

*Министерство общего и профессионального образования  
Российской Федерации*

**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

---

621. 382

# **ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Учебное пособие для студентов  
заочной и дневной форм обучения  
(специальность 200200 "Микроэлектроника и  
полупроводниковые приборы")

**Новосибирск  
1999**

621.382

Учебное пособие по дисциплине "Технология материалов и изделий электронной техники" предназначены для студентов факультета РЭФ заочной и дневной форм обучения специальности 200200 "Микроэлектроника и полупроводниковые приборы). Учебное пособие составлено на основании действующего Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования для подготовки инженеров специальности 200200 "Микроэлектроника и полупроводниковые приборы".

Составители: *к.ф.-м.н., доц. А.В. Каменская;*

Рецензент: *к.ф.-м.н., доц. Н.И. Фирсов.*

Работа подготовлена на кафедре  
полупроводниковых приборов и микроэлектроники

В учебное пособие изложены основы технологических схем получения, очистки важнейших полупроводниковых материалов, используемых в электронной технике.

© Новосибирский государственный  
технический университет, 1999 г.

## 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

Для выращивания монокристаллов можно использовать процессы кристаллизации из расплавов, из паровой фазы или из растворов кристаллизующегося вещества в соответствующем растворителе.

Выбор метода выращивания монокристаллов каждого данного вещества основывается в первую очередь на изучении его физических и химических свойств. Так, если вещество характеризуется очень высокой температурой плавления, большой упругостью пара и большой химической активностью, то практически процесс выращивания монокристаллов из расплава может оказаться настолько трудно осуществимым, что целесообразнее применить более медленные и менее производительные процессы выращивания из паровой фазы или из раствора.

Некоторые свойства веществ нередко ограничивают выбор метода выращивания; особое значение при этом имеет их химическая активность. Выращивание монокристаллов полупроводников осуществляют с целью получения материала с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами, которые зависят от природы и концентрации примесей, присутствующих в решетке кристалла. Поэтому выбранный метод должен в первую очередь обеспечивать сохранение чистоты исходных веществ и возможность введения в решетку кристалла соответствующей примеси.

В основу общей классификации методов выращивания положены природа и состав питающей фазы:

- 1) рост из расплавов чистых веществ и расплавов, легированных примесями;
- 2) рост из растворов кристаллизующего вещества в чистом растворителе или в растворителе, содержащем примесь;
- 3) рост из паровой фазы, когда она состоит из атомов или молекул элементов, образующих кристалл, и когда она состоит из различных химических соединений атомов, образующих кристалл.

Все технологические методы выращивания монокристаллов из расплавов можно разделить на две группы:

- а) тигельные методы;
- б) бестигельные методы.

Выбор того или иного метода зависит в первую очередь от физических и физико-химических свойств материалов. Общим для этих методов является то, что во всех случаях направленная кристаллизация обеспечивается созданием и поддержанием температурного градиента и механическим перемещением границы раздела кристалл — расплав через зону температурного градиента.

### 1.1 ТИГЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

*Направленная кристаллизация в тигле или лодочке.*

При наиболее старом и еще широко используемом методе Бриджмена расплав и растущий кристалл находятся или в тигле (рис. 1, а) или в лодочке (рис. 1, б). Тигель или лодочка, изготовленные из более тугоплавкого материала, чем вещество кристалла, заполняется полукристаллическим материалом, помещается в печь и нагревается до температуры выше точки плавления. Затем тигель с расплавом охлаждают так, чтобы кристаллизация начиналась с заостренного конца. Поскольку объем расплава, находящийся в конусообразной части тигля, невелик, то вероятность образования одного центра кристаллизации увеличивается. Дальнейшее охлаждение проводят так, чтобы изотермическая поверхность, близкая к точке плавления вещества, перемещалась от конца тигля вверх через весь расплав. При этом происходит рост зародыша или зародышей, возникших в заостренном конце тигля; в результате получается слиток, повторяющий форму и размер тигля. Слиток будет монокристаллическим, если в заостренной части тигля спонтанно образовался единственный зародыш.

При выращивании кристаллов в тигле, расположенном в вертикальной печи сопротивления, невозможность наблюдения за фронтом кристаллизации не позволяет использовать монокристаллические затравки. Большим недостатком этого метода является также то, что растущий кристалл находится в контакте со стенками тигля. Поскольку полупроводниковые материалы характеризуются неплотно упакованными структурами, объем кристалла больше объема расплава, а поэтому в образующемся кристалле возникают большие механические напряжения.

Методы направленной кристаллизации в лодочке широко используются при выращивании монокристаллов полупроводниковых веществ, разлагающихся при плавлении.

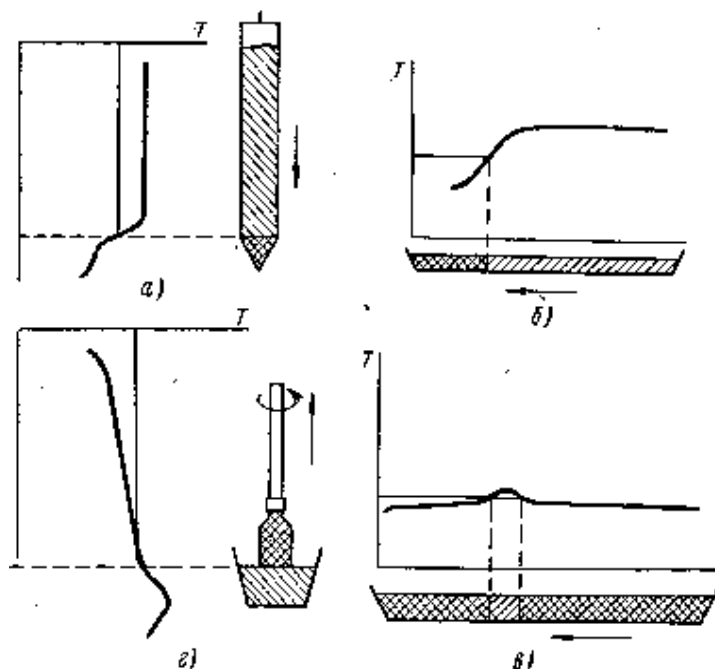


Рис. 1 Тигельные методы выращивания монокристаллов из расплавов:  
а, б – метод Бриджмена “вертикальный” и “горизонтальный”;  
в – зонная плавка в лодочке; г – метод Чохральского

#### *Зонная плавка в лодочке*

Рассмотрим технологию процесса кристаллизации. Расположим в одном конце лодочки монокристаллическую затравку, а остальную ее часть заполним поликристаллическим материалом. Поместим лодочку в кварцевую трубку, где создадим атмосферу инертного газа; для нагрева используют или узкую печь сопротивления (два - три витка закрученной в спираль проволоки), или двух-, трех витковый индуктор, питаемый высокочастотным генератором. Эти источники нагрева позволяют создать в монокристаллической

затравке узкую зону расплава (рис. 1, в). Перемещая источник нагрева вдоль кварцевой трубки, обеспечим передвижение зоны расплава вдоль обрабатываемого слитка. При движении зоны с одного края будет происходить кристаллизация, а с другого — расплавление материала. При использовании монокристаллической затравки создаются условия, позволяющие превратить весь слиток в монокристалл.

С точки зрения процесса кристаллизации метод зонной плавки мало чем отличается от метода Бриджмена. Используя одну печь для создания температурного «фона» вдоль всего слитка (температура ниже температуры плавления вещества) и вторую печь, передвигающуюся вдоль всего слитка, для создания расплавленной зоны, имеем возможность контролировать температурный градиент у фронта кристаллизации и создавать условия для повышения структурного совершенства монокристалла. Преимуществом этого метода является то, что время, в течение которого расплав находится в контакте с материалом лодочки, намного меньше, чем при методе Бриджмена, а потому загрязнение материала значительно меньше. Кроме того, используя данный метод, можно регулировать ширину расплавленной зоны и скорость ее перемещения, а также создавать вдоль слитка несколько отдельных расплавленных зон. Управление формой фронта кристаллизации, особенно по вертикали, является, однако, весьма сложной задачей, так как здесь большую роль играют относительные теплопроводности материала тигля и обрабатываемого вещества. Выбор материала для тигля в большинстве случаев ограничен и определяется физико-химическими свойствами обрабатываемого материала. Возможности этого метода имеют наибольшее значение для глубокой очистки материалов от примесей.

#### *Метод вытягивания (метод Чохральского)*

Выращивание монокристаллов германия, кремния и ряда других веществ методом вытягивания из расплавов является в настоящее время наиболее распространенным при промышленном производстве больших монокристаллов с контролируемыми и воспроизводимыми свойствами.

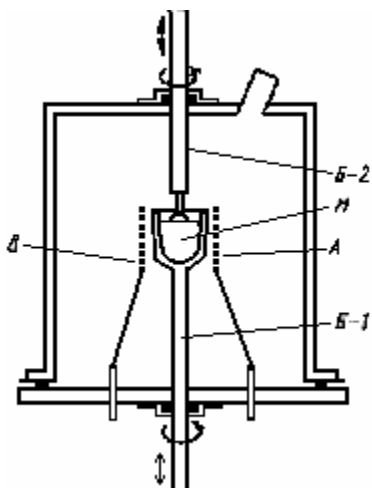


Рис. 2 Схема установки для выращивания монокристаллов методом Чохральского

охлаждаемый штوك Б-2. На нижнем конце штока Б-2 при помощи цангового крепления фиксируется монокристаллическая затравка кристаллизующего материала. При помощи соответствующих электроприводов штوك Б-2 может перемещаться вверх и вниз с любой заданной скоростью и вращаться с постоянной скоростью (5—100 об/мин).

Процесс проводится следующим образом. Тщательно протравленный, промытый и высушенный материал загружается в тигель; камера герметизируется и откачивается до получения вакуума или продувается чистым инертным газом. Тигель устанавливается на нужной высоте и приводится во вращение с постоянной скоростью (около 10 об/мин). При постепенном повышении мощности, подаваемой на нагреватель, материал доводится до плавления и выдерживается некоторое время в перегретом состоянии. Небольшой перегрев материала необходим для очистки расплава от нерастворимых примесей, главным образом окислов, которые неизбежно покрывают поверхность загруженного материала. В случае германия и кремния окислы  $\text{GeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , взаимодействуя с расплавом, удаляются за короткое время в виде летучих субокислов, которые осаждаются на всех холодных частях камеры. Чтобы избежать осаждения летучих соединений и примесей на монокристаллическую затравку, целесообразно во время предварительного нагрева расплава подвести затравку в горячую зону к зеркалу расплава. Когда зеркало расплава очистится, включается система автоматического регулирования температуры, которая доводит температуру расплава до значения, немного превышающего температуру плавления материала. Затравка медленно подводится к зеркалу расплава до установления с ним контакта, и штوك Б-2 мгновенно останавливается (момент контакта можно наблюдать визуально или фиксировать при помощи автоматического устройства). Расположение тигля по отношению к нагревателю, конфигурация нагревателя и вращение тигля должны обеспечить в расплаве соответствующее распределение температуры, при котором наиболее холодная точка будет находиться в центре зеркала расплава. Температура этой точки должна несколько превышать температуру плавления материала. Температура стенок тигля в течение всего процесса должна быть выше температуры плавления (во избежание паразитной кристаллизации на стенках тигля). При установлении контакта между перегретым расплавом и затравкой последняя оплавляется и граница раздела расплав - затравка оказывается расположенной над поверхностью зеркала расплава. Высота расположения границы раздела зависит от степени перегрева расплава и условий теплоотвода через затравку к водоохлаждаемому штоку. Наибольшая высота цилиндрического столба жидкости достигается тогда, когда его вес равен величине сил поверхностного натяжения, действующих на границе раздела:

$$2 \pi \rho \sigma = h \rho_{\text{ж}} \pi r^2 g \quad (1)$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение;  $r$  - радиус столба жидкости;  $h$  - высота столба жидкости;  $\rho_{\text{ж}}$  - удельный вес жидкости;  $g$  - ускорение силы тяжести.

Если расплав оказывается сильно перегретым, то через короткий промежуток времени происходит разрыв столба; если же температура расплава слишком низка, то в расплаве вокруг затравки создается область переохлаждения и при неподвижном штоке начинается заметное наращивание кристалла на затравку.

Вытягивание кристалла необходимо начинать при промежуточной между двумя этими случаями температуре расплава, т. е. когда затравка сцеплена с расплавом и не происходит еще роста кристалла. При вытягивании кристаллизация происходит у границы раздела. Диаметр вытягиваемого слитка зависит от воздействия скорости вытягивания и величины температурного градиента на границе раздела. Количество тепла, выделяющегося у границы раздела, пропорционально количеству материала, кристаллизующегося в единицу времени. С увеличением скорости вытягивания увеличивается количество выделяемой в единицу времени скрытой теплоты кристаллизации и снижается величина температурного градиента на границе раздела. При этом диаметр слитка самопроизвольно уменьшается, в связи с чем уменьшается выделение теплоты кристаллизации и соответственно устанавливается значение градиента температуры, отвечающее новым условиям роста. При постоянных условиях теплоотвода и скорости вытягивания повышение мощности нагрева вызывает уменьшение диаметра слитка, а понижение - его увеличение.

Очевидно, что любые изменения теплового баланса на границе раздела нарушают установившиеся условия роста и должны сопровождаться возникновением различных структурных нарушений. При выра-

щивании легированных кристаллов неконтролируемые изменения условий выращивания вызывают неравномерности распределения примесей на границе раздела, что также способствует возникновению структурных нарушений.

Обязательным условием для выращивания монокристаллов высокого качества является высокая стабильность скорости вытягивания, скоростей - вращения нижнего и верхнего штоков и постоянство мощности, подводимой к источнику нагрева тигля.

Основными преимуществами метода Чохральского по сравнению с другими методами выращивания монокристаллов являются следующие. Кристалл формируется в свободном пространстве,

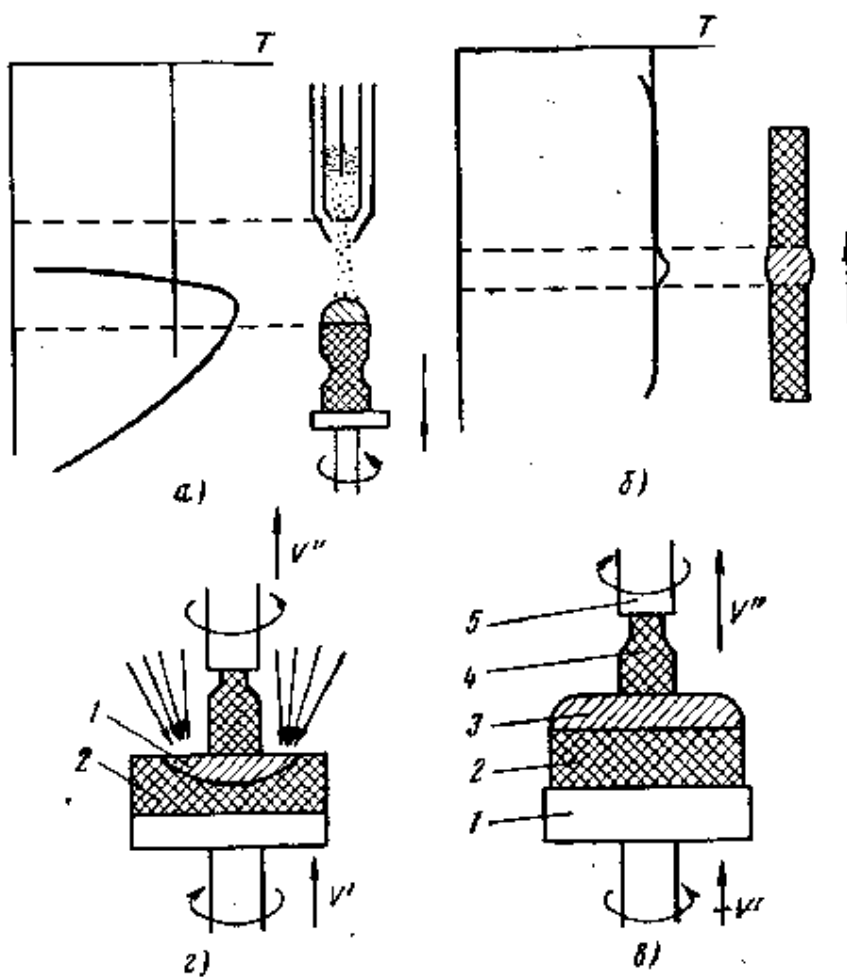


Рис. 3 Безтигельные методы выращивания монокристаллов из расплавов:  
а - метод Вернейля; б - вертикальная зонная плавка;  
в - вытягивание из "капли"; г - вытягивание из "лужи";

не испытывая никаких механических воздействий со стороны тигля; размеры растущего кристалла можно произвольно изменять в пределах конструкции установки. Распределение температур в расплаве и на границе раздела можно изменять по желанию оператора. Скорость вытягивания и скорость вращения кристалла и тигля определяются оператором, который имеет возможность визуально наблюдать за процессом роста.

