	f, мм/хв	l, см
1	0,20	1,00	5,00	1	15	0,05	0,25	1,20	1
2	0,08	0,40	2,00	2	16	0,04	0,20	1,00	2
3	0,10	0,50	2,50	3	17	0,20	1,00	5,00	3
4	0,06	0,30	1,50	4	18	0,08	0,40	2,00	4
5	0,32	1,60	8,00	5	19	0,07	0,35	1,80	5
6	0,30	1,50	7,50	1	20	0,05	0,25	1,30	1
7	0,02	0,80	4,00	2	21	0,03	0,15	0,70	2
8	0,07	0,35	1,60	3	22	0,30	1,50	7,50	3
9	0,05	0,30	1,50	4	23	0,12	0,60	3,00	4
10	0,07	0,35	1,60	5	24	0,10	0,50	2,50	5
11	0,12	0,60	3,00	1	25	0,12	0,60	3,00	1
12	0,10	0,50	2,50	2	26	0,30	0,30	1,50	2
13	0,04	0,20	1,00	3	27	0,30	1,50	7,50	3
14	0,04	0,20	1,00	4	28	0,20	1,00	5,00	4



## 6 Розрахунок розподілу летючої домішки по довжині монокристала вирощеного у вакуумі

Розподіл летючої домішки в монокристалі при вирощуванні у вакуумі по методу Чохральського і у вертикальному варіанті нормальної направленої кристалізації (в цих випадках поверхня контакту розплаву з паровою фазою  $F_M$  залишається постійною) описується рівнянням:

$$N_{TB}(x) = K \cdot N_{ж}(t_0) \cdot (1 - g)^{K + K_{\text{вип}} - 1}; \quad g > 0 \quad (6.1)$$

де  $N_{ж}(t_0)$  концентрація домішки у момент початку вирощування кристала ат/см<sup>3</sup>;  $K$  – ефективний коефіцієнт розподілу;  $K_{\text{вип}}$  - коефіцієнт, що враховує внесок випаровування домішки з розплаву в процесі вирощування кристала;  $g$  - частка розплаву, що викристалізовувався.

У рівнянні (6.1)  $x$  - довжина монокристала, см, яка дорівнює  $g \cdot V_0^{\text{ж}} / F$ ,

де  $V_0^{\text{ж}}$  - об'єм розплаву до початку вирощування монокристала, см<sup>3</sup>;  $F$  - площа поперечного перетину монокристала, см<sup>2</sup>. Величини  $N_{ж}(t_0)$  і  $K_{\text{п}}$  розраховують по рівняннях:

$$N^{\text{ж}}(t_0) = N_0^{\text{ж}} \mp \cdot \exp\left(-\frac{k_{\text{вип}} F_{\text{вип}}}{V_0^{\text{ж}}} \cdot t_0\right), \quad (6.2)$$

$$K_{\text{п}} = k_{\text{вип}} \cdot F_{\text{вип}} / (f \cdot F), \quad (6.3)$$

де  $k_{\text{вип}}$  - коефіцієнт випаровування, см/с;  $F_{\text{вип}}$  - поверхня випаровування, см<sup>2</sup>;  $t_0$  - час витримки розплаву у вакуумі, с;  $f$  - швидкість вирощування монокристала, см/с;  $N_0^{\text{ж}}$  - початкова концентрація домішки в розплаві, ат/см<sup>3</sup>.

Очевидно, що враховувати випаровування доцільно тільки в тому випадку, якщо величина  $K_{\text{вип}}$  не менше 0,01  $K$ . Інакше можна нехтувати випаровуванням домішки з поверхні розплаву ( $k_{\text{вип}}=0$ ,  $K_{\text{вип}}=0$ ), при цьому  $N^{\text{ж}}(t_0) = N_0^{\text{ж}}$ , а рівняння (6.1) перетвориться в рівняння розподілу нелетучої домішки по довжині монокристала:

$$N^{\text{TB}}(x) = K \cdot N_0^{\text{ж}} (1 - g)^{K - 1}. \quad (6.4)$$

У разі зонної перекристалізації у вакуумі (при  $F_{\text{вип}}$  також залишається незмінною) рівняння розподілу домішки по довжині монокристала записується у вигляді:

$$N^{TB}(x) = \frac{K \cdot N_0}{K + K_{II}} \left\{ 1 - [1 - (K + K_{II})] \exp\left(-\frac{K + K_{II}}{\ell} \cdot x\right) \right\} \quad (6.5)$$

де  $N_0$  - однакова по всій довжині початкового злитка концентрація домішки, ат/см<sup>3</sup>;  $l$  - довжина розплавленої зони, см;  $x$  - відстань пройдена фронтом кристалізації від початку злитка, см.

