

### **Змістовий модуль 3. Загальні основи вирощування кристалів і кристалізація розплавів.**

**Тема 3.** Загальні положення процесів вирощування кристалів і кристалізація розплавів.

Дефекти структури и процеси вирощування кристалів. Кристалізація розплавів. Методи вирощування кристалів.

#### *Загальні основи вирощування кристалів і кристалізація розплавів*

Отримання кристалів напівпровідників здійснюють в основному методами, які ділять на дві групи: кристалізація з розплаву і з газової фази. Методи вирощування з розплаву кристалів елементарних і складних речовин мають ряд переваг. Це висока швидкість росту, достатньо хороша відтворюваність властивостей і можливість отримання великих кристалів. Проте ця група методів непридатна для матеріалів, які плавляться з розкладанням, або, якщо спостерігається фазовий перехід в твердому стані. Окрім цього, для деяких речовин, наприклад для оксидів, потрібне використання достатньо високих температур, що також обмежує застосування рідкофазних методів.

Швидкість росту кристала у всіх випадках визначатиметься двома чинниками: швидкістю утворення зародків кристалізації і швидкістю відведення тепла від фронту кристалізації. На формування кристала з розплаву істотний вплив надає і форма фронту кристалізації, оскільки зростання кристала завжди відбувається в напрямку, перпендикулярному фронту кристалізації. Форма фронту кристалізації залежить від способу нагріву і відведення тепла від розплаву і кристал, що росте. Якщо тепло відводиться з периферійної частини кристала, то фронт кристалізації може мати увігнуту форму. Це спостерігається при вирощуванні монокристалів безпосередньо в контейнері, наприклад по методу направленої кристалізації. При витягуванні кристала з розплаву тепло відводиться через кристал, що

росте, і фронт кристалізації при цьому може мати опуклу форму. Вочевидь, що в обох випадках в кристалі виникатиме додаткова напруга, проте опуклий фронт є найбільш переважним, оскільки в цьому випадку збільшується вірогідність зникнення в процесі зростання побічних центрів кристалізації.

Слід також враховувати, що практично в будь-якому розплаві присутні домішки, а реальні процеси кристалізації завжди пов'язані з відносно великими швидкостями росту так, що рівновага між розплавом і кристалом, що росте, не встигає встановлюватися, тобто домішка що відтиснеться від фронту кристалізації (при  $K < 1$ ) не встигає рівномірно розподілитися по розплаву і накопичується поблизу фронту кристалізації. Це приводить до так званого концентраційного переохолодження. Таке явище виникає при недостатньо крутому градієнті температур в експериментальній установці і приводить до переохолодження рідини поблизу фронту кристалізації, оскільки температура плавлення шару виявляється вищою за фактично існуючий розподіл температури (рис. 3.1). У переохоложеній рідині можуть спонтанно виникати нові центри кристалізації, внаслідок чого велика вірогідність зростання полікристала. Щоб уникнути цього необхідно створювати як можна крутіший градієнт температур (рис.3.1, б).

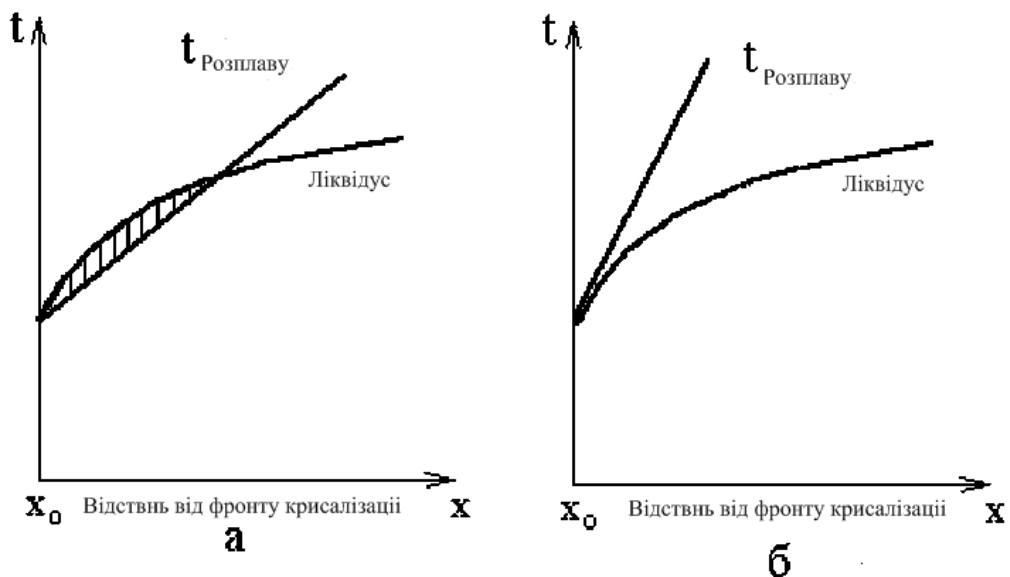


Рисунок 3.1 – Кристалізаційне переохолодження (а) і спосіб його усунення (б)

При вирощуванні монокристалів використовують ряд технічних прийомів, наприклад, встановлення теплового екрану, що дозволяє ліквідувати або значно понизити вплив вказаних недоліків.