## 1.2 БЕСТИГЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Выбор материала для изготовления тиглей во многих случаях ограничивает возможности применения тигельных методов выращивания монокристаллов. Основным при выборе материала является выявление возможных взаимодействий между тиглем и расплавом. Например, при выращивании монокристаллов кремния и арсенида галлия используют кварцевые тигли и лодочки. Расплавленный кремний реагирует с кварцем при образовании монооксида, которая, растворяясь в кремний, насыщает раствор кислородом. Это приводит к тому, что монокристаллы кремния содержат около  $10^{17}$  атомов кислорода на  $1 \text{ см}^3$ . Присутствие кислорода в монокристаллах кремния оказывает специфическое и нередко отрицательное влияние на их свойства. При выращивании монокристаллов арсенида галлия при температурах выше  $900^\circ\text{C}$  происходит реакция между кварцем и расплавленным галлием, которая приводит к загрязнению расплава кремния. В случае тугоплавких веществ вообще нет материалов для изготовления тиглей. Поэтому все большее значение приобретают бестигельные методы выращивания монокристаллов из расплавов.

### *Метод Вернейля*

Прототипом всех бестигельных методов является метод Вернейля, который был изобретен более шестидесяти лет тому назад для промышленного производства искусственных монокристаллов сапфира и рубина. Принцип метода Вернейля заключается в следующем. С помощью нескольких кислородно-водородных горелок на верхнем торце вертикально расположенной затравки, закрепленной на вращающемся штоке, создается тонкий слой расплава (рис. 3, а). Из вибробункера, расположенного над затравкой, падает поток очень мелких частиц, которые успевают сильно разогреться или даже расплавиться за время прохождения через пламя горелки и затем попадают на поверхность расплавленного слоя. Таким образом, объем расплава постоянно растет. Далее шток опускается с небольшой скоростью, нижние слои расплава постепенно кристаллизуются, и в результате формируется монокристалл. Получить этим методом структурно совершенные кристаллы не удастся из-за трудностей управления распределением температур вдоль слитка и большого количества источников загрязнения.

### *Зонная плавка*

Для получения особо чистых монокристаллов кремния обычный метод зонной плавки в лодочке неприменим ввиду отсутствия материала, инертного по отношению к расплавленному кремнию. Поэтому используют метод бестигельной зонной плавки (рис. 3, б). Поликристаллический слиток кремния цилиндрической формы крепится в вертикальном положении к двум соосным водо-охлаждаемым штокам в герметичной камере. Штоки можно приводить во вращение с постоянной скоростью и перемещать на небольшие расстояния относительно друг друга внешним электроприводом. При помощи источника локализованного нагрева в нижней части слитка создается узкая зона расплава. Расплавленная зона удерживается силами поверхностного натяжения, действующими между расплавом и двумя твердыми поверхностями, до тех пор, пока вес расплава меньше сил поверхностного натяжения. При данном диаметре предельная длина зоны зависит от природы материала, т. е. от величины  $\sqrt{\sigma/d}$ , где  $\sigma$  - поверхностное натяжение на границе раздела кристалл - расплав, а  $d$  - удельный вес расплава. Передвигая источник нагрева вдоль слитка, можно перемещать расплавленную зону по слитку и осуществлять таким образом направленную кристаллизацию. Монокристалл можно получать с первого прохода: в один из зажимов крепится монокристаллическая затравка, а в другой - поликристаллическая заготовка, и исходная расплавленная зона создается в месте их стыковки. Для того чтобы слиток получался правильной геометрической формы, необходимо при проведении процесса вращать штоки в противоположных направлениях с довольно большой скоростью (30—50 об/мин). После продвижения расплавленной зоны вдоль всего слитка можно, снизив мощность источника нагрева, переместить его в исходное положение и повторить процесс много раз. Такое многократное перемещение расплавленной зоны необходимо, чтобы очистить материал от примеси.

### *Методы вытягивания*

Для того чтобы совместить чистоту бестигельного метода и возможность контроля структурного совершенства монокристаллов, вытягиваемых по методу Чохральского, были предложены различные варианты вытягивания из «капли» или из «лужи». Используя установку для бестигельной зонной плавки (рис. 3, в), закрепим на нижнем штоке 1 слиток 2, например, кремния, достаточно большого диаметра и оплавим его верхний конец на такую глубину, чтобы расплав 3 удерживался силами поверхностного натяжения. К верхнему шкоту 5, снабженному механизмом вытягивания, крепится монокристаллическая затравка 4. Можно выращивать монокристаллы небольшого диаметра, обладающие высокой чистотой и структурным совершенством. По мере вытягивания необходимо постепенно подавать заготовку в зону нагрева с такой скоростью, чтобы объем расплава оставался постоянным. Подбор скорости введения слитка в зону расплавления является наиболее трудной операцией.

Другим вариантом этого метода является метод вытягивания из «лужи». При помощи электронно-лучевого или радиационного нагрева в центре слитка 2, довольно большого диаметра, создается расплавленная «лужа» 1 (рис. 3з). Нерасплавленная часть слитка служит тиглем. Создание такой лужи можно получить с помощью фокусирующей системы.

## 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯМИ

Имея дело с элементарными полупроводниками, германием и кремнием, наиболее часто осуществляют два типа процессов.

1. Кристаллизация элементарного полупроводника из его расплава, где он играет роль растворителя, а примесь — роль растворенного элемента. При этом целью кристаллизации является:

- а) очистка основного материала от всех загрязняющих его примесей;
- б) введение в решетку некоторой примеси с соответствующей концентрацией, распределенной по объему монокристалла согласно известному закону распределения. Чаще всего требуется обеспечить наиболее равномерное распределение одной или двух примесей.

2. Растворение основного полупроводникового материала, обладающего заданными электрофизическими свойствами, в некотором заданном объеме расплавленного металла или сплава с последующей его кристаллизацией при понижении температуры образованного раствора - расплава. При такой кристаллизации все примеси, находящиеся в кристалле полупроводника и в сплаве (считая примесями все компоненты сплава), перераспределяются между этим последним в жидком состоянии и выделяющимся из него твердым полупроводниковым материалом. Рекристаллизованный слой может оказаться обедненным в отношении некоторых примесей, находившихся в исходном кристалле, и обычно легирован одним или несколькими компонентами сплава.

В обоих случаях процесс кристаллизации осуществляют, чтобы получить полупроводниковый материал с новыми электрофизическими свойствами.

Согласно теории идеальных растворов при фазовых превращениях состав зарождающейся фазы может более или менее сильно отличаться от исходной фазы. Составы сосуществующих фаз, если принять, что они являются идеальными растворами, определяются уравнением Шредера-Ван-Лаара:

$$K = \ln \frac{N_{Am}}{N_{Aj}} = \frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0A}} \right), \quad (2)$$

где  $N_{Am}$  и  $N_{Aj}$  - концентрации примесей соответственно в твердой и жидкой фазах, которые далее будем обозначать  $S_{кр}$  и  $S_{ж}$ ;  $\Delta H_A$  - скрытая теплота плавления чистой примеси (принимается, что она не зависит от температуры);  $T_{0A}$  - температура плавления чистой примеси;  $T$  - температура плавления раствора.

Коэффициентом распределения примеси  $K$  называют отношение концентрации примеси в слое кристалла, который только что закристаллизовался, к средней концентрации примеси в расплаве:

$$K = \frac{C_{к\ p}}{C_{жс}} \quad (3)$$

## 2.1 КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВА ПОЛУПРОВОДНИКА, СОДЕРЖАЩЕГО ЛЕГИРУЮЩУЮ ПРИМЕСЬ

Рассмотрим поведение примеси при направленной кристаллизации расплава, например, при выращивании монокристалла по методу Чохральского. Если коэффициент распределения примеси равен единице, состав кристалла не будет отличаться от состава расплава; если больше единицы, содержание примеси в кристалле будет больше, чем в расплаве; если меньше единицы, тогда содержание примеси в растущем кристалле будет меньше, чем в расплаве. Из уравнения (2) следует, что коэффициент распределения больше единицы в тех случаях, когда примесь повышает температуру плавления чистого растворителя, и меньше единицы, когда она ее снижает.

Качественно процесс распределения можно объяснить с помощью элементарных процессов роста идеальных кристаллов. Процесс роста и сопровождающий его процесс внедрения примесей состоит из двух параллельно идущих процессов: перенос атомов примеси к поверхности раздела фаз и переход примесных атомов из жидкой в твердую фазу. Реакцию непосредственного перехода примесных атомов в растущий монокристалл можно рассматривать на основе понятия кристаллизационного давления. Согласно теории кристаллизационное давление проявляется как результат энергетического «поощрения» упорядоченного роста кристалла. Принцип энергетического поощрения заключается в том, что энергия осаждения частиц при росте каждого нового слоя, начинающегося после осаждения первой частицы (или первой группы частиц - двумерного зародыша), на плоскую грань кристалла превышает энергию осаждения первой частицы. Это происходит в результате того, что первая осевшая на плоскую грань частица создает дополнительные связи и облегчает присоединение в этой грани следующей частицы. Поэтому скорость тангенциального разрастания слоев больше, чем скорость их возникновения. Вследствие этого процесса роста возникает кристаллизационное давление. Оно возникает потому, что атомам кристаллизующегося вещества энергетически удобнее отложиться в очередном месте тангенциально разрастающегося слоя, чем совершать внеочередные энергетически менее вероятные приложения на поверхности незаконченного слоя. Благодаря этому происходит многократное отстранение примесных атомов нарастающими слоями. Если бы частицы могли присоединяться к кристаллу одинаково легко и не по порядку, то примесные атомы входили бы без энергетических препятствий в решетку в любых концентрациях.

Таким образом, кристаллизационное давление обуславливает ограниченное внедрение примеси в растущий кристалл. Количественно этот процесс характеризуется коэффициентом распределения. Коэффициент распределения зависит от размеров и кристаллохимического сходства внедряющихся атомов примеси с частицами кристалла. Чем больше это сходство, тем меньше кристаллизационное давление, тем легче примесь входит в кристалл.

При взаимодействии расплава с кристаллом на поверхности раздела, как при всякой гетерогенной реакции в многокомпонентной системе, возникают различия в составах поверхностного и внутренних слоев жидкой фазы. Так как количество примесных атомов, внедряющихся в кристалл в единицу времени, зависит от концентрации примесной компоненты вблизи фронта кристаллизации, то процессы переноса, способствующие выравниванию состава жидкой фазы, оказывают непосредственное влияние на скорость внедрения примесей в кристалл.

Если система расплав - кристалл находится в равновесии, то распределение примесной компоненты по объему расплава будет равномерным. Коэффициент распределения в этом случае называют равновесным.

Процесс роста кристалла сам по себе уже является отклонением от равновесных условий и количественно внедрение примесей в кристалл описывается не равновесным коэффициентом распределения, а некоторым эффективным коэффициентом распределения, который определяется как отношение концентрации примесей в твердой фазе к концентрации примесей в жидкой фазе. Отклонение

коэффициента распределения от его равновесного значения вызывается тем, что при направленной кристаллизации жидкая фаза уже не является гомогенной по своему составу.

При выращивании легированных монокристаллов методами направленной кристаллизации было обнаружено, что качество монокристаллов, т.е. их макро- и микроструктурное совершенство связано с более или менее высокой однородностью распределения в них примесей. Все особенности процессов кристаллизации, от которых зависят совершенство и однородность слитка, обуславливаются тремя главными факторами:

- а) кристаллографическими характеристиками растущего кристалла;
- б) распределением температур в системе кристалл-расплав;
- в) распределением примеси в кристалле и в расплаве.

## 2.2 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При выращивании кристалла с конечной скоростью из расплава, содержащего одну примесь, равновесный коэффициент распределения которой примем меньше единицы, атомы примеси оттесняются кристаллом и накапливаются в слое жидкости, примыкающем к кристаллу. В жидкости устанавливается градиент концентрации. Обозначим через  $C_{\text{мц}}$  установившуюся концентрацию примеси в слое жидкости, который соприкасается с кристаллом. Накопление атомов примеси в этом слое в начале выращивания растёт, потом достигается состояние, когда при постоянной скорости роста приток атомов примеси от растущего кристалла равен количеству, удаляемого от границы раздела в следствии явлений диффузии и движения жидкости.

$$C_{\text{кр}} = K_{\text{эфф}} C_{\text{мо}} (1-X)^{(K_{\text{эфф}}-1)} \quad (4)$$

При выращивании кристалла с постоянной скоростью ( $K_{\text{эфф}} = \text{const}$ ) распределение примеси по длине кристалла имеет вид, представленный на рис. 4 и описывается выражением 4.

Из этих графиков следует, что при данных условиях роста уровень легирования кристалла примесями и неравномерность её распределения по длине слитка зависят от природы примеси. При  $K < 1$  примеси скапливаются в конце слитка. Если  $K_{\text{эфф}}$  сильно отличается от 1, то в конце процесса вытягивания концентрация примеси в расплаве становится настолько высокой, что значение  $K_{\text{эфф}}$  уже не может более приниматься независимым от концентрации.

## 2.3 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПРИ ЗОННОЙ ПЛАВКЕ.

При перемещении расплавленной зоны по слитку образуются две поверхности раздела между жидкой и твердой фазами – плавящаяся и затвердевающая. Перераспределение примеси расплавленной зоной достигается главным образом в следствии процессов, протекающих на поверхности затвердевания. На плавящейся поверхности твердое вещество плавится и смешивается с содержанием зоны. На затвердевающей поверхности концентрация примесей в только что затвердевшей части обычно отличается от их концентрации в жидкости. Если примесь понижает точку плавления растворителя, то её концентрация в затвердевшей части будет меньше, чем в жидкой. Если же она повышает точку плавления растворителя, то её концентрация в кристалле будет больше, чем в расплаве. Таким образом, фронт кристаллизации при своем движении может оттеснять одни примеси и захватывать другие.

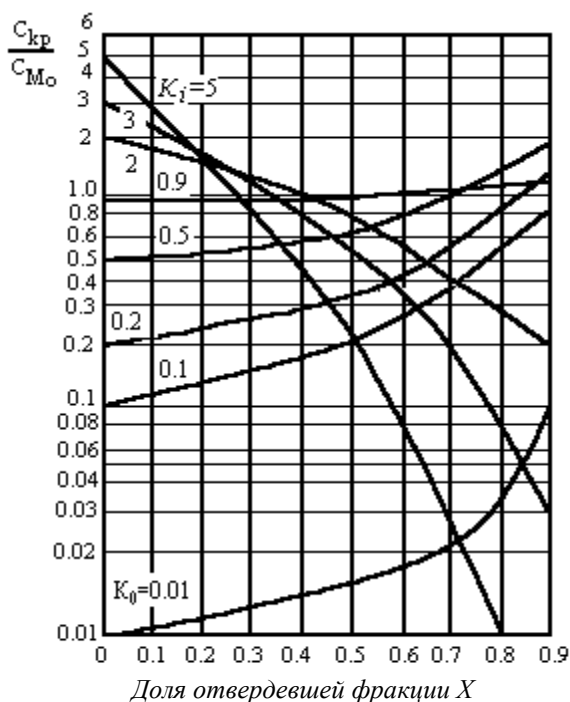


Рис. 4 Характер распределения примеси по длине кристалла (при различных значениях коэффициента распределения)

Эффективность зонной плавки можно выразить математически через параметры двоякого рода: характеристики аппаратуры (длина зоны, длина слитка, число проходов), и характеристику материала, т.е. коэффициент распределения  $K$ .