Якщо домішка нелетуча, то рівняння (6.5) приводиться до рівняння зонної перекристалізації

$$N^{TB}(x) = N_0 \left[ 1 - (1 - K) \exp\left(-\frac{K}{\ell} \cdot x\right) \right]. \quad (6.6)$$

Для виявлення впливу випаровування домішки і зіставлення результатів розрахунку по рівняннях (6.1) і (6.4) або (6.5) і (6.6) потрібно, щоб величини  $N^{TB}(t \geq t_0)/K \cdot N^{ж}(t_0)$  и  $N^{TB}(ж)/(K \cdot N_0^{ж})$  для процесів Чохральського або вертикальної нормальної направленої кристалізації або  $N_{TB}(x)/N_0$  для процесів зонної перекристалізації були однаковими.

Величину  $k_{вип}$ , см/с, звичайно визначають обробкою результатів експерименту по рівнянню:

$$k_{вип} = \frac{V_0^{ж}}{F_{вип} \cdot t_0} \cdot \ln \frac{N_0^{ж}}{N^{ж}(t_0)}, \quad (6.7)$$

тобто по зміні концентрації домішки в розплаві під час  $t_0$  (об'єм рідкої фази при випаровуванні домішки не змінюється).

При концентраціях легуючих домішок, що звичайно використовуються, коефіцієнт випаровування рівний: з розплав кремнію у вакуумі для фосфору  $5 \cdot 10^{-4}$  см/с, для сурми  $3 \cdot 10^{-5}$  см/с, з розплав кремнію в інертному газі для фосфору  $1 \cdot 10^{-4}$  см/с, з розплав германію, у вакуумі для фосфору  $1,2 \cdot 10^{-4}$  см/с, для миш'яку  $4,1 \cdot 10^{-6}$  см/с.

Аналітично величина  $k_{вип}$  може бути розрахована по швидкості випаровування домішки у вакуумі при заміні тиску насиченої пари  $p_{(B)II}^0$  на рівноважний парціальний тиск компоненту  $B(p_B^0)$  і  $T_{вип}$  на температуру плавлення напівпровідника. Швидкість випаровування атомів  $B$  при створенні в парі молекул  $B_m$  ( $m=1, 2, 4$ ) дорівнює

$$j_{вип} = 3,16 \cdot 10^{-3} \sum_m \frac{m \cdot p_{B,m}^0 \cdot N_A}{(2\pi RT_{пл,A} \cdot M_{B,m})}, \quad \text{ат}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}): \quad (6.8)$$

де  $p_{B,m}^0$  - рівноважний парціальний тиск компоненту  $B_m$ , Па;  $M_{B,m}$  - молекулярна маса  $B_m$ , г/моль;  $T_{пл,А}$  - температура плавлення напівпровідника, К.

Величина  $p_{B,m}^0$  пов'язана з концентрацією домішки в розплаві рівнянням:

$$p_{B,m}^0 = p_{(B,m)}^0 \cdot (x_B^j \cdot \gamma_B^j)^m, \quad (6.9)$$

де  $p_{(B,m)}^0$  - тиск насиченої пари компоненту  $B$  при знаходженні його в парі в молекулярній формі  $B_m$ , Па;  $x_B^j, \gamma_B^j$  - атомна частка і коефіцієнт активності компоненту  $B$  в розплаві.

Замінюючи атомну частку компоненту  $B$  на концентрацію, виражену в атомах на кубічний сантиметр, одержуємо:

$$j_{\text{вип}} = 3,16 \cdot 10^{-3} \sum_m \frac{m \cdot p_{(B,m)}^0 \cdot (N_B^j \cdot \gamma_B^j)^m}{(\rho_A^j / M_A)^m \cdot (2\pi R \cdot T_{пл,А} \cdot M_{B,m})^{0,5} \cdot (N^A)^{m-1}}, \quad (6.10)$$

де  $\rho_A^j$  - густина розплаву напівпровідника, г/см<sup>3</sup>;  $M_A$  - молекулярна маса розплаву напівпровідника, г/моль.

Одиниці вимірювання величин, що входять в другий співмножник знаменника, такі ж, як в рівнянні (6.8).

Тепер коефіцієнт випаровування, см/с, можна розрахувати по рівнянню:

$$k_{\text{вип}} = 3,16 \cdot 10^{-3} \sum_m \frac{m \cdot p_{(B,m)}^0 \cdot (N_B^j)^{m-1} \cdot (\gamma_B^j)^m}{(\rho_A^j / M_A)^m \cdot (2\pi R \cdot T_{пл,А} \cdot M_{B,m})^{0,5} \cdot (N^A)^{m-1}}. \quad (6.11)$$

З рівняння (6.11) видно, що  $k_{\text{вип}}$  не залежить від концентрації [в такому припущенні виведені рівняння (6.1), (6.2) і (6.5)] тільки в тому випадку, якщо  $m = 1$ , тобто в паровій фазі компонент  $B$  знаходиться в атомарному вигляді. В той же час, самі летючі легуючі домішки відносяться до V групи періодичної системи Менделєєва і схильні до асоціацій в молекули в паровій фазі. Тому приведені значення  $k_{\text{вип}}$ , - деяка усереднена по концентрації величина в області найбільш широко концентрацій легуючих домішкових компонентів, що використовуються.