Вирощування кристалів може здійснюватися як з монокристалічною затравкою, так і без неї. В цьому випадку використовують капіляр, який сприяє розвитку кристалічного зародка в одному напрямі.

Всі методи вирощування монокристалів з розплаву можна умовно розділити на три групи: направлена кристалізація в контейнері; витягування кристала з розплаву і зростання кристала на «п'єдесталі». Процес може здійснюватися в інертному середовищі, у вакуумі або в атмосфері якогось газу. У останньому випадку вирощування кристала проводять, якщо дана речовина частково розкладається з виділенням газоподібного компоненту.

Розглянемо деякі найбільш поширені методи вирощування монокристалів кристалізацією з розплавів (рис. 3.2).

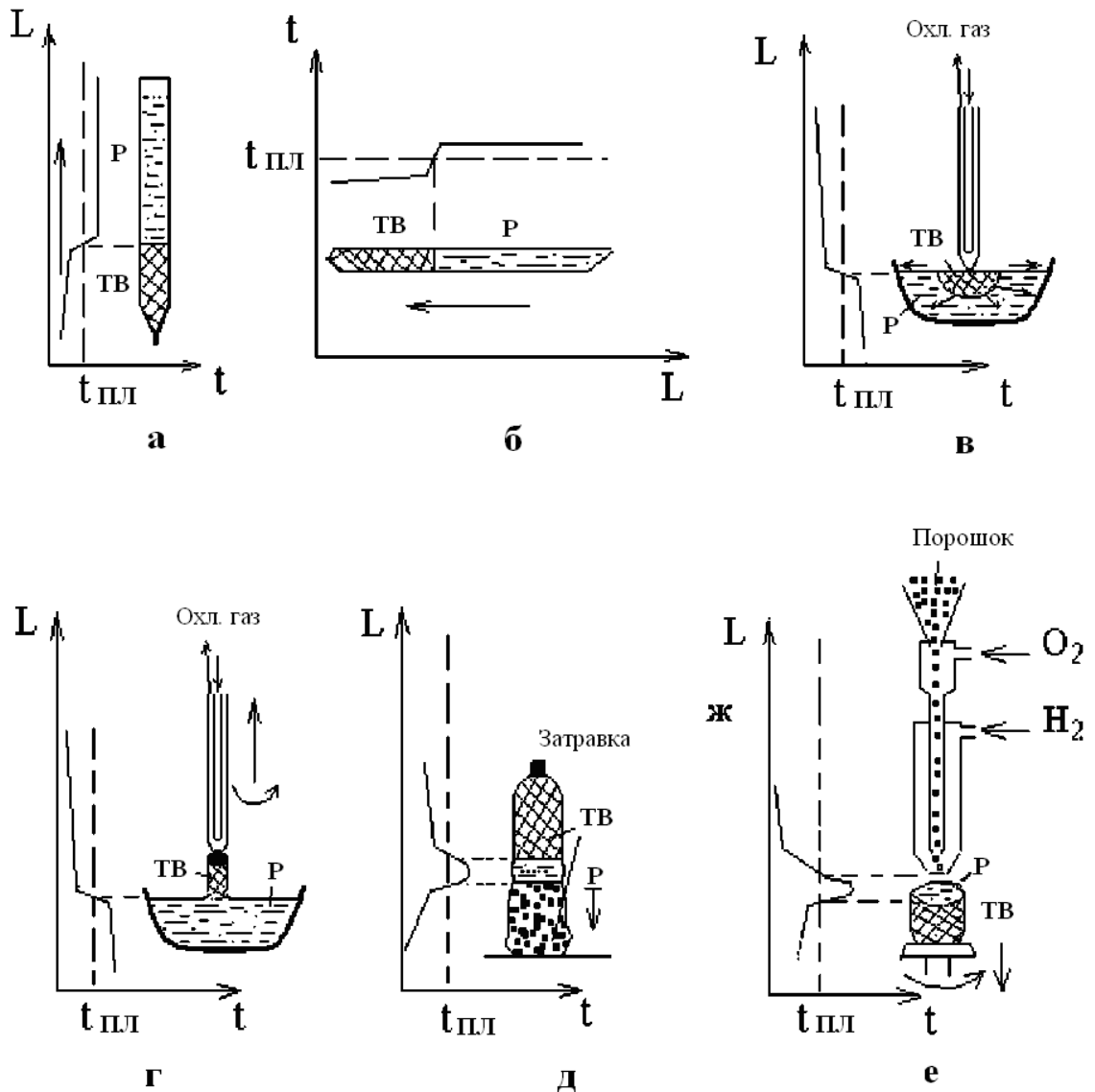


Рисунок 3.2 – Схематичне зображення методів вирощування монокристалів. Направлена кристалізація у вертикальному (а) і горизонтальному (б, в) контейнерах; витягування монокристала з розплаву (г); вирощування на «п'єдесталі» по методу Хорна (д) і Вернейля (е)

Направлена кристалізація найчастіше здійснюється в контейнерах вертикальної або горизонтальної форми, причому розплав кристалізується поступово від одного кінця контейнера до іншого (рис. 3.2, а, б). Вирощування кристала цим методом зазвичай суміщають з його очисткою. Розглянемо більш детально деякі з варіантів направленої кристалізації.