Поскольку при зонной плавке не происходит усреднения состава всей массы расплавленного материала, как это имеет место при применении метода Чохральского, для количественного описания характера распределения примесей после проведения процесса зонной плавки приходится рассматривать обработку однородно легированного по всей длине цилиндрического слитка (концентрация примеси  $C_0$ , общая длина слитка  $L$ , коэффициент распределения меньше единицы).

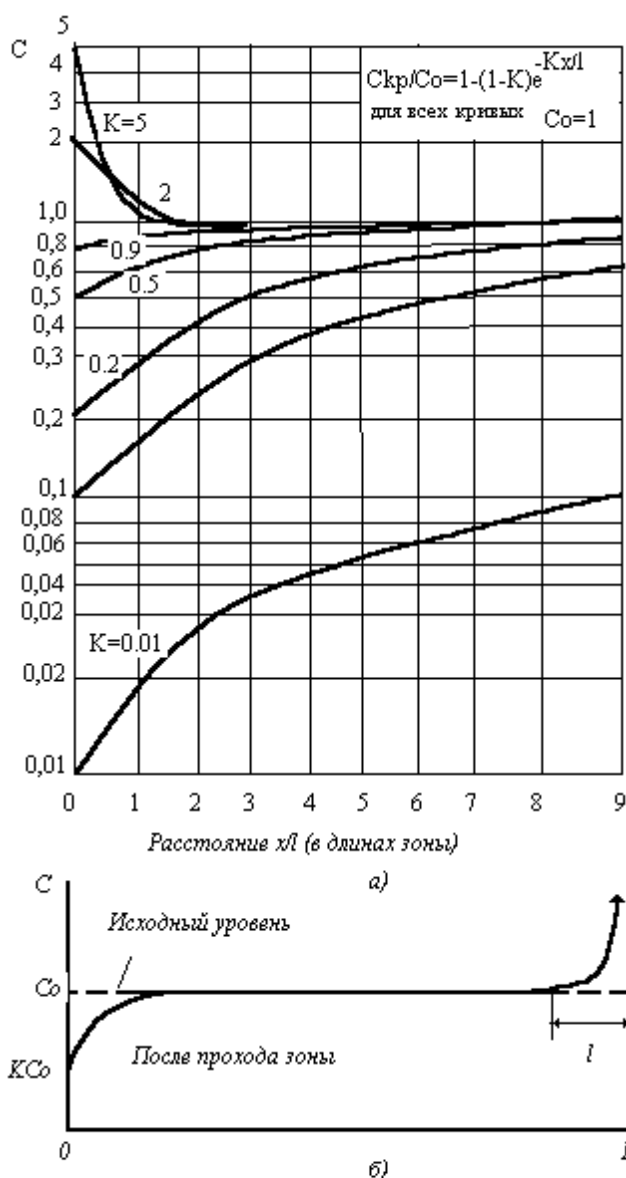


Рис. 5 Кривые распределения примесей после одного прохода зоны вдоль равномерно легированного слитка:

- а). расчетные кривые;
- б). схема распределения примесей;

(4). Поскольку общее содержание примеси в образце должно оставаться неизменным, площади начального участка под горизонталью и конечного над горизонталью должны быть равными друг другу.

Кривые на рис.5 нанесены для первых девяти длин зон образца, вся длина которого равна десяти таким длинам. В отличие от кривых направленной кристаллизации кривые для  $K < 1$  имеют вогнутость к низу. Следовательно, степень очистки за один проход должна быть меньше, чем за один процесс направленной кристаллизации. Путем относительного увеличения длины зоны по сравнению с длиной образца можно уси-

Распределение концентраций в кристалле, описываемое уравнением 4, можно выразить в приведенных координатах, которые представляют собой расстояния от начала образца, измеренные в единицах длины расплавленной зоны :

$$a = \frac{x}{l}$$

Приведенная длина кристалла будет  $A = \frac{L}{l}$

Характер изменения относительной концентрации примеси вдоль слитка можно выразить равенством

$$\frac{C_{кр}}{C_0} = 1 - (1 - K)e^{-Ka}$$

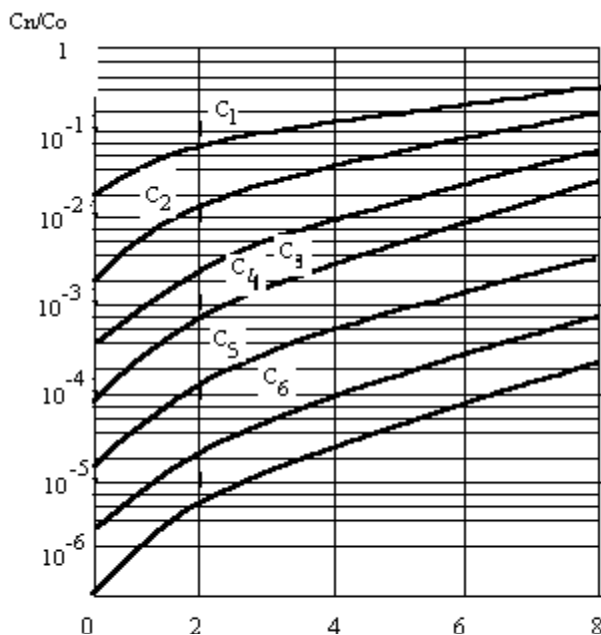
В приведенных координатах вид кривой относительной концентрации  $\frac{C_{кр}(0)}{C_0}$ ,

которая характеризует степень перераспределения примеси, не зависит от длины зоны. Поэтому результат первого прохода зоны, выраженный в координатах относительных концентраций и относительных длин, определяется только величиной эффективного коэффициента распределения примеси (рис. 5). Кривая имеет три различных участка: начальный, горизонтальный и конечный(рис. 5).

Начальный участок кривой соответствует области очистки, так как в ней концентрация примеси меньше средней. Горизонтальный участок соответствует области однородного состава. Эти два участка в математическом отношении являются единой областью, так как описываются одним уравнением. Третий участок характеризуется уравнением направленной кристаллизации

лить очистительный эффект единственного прохода. Предельным случаем является равенство длин зоны и образца, что означает направленную кристаллизацию.

Преимуществом зонной кристаллизации является то, что очищенные и загрязненные примесью участки пространственно разделены, и при повторном прохождении зоны происходит дальнейшая очистка начального участка слитка. Поскольку при втором и последующих проходах зоны концентрация примеси в расплаве пока он находится в начальных частях слитка, становится все меньше, то горизонтальный участок кривой, начало которого соответствует концентрации:  $C_0/K$  в зоне, все более сдвигается вправо. Однако,



Расстояние от начала слитка в длинах зоны

Рис. 6 Изменение распределения примесей в результате многократного прохождения зоны вдоль слитка

когда при втором проходе фронт зоны достигнет области направленной кристаллизации, происходит резкое обогащение расплава примесью и соответственно повышение ее концентрации в затвердевающих слоях. Таким образом, концентрирование примесей во время повторных проходов у конца слитка возрастает, но захватывает все большую часть слитка. Каждый новый проход зоны понижает концентрацию примеси в начальных участках и повышает протяженность загрязненной части слитка. Характер распределения примеси после нескольких последовательных проходов зоны представлен на рис.6. Из этого рисунка видно, что многократное прохождение зоны позволяет достичь высокой степени очистки материалов.

## 2.4 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОРОДНОЛЕГИРОВАННЫХ СЛИТКОВ

1. Для получения монокристаллов с равномерной и постоянной концентрацией легирующей приме-

и по длине слитка можно использовать принцип подпитки легированного расплава нелегированным расплавом того же вещества. Было предложено несколько различных способов подпитки расплава. Рассмотрим один из них.

Для поддержания постоянной концентрации легирующей примеси в расплаве при непрерывном выращивании монокристалла применяется двойной тигель в виде сообщающихся сосудов. Во внутренний тигель помещается материал с примесью, а во внешний – нелегированный материал. По мере вытягивания кристалла из внутреннего тигля происходит подпитка чистым расплавом из внешнего тигля, что позволяет компенсировать обогащение расплава оттеснением примеси от растущего кристалла. Путем подбора диаметров внутреннего и внешнего тиглей можно найти условия точной компенсации:

$$d_2 = d_1 \sqrt{K_{эфф}} \quad (5)$$

где  $K_{эфф}$  – эффективный коэффициент распределения примеси;  
 $d_1$  и  $d_2$  – соответственно диаметры внешнего и внутреннего тиглей.

Размеры отверстия, обеспечивающего сообщение между тиглями, должны быть рассчитаны так, чтобы можно было пренебречь диффузией примесей из внутреннего во внешний тигель. Обозначим через  $d$  диаметр отверстия, через  $l$  его высоту. Если через  $v_{ж}$  обозначить скорость течения расплава, через  $v_{кр}$  – скорость роста кристалла, через  $S$  – поперечное сечение кристалла и через  $D$  – коэффициент диффузии примеси в расплаве ( $D \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ ), то искомое условие будет:

$$v_{ж} \gg \frac{D}{l} \quad \text{и} \quad v_{ж} = \frac{S v_{кр}}{\pi \cdot d_2} \quad (6)$$

2. Регулировать состав расплава можно путем его взаимодействия с паровой фазой.

Если создать в объеме, окружающем систему расплав – растущий кристалл, паровую фазу, образованную атомами или молекулами легирующей примеси или одного из компонентов кристалла, то ее состав будет в равновесии с составом расплава. Процесс сегрегации, меняя состав расплава вызовет обмен летучими компонентами между расплавом и паровой фазой. Летучий компонент поступает в расплав и уходит из него через всю его свободную поверхность. Следует особо подчеркнуть, что перераспределение летучих компонентов между расплавом и свободным пространством над ним всегда имеет место, но кинетика обмена зависит с одной стороны от парциального давления летучего компонента, а с другой стороны от степени разреженности свободного пространства. Если свободное пространство заполнено инертным газом под давлением в несколько атмосфер, то скорость испарения летучего компонента сильно снижается.

Если установка, где производится выращивание кристалла имеет водо-охлаждаемые стены, то пары летучего компонента будут на них конденсироваться и его парциальное давление будет соответствовать температуре  $T \sim 300K$  и будет исчезающе малым. В этих условиях примесь непрерывно испаряется из расплава. Скорость испарения примеси характеризуемая величиной  $K_{жп}$ , зависит от величины давления инертного газа. Путем подбора величины давления инертного газа можно подобрать такую скорость испарения примеси, при которой испарение будет компенсировать распределение примеси при росте кристалла с данной постоянной скоростью  $v_{кр}$ . Так как испарение примеси происходит со свободной поверхности расплава, то в расплаве устанавливается некоторый градиент концентрации примеси. Например, если выращивание кристалла осуществляется методом Чохральского, то концентрация примеси в растущем кристалле будет убывать от центра кристалла к его периферии.

### 3. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ.

При рассмотрении применимости методов выращивания из растворов монокристаллов соединений с

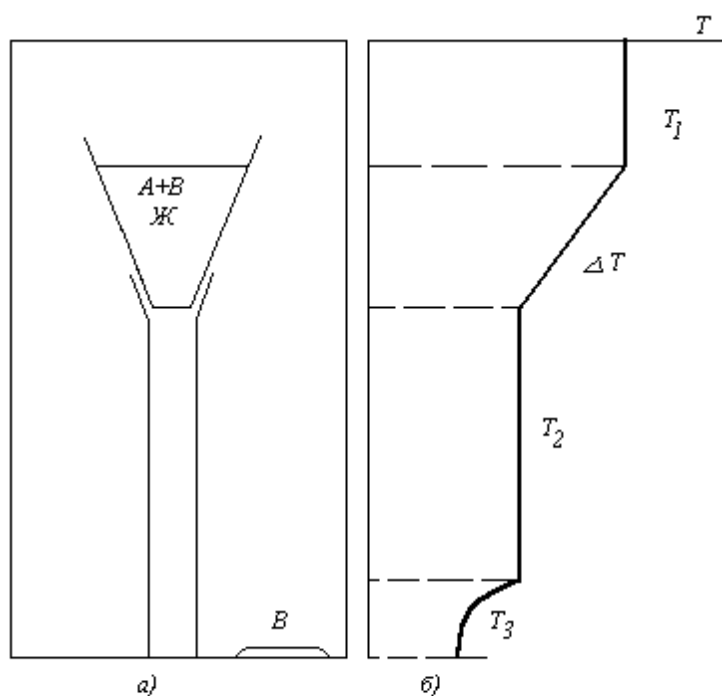


Рис. 7 Тигель с раствором нелетучего компонента А в летучем растворителе В (а) и распределение температур (б)

контролируемыми свойствами следует различать следующие случаи: 1) растворителями служат вещества, не входящие в состав выращиваемого кристалла; 2) растворителями служит один из компонентов выращиваемого соединения (GaAs-Ga, CdTe-Cd).

В первом случае выращенные кристаллы содержат в качестве примесей все компоненты раствора, включая и остаточные примеси, имеющиеся во всех веществах, которые окружают раствор. Следовательно, химическая чистота кристаллов неудовлетворительна, и нет каких-либо путей контроля возможных отклонений от стехиометрии. Во втором случае отсутствуют посторонние вещества, и чистота кристалла определяется чистотой компонентов соединения и условиями проведения технологического процесса. Возможность применения этого метода определяется типом диаграммы состояния выращиваемого соединения.

Выращивание монокристаллов из растворов-расплавов может осуществляться следующими методами:

- 1) испарением избыточного, наиболее летучего компонента из раствора при соответствующем градиенте температур;
- 2) повышением концентрации летучего компонента в растворе при соответствующем градиенте температур путем постоянного изменения давления паров, создаваемого за счет независимого источника;
- 3) направленной кристаллизацией пересыщенного раствора;

#### 4) градиент зонной плавкой.

1. *Испарение летучего растворителя.* Расположим тигель с раствором-расплавом нелетучего компонента А в летучем растворителе В в герметичной ампуле, и создадим по высоте этой ампулы распределение температур, изображенные на рис.7. Будем поддерживать постоянными температуры  $T_1$ ,  $T_2$  и градиент температур  $\Delta T$  по высоте тигля, содержащего раствор.

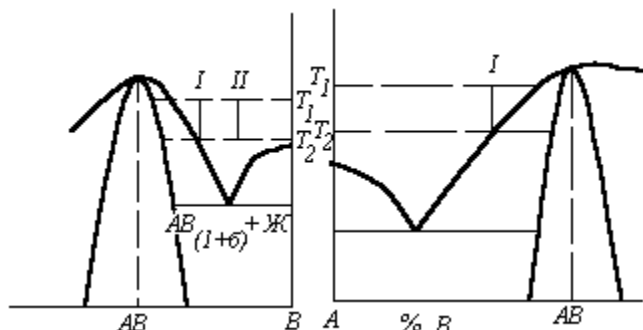


Рис. 8 Часть диаграммы состояния, поясняющая процесс образования кристаллов соединения  $AB(1+\delta)$  при испарении компонента В из раствора А-В

Рис. 9 Часть диаграммы состояния, поясняющая процесс образования кристаллов соединения  $AB(1-\delta)$  методом насыщения раствора компонента А летучим компонентом В

Начальная температура  $T_3$  в нижней части ампулы соответствует условию, что при этой температуре давление пара чистого компонента В равно давлению его паров над поверхностью раствора, находящейся при температуре  $T_1$ . Если медленно понижать температуру  $T_3$ , то начнется конденсация паров компонента В в нижней части ампулы, а концентрация его в растворе начнет понижаться. Если исходный состав раствора на диаграмме состояния находится в положении I (рис. 8), то по мере испарения растворителя В он будет перемещаться влево к положению II. Когда он достигнет положения II, область раствора, находящаяся на дне тигля при температуре  $T_2$ , может быть в равновесии с кристаллом состава  $AB_{(1+\delta)}$ . Поэтому дальнейшее

испарение компонента В создает в этой области пересыщение, которое приводит к появлению зародышей кристалла. По мере испарения компонента В (за счет понижения температуры  $T_3$ ) состав раствора все время изменяется и область пересыщения постепенно перемещается от дна к поверхности тигля и сопровождается ростом кристалла. Скорость роста кристалла зависит от скорости изменения состава раствора, т.е. от скорости испарения. Зарождение кристаллов происходит самопроизвольно; для того, чтобы получить несколько хорошо развитых кристаллов, процесс следует проводить при малых скоростях роста, когда в слое раствора, прилегающем к кристаллу, отсутствуют радиальные изменения концентрации, а температурный градиент по высоте имеет возможно меньшее значение. Определение скорости и закона изменения температуры установления  $T_3$ , очевидно требует предварительного установления зависимости давления пара компонента В от состава раствора, знания температурной зависимости давления паров чистого компонента В и учета скорости выравнивания состава раствора. Выращивание кристаллов этим методом требует совершенной стабилизации и регулирования температур. Отсутствие механических перемещений является существенным преимуществом этого метода.