Варіанти для розрахунку представлені в табл. 6.1. Перші 20 варіантів дано для вирощування монокристалів по методу Чохральського; варіанти з 21 по 30 - для зонної перекристалізації германію, коли  $F_{\pi} = b \cdot l$ , де  $b$  - ширина розплавленої зони; варіанти з 31 по 40 - для бестигельної зонної перекристалізації кремнію, коли  $F_{\pi} = \pi d_k \cdot l$ . У варіантах 1...20 розраховують відносини

$$N_{TB}(x) / [K \cdot N_{ж}(t_0)];$$

у варіантах 21...40 – відношення  $N_{TB}(x)/N_0$  з урахуванням випаровування і без урахування.

### Приклад 1.

Вирощується монокристал германію (кремнію) методом Чохральського у вакуумі [вирощується монокристал кремнію методом бестигельної зонної перекристалізації (БЗП) у вакуумі; проводиться зонна перекристалізація (ЗП) германію у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву германію (кремнію)  $k_{и} = 4,1 \cdot 10^{-5}$  см/с. Діаметр кристала  $d_k = 60$  мм; діаметр тигля  $d_T = 80$  мм (для БЗП діаметр кристала  $d_k = 15$  мм, довжина розплавленої зони  $l = 10$  мм., для ЗП довжина розплавленої зони  $l = 20$  мм, ширина поверхні розплавленої зони  $b = 15$  мм). Швидкість кристалізації  $f = 1,5$  мм/хв. Частота обертання кристала  $n = 40$  об/хв; при розрахунку товщини дифузійного шару умовно прийняти: для БЗП  $n = 3$  об/хв, для ЗП  $n = 0,5$  об/хв.

Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.

### Рішення.

1. Із довідника знаходимо значення рівноважного коефіцієнта розподілу миш'яку для германію:  $K_0 = 0,02$ .

2. Розрахунок коефіцієнта динамічної в'язкості розплаву германію виконуємо по значеннях коефіцієнта кінематичної в'язкості  $\nu = 1,35 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с і густині розплавленого германію  $\rho_{Ge}^ж = 5,62 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>:  $\eta = 7,59 \cdot 10^{-4}$  Н·с/м<sup>2</sup>.

3. Розраховуємо коефіцієнт взаємодифузії.  $D_i = 0,211$  нм.

Тоді

$$D = \frac{10^{13} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1210}{14 \cdot 3,14 \cdot 7,59 \cdot 10^{-4} \cdot 0,211} = 2,37 \cdot 10^{-5}, \text{ см}^2/\text{с}.$$

4. Розраховуємо кутову швидкість обертання монокристала:

$$\omega = 2\pi n / 60 = 2 \cdot 3,14 \cdot 40 / 60 = 4,19 \text{ с}^{-1}.$$

5. Розраховуємо товщину дифузійного шару:

$$\delta = 2,2(1,35 \cdot 10^{-7})^{0,17} \cdot (2,37 \cdot 10^{-5})^{0,33} \cdot (4,19)^{-0,5=2,2} \cdot 0,68 \cdot 0,001 \cdot 42 \cdot 0,489 = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ м.}$$

6. Розраховуємо ефективний коефіцієнт розподілу:

$$K = \frac{0,02}{0,02 + 0,98 \exp\left(-\frac{1,04 \cdot 10^{-2} \cdot 1,5 \cdot 10}{60 \cdot 2,37 \cdot 10^{-5}}\right)} = 0,059.$$

7. Розраховуємо площу поперечного перетину кристала:

$$F = 0,785 \cdot 52 = 19,63 \text{ см}^2.$$

8. Розраховуємо поверхню випаровування розплаву в тиглю:

$$F_{\text{и}} = 0,785(82 - 52) = 30,6 \text{ см}^2.$$

9. Розраховуємо величину  $K_{\text{п}}$ :

$$K_{\text{п}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-5} \cdot 30,6 \cdot 60}{1,5 \cdot 0,1 \cdot 19,63} = 0,026.$$

10. Записуємо рівняння (6.1) у вигляді:

$$\frac{N^{\text{ТВ}}(x)}{KN^{\text{Ж}}(t_0)} = (1-g)^{0,052+0,016-1} = (1-g)^{-0,916}. \quad (6.12)$$

Записуємо рівняння (6.4) у вигляді:

$$\frac{N^{\text{ТВ}}(x)}{KN_0^{\text{Ж}}} = (1-g)^{-0,942}. \quad (6.13)$$

Результати розрахунку записуємо в наступному вигляді:

Номер рівняння	g - частка розплаву, що викристалізовувався				
	0	0,2	0,4	0,6	0,8
6.12	1	1,227	1,597	2,315	4,368
6.13	1	1,234	1,618	2,371	4,554

Будуємо графіки залежності за цими даними, з яких видно, що випаровування домішки при  $K < 1$  сприяє дещо більш рівномірному розподілу легуючої домішки. Очевидно, що при  $K > 1$  випаровування домішки даватиме протилежний ефект.