По методу Шубникова (1924 р.) використовується вертикальний контейнер (рис. 3.2, а), причому він має на кінці капіляр для утворення

одного зародка. Піч з температурним градієнтом переміщається відносно контейнера.

Горизонтальний варіант направленої кристалізації по методу Бріджмена (1925 р.) використовує контейнер, що має конічну верхню частину, що сприяє утворенню єдиного зародка. В цьому випадку контейнер переміщається відносно печі.

Метод Стокбакера (1939 р.) аналогічний методу Бріджмена, тільки в цьому випадку використовуються дві печі, між якими встановлюється металевий тепловий екран для збільшення температурного градієнта, що сприяє дифузійному відтисненню домішок углиб розплаву і покращує умови очищення вирощуваного монокристала.

Метод Киропулоса (1926 р.) частіше використовується для вирощування кристалів великого діаметру (рис. 3.2, в). Кристалізація розплаву здійснюється в контейнері за рахунок відведення тепла через точковий контакт розплаву з охолоджуванним «пальцем» з затравкою, який вводиться в поверхневу частину розплаву в середину контейнера, що має невелику глибину. Відведення тепла в цьому варіанті направленої кристалізації здійснюється через кристал, що росте, що робить профіль фронту кристалізації опуклим, що, як вже наголошувалося, переважніше.

По методу Капіци (1928 р.) використовується горизонтальний варіант направленої кристалізації (див. рис. 3.2, б) з монокристалічною за-травкою на кінці. В принципі, цей метод аналогічний методу Бріджмена.

Вибір вертикального або горизонтального варіанту направленої кристалізації найчастіше обумовлений різницею в щільності розплаву і твердої фази даної речовини. Якщо щільність твердої фази менша, що спостерігається, наприклад, для кремнію і інших алмазоподібних напівпровідників, то для уникнення спливання кристала використовують горизонтальний варіант. У всіх випадках направленої кристалізації, окрім методу Киропулоса, відведення тепла здійснюється через периферійну частину, роблячи фронт кристалізації увігнутим, тобто менш переважним для вирощування кристала.

Витягування кристала з розплаву було вперше використане Нансеном в 1915 р. Для вирощування кристала він використовував монокристалічну приманку, яка встановлювалася на охолоджуваному вертикальному штоці, з малою швидкістю що переміщається вгору.

Метод Чохральського (1918 р.) один з найбільш поширених методів вирощування напівпровідникових кристалів (рис. 3.2, з). Він є подальшим вдосконаленням методу Нансена. У цьому методі може використовуватися як готова монокристалічна затравка, так і затравка, вирощена в капілярі, укріпленому на кінці охолодженого вертикального пальця, який ще і обертається навколо осі. Обертання кристала при витягуванні з розплаву покращує умови кристалізації і очищення монокристала від домішок за рахунок кращого перемішування розплаву поблизу фронту кристалізації. Для з'єднань, що розкладаються, наприклад напівпровідників групи  $A^{III}B^V$ , процес проводять в запаяній ампулі. Витягування монокристала здійснюють переміщенням зовнішнього магніта уздовж камери вирощування. Такий процес вимагає використання підвищеного тиску легколетючого компоненту і використовується порівняно рідко.

Вирощування монокристалів на «п'єдесталі» по методу Хорна (1952 р.) (рис. 3.2, д) здійснюється таким чином. Полікристалічна заготовка, що виконується найчастіше звичайним пресуванням порошкоподібної початкової сировини, поміщається в піч із зоною, що переміщається (плаваючою). У розплавлену частину (зону) вводиться монокристалічну затравку. Готовий кристал утворюється за допомогою повільного переміщення розплавленої зони уздовж пресованої заготовки. Іноді його просто витягають з розплавленої частини, яка поволі переміщується у зворотному напрямі. По суті, це комбінація методів витягування з розплаву і зонної плавки.

По методу Вернейля (1902 р.) початковий порошкоподібний матеріал подається в полум'я пальника з температурою вище за його температуру плавлення, наприклад водневою, де розплавляється. Розплав кристалізується на готовій затравці, яка поміщається на тугоплавкий п'єдестал і обертається (рис. 3.2, е). У міру зростання розплавленої зони, порошок додають в полум'я пальники, поволі пересуваючи п'єдестал разом з приманкою вниз, що забезпечує необхідну швидкість кристалізації. Полум'я пальника регулюють так, що у верхній частині речовина залишається в розплавленому стані і зчіплюється з рештою частини завдяки поверхневому натягненню. Цей метод використовується для вирощування монокристалів оксидів з високою температурою плавлення, наприклад  $Al_2O_3$  (рубін, сапфір),  $ZrO_2$  та ін. Його істотним недоліком є важкість отримання кристалу великого діаметру і постійного перетину.