2. *Повышение концентрации летучего компонента в растворе.* Этот метод насыщения является обратным методу испарения и проводится в ампуле с таким же распределением температур. Только в тигель загружается чистый нелетучий компонент А, а на дне ампулы располагается чистый летучий компонент В. После установления температур  $T_1$ ,  $T_2$  и заданного градиента температур  $\Delta T$  по высоте расплава начинают повышать температуру  $T_3$  и создавать в ампуле постепенно повышающееся давление паров компонента В. При этом происходит растворение компонента В в расплаве компонента А; состав образующегося раствора постепенно изменяется от чистого А до раствора состава I (рис.9). При этом составе область раствора, находящаяся на дне тигля при температуре  $T_2$  может быть в равновесии с кристаллом состава  $AB_{(1-\delta)}$ . Дальнейшее повышение концентрации компонента В в растворе создает в этой области пересыщение и приводит к кристаллизации  $AB_{(1-\delta)}$ .

Метод насыщения отличается от метода испарения тем, что в одном случае получаем кристалл предельного состава  $AB_{(1-\delta)}$ , а в другом – состава  $AB_{(1+\delta)}$ . Сочетание двух методов позволяет установить границы области существования многих соединений и облегчает определение природы дефектов, обуславливающих отклонение от стехиометрии (так как достигаются максимально возможные отклонения от стехиометрии при данной температуре процесса).

Если выращивание данным методом крупных кристаллов часто бывает затруднительным из-за высоких требований к стабилизации и регулировке температур и большой длительности процессов, то выращивание эпитаксиальных пленок представляет большой интерес. Процесс проводится в откачанной ампуле из

плавленого кварца, в верхней части которой вварено плоское стекло из оптического кварца (рис.10). Моно-

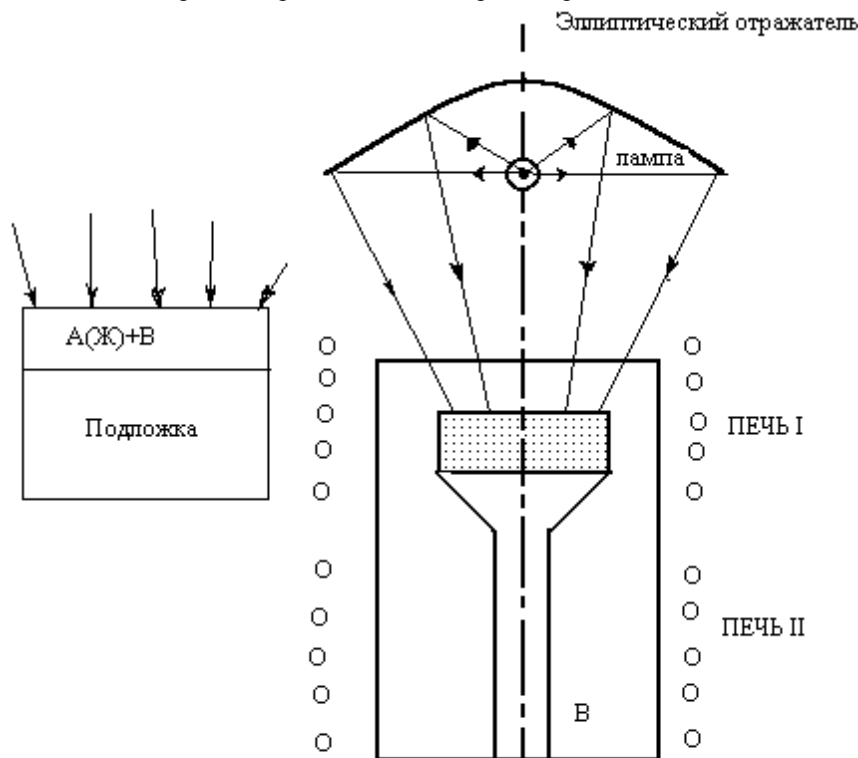


Рис. 10 Схема установки выращивания эпитаксиальных пленок из растворов-расплавов

кристаллическая подложка, на которую предполагается нарастить эпитаксиальный слой, покрывается тонкой пленкой нелетучего компонента А располагается в верхней части ампулы на небольшом расстоянии от смотрового стекла. В нижней части ампулы располагается небольшая навеска летучего компонента В. Ампула после откачки и получения вакуума запаивается и помещается в двух зонную печь. Нижняя печь I служит для создания требуемого давления паров летучего компонента В, верхняя печь II – температуры проведения процесса. Если по высоте компонента А (как бы ни был тонкий его слой), нанесенного на кристалл-подложку состава АВ, не будет градиента температуры, то в результате

взаимодействия паров В с жидкостью А поверхность этой последней покроется поликристаллической пленкой соединения АВ и рост монокристаллического слоя не будет обеспечен. Чтобы создать необходимый для правильной кристаллизации градиент, рекомендуется использовать радиационный нагрев поверхности жидкости А (например, параболическое или эллиптическое зеркало, в фокусе которого расположена лампа накаливания 500 – 1000 вт). Скорость нагрева обеих печей следует регулировать таким образом, чтобы обеспечивалась равенство давлений паров летучего компонента над пленкой раствора и над чистым компонентом В. По достижении необходимой температуры процесса давление паров чистого компонента В устанавливается выше равновесного и включается источник радиационного нагрева. Большим преимуществом этого метода является то, что при равномерном нагреве поверхности происходит равномерное растворение подложки компонента АВ в расплаве А, причем осуществляется очистка и сглаживание поверхности роста.

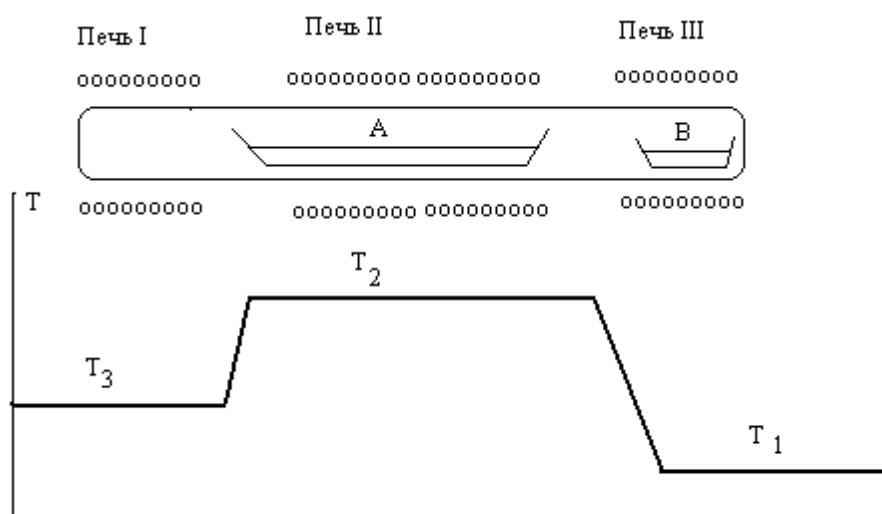


Рис. 11 Выращивание кристаллов соединения АВ методом направленной кристаллизации раствора-расплава

3. *Направленная кристаллизация пересыщенных растворов-расплавов.* Поместим в длинную кварцевую ампулу лодочку, содержащую чистый нелетучий компонент А, и лодочку, содержащую чистый летучий компонент В. После откачки (получения вакуума) и запайки ампула помещается в трехзонную печь (рис.11). Печь I, нагретая до температуры  $T_1$ , служит для создания заданного давления паров над

раствором, насыщенным летучим компонентом В при температуре  $T_2$  (печь II). Печь III нагретая до температуры  $T_3$  ( $T_1 < T_3 < T_2$ ), используется для осуществления направленной кристаллизации раствора-расплава при механическом перемещении лодочки через зону температурного градиента  $T_2 - T_3$ .

При этом методе требования к стабилизации температур такие же, как и в ранее описанных, но малая скорость кристаллизации должна обеспечиваться механическим перемещением ампулы. Ввиду малой скорости кристаллизации, обусловленной скоростью диффузии летучего компонента со сравнительно невысокой концентрацией в растворе к поверхности раздела растущего кристалла, даже незначительные колебания скорости перемещения ампулы могут полностью нарушить гладкость фронта кристаллизации. Поэтому для осуществления этого метода рекомендуется использовать прецизионные гидроприводы.

4. *Градиентная зонная плавка.* Метод градиентной зонной плавки применяют для перекристаллизации заранее синтезированных поликристаллических слитков в монокристаллы и как метод изготовления эпитаксиальных слоев, легированных примесью. Предположим, что требуется нарастить на монокристаллическую подложку арсенида галлия n-типа слой арсенида галлия p-типа. Используем установку изображенную на рис.11. Расположим на подставке монокристаллическую пластину GaAs n-типа, покрытую тонким слоем галлия, легированного акцепторной примесью, и покроем ее сверху второй пластиной арсенида галлия. Выведем печи на рабочий режим и включим радиационный нагрев. Между верхней поверхностью нижней пластины и нижней поверхностью верхней пластины установится небольшой температурный градиент  $\Delta T$ . Во время нагрева обе пластины будут постепенно растворяться, и при достижении температуры  $T_1$  между ними образуется перенасыщенный раствор. В результате включения источника радиационного нагрева температура нижней пластины достигает значения  $T_2$ , а температура верхней пластины - значения  $T_3$ , причем  $T_3 > T_2 > T_1$ . По высоте раствора устанавливается градиент температуры и концентрации. В результате диффузии растворенного компонента верхний слой обедняется компонентом В, а нижний слой раствора обогащается этим компонентом. Это приводит к постоянному растворению верхней пластины и росту нижней.

При выращивании эпитаксиальных пленок недостатком метода является то, что все посторонние примеси, присутствовавшие на поверхностях пластин, переходят в раствор и внедряются в растущий кристалл. Преимуществом метода считается то, что легко можно получить плоскопараллельную конфигурацию, которая при равномерной температуре нагрева обеспечивает рост пленки равномерной толщины.

#### 4. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ.

Процессы выращивания монокристаллов из паровой фазы являются не менее чувствительными к колебаниям внешних условий и состава питающей фазы, чем методы выращивания из расплавов. Но влияние этих колебаний может быть значительно сглажено благодаря малым скоростям роста, которые способствуют приближению к равновесию между наращиваемыми слоями кристалла и паровой фазой. Все методы выращивания монокристаллов из паровой фазы (в виде пленок или объемных кристаллов) можно разделить на три большие группы, отличающиеся методом доставки атомов от источника к растущему кристаллу.

1. Состав растущего кристалла практически идентичен составу источника, а паровая фаза состоит только из атомов или молекул, образующих источник и кристалл; процесс состоит из возгонки или испарения с последующей конденсацией паров.

2. Источник состоит из газообразных молекул сложного состава, содержащих атомы кристаллизующегося вещества. Кристалл заданного состава образуется в результате химической реакции, происходящей на его поверхности (или вблизи нее) и приводящей к выделению атомов кристаллизующегося вещества: методы диссоциации или восстановления газообразных химических соединений.

3. Состав паровой фазы отличен от состава кристалла и состава источника; паровая фаза состоит из молекул, образованных атомами вещества источника и атомами посторонних химических элементов, не входящих в состав кристалла. Выделение атомов кристаллизующегося вещества происходит в результате реакции диспропорционирования или диссоциации газообразных молекул: метод реакций переноса (газо-транспортных реакций).

##### 4.1 МЕТОД КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ КОМПОНЕНТОВ

Выращивание кристаллов из паровой фазы, образованных атомами или молекулами компонентов, производится преимущественно в замкнутых эвакуированных контейнерах или в вакуумных камерах. Про-

цесс сводится к созданию потока паров, выпускаемых источником, нагретым до выбранной температуры возгонки или испарения; пары, пройдя некоторый путь, конденсируются на подложке. Давление насыщенных паров элементарного вещества, образующего одноатомные пары в зависимости от температуры, описывается уравнением Клаузиуса-Клайперона. Но процесс проводится в динамическом режиме, и реальное давление паров над поверхностью источника описывается выражением

$$P = \alpha_0 P_S \quad (7)$$

Где  $P_S$  – давление насыщенных паров при температуре  $T_{ист}$ ;  $\alpha_0$  – коэффициент аккомодации, представляющий собой отношение числа испарившихся атомов, которые реконденсировались на поверхности испарения к числу атомов, столкнувшихся с ней ( $\alpha_0 < 1$ ).

Скорость испарения с поверхности практически не зависит от давления над ней и определяется ее температурой. Однако часть испарившихся частиц претерпевает соударения с молекулами пара и возвращается на исходную поверхность.

Испарившиеся с поверхности молекулы распределены в телесном угле  $w$ . Их распределение зависит от геометрии испарителя и давления паров и является функцией угла  $w$  и расстояния от источника  $r_0$  (рис. 12). Доля молекул, достигающих поверхности конденсации,

$$n_k = f(w, r_0) + \alpha P_S (2\pi M k T)^{-1/2} \quad (8)$$

При этом предполагается, что средняя длина свободного пробега молекул велика по сравнению с расстоянием  $r_0$ , т. е. процесс проводится в вакууме.

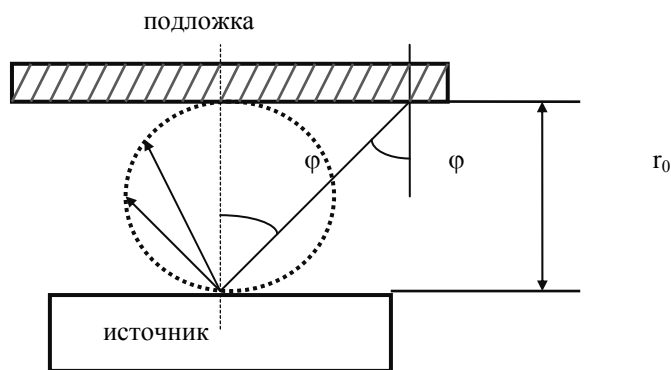


рис. 12. Схема процесса испарения-конденсации

При проведении процессов в непрерывно откачиваемых вакуумных камерах наименее контролируемым и наименее изученным является влияние всегда присутствующих остаточных газов и паров. При давлении остаточных газов в рабочей камере  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  мм рт. ст. число газовых молекул, бомбардирующих поверхность роста, часто сравнимо с числом атомов конденсируемого пара ( $10^{14}$ - $10^{15}$  атомов/см<sup>2</sup>\*сек). Остаточные газы, способные хемосорбировать на поверхности роста и входить в решетку кристалла, безусловно оказывают вредное влияние на скорость роста, совершенство и свойства растущего кристалла. Влияние же инертных газов по-видимому, незначительно, а в отдельных случаях может быть даже благотворным. Выращивание кристаллов методом конденсации паров обычно проводится в тщательно отгазированных герметичных системах, в которых остаточное давление химически активных газов (азот, кислород, водород, углеводороды) не должно превышать  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  мм рт. ст, тогда как остаточное давление инертных газов порядка  $10^{-6}$  мм рт. ст. может считаться вполне приемлемым.