## Приклад 2.

Розрахувати відносну зміну концентрації для сурми в розплаві кремнію.

$$N_{\text{Sb}}^{\text{ж}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3.$$

## Рішення.

1. Розраховуємо  $p_{(\text{Bm})}^0$  для різних значень  $m$ :

$$T_{\text{плSi}} = 1688 \text{ К};$$

$$\lg p^0(\text{Sb}_4) = 30,63224 - 8141,417/1688 + 0,0003062 \cdot 1688 -$$

$$- 6,932371 \cdot \lg 1688 = 3,9527; \quad p^0(\text{Sb}_4) = 8968,9 \text{ Па.}$$

$$\lg p^0(\text{Sb}_2) = 34,55655 - 12239,825/1688 + 0,00066724 \cdot 1688 -$$

$$- 7,46810 \cdot \lg 1688 = 4,32974; \quad p^0(\text{Sb}_2) = 21364,875 \text{ Па.}$$

2. Розраховуємо коефіцієнт активності:

$$a_{\text{ж}} = 13,77 \text{ кДж/моль};$$

$$Sb_{\text{ж}} = 6,73 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\lg \gamma^{\text{ж}}(\text{Sb}) = (13,77 - 6,73 \cdot 10^{-3} \cdot 1688) / 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 1688 = 0,17;$$

$$\gamma^{\text{ж}}(\text{Sb}) = 1,18.$$

3. З відомих  $\rho_{\text{Si}}^{\text{ж}} = 2,53 \text{ г/см}^3$  і  $M_{\text{Si}} = 28,08 \text{ г/моль}$  розраховуємо  $k_{\text{и}}$  по рівнянню (6.11):

$$\kappa_{\text{H}} = 3,16 \cdot 10^{-8} \cdot \left( \frac{2 \cdot 21364,875 \cdot 5 \cdot 10^{18} \cdot 1,18^2}{(2,53/28,08)^2 \cdot (2 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 1688 \cdot 243,4)^{0,5} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} + \frac{4 \cdot 8968 \cdot (5 \cdot 10^{18})^3 \cdot 1,18^4}{(2,53/28,08)^4 \cdot (2 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 1688 \cdot 486,8)^{0,5} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} \right) = 4,15 \cdot 10^{-5} + 2,93 \cdot 10^{-13} = 4,15 \cdot 10^{-5} \text{ см/с.}$$

Розбіжність розрахованого значення  $\kappa_{\text{H}}$  і приведеного вище за літературними даними ( $3 \cdot 10^{-5}$  см/с) складає при вибраному значенні  $N_{\text{Sb}}^{\text{ж}}$  всього 28 %. Розрахунок показав, що концентраційна залежність  $\kappa_{\text{H}}$  може бути записана у вигляді:

$$\kappa_{\text{H}} = [4,15 \cdot 10^{-4} / (5 \cdot 10^{18})] W_{\text{Sb}}^{\text{ж}} = 8,3 \cdot 10^{-24} \cdot N_{\text{Sb}}^{\text{ж}}.$$

Таблиця 6.1 – Варіанти завдань для розрахунку

№ варіанту	Кристалл	Домішка	$d_{\text{к}}$ , мм	$d_{\text{г}}$ , мм	$n$ , об/хв	$f$ , мм/хв	$l$ , мм	$b$ , мм
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Ge	P	40	120	40	0,5	–	–
2			45	130		1,0	–	–
3			50	140		1,5	–	–
4			55	150		2,0	–	–
5			60	160		2,5	–	–
6	Ge	As	40	120	40	0,5	–	–
7			45	130		1,0	–	–
8			50	140		1,5	–	–
9			55	150		2,0	–	–
10			60	160		2,5	–	–
11	Si	P	100	270	55	0,5	–	–
12			120	300		0,7	–	–
13			140	350		1,0	–	–
14			150	350		1,2	–	–
15			180	450		1,5	–	–
16	Si	Sb	100	270	55	1,5	–	–
17			120	300		1,2	–	–
18			140	350		1,0	–	–
19			150	350		0,7	–	–
20			180	450		0,5	–	–