Процессы кристаллизации из паровых пучков принято характеризовать коэффициентом конденсации  $\alpha$ . Коэффициент конденсации определяется как отношение числа атомов, встроившихся в решетку, к числу атомов, достигших поверхности конденсации. Процесс конденсации можно разбить на три стадии:

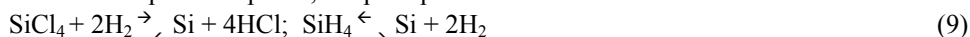
- 1) первое соударение атомов пара с подложкой, при котором рассеивается большая часть их кинетической энергии;
- 2) адсорбция атома;
- 3) перемещение атомов по поверхности, приводящее либо к встраиванию атома в кристалл, либо к его повторному испарению. Поэтому величина коэффициента конденсации определяется скоростью рассеяния энергии атома (которая зависит от температуры подложки, от присутствия на ней монослоя <<холодных>> атомов инертного газа), теплотой адсорбции подложки (влияние чистоты поверхности подложки).

ки) и микрорельефом поверхности (плотность мест закрепления атомов в решетку). Величина коэффициента конденсации зависит также от природы атомов.

Таким образом, основными технологическими факторами, определяющими возможность получения методом конденсации монокристаллических образований с контролируемыми свойствами, являются: природа, кристаллографическая ориентация и состояние поверхности подложки, на которую производится наращивание, выбор величины пересыщения и температуры подложки, при которых обеспечивается с одной стороны закономерное встраивание атомов в решетку растущего кристалла, а с другой стороны установление заданного химического состава растущего кристалла.

## 4.2 МЕТОД ДИССОЦИАЦИИ ИЛИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Источником материала для роста кристалла могут служить легколетучие химические соединения компонентов, которые подвергаются термической диссоциации или восстановлению соответствующим газообразным восстановителем на поверхности роста, например:



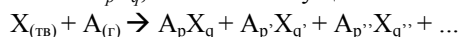
Процессы кристаллизации осуществляются в этом случае в две последовательные стадии: 1) выделения вещества в результате химической реакции разложения соединения и 2) встраивание атомов в решетку кристалла. Для выделения вещества используются обратимые гетерогенные реакции, константы равновесия которых зависят, как обычно, от температуры и концентраций всех газообразных компонентов. Это означает, что даже при небольших изменениях условий возможен обратный химический процесс, т.е. вместо кристаллизации вещества его растворение. Поскольку при реакции разложения выделяются газообразные продукты, для достижения стационарного, равномерного процесса, их необходимо непрерывно удалять, для чего всегда целесообразно использовать проточные системы.

Количество кристаллизующего вещества, выделяемое в единицу времени, определяется выходом реакции разложения соединения при данных температуре, концентрациях компонентов реакции и скорости протекания газовой смеси.

## 4.3 МЕТОД РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА

Часто в результате синтеза полупроводниковое соединение получается в виде очень мелких и несовершенных кристаллов, чистота которых неудовлетворительна. Перекристаллизация разлагающихся соединений методами плавления или возгонки оказывается, по разным причинам или нецелесообразной или невозможной. В этих случаях интересные результаты можно получить методами реакций переноса или, как их еще называют, газотранспортными реакциями.

Сущность реакций переноса заключается в следующем. При взаимодействии газообразного реагента  $A$  с твердым, нелетучим веществом, подлежащим переработке (источник), при различных значениях температуры и парциальных давлений могут образовываться разные по составу и относительным концентрациям газообразные молекулы соединений типа  $A_pX_q$ , т.е. может осуществляться следующая реакция:



При данных условиях между разными соединениями  $A_pX_q$  устанавливается некоторое состояние равновесия, характеризуемое определенными парциальными давлениями всех газообразных соединений. Если мгновенно изменить температуру системы, то состояние равновесия нарушится и состав компонентов смеси изменится. При некоторых изменениях температуры (или давлений) может произойти разложение одного из газообразных продуктов с выделением вещества  $X$ . Для того чтобы осуществить перекристаллизацию вещества  $X$ , его помещают в один конец откачанной кварцевой ампулы, в которую вводится определенное (обычно малое) количество газообразного реагента  $A$ , после чего ампула запаивается. Ампула помещается в двухзонную печь таким образом, чтобы источник находился при температуре  $T_1$ , а зона кристаллизации, расположенная на другом конце ампулы, находилась при температуре  $T_2$ . Температуры  $T_1$  и  $T_2$  определяют так, чтобы при  $T_1$  преимущественно образовывалось газообразное соединение  $A_pX_q$ , которое, попадая в зону температур  $T_2$ , разлагалось бы, выделяя вещество  $X$  и газообразный реагент  $A$  (или другое соединение  $A_{p'}X_{q'}$ ). Реагент  $A$  (или  $A_{p'}X_{q'}$ ), диффундируя по ампуле, снова попадает в зону источника, снова образует газообразное состояние  $A_pX_q$ , молекулы которого, попадая в зону кристаллизации, распадаются, и т.д. Следо-

вательно, определенное количество газообразного вещества  $A$  может обеспечить перенос и перекристаллизацию произвольно большого количества вещества  $X$ .

Необходимым условием для осуществления переноса наряду с обратимостью гетерогенной реакции является изменение концентраций, которые возникают вследствие перепада температур или давлений. Процесс переноса перерабатываемого вещества состоит из трех этапов: 1) гетерогенной реакцией газообразного переносчика с веществом источника, 2) перемещения газообразного соединения от источника к зоне роста, 3) гетерогенной реакции, в результате которой выделяется переносимое вещество. Следует отметить, что при переносе, например, бинарного соединения только один из его компонентов переносится за счет обратимой газотранспортной реакции, второй же компонент может переноситься в свободном состоянии.

#### 4.4 МЕТОДЫ ПЕРЕНОСА В ПОТОКЕ

Во многих случаях, например, для выращивания эпитаксиальных пленок элементарных полупроводников или соединений с незначительными отклонениями от стехиометрии процессы переноса намного удобнее проводить в проточных системах. В проточных системах реакция у источника контролируется независимо, т.е. значения  $T$  и  $P$  в зоне источника не связаны со значениями  $T$  и  $P$  в зоне кристаллизации.

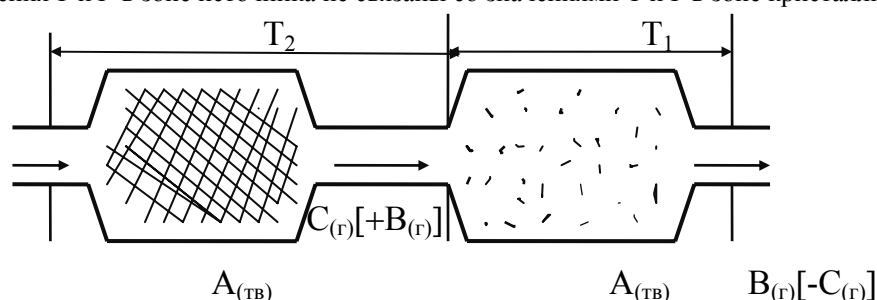


рис.13. Схема аппарата для осуществления реакций переноса в потоке

Скорость переноса молекул летучего соединения может регулироваться скоростью потока газа-носителя, что позволяет увеличить скорость переноса. Наконец, в проточном методе легко вводить легирующие примеси или избыток одного из компонентов соединений. Расчет скорости переноса в проточных системах значительно проще, а потому легче установить условия проведения процессов. Примем, что перенос осуществляется простой обратимой гетерогенной реакцией



которая происходит в аппарате, изображенном на рис.13. Газ—реагент  $B$  проходит под исходным веществом  $A$  и образует соединение  $C$ , которое в интервале температур  $T_2—T_1$  находится в газообразном состоянии. Молекулы соединения  $C$ , увлекаемы избытком газа  $B$  или инертным газом (например, гелием или аргоном), переносятся в зону кристаллизации, находящуюся при температуре  $T_1$ , где происходит обратная реакция разложения молекул  $C$  на твердое вещество  $A$  и газ  $B$ . Эта реакция происходит как на стенках аппарата, так и на монокристаллических подложках-затравках, предварительно введенных в аппарат. Поскольку поверхность подложки значительно меньше поверхности стенок аппарата, то выход материала, нарастающего на подложку, невелик.

Расчеты эффективности реакций переноса сводятся к определению разности парциальных давлений молекул-переносчиков в зонах источника и кристаллизации. Перенос вещества существует тогда, когда эта разность имеет достаточно большое значение.

#### 5. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МАТЕРИАЛОВ

В природе отсутствуют абсолютно чистые вещества. Поэтому встает необходимость проводить разделение смесей разных веществ на составные части, что можно осуществлять:

а) химическими методами, которые основаны на подборе режима и условий проведения реакции, позволяющих связать в соединение или комплекс один из элементов, образующих смесь, и тем самым облегчить его извлечение;

б) физико-химическими методами, в которых разделение осуществляется за счет различия в величине того или иного свойства у элементов; например, дистилляция, основанная на различии паров у компонентов жидкого раствора; направленная кристаллизация, где используется различие коэффициентов распределения примесей; электрохимический метод, основанный на различии потенциалов выделения элементов, и т. д. д.

## 5.1 ОЧИСТКА МАТЕРИАЛОВ ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Перегонкой называют технологические процессы, состоящие из испарения исходного вещества, последующей конденсации образовавшихся паров и отбора конденсата на разных этапах процесса. Перегонку подразделяют на дистилляцию, возгонку и ректификацию.

*Дистилляция*—метод разделения компонентов жидкого сплава однократным испарением жидкости и последующей конденсацией образовавшихся паров.

*Возгонка*—метод разделения компонентов твердого раствора однократной возгонкой и последующей конденсацией паров.

*Ректификация*—метод разделения компонентов жидкого сплава испарением и многократной промывкой паров в противотоке образующимся конденсатом (частью паров, сконденсировавшейся в жидкость) в некоторой зоне ректификационной колонки; конденсат стекает навстречу восходящему потоку пара, при этом происходит противоточное взаимодействие расплава и пара, при котором возникает тепло- и массообмен.

В зависимости от физических и химических свойств вещества, подлежащего очистке, методы перегонки применяются при следующих условиях.

а) Если температура кипения обрабатываемого материала высока, а температура плавления относительно невелика, то повышение чистоты можно достигнуть путем отгонки небольшой доли загруженного вещества при температурах, при которых происходит достаточно интенсивное испарение примесей (например, очистка цинка, индия, олова).

б) Если температура плавления и кипения элементарного вещества невелики (ниже  $1000^{\circ}\text{C}$ ), то вещество может быть эффективно очищено методами дистилляции или ректификации при условии разделения частей конденсата (например, очистка цинка, кадмия, ртути, теллура и т. д.).

в) Если давление паров над твердым веществом достаточно высоко при умеренных температурах, то можно повысить чистоту материала методом многократной возгонки с отбором определенных частей конденсата (например, очистка *As, P, Sb, Mg, Zn*).

г) Если элементарное вещество, подлежащее очистке, не удовлетворяет перечисленным условиям или его химическая активность при повышенных температурах столь высока, что не удается подобрать материалы, с которыми он бы не взаимодействовал, то очистке методами перегонки подвергается не само элементарное вещество, а одно из его летучих соединений (например, очистка *SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>*).

Во всех случаях процессы перегонки целесообразно осуществлять в глубоком вакууме ( $10^{-6}$ — $10^{-8}$  мм рт. ст.), так как при этом их можно проводить при более низкой температуре и обеспечивать более высокую эффективность отделения примесей (особенно в случае а). Кроме того, вакуумная перегонка способствует дегазации вещества (снижает его загрязнение остаточными газами).

### *Процессы дистилляции и возгонки*

Переход вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное происходит с поверхности и имеет место при всех конечных температурах. При повышении температуры тепловая энергия атомов возрастает, а с ней возрастает и вероятность отрыва частиц от поверхности. При возгонке кристалла происходит послойный разбор плоских сеток, который начинается с ребер кристалла или с областей поверхности, где имеются структурные дефекты. Таким образом, селективная возгонка примесей будет неэффективной; трудно летучие примеси должны скапливаться на поверхности, образовывать частицы новой фазы и снижать дальнейшее испарение вещества.

При испарении с поверхности расплава, ввиду больших значений коэффициентов диффузии всех компонентов и возможности интенсивного перемешивания их объема, можно легко осуществить преимущественное испарение наиболее летучих компонентов. При этом трудно летучие компоненты будут концентрироваться в остающемся расплаве.

Процессы дистилляции обычно роводят при больших скоростях испарения, т. е. при более высоких значениях давления паров в системе. В этих условиях длина свободного пробега атомов оказывается меньше расстояния между поверхностями испарения и конденсации ( $\lambda < l$ ), испарившиеся атомы испытывают большое число соударений, и скорость испарения оказывается меньше. Скорость процесса дистилляции в этом случае определяется главным образом скоростью переноса атомов от поверхности испарения к поверхности конденсации, который осуществляется благодаря диффузии в градиенте давления паров и температуры.

Следует особо отметить, что конденсация паров многих элементов сопровождается сорбцией или образованием соединений с остаточными газами в вакуумной камере (кислород, азот, углерод—от разложения летучих органических соединений, выделяющихся из вакуумного масла). Кислород, азот и углерод являются для большинства полупроводников весьма нежелательными примесями, а поэтому процессы дистилляции или возгонки необходимо проводить в камерах, где предусмотрена возможность десорбции газов со всех внутренних поверхностей и где может быть обеспечен возможно более глубокий вакуум.

Разделение компонентов раствора при однократной дистилляции или возгонке чаще всего не позволяет достичь требуемой чистоты материала. Проведение повторных процессов имеет смысл, только если использовать каскадный метод очистки. Но в этом случае отделение и перегрузка очищенных частей сопряжены с риском их загрязнения, поэтому следует изыскивать способы осуществления каскадного метода в одном аппарате при непрерывности процесса. Этому условию в значительной мере удовлетворяет метод ректификации.

### Процесс ректификации

В процессе дистилляции практически нельзя получить конденсат с концентрацией легко летучего компонента больше, чем концентрация этого компонента в паре, равновесном исходному жидкому раствору. Значительно большее разделение компонентов можно получить путем частичной конденсации паров (при  $T_2 > T_{пл}$ ) в жидкий конденсат, который стекает обратно в испаритель ( $T_1 > T_{пл}$ ), а остальные пары конденсируются на основном конденсаторе (при  $T_3 \gg T_{пл}$ ) (рис. 14). Такую частичную конденсацию пара называют дефлегмацией, а описанный процесс – дистилляцией с дефлегмацией.

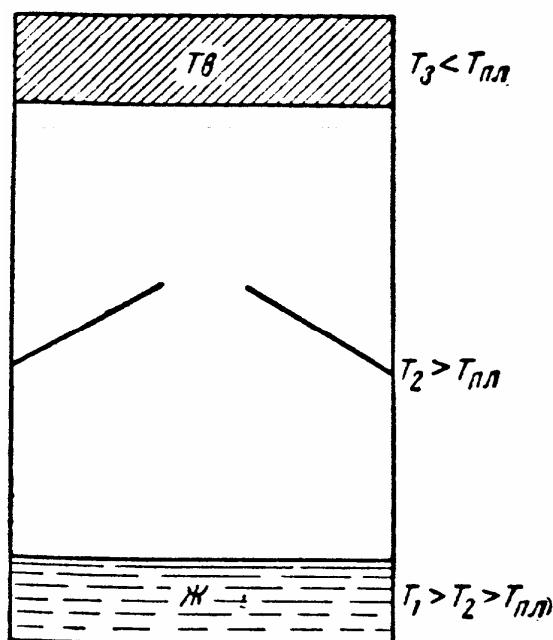


Рис.14 Дистилляция с дефлегмацией.

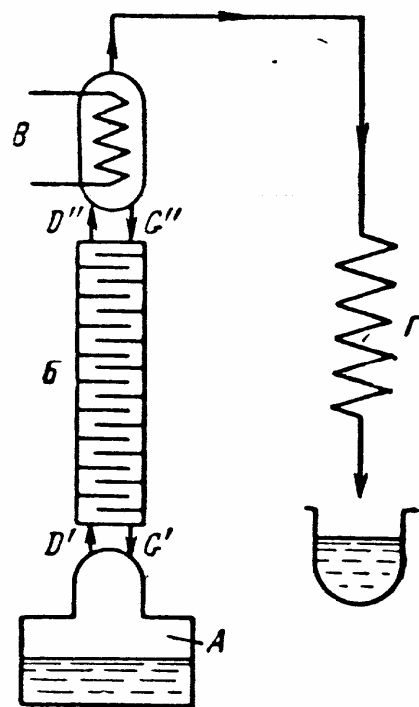


Рис.15. Схема ректификационной колонки.

Сущность процесса ректификации заключается в создании противоточно направленных потоков жидкости и пара, находящихся в условиях тепло- и массообмена с использованием непрерывно растущей (в результате противоточного движения этих потоков) разности концентраций между паром, обогащаемым легколетучим компонентом, и жидкостью, обедненной этим компонентом.

Ректификационная установка состоит из выпарного куба **А**, концентрационной колонки **Б**, дефлегматора **В** и серии конденсаторов **Г** (рис.15). В процессе ректификации из колонки в выпарной куб **А** в единицу времени поступает  $G'$  грамм обогащенного жидкого раствора, и в нем образуется  $G''$  грамм пара, который поступает в колонку **Б**. Поток пара движется вверх по колонке, имеющей ряд так называемых тарелок (рис.15), на которых происходит тепло- и массообмен пара с жидкостью. Пары, прошедшие колонку, частично конденсируются до жидкого состояния в дефлегматоре **В** и стекают в колонку. Переходя с тарелки на тарелку, жидкость, взаимодействуя с восходящими парами, постепенно изменяет свой состав и попадает в выпарной куб **А**. Таким образом, обеспечивается многократное и непрерывное изменение состава пара и жидкости, которое приводит к тем большему разделению компонентов, чем больше число тарелок. В процессе ректификации состав паров, попадающих из дефлегматора **В** в конденсатор **Г**, непрерывно изменяется, поэтому для получения очищенного материала необходимо производить разделение во времени частей

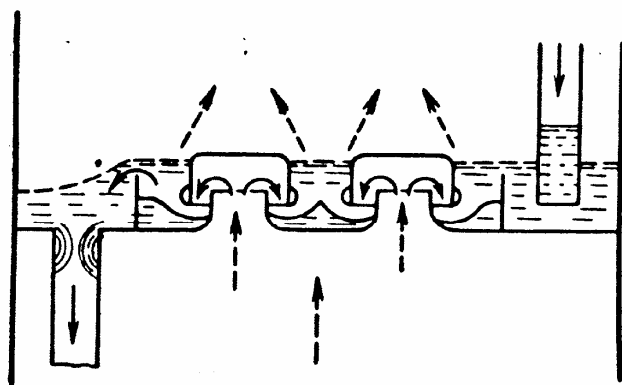


Рис.16. Схема ректификационных "тарелок".

сконденсированного материала в серии отдельных конденсаторов **Г**.

Применение ректификации для очистки элементарных веществ довольно ограничено, так как при этом необходима температура, близкая к их температуре кипения, которая, как правило, довольно высокая. Основная же трудность заключается в весьма ограниченном выборе конструкционных материалов. Для ректификационной очистки ртути, цинка, кадмия, теллура используют кварцевые ректификационные аппараты.

## 5.2. ОЧИСТКА МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При направленной кристаллизации распределение примеси в выращенном кристалле описывается уравнением:

$$C_{\text{ТВ}} = k_{\text{эфф}} C_{M_0} (1-x)^{k_{\text{эфф}} - 1}.$$

Если  $k < 1$ , то примеси скапливаются в конце слитка, а верхняя часть слитка кристалла очищается от примеси. Если отделить наиболее загрязненную часть кристалла и переплавить оставшуюся часть, то средняя концентрация во вновь выращенном кристалле будет меньше, чем в исходном. Принимая объем первого кристалла за единицу и обозначая через  $y$  загрязненную часть кристалла, которая удаляется, в сохраненной части кристалла  $(1-y)=x'$  количество примеси получим:

$$M' = k_{\text{эфф}} C_{M_0} \int_0^{x'} (1-x)^{k_{\text{эфф}} - 1} dx = C_{M_0} \left( 1 - y^{k_{\text{эфф}}} \right). \quad (11)$$

В результате повторной кристаллизации количество примеси  $M'$  перераспределится по всей длине слитка согласно уравнению (11), в котором начальная концентрация  $C_{M0}$  должна быть заменена на  $C_{M'}$ , а исходный объем на  $(1-y)$ . Распределение примеси во втором слитке будет:

$$C'_{me} = k_{эфф} C_{M'} (1-z)^{k_{эфф} - 1}, \quad (12)$$

где  $z$  – затвердевшая часть расплава.

Отрезая наиболее загрязненную часть второго слитка и переплавляя наиболее чистую, получаем третий слиток значительно более чистый, чем первые два. Эффективность очистки тем больше, чем больше  $k_{эфф}$  отличается от единицы. Объем чистого материала быстро уменьшается при каждой повторной операции. Кроме того, надо учитывать, что в результате механической и последующей химической обработки кристаллов на поверхности кристаллов скапливаются примеси, которые ограничивают предел возможной чистоты материала.

Процесс осложняется еще тем, что очищаемый материал содержит не одну, а целый набор примесей, о природе и концентрации которых обычно нет ни каких сведений. Эффективность очистки оценивается по значениям концентраций носителей, определяемых электрофизическими методами, которые можно в первом приближении принять как разность концентраций доноров и акцепторов.

Поскольку концентрации и коэффициенты распределения примесей имеют самые различные значения, то степень и протяженность области компенсации вдоль кристаллов, вытянутых последовательно один за другим, могут быть самыми разнообразными и могут меняться от случая к случаю. Для того чтобы получить материал с воспроизводимыми свойствами, следует повторять процесс вытягивания многократно (например, 10 раз). В этих условиях метод дробной кристаллизации оказывается крайне трудоемким и малопродуктивным. Поэтому кристаллизационная очистка осуществляется методами зонной плавки.

### 5.3 ОЧИСТКА МЕТОДАМИ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

В результате многократного прохождения зоны начальная часть слитка все более освобождалась от примеси, но одновременно возрастала доля слитка, где эффект очистки все более снижался. С помощью довольно сложного математического аппарата был произведен расчет изменения распределения одной примеси при многократных проходах зоны и было показано, что существует предельное число проходов зоны, после которого распределение примеси уже не изменяется. Результаты данных расчетов иллюстрирует рис. 17. Этот рисунок показывает, что методом зонной плавки можно осуществлять очистку материалов до пределов, лежащих далеко за возможностями обнаружения примесей самыми тонкими методами. Поэтому зонная плавка является в настоящее время основным методом тонкой очистки полупроводниковых материалов. Однако необходимо при этом учитывать, что эффективность зонной очистки резко снижается, когда исходный материал содержит высокую концентрацию примеси.

Эффективность первых проходов расплавленной зоны возрастает при увеличении ее длины, так как, чем больше объем расплава, тем медленнее наступает его насыщение оттесненными примесями. Однако при этом объем загрязненной части также возрастает и общий выход очищенного материала снижается. От выбора длины расплавленной зоны, определения числа проходов и своевременного удаления загрязненного конца слитка зависит наибольшая эффективность зонной очистки. Материал, подвергаемый очистке, содержит большой набор донорных, акцепторных или нейтральных примесей с самыми различными коэффициентами распределения. Поэтому на разных этапах зонной очистки за счет случайных эффектов компенсации удельное сопротивление материала значительно повышается и создается иллюзия достижения предельной очистки. Исследование электрофизических свойств позволяет доказать, что материал более или менее сильно компенсирован. Если же в числе прочих примесей материал содержит примесь, коэффициент распределения которой близок к единице, то после большого числа проходов удельное сопротивление очищенной части слитка оказывается значительно ниже, чем у исходного материала. Наиболее простым способом проверки эффективности процесса зонной очистки является следующий. После прохождения 10–15 зон через слиток определяется распределение удельного сопротивления по длине слитка; дается еще 2–3 прохода зо-

ны и снова определяется распределение удельного сопротивления. Если между этими двумя замерами имеются значительные различия, то следует продолжить процесс зонной очистки. Если же это различие незначительно, то возможно, что дальнейшая очистка уже бесполезна. Определение подвижности и времени жизни носителей позволяет тогда определять качество полученного материала.

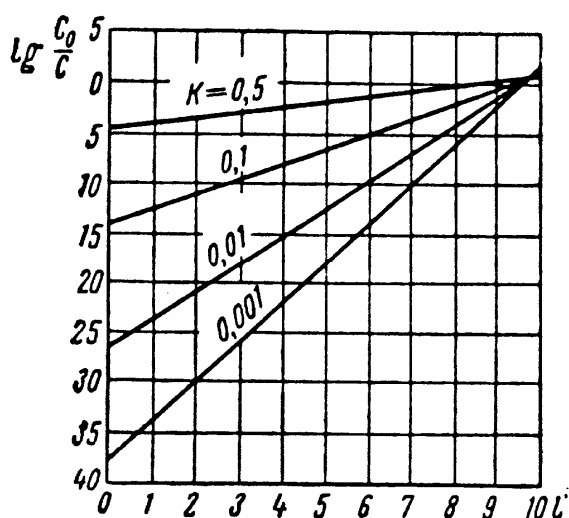


Рис. 17. Предельное распределение примеси при зонной плавке.

В настоящее время зонная очистка с большей эффективностью применяется для тонкой очистки германия, кремния и некоторых металлов. Ее применение к разлагающимся соединениям пока незначительно, главным образом из-за ограниченного выбора конструктивных материалов.

## 6. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРЕМНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАЧЕСТВА

### Источники сырья для получения

Кремний является одним из наиболее распространенных в земной коре элементов; содержание его в земной коре составляет 27,7%. В природе кремний встречается только в соединениях в виде окисла и в солях кремниевых кислот. Чистота природной окиси кремния в виде монокристаллов кварца иногда достигает 99,99%; в ряде месторождений чистота песка достигает 99,8–99,9%.

Технический кремний, получаемый восстановлением  $\text{SiO}_2$  в электрической дуге между графитовыми электродами, широко применяется в черной металлургии как легирующий элемент. Технический кремний содержит около 1% примесей и как полупроводник использован быть не может; он является исходным сырьем для производства кремния полупроводниковой чистоты, содержание примесей в котором должно быть не менее  $10^{-6}\%$ .

Технология получения кремния полупроводниковой чистоты состоит из следующего: 1) превращение технического кремния в легколетучее соединение, которое после очистки может быть легко восстановлено; 2) очистка соединения химическими и физико-химическими методами; 3) восстановления соединения с выделением чистого кремния; 4) конечная очистка кремния методом бестигельной зонной плавки; 5) выращивание легированных монокристаллов.

В результате многочисленных исследований в настоящее время разработана промышленная технология, позволяющая получать кремний, содержащий примеси в количестве  $10^{12}$ – $10^{13}$  атомов/см<sup>3</sup>.

### 6.1 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Кристаллический кремний при обычных температурах обладает невысокой реакционной способностью; он весьма устойчив на воздухе, покрываясь тонкой пленкой двуокиси кремния.

С серой, селеном и теллуром кремний образует соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами.

С азотом кремний реагирует при 1100–1300° С, образуя нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). С водородом кремний реагирует при температурах электрической дуги, образуя кремневодороды ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  и др.).

Галоиды легко взаимодействуют с кремнием, образуя более или менее летучие соединения общей формулы  $\text{SiX}_4$ ; с фтором реакция начинается уже при комнатной температуре, с хлором при 200–300° С, с бромом при 450–500° С и иодом при 800–900° С.

Кремний легко растворяется или образует соединения (силициды) с большинством расплавленных металлов.

В результате взаимодействия кремния с углеродом при высоких температурах ( $>1400^{\circ}\text{C}$ ) образуется полупроводниковое соединение – карбид кремния.

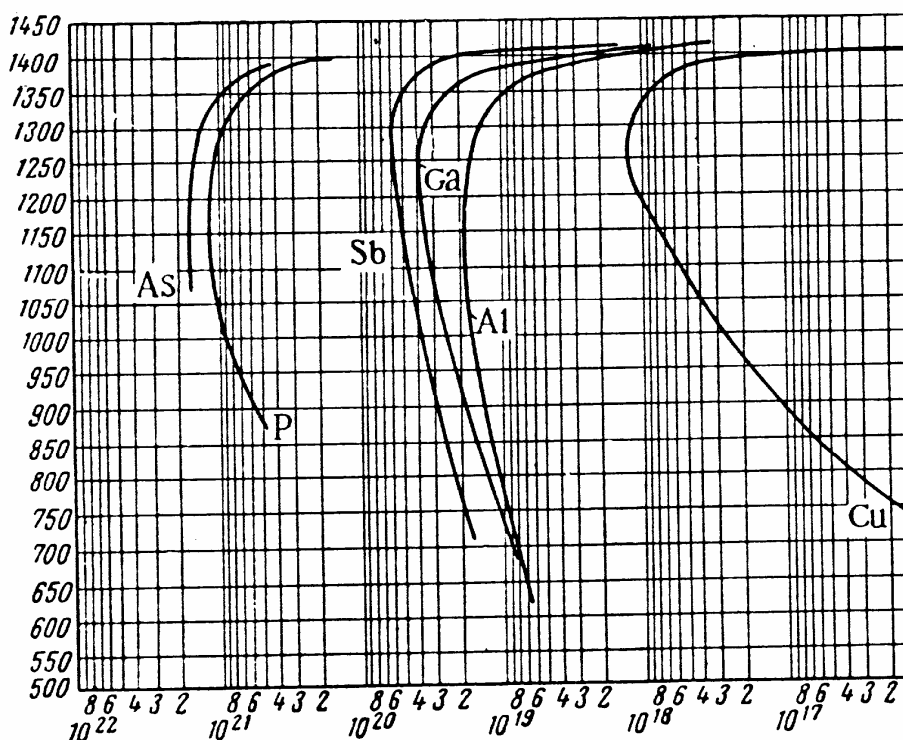


Рис.18. Температурная зависимость растворимости примесей в твердом кремнии.

Кремний не растворим в кислотах, включая плавиковую кислоту, но легко растворяется в щелочах.

#### Металлургические свойства

Диаграммы плавкости бинарных систем, образованных кремнием с различными элементами, хорошо известны. Были проведены подробные исследования растворимости ряда элементов в чистом кремнии, результаты которых представлены на рис.18. Из диаграмм на рис.18 видно, что растворимость большинства примесей имеет максимум

при температурах, ниже температуры плавления; этот особый вид температурной зависимости называют обратной растворимостью.

Многочратно и различными методами проводились определения значений равновесных коэффициентов распределения примесей при выращивании монокристаллов кремния из расплавов. Наиболее надежные значения  $K_0$  приведены в таблице 1, в которой указаны также предельные растворимости примесей при соответствующих температурах.