Продовження таблиці 6.1

21	Ge	P	–	–	–	3,0	70	35
22			–	–		3,5	75	38
23			–	–		4,0	80	40
24			–	–		4,5	85	42
25			–	–		5,0	90	45
26	Ge	As	–	–	–	3,0	70	35
27			–	–		3,5	75	38
28			–	–		4,0	80	40
29			–	–		4,5	85	42
30			–	–		5,0	90	50
31	Si	P	50	–	–	2,0	10	–
32			55	–		1,5	12	–
33			60	–		1,0	14	–
34			65	–		0,7	12	–
35			70	–		0,5	14	–
36	Si	Sb	50	–	–	2,0	10	–
37			55	–		1,5	12	–
38			60	–		1,0	14	–
39			65	–		0,7	12	–
40			70	–		0,5	14	–

### Рекомендаційний бібліографічний список

1. Расчеты процессов полупроводниковой технологии. И.А. Соколов. М.: Metallurgiya, 1994.
2. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. Крапучин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. М.: Metallurgiya, 1982.
3. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. Глазов В.М. Павлова Л.М. М.: Metallurgiya, 1988.
4. Технология полупроводниковых материалов. Нашельский А.Я. М.: Metallurgiya, 1987.
5. Физико-химические процессы в технологии РЕА. Черняев В.Н. М.: Высшая школа, 1987.
6. Теоретические основы технологии полупроводниковых материалов. Расчет фазовых равновесий многокомпонентных систем на ЭВМ. Соколов И.А. Нечаев В.В. Крапучин В.В. М.: Изд-во МИСИС, 1985.
7. Расчеты процессов выращивания легированных монокристаллов. А.Я. Нашельский, С.В. Гнилов. М.: Metallurgiya, 1981. – 92 с.
8. Полупроводниковый кремний: теория и практика производства. Монография. Таран Ю.Н., Куцова В.З., Червоный И.Ф., Швец Е.Я., Флькевич Э.С. Запорожье, ЗГИА.- 2004.- 344 с., илл.
9. Технология полупроводниковых материалов. Нашельский А.Я. М.: Metallurgiya. 1972. - 432 с.



## ТЕМИ КОНТРОЛЬНИХ РОБІТ

№ п/п	Назва теми	Задача
1	Класифікація напівпровідникових матеріалів	Визначити граничну розчинність сурми в монокристалі германію, що вирощується з розплаву, що містить 1% (ат.) Sb, в умовах, при яких $k_{эфф} = 1 \cdot 10^{-2}$ .
2	Розрахунки легування кремнію	Розрахувати кількість легуючої домішки фосфору, необхідної для введення в розплав кремнію масою 0,8 кг, з якого повинен бути вирощений монокристал n-типу електропровідності з питомим опором 150 Ом·см, масою 0,5 кг і діаметром 40 мм. Процес проводиться у вакуумі в тиглі з природного кварцу; швидкість росту монокристала 1,5 мм/хв.
3	Поведінка домішок в кристалі напівпровідника	Розрахувати процес нагріву графітного циліндрового блоку діаметром $d = 0,1$ м і заввишки $H = 0,75$ м. Тепло приймальної є циліндрова поверхня. $T_0 = 20^\circ \text{C}$ , $T_\infty = 1300^\circ \text{C}$ . Густина графіту $\rho = 1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності має вигляд: $\lambda = 105,9 - 0,044T$ , Дж/(м·с·К). Температурна залежність теплоємності описується рівнянням $c = 1098 + 0,17T$ Дж/(кг·К). Коефіцієнт тепловіддачі $\alpha = 1500 \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$ .
4	Отримання товарного двоокису і чистого полікристалічного германію	Розрахувати процес двостороннього нагріву пластини кремнію діаметром $d = 80$ мм і завтовшки $h = 20$ мм. Коефіцієнт тепловіддачі $\alpha = 1500 \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$ , $T_0 = 20^\circ \text{C}$ , $T_\infty = 700^\circ \text{C}$ .
5	Вплив домішок на кристалізацію розплавів	Розрахувати рівноважний коефіцієнт розподілу галію в германії і ефективний коефіцієнт розподілу при вирощуванні монокристалів германію по методу Чохральського. Швидкість вирощування монокристала $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання монокристала - 40 об/хв.
6	Антимоніди індію і галію	Розрахувати об'єм легуваного галієм монокристала германію, по методу Чохральського до встановлення стаціонарного полягання, записати рівняння розподілу галію по довжині монокристала і розрахувати мінімальний градієнт температури, необхідної для усунення концентраційного переохолодження. Швидкість вирощування монокристала $f = 1,5$ мм/хв, частота обертання монокристала - 40 об/хв, діаметр монокристала $d = 60$ мм, необхідна концентрація галію в монокристалі $\bar{N}^{TB} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , $p = 0,1$ .
7	Кристалізаційні процеси очищення	Розрахувати об'єм легуваного галієм монокристала германію, по методу Чохральського до встановлення стаціонарного полягання, записати рівняння розподілу галію по довжині монокристала і розрахувати мінімальний градієнт температури, необхідної для усунення концентраційного переохолодження. Швидкість вирощування монокристала $f = 1,5$ мм/хв, частота обертання монокристала - 40 об/хв, діаметр монокристала $d = 60$ мм, необхідна концентрація галію в монокристалі $\bar{N}^{TB} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , $p = 0,1$ .

## Продовження тем контрольних робіт

8	Ефективний коефіцієнт розподілу	Розрахувати розподіл галію в розплаві в стаціонарному процесі зонної перекристалізації германію. Довжина розплавленої зони $l=1$ см. Швидкість кристалізації $f=0,088$ ; $0,175$ і $0,35$ мм/хв. Початкова концентрація домішки в злитку рівна $N_0=2 \cdot 10^{18}$ ат/см <sup>3</sup> .
9	Особливості кристалізації розплавів напівпровідникових з'єднань	Вирощується монокристал германію методом Чохральського у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву германію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Діаметр кристала $d_k=60$ мм; діаметр тигля $d_T = 80$ мм. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 40$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
10	Кристалізаційні процеси для отримання кристалів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються	Вирощується монокристал кремнію методом Чохральського у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Діаметр кристала $d_k=60$ мм; діаметр тигля $d_T = 80$ мм. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 40$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
11	Використання розплавів нестехіометричного складу для отримання кристалів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються і тугоплавких	Вирощується монокристал кремнію методом бестигельної зонної перекристалізації (БЗП) у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Діаметр кристала $d_k = 15$ мм, довжина розплавленої зони $l = 10$ мм. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 3$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
12	Методи вирощування напівпровідників з розплаву	Проводиться зонна перекристалізація (ЗП) германію у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Довжина розплавленої зони $l = 20$ мм, ширина поверхні розплавленої зони $b = 15$ мм. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву германію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 0,5$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
13	Класифікація високочистих речовин	Визначити граничну розчинність сурми в монокристалі германію, що вирощується з розплаву, що містить 1% (ат.) Sb, в умовах, при яких $k_{эфф} = 1 \cdot 10^{-2}$ .

## Продовження тем контрольних робіт

14	Арсенід галію	Розрахувати процес нагріву графітного циліндрового блоку діаметром $d = 0,1$ м і заввишки $H = 0,75$ м. Тепло приймальною є циліндрова поверхня. $T_0 = 20^\circ \text{C}$ , $T_\infty = 1300^\circ \text{C}$ . Густина графіту $\rho = 1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності має вигляд: $\lambda = 105,9 - 0,044T$ , Дж/(м·с·К). Температурна залежність теплоємності описується рівнянням $c = 1098 + 0,17T$ Дж/(кг·К). Коефіцієнт тепловіддачі $\alpha = 1500 \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$ .
15	Зонна структура кристалів	Вирощується монокристал кремнію методом Чохральського у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$ . Діаметр кристала $d_k = 60$ мм; діаметр тигля $d_r = 80$ мм. Швидкість кристалізації $f = 1,5 \text{ мм/хв}$ . Частота обертання кристала $n = 40 \text{ об/хв}$ ; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
16	Поводження з високоочищеними речовинами	Розрахувати кількість легуючої домішки фосфору, необхідної для введення в розплав кремнію масою 0,8 кг, з якого повинен бути вирощений монокристал n-типу електропровідності з питомим опором 150 Ом·см, масою 0,5 кг і діаметром 40 мм. Процес проводиться у вакуумі в тиглі з природного кварцу; швидкість росту монокристала 1,5 мм/хв.
17	Фізико-хімічні і хімічні властивості кремнію	Вирощується монокристал кремнію методом Чохральського у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$ . Діаметр кристала $d_k = 60$ мм; діаметр тигля $d_r = 80$ мм. Швидкість кристалізації $f = 1,5 \text{ мм/хв}$ . Частота обертання кристала $n = 40 \text{ об/хв}$ ; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
18	Різка, шліфівка і поліровка напівпровідників	Розрахувати процес двостороннього нагріву пластини кремнію діаметром $d = 80$ мм і завтовшки $h = 20$ мм. Коефіцієнт тепловіддачі $\alpha = 1500 \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$ , $T_0 = 20^\circ \text{C}$ , $T_\infty = 700^\circ \text{C}$
19	Фосфід галію	Розрахувати рівноважний коефіцієнт розподілу галію в германії і ефективний коефіцієнт розподілу при вирощуванні монокристалів германію по методу Чохральського. Швидкість вирощування монокристала $f = 1,5 \text{ мм/хв}$ . Частота обертання монокристала - 40 об/хв.
20	Основні і допоміжні матеріали	Розрахувати процес двостороннього нагріву пластини кремнію діаметром $d = 80$ мм і завтовшки $h = 20$ мм. Коефіцієнт тепловіддачі $\alpha = 1500 \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$ , $T_0 = 20^\circ \text{C}$ , $T_\infty = 700^\circ \text{C}$ .