Таблица 1

Элемент	$K_0$	Предельная растворимость	Элемент	$K_0$	Предельная растворимость
Литий	0,01	$6 \cdot 10^{19} (1150^{\circ}\text{C})$	Азот	$< 1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{19} (1423^{\circ}\text{C})$
Медь	0,004	$1 \cdot 10^8 (1200^{\circ}\text{C})$	Фосфор	0,35	$1 \cdot 10^{21} (1180^{\circ}\text{C})$
Золото	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{16} (1200^{\circ}\text{C})$	Мышьяк	0,3	$2 \cdot 10^{21} (1130^{\circ}\text{C})$
Цинк	$-1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{17} (1350^{\circ}\text{C})$	Сурьма	0,023	$7 \cdot 10^{19} (1327^{\circ}\text{C})$
Магний	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{16} (1200^{\circ}\text{C})$	Висмут	0,0007	$8 \cdot 10^{17} (1200^{\circ}\text{C})$
Бор	-0,80	$6 \cdot 10^{20} (1250^{\circ}\text{C})$	Хром	$1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{15} (1200^{\circ}\text{C})$
Алюминий	0,002	$2 \cdot 10^{19} (1350^{\circ}\text{C})$	Кислород	0,5	$1,8 \cdot 10^{18} (1400^{\circ}\text{C})$
Галлий			Сера	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{16} (1375^{\circ}\text{C})$
Индий	0,008	$2,1 \cdot 10^{19} (1255^{\circ}\text{C})$	Селен	$1 \cdot 10^{-8}$	$< 10^{15} (1200^{\circ}\text{C})$
Германий	0,0004	$6,7 \cdot 10^{20} (1170^{\circ}\text{C})$	Теллур	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{16} (1200^{\circ}\text{C})$
	0,33	Непрерывные твердые растворы	Железо	$8 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{16} (1200^{\circ}\text{C})$
Олово			Никель	—	
	0,016	—			

При выводе уравнений, описывающих отеснение примесей в процессе выращивания монокристаллов кремния из расплава, предполагалось, что примесь полностью сохраняется в системе расплав – кристалл. Однако многие примеси испаряются с поверхности расплава, и реальное распределение примеси в кристалле не соответствует уравнению (11). Скорость испарения примесей с поверхности расплава зависит от атмосферы, в которой проводится процесс (вакуум или атмосфера инертного газа), и геометрии узла тигель – кристалл – экраны. При заданной геометрии теплового узла и при проведении процессов в вакууме  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст. относительную скорость испарения примесей со свободной поверхности расплава можно установить, определяя отрезок времени, в течение которого концентрация в расплаве уменьшается в  $e$  раз.

Равновесное давление пара примеси над поверхностью расплава зависит от сил взаимодействия атомов примеси с атомами расплава, что находит свое выражение в величине теплоты испарения.

Скорость испарения примесей определяется по времени, за которое концентрация примеси в расплаве кремния уменьшается в  $e$  раз:

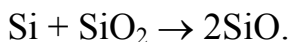
$$\begin{aligned} &P - 5 \text{ ч}; \text{As} - 5 \text{ мин}; \text{Sb} - 0,5 \text{ мин}; \text{B} - 100 \text{ ч}; \\ &\text{Al} - 5 \text{ ч}; \text{Ge} - 0,5 \text{ ч}; \text{In} - 5 \text{ мин}; \text{Cu} - 10 \text{ ч}; \text{Fe} - 20 \text{ ч}. \end{aligned}$$

### Свойства некоторых химических соединений

#### Оксиды кремния

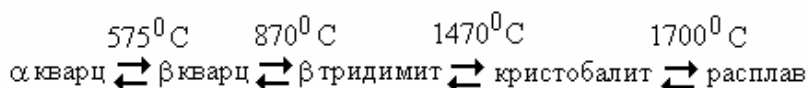
Кремний образует с кислородом два оксида: монооксид  $\text{SiO}$  и диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ .

Монооксид кремния образуется и устойчива только при высоких температурах, при которых она обладает значительным давлением паров. Взаимодействие кремния с его диоксидом играет значительную роль. Благодаря этой реакции удастся очистить поверхность твердого или жидкого кремния от поверхностных пленок диоксида, присутствие которых препятствует выращиванию кристаллов, или монокристаллических структурно совершенных эпитаксиальных пленок. При выращивании монокристаллов кремния методом Чохральского жидкий кремний в кварцевом тигле, с которым он реагирует:



Скорость растворения кварца зависит от скорости испарения  $\text{SiO}$  с поверхности расплава. Растворение кварца в жидком кремнии вызывает насыщение расплава кислородом и вводит в расплав примеси, присутствующие в кварце.

Диоксид кремния является основным соединением кремния, которое встречается в виде кристаллов, песка и в коллоидном состоянии в виде гелей. Кристаллы диоксида кремния имеются в целом ряде полиморфных модификаций:



Во всех этих структурах атомы кремния образуют правильные тетраэдры. При охлаждении расплава диоксида кремния образуется кварцевое стекло, т.е. аморфное твердое тело, которое при нагревании до  $1200^0$ – $1250^0$  C начинает размягчаться и при температуре порядка  $1700^0$ – $1800^0$  C его можно сваривать как стекло. Кварцевое стекло, как кристаллы, состоит из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , которые, однако, расположены неупорядоченно. Если кварцевое стекло долго выдерживать при высоких температурах ( $1100^0$ – $1400^0$  C), происходит его расстекловывание, в результате которого оно теряет свои ценные для технологии свойства.

Кварцевое стекло характеризуется очень малым коэффициентом линейного расширения: при  $100^0\text{C}$   $\alpha=5,87 \cdot 10^{-7}$ ; при  $500^0\text{C}$   $\alpha=6,2 \cdot 10^{-7}$ ; при  $1000^0\text{C}$   $\alpha=5,45 \cdot 10^{-7}$ . Поэтому кварцевое стекло можно быстро охлаждать с любой температуры.

С химической точки зрения диоксид кремния является инертным веществом; она практически не растворима в воде и в кислотах, за исключением плавиковой кислоты. При ее взаимодействии с расплавом щелочей ( $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) образуются силикаты ( $\text{SiO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ). При высоких температурах диоксид кремния взаимодействует со всеми оксидами, образуя многочисленные растворы и соединения.

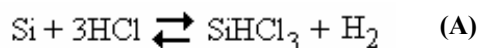
Кварцевое стекло – это один из важнейших технологических материалов полупроводниковой техники. Из него изготавливают ректификационные колонки, аппараты для дистилляции воды, ампулы, в которых проводятся процессы диффузии, синтеза и кристаллизации, а также тигли. Для всех нужд полупроводнико-

вой техники используют кварцевое стекло особой чистоты, исходным сырьем которого является тетрахло-рид кремния наивысшей очистки. Поэтому суммарная концентрация примесей в кварцевом стекле должна находиться на уровне  $10^{-5}\%$ .

### **Хлориды кремния**

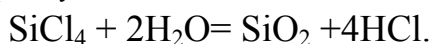
Хлориды кремния бесцветные, легкокипящие жидкости с резким запахом, которые легко гидролизуются и хорошо растворяются во многих органических растворителях.

Хлориды кремния получают хлорированием элементарного кремния (обычно технического):



С изменением температуры меняется и состав конденсата: при температуре хлорирования, равной  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , конденсат содержит около 90%  $\text{SiCl}_3$  и  $\text{SiCl}_4$ ; при повышении температуры содержание  $\text{SiCl}_3$  падает, а содержание  $\text{SiCl}_4$  растет.

Хлориды кремния легко гидролизуются:



Для проведения термодинамических расчетов реакций хлорирования и восстановления кремния можно принять значения термодинамических констант.

### **Соединения кремния с водородом**

Кремний образует с водородом ряд соединений, именуемых силанами. Все гидриды кремния представляют собой бесцветные газы или летучие жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе (часто со взрывом). Наиболее устойчивым из них является моносилан  $\text{SiH}_4$ .

Моносилан – бесцветный газ с температурой плавления  $-185^\circ\text{C}$  и кипения  $-112^\circ\text{C}$ , распадается на элементы при нагреве до  $400^\circ\text{C}$  (при отсутствии водорода).

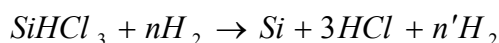
Моносилан является достаточно чистым веществом, которое может быть эффективно очищено при низкотемпературной ректификации и использовано для получения чистого кремния.

## **6.2 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ–СЫРЦА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАЧЕСТВА.**

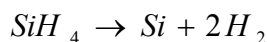
Во всех технологических процессах исходным сырьем является технологический кремний, который хлорируется с целью получения хлоридов кремния.

Для получения кремния-сырца или эпитаксиальных пленок можно, после проведения очистки того или другого хлорида, обеспечить получение чистого кремния путем обращения реакций А и В, проводя процесс при высокой температуре ( выше  $1000^\circ\text{C}$  ) в присутствии избытка водорода:

Другой технологический метод заключается в том, что образовавшиеся хлориды кремния после соответствующей очистки используются для получения моносилана, который после дополнительной очистки подвергается диссоциации:



В промышленном производстве кремния полупроводникового качества используют в основном процесс водородного восстановления хлоридов кремния; силановый процесс имеет значительно меньшее рас-



пространение главным образом из-за взрывоопасности силана.

### *Получение кремния водородным восстановлением хлоридов*

Технические хлориды кремния содержат разнообразные примеси иногда в относительно большом количестве. Это обусловлено тем, что в качестве исходного сырья используют дешевые, и следовательно, сильно загрязненные примесями технический кремний, технический хлор или хлороводород. Процессы хлорирования идут при высоких температурах, при которых хлор и хлориды оказывают агрессивное действие на материалы аппаратуры. Поэтому технические хлориды кремния необходимо подвергать специальным методам очистки, совокупность которых должна снизить суммарную концентрацию примесей в хлориде на 4-5 порядков, с тем чтобы содержание отдельных примесей не превышало  $10^{-7}\%$ . Применяются методы экстракции, связывание примесей химическими реагентами с образованием комплексов, адсорбционные методы и ректификация.

Конечным этапом очистки часто является метод адсорбции примесей на тонкодисперсном силикагеле высокой частоты.

На качество получаемого кремния (сырца или эпитаксиальных пленок) влияют три основных фактора: чистота хлоридов кремния, чистота водорода и условия ведения процесса восстановления. Наиболее эффективным методом очистки водорода является диффузия исходного, освобожденного от паров воды водорода через палладий или сплавы палладия с серебром или золотом, нагретым до 400 – 500 °С.

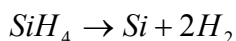
На выходе из установок конечной очистки хлориды кремния и водород представляют собой очень чистые вещества, содержание примесей в которых равно  $10^{-7}$  -  $10^{-8}\%$ .

Процесс водородного восстановления осуществляется по схеме, изображенной на рисунке 18. Очищенный тетрахлорид кремния подается из установки конечной очистки 1 в особый испаритель 3, который обеспечивает производство постоянного во времени количества паров тетрахлорида кремния. Пары тетрахлорида кремния уносятся из испарителя небольшим током чистого водорода по газопроводу к установке восстановления. Перед входом в камеру восстановления 4 к образованной парогазовой смеси хлорида кремния и водорода добавляется такое количество водорода, чтобы молярное отношение хлорида к водороду составляло от  $1/20$  до  $1/50$ . Эта обогащенная водородом парогазовая смесь поступает в камеру восстановления 4. Камера восстановления представляет собой герметичную водоохлаждаемую камеру, изготовленную из специальной нержавеющей стали, в которой на соответствующих токовводах 5 расположены тонкие стержни из чистого кремния 6. Эти стержни нагреваются, пропуская ток до температуры порядка 1200 – 1300 °С. Парогазовая смесь, достигая поверхности стержней, вступает в реакцию, в результате которой на этих поверхностях выделяется кристаллический кремний. Диаметр стержней постепенно возрастает. Для того, чтобы процесс шел непрерывно с постоянным выходом кремния, температура на поверхности стержней должна оставаться постоянной; это достигают, применяя обычные методы автоматического регулирования температуры.

Источниками загрязнения чистой парогазовой смеси служат все поверхности трубопроводов, испарителя и самой камеры. При этом источником загрязнения могут являться не только конструкционные материалы всей установки, но и загрязнения, вносимые извне при загрузке и разгрузке камеры (пыль).

### *Получение кремния методом термической диссоциации моносилана*

Термическое разложение моносилана  $\text{SiH}_4$  описывается простым уравнением:



Термическая диссоциация начинается при 370 °С, а при 500 °С процесс разложения идет очень быстро. При столь низких температурах диссоциации кремний выделяется в виде очень мелкодисперсного порошка коричневого цвета, совершенно непригодного для плавки. Такой мелкодисперсный кремний образуется, когда поступающий к поверхности выделения газ силан смешивается с горячим водородом, образующимся на поверхности разложения, так что диссоциация начинается в паровой фазе. Для получения компактного кремния необходимо сдвинуть равновесие в область более высоких температур (1000–1100°С), что легко достигнуть введением в камеру разложения смеси силана с водородом. При температуре порядка 1000

$^{\circ}\text{C}$  удельная скорость охлаждения компактного кремния составляет порядка  $0,1 \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$  при выходе кремния около 80% от его содержания в силане.

Низкая температура кипения позволяет получать моносилан с таким малым содержанием примесей, что получаемый из него кремний имеет, без специальных дополнительных очисток методами зонной плавки, удельное сопротивление порядка  $1000\text{--}1500 \text{ ом}\cdot\text{см}$ . Благодаря высокой чистоте моносилана делаются попытки использовать его для выращивания эпитаксиальных пленок кремния с высоким удельным сопротивлением.

### 6.3 МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА И ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Чистота кремния-сырца, получаемого методом водородного восстановления, недостаточна для выращивания из него легированных монокристаллов, используемых в производстве полупроводниковых приборов. Удельное сопротивление кремния, идущего на выращивание легированных монокристаллов, должно быть порядка  $1000 \text{ ом}\cdot\text{см}$ . Для очистки кремния используют метод бестигельной зонной плавки с электромагнитным подвесом расплавленной зоны. Эффективность такой очистки зависит в первую очередь от значения коэффициентов распределения примесей. Наиболее трудно удаляемыми примесями являются бор, мышьяк и фосфор. Очистка от мышьяка осуществляется не только за счет его оттеснения при движении зоны, но и за счет его испарения. Фосфор же мало летуч, но может быть оттеснен довольно эффективно при многократном проходе зоны. Равновесный коэффициент бора равен 0,8; а его эффективный коэффициент распределения близок к единице; поэтому при зонной плавке кремний не будет очищаться от бора. Процесс зонной плавки может считаться окончанным, если дополнительные проходы зоны не изменяют удельное сопротивление начальной (чистой) части слитка ( $p$  – типа). Это своевременно учли, и хлориды кремния подвергают специальным методам очистки от бора, что позволяет получать в результате зонной очистки удельные сопротивления, превышающие  $1000 \text{ ом}\cdot\text{см}$ .

Кремний-сырец получают при водородном восстановлении в виде стержней-заготовок таких размеров, что они без дальнейшей механической переработки могут быть подвергнуты бестигельной зонной плавке. Для того чтобы полнее использовать возможности дополнительной очистки материала за счет испарения примесей из расплавленной зоны, процесс бестигельной зонной плавки лучше проводить в вакууме.

Выращивание легированных монокристаллов осуществляется, как правило, по методу Чохральского; кремний содержится в тиглях из чистого плавящегося кварца; в качестве легирующих примесей зонной очистки удельные сопротивления, превышающие  $1000 \text{ ом}\cdot\text{см}$ .

Кремний-сырец получают при водородном восстановлении в виде стержней-заготовок таких размеров, что они без дальнейшей механической переработки могут быть подвергнуты бестигельной зонной плавке. Для того чтобы полнее использовать возможности дополнительной очистки материала за счет испарения примесей из расплавленной зоны, процесс бестигельной зонной плавки лучше проводить в вакууме.

Выращивание легированных монокристаллов осуществляется, как правило, по методу Чохральского; кремний содержится в тиглях из чистого плавящегося кварца; в качестве легирующих примесей используют главным образом фосфор (донор), галлий и бор (акцепторы). При диаметре вытягиваемых слитков до 30–35 мм возможно получение кристаллов с очень низкой плотностью дислокаций. При больших диаметрах (до 50 мм) плотность дислокаций не должна превышать  $10^3 \text{ см}^{-2}$ .

Главным недостатком метода выращивания монокристаллов кремния из кварцевых тиглей является то, что расплав кремния довольно интенсивно растворяет кварц по реакции:  $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}$ . Моноокись растворяется в расплавленном кремнии, и таким образом кислород вводится в расплав. Парциальное давление паров монооксида достигает при температуре плавления кремния десятков  $\text{мм.рт.ст.}$ , и поэтому часть его улетучивается со свободной поверхности расплава и оседает на холодных частях установки. Другая же часть кислорода захватывается растущим кристаллом, с некоторым характерным коэффициентом распределения ( $K_0=0,5$ ). При плавке в вакууме количество испаряющейся из расплава монооксида увеличивается, а соответственно уменьшается, а соответственно уменьшается захват кислорода кристаллом.