## Продовження тем контрольних робіт

21	Компоненти напівпровідникових з'єднань і що легують елементи	Розрахувати кількість легуючої домішки фосфору, необхідної для введення в розплав кремнію масою 0,8 кг, з якого повинен бути вирощений монокристал n-типу електропровідності з питомим опором 150 Ом·см, масою 0,5 кг і діаметром 40 мм. Процес проводиться у вакуумі в тиглі з природного кварцу; швидкість росту монокристала 1,5 мм/хв.
22	Термоелектричні матеріали і тверді розчини напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються	Розрахувати рівноважний коефіцієнт розподілу галію в германії і ефективний коефіцієнт розподілу при вирощуванні монокристалів германію по методу Чохральського. Швидкість вирощування монокристала $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання монокристала - 40 об/хв.
23	Контейнерні матеріали	Вирощується монокристал кремнію методом Чохральського у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Діаметр кристала $d_k = 60$ мм; діаметр тигля $d_T = 80$ мм. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 40$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
24	Властивості селену	Вирощується монокристал кремнію методом Чохральського у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Діаметр кристала $d_k = 60$ мм; діаметр тигля $d_T = 80$ мм. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 40$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
25	Витягання селену з відходів кольорової металургії	Визначити граничну розчинність сурми в монокристалі германію, що вирощується з розплаву, що містить 1% (ат.) Sb, в умовах, при яких $k_{эфф} = 1 \cdot 10^{-2}$ .
26	Напівпровідникові з'єднання A <sup>II</sup> B <sup>VI</sup>	Розрахувати розподіл галію в розплаві в стаціонарному процесі зонної перекристалізації германію. Довжина розплавленої зони $l = 1$ см. Швидкість кристалізації $f = 0,088; 0,175$ і $0,35$ мм/хв. Початкова концентрація домішки в злитку рівна $N_0 = 2 \cdot 10^{18}$ ат/см <sup>3</sup> .
27	Витягання селену з відходів сернокислотного і целюлозно-паперових виробництв	Розрахувати процес двостороннього нагріву пластини кремнію діаметром $d = 80$ мм і завтовшки $h = 20$ мм. Коефіцієнт тепловіддачі $\alpha = 1500$ Дж/м <sup>2</sup> ·с·К), $T_0 = 20^\circ$ С, $T_\infty = 700^\circ$ С.
28	Карбід кремнію	Проводиться зонна перекристалізація (ЗП) германію у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Довжина розплавленої зони $l = 20$ мм, ширина поверхні розплавленої зони $b = 15$ мм. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву германію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 0,5$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.

## Продовження тем контрольних робіт

29	Витягання селену з вторинної сировини	Вирощується монокристал кремнію методом бестигельної зонної перекристалізації (БЗП) у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Діаметр кристала $d_k = 15$ мм, довжина розплавленої зони $l = 10$ мм. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 3$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
30	Отримання високочистого селену	Вирощується монокристал кремнію методом Чохральського у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Діаметр кристала $d_k = 60$ мм; діаметр тигля $d_T = 80$ мм. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 40$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
31	Фізико-хімічні і хімічні властивості германію	Розрахувати кількість легуючої домішки фосфору, необхідної для введення в розплав кремнію масою 0,8 кг, з якого повинен бути вирощений монокристал n-типу електропровідності з питомим опором 150 Ом·см, масою 0,5 кг і діаметром 40 мм. Процес проводиться у вакуумі в тиглі з природного кварцу; швидкість росту монокристала 1,5 мм/хв.
32	Напівпровідникові з'єднання $A^{III}B^V$	Розрахувати рівноважний коефіцієнт розподілу галію в германії і ефективний коефіцієнт розподілу при вирощуванні монокристалів германію по методу Чохральського. Швидкість вирощування монокристала $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання монокристала - 40 об/хв.
33	Методи синтезу напівпровідникових з'єднань	Розрахувати розподіл галію в розплаві в стаціонарному процесі зонної перекристалізації германію. Довжина розплавленої зони $l = 1$ см. Швидкість кристалізації $f = 0,088; 0,175$ і $0,35$ мм/хв. Початкова концентрація домішки в злитку рівна $N_0 = 2 \cdot 10^{18}$ ат/см <sup>3</sup> .
34	Джерела германієвої сировини	Проводиться зонна перекристалізація (ЗП) германію у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Довжина розплавленої зони $l = 20$ мм, ширина поверхні розплавленої зони $b = 15$ мм. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву германію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 0,5$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
35	Витягання германію з первинної і вторинної сировини	Розрахувати процес двостороннього нагріву пластини кремнію діаметром $d = 80$ мм і завтовшки $h = 20$ мм. Коефіцієнт тепловіддачі $\alpha = 1500$ Дж/м <sup>2</sup> ·с·К), $T_0 = 20^\circ$ С, $T_\infty = 700^\circ$ С.

## Продовження тем контрольних робіт

36	Вирощування об'ємних монокристалів германію	Проводиться зонна перекристалізація (ЗП) германію у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Довжина розплавленої зони $l = 20$ мм, ширина поверхні розплавленої зони $b = 15$ мм. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву германію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 0,5$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
37	Розрахунки легування германію	Розрахувати кількість легуючої домішки фосфору, необхідної для введення в розплав кремнію масою 0,8 кг, з якого повинен бути вирощений монокристал n-типу електропровідності з питомим опором 150 Ом·см, масою 0,5 кг і діаметром 40 мм. Процес проводиться у вакуумі в тиглі з природного кварцу; швидкість росту монокристала 1,5 мм/хв.
38	Отримання чистого полікристалічного кремнію	Вирощується монокристал кремнію методом бестигельної зонної перекристалізації (БЗП) у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Діаметр кристала $d_k = 15$ мм, довжина розплавленої зони $l = 10$ мм. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 3$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.
39	Вирощування об'ємних монокристалів кремнію	Вирощується монокристал кремнію методом Чохральського у вакуумі. Легуюча домішка - миш'як. Коефіцієнт випаровування домішки з розплаву кремнію $k_n = 4,1 \cdot 10^{-5}$ см/с. Діаметр кристала $d_k = 60$ мм; діаметр тигля $d_r = 80$ мм. Швидкість кристалізації $f = 1,5$ мм/хв. Частота обертання кристала $n = 40$ об/хв; Розрахувати відносну зміну концентрації домішки по довжині з урахуванням випаровування і без нього і побудувати графік.

## ТЕМИ ДЛЯ ВИКОНАННЯ САМОСТІЙНИХ РОБІТ

1. Класифікація напівпровідникових матеріалів
2. Розрахунки легування кремнію
3. Поведінка домішок в кристалі напівпровідника
4. Отримання товарного двоокису і чистого полікристалічного германію
5. Вплив домішок на кристалізацію розплавів
6. Антимоніди індію і галію
7. Кристалізаційні процеси очищення
8. Ефективний коефіцієнт розподілу
9. Методи отримання фосфіду індію
10. Особливості кристалізації розплавів напівпровідникових з'єднань
11. Кристалізаційні процеси для отримання кристалів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються
12. Використання розплавів не стехіометричного складу для отримання кристалів напівпровідникових з'єднань, що розкладаються і тугоплавких
13. Методи вирощування напівпровідників з розплаву
14. Класифікація високо чистих речовин
15. Арсенід галію
16. Зонна структура кристалів
17. Поводження з високо чистими речовинами
18. Фізико-хімічні і хімічні властивості кремнію
19. Різка, шліфовка і поліровка напівпровідників
20. Фосфід галію
21. Основні і допоміжні матеріали
22. Компоненти напівпровідникових з'єднань і що легують елементи
23. Термоелектричні матеріали і тверді розчини напівпровідникових з'єднань, що не розкладаються
24. Контейнерні матеріали
25. Властивості селену

26. Витягання селену з відходів кольорової металургії
27. Напівпровідникові з'єднання  $A^{II}B^{VI}$
28. Управління розподілом домішки при вирощуванні монокристалів германію
29. Витягання селену з відходів серно кислотного і целюлозно-паперових виробництв
30. Карбід кремнію
31. Витягання селену з вторинної сировини
32. Отримання високо чистого селену
33. Методи отримання рівномірно легованих по довжині монокристалів напівпровідників
34. Фізико-хімічні і хімічні властивості германію
35. Напівпровідникові з'єднання  $A^{III}B^V$
36. Склад шихти і управління шихтою при отриманні технічного (металургійного) кремнію
37. Методи синтезу напівпровідникових з'єднань
38. Джерела германієвої сировини
39. Витягання германію з первинної і вторинної сировини
40. Методи отримання фосфіду бору
41. Вирощування об'ємних монокристалів германію
42. Розрахунки легування германію
43. Отримання чистого полікристалічного кремнію
44. Вирощування об'ємних монокристалів кремнію
45. Виробництво технічного (металургійного) кремнію
46. Управління розподілом домішки при вирощуванні монокристалів кремнію
47. Методи кристалізаційного очищення напівпровідникових матеріалів
48. Параметри кристалізаційного процесу
49. Методи отримання фосфіду галію
50. Поведінка домішок в напівпровідникових матеріалах