Поскольку источником кислорода являются стенки кварцевого тигля, то подвод кислорода к растущему кристаллу увеличивается при интенсификации перемешивания расплава и соответственно увеличивается количество кислорода, захватываемого кристаллом:  $\text{CO}_2 = 10^{17} - 10^{18} \text{ ат/см}^3$ .

Кристаллы, выращенные методом бестигельной зонной плавки, содержат значительно меньшую концентрацию кислорода – приблизительно  $10^{15} \text{ ат/см}^2$ .

## 7. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАЧЕСТВА.

Германий относительно к числу рассеянных элементов, часто встречающихся в природе, но присутствующих в различных минералах в очень малых концентрациях. Его содержание в земной коре подобно содержанию олова и свинца и составляет  $7 \cdot 10^{-4} \%$ . Минералов, богатых германием, известно немного и число их месторождений очень ограничено. Поэтому главным источником германия являются отходы ряда химических и металлургических производств; например, золы, полученные при сжигании некоторых сортов угля и содержащие до 1% германия.

Германий стал промышленным материалом только в связи с возникновением полупроводниковой техники, вся технология производства создавалась в целях получения германия полупроводникового качества.

Исходным сырьем для производства германия служат, с одной стороны, германиевые концентраты, полученные на металлургических заводах, а с другой стороны, отходы заводов полупроводниковых приборов. По мере роста объема производства приборов доля отходов, используемых в качестве сырья для производства монокристаллов германия, постоянно возрастает. Поэтому весьма существенно обеспечивать наиболее полный сбор всех возможных отходов производства (горбыли от слитков, сколы, лом, германиевую пыль, образующуюся при резке и шлифовке германия, растворы травителей и т.д.).

### 7.1 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Германий образует два ряда химических соединений, соответствующих основным валентностям 2 и 4, причем наиболее устойчивыми при обычных условиях являются четырехвалентные соединения.

При обычных температурах германий вполне устойчив на воздухе. Размельченный в порошок германий при нагревании на воздухе до температур порядка  $700^{\circ}\text{C}$  легко образует двуокись германия  $\text{GeO}_2$ . Германий очень слабо растворим в воде, причем скорость его растворения зависит от количества кислорода, растворенного в воде.

Германий практически не растворим в соляной и разбавленной серной кислотах. Азотная кислота окисляет германий до  $\text{GeO}_2$ ; скорость растворения его в азотной кислоте увеличивается при повышении ее концентрации, но в очень концентрированной азотной кислоте германий покрывается сплошной пленкой  $\text{GeO}_2$  и пассивируется. Германий легко растворяется в царской водке и в 3%-ном растворе перекиси водорода. При сплавлении со щелочами германий образует растворимые германаты.

Германий не реагирует с графитом даже в расплавленном состоянии, что позволяет использовать графитовые тигли и лодочки при проведении металлургических процессов. Он также не взаимодействует с кварцем.

В расплавленном состоянии германий растворяет довольно значительные количества водорода, концентрация которого в твердом германии не превышает  $(1-4) \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ , причем водород является электрически нейтральной примесью.

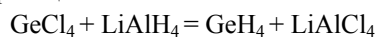
Металлический германий не реагирует с азотом даже в расплавленном состоянии. Нитрид германия  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  образуются при взаимодействии германия с аммиаком при высоких температурах и диссоциирует, начиная с  $1000^{\circ}\text{K}$ .

Германий образует с водородом ряд соединений, общая формула для которых  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$  (гидрид германия или герман –  $\text{GeH}_4$  имеет точку плавления –  $166^{\circ}\text{C}$  и точку кипения –  $88^{\circ}\text{C}$ ).

Галоиды легко взаимодействуют с германием, образуя летучие четырехвалентные соединения  $\text{GeX}_4$ .

#### *Свойства некоторых химических соединений*

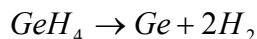
Моногерман –  $\text{GeH}_4$  получают по реакции



Температура плавления  $\text{GeH}_4$  равна  $-166^\circ\text{C}$ , а температура кипения  $-88^\circ\text{C}$ . Он может быть получен в очень чистом виде и использоваться для изготовления эпитаксиальных пленок или германия сырца путем термической диссоциации

германия в присутствии водорода:

Двуокись германия  $\text{GeO}_2$  получается при сжигании тонко измельченного германия в кислороде в температурах порядка  $800^\circ\text{C}$  или гидролизом тетрахлорида германия. Двуокись германия плавиться при



$1115^\circ\text{C}$ , а при охлаждении образует стекловидную массу, которая довольно легко кристаллизуется. При температурах, превышающих  $1250^\circ\text{C}$ , двуокись германия довольно быстро испаряется.

В воде двуокись германия слабо, но отнюдь не пренебрежительно мало растворима (при  $20^\circ\text{C}$  –  $0,4 \text{ г GeO}_2$ , а при  $100^\circ\text{C}$  –  $1 \text{ г GeO}_2$  растворимы в  $100 \text{ г}$  воды). Она растворима в щелочах (образуя германаты  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ ) и слабо растворима в кислотах. Двуокись германия существует в двух кристаллических модификациях: гексагональной ( $a = 4,39 \text{ \AA}$ ,  $c = 0,86 \text{ \AA}$ ).

#### Металлургические свойства

На рис.19 представлены диаграммы растворимости в твердом германии донорных и акцепторных примесей в зависимости от температуры.

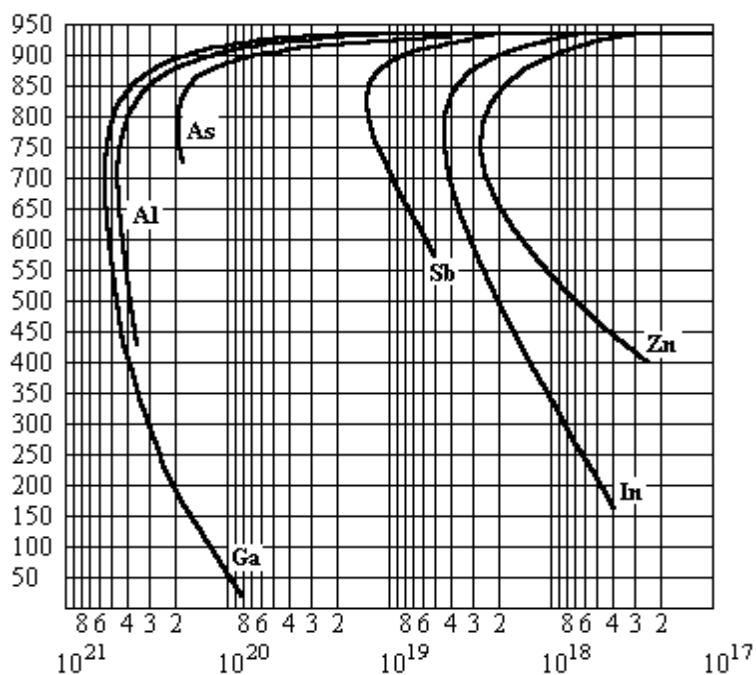


Рис. 19 Температурная зависимость растворимости примесей в твердом германии

В таблице 2 приведены значения равновесных коэффициентов распределения примесей и их предельные растворимости при соответствующих температурах.

Элемент	$K_0$	Предельная растворимость	Элемент	$K_0$	Предельная растворимость
Литий	0,002	$7 \cdot 10^{18}$ ( $820^\circ\text{C}$ )	Кремний	5,5	Тверд. раствор
Медь	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{16}$ ( $880^\circ\text{C}$ )	Олово	0,020	$5 \cdot 10^{20}$ ( $350^\circ\text{C}$ )
Золото	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{16}$ ( $925^\circ\text{C}$ )	Свинец	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{17}$ ( $870^\circ\text{C}$ )
Цинк	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{18}$ ( $770^\circ\text{C}$ )	Фосфор	0,080	$1,8 \cdot 10^{20}$ ( $780^\circ\text{C}$ )
Кадмий	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{18}$ ( $840^\circ\text{C}$ )	Мышьяк	0,02	
Бор	17	-	Сурьма	0,0030	$1,4 \cdot 10^{19}$ ( $820^\circ\text{C}$ )
Алюминий	0,073	$4 \cdot 10^{20}$ ( $700^\circ\text{C}$ )	Железо	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{15}$ ( $870^\circ\text{C}$ )

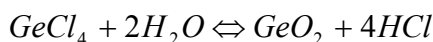
Галлий	0,087	$5 \cdot 10^{20}$ (650°C)	Никель	$3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{15}$ (870°C)
Индий	0,001	$4 \cdot 10^{18}$ (800°C)	Платина	$5 \cdot 10^{-6}$	-

## 7.2 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КАЧЕСТВА

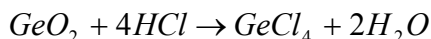
В качестве исходного сырья для получения германия используют первичный технический германиевый концентрат и отходы электронной промышленности.

В связи с тем, что природные ресурсы германия весьма ограничены, германий получают с помощью реакции восстановления двуокиси германия водородом, которая обеспечивает наиболее полное (почти 100 %-ное) извлечение германия.

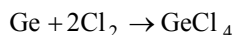
Двуокись германия получается в результате гидролиза (избыток воды) очищенного четыреххлористого германия по обратимой реакции:



Первым этапом технологического цикла является получение четыреххлористого германия. Германиевые концентраты, содержащие германий в виде двуокиси, обрабатываются концентрированной соляной кислотой в токе хлора по реакции



Отходы элементарного германия сжигаются в токе хлора:

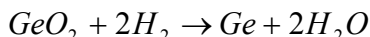


Образующийся тетрахлорид германия отгоняют при температуре 85-90°C и освобождают его таким образом от хлоридов металлов, имеющих более высокие температуры кипения.

Первой стадией очистки тетрахлорида германия является его освобождение от треххлористого мышьяка, который при температуре кипения  $\text{GeCl}_4$  имеет высокую упругость пара. Для этого используется жидкостная экстракция концентрированной соляной кислотой, насыщенной хлором. Содержание мышьяка не должно превышать  $10^{-5}$  %. Далее тетрахлорид германия подвергается ректификации в кварцевых колонках.

Очищенный тетрахлорид германия подвергается гидролизу особо чистой водой в емкостях из поливинилхлорида. Гидролиз должен проводиться в определенных условиях с тем, чтобы полученный порошок двуокиси обладал определенной зернистостью, которая характеризуется насыпным весом ( $\text{г/см}^3$  порошка). Насыпанный вес двуокиси должен иметь выбранное постоянное значение, так как скорость восстановления двуокиси водородом изменяется при изменении насыпного веса.

Элементарный германий получается восстановлением очищенной и просушенной двуокиси чистым водородом по реакции:

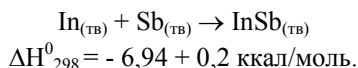


Двуокись германия загружается в графитовую лодочку и помещается в кварцевую трубу, через которую проходит поток чистого водорода. Восстановление производится при 650°C; полученный порошкообразный германий постепенно нагревается до расплавления, после чего осуществляется его направленная кристаллизация. Загрязненный конец слитка отрезается и отправляется на хлорирование, а остальная часть слитка подвергается зонной очистке в лодочках из особо чистого графита (или графитизированного кварца). При тщательном проведении всех начальных операций 5-10 проходов расплавленной зоны оказываются достаточными, чтобы получить материал такой чистоты, когда добавочные проходы не изменяют его физических свойств. Отметим еще раз, что эффективность зонной очистки и ее оценка по физическим свойствам являются однозначными, только если в течении всего процесса слиток остается монокристаллическим. Измерения концентрации носителей и удельного сопротивления целесообразно проводить при минусовых температурах, чтобы снизить концентрацию собственных носителей и иметь возможность определять концентрации примесей на уровне  $10^{12} \text{ ат/см}^3$ . Очищенный германий затем используют для выращивания легированных монокристаллов; обычно методом Чохральского. При этом материал содержится в графитовом тигле (или применяется плавающий тигель), а процесс проводится в атмосфере чистого водорода. Следует отметить, что получение бездислокационных монокристаллов германия значительно труднее, чем получение бездислокационных монокристаллов кремния.

## 8.1 СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИМОНИДА ИНДИЯ

Антимонид индия является в настоящее время наиболее изученным полупроводниковым соединением. Это обусловлено, главным образом, тем, что его синтез, очистка, кристаллизация и легирование не представляют больших трудностей, чем очистка и выращивание легированных монокристаллов германия. Кроме того, различные методы очистки исходных компонентов – индия и сурьмы – достаточно эффективны и позволяют достигать чистоты 99,9999 %, химическая активность компонентов и синтезированного соединения при их температурах плавления невелика, и поэтому не возникает проблема выбора и изготовления специальных контейнеров (тигелей и лодочек).

Энтальпия образования соединения из твердых компонентов по реакции



Энтропия образования  $\Delta S_{298}^0 = -3,98 + 0,5 \text{ кал/(моль}\cdot\text{град)}$ . Свободная энергия образования при температуре плавления из жидкого индия и твердой сурьмы  $\Delta G_{798}^0 = -3,62 + 0,4 \text{ ккал/моль}$ .

### *Синтез, очистка и выращивание легированных монокристаллов*

Низкое значение давления паров индия и сурьмы (менее  $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ ) в точке плавления InSb позволяет применять для его синтеза простое сплавление (в кварцевых лодочках) в атмосфере инертного газа. Синтезированное соединение может быть эффективно очищено методом зонной плавки в лодочке. Медленно отесняемые акцепторные примеси цинка и кадмия желательно удалять перед зонной очисткой испарением из расплава InSb в вакууме  $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$  При этом надо учитывать потерю сурьмы испарением и компенсировать эту потерю, добавляя в расплав некоторый ее избыток. Многократной зонной очисткой удается получать некомпенсированные кристаллы с концентрацией  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью, близкой к  $100000 \text{ см}^2/(\text{в}\cdot\text{сек})$  (при комнатной температуре).

Высокие значения подвижностей электронов при температуре жидкого азота позволяют охарактеризовать эффективность зонной очистки InSb. Было показано, что только при сохранении монокристалличности слитка достигается эффективность очистки, присущая зонной плавке.

## 9. СВОЙСТВА АРСЕНИДА ГАЛИЯ

### *Металлургические свойства*

Благоприятное сочетание многих физических свойств делает относительно высокие концентрации остаточных примесей в монокристаллах арсенида галлия весьма затрудняют определение коэффициентов распределения, коэффициентов диффузии и предельных растворимостей примесей.

Обычно нелегированные монокристаллы GaAs характеризуются электронной электропроводностью и низким удельным сопротивлением. Особое внимание уделяется примесным атомам кремния. Легируя арсенид галлия радиоактивными атомами кремния, удалось установить, что до концентрации порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  все атомы кремния являются донорами с малой энергией ионизации, т.е. заменяют атомы галлия. При более высоких концентрациях часть атомов Si занимает узлы As и проявляет Акцепторные свойства в результате чего удельное сопротивление кристалла возрастает. Аналогичные результаты были получены для примеси германия.

При диффузионном легировании GaAs литием удельное сопротивление кристалла n-типа возрастает до десятка  $\text{ом}\cdot\text{см}$ . В результате термообработки при высоких температурах удельное сопротивление снижается до  $0,2 \text{ ом}\cdot\text{см}$  и кристалл становится р-типа. Предполагается, что литий может входить в решетку по междоузлиям, так и путем замещения атомов галлия. В междоузлиях литий является донором ( $\text{Li}_i'$ ), а в узлах - акцептором ( $\text{Li}_{\text{Ga}}''$ ). Эти два вида дефектов могут образовывать комплекс  $\text{Li}_i' \text{Li}_{\text{Ga}}''$ , обладающий акцепторными свойствами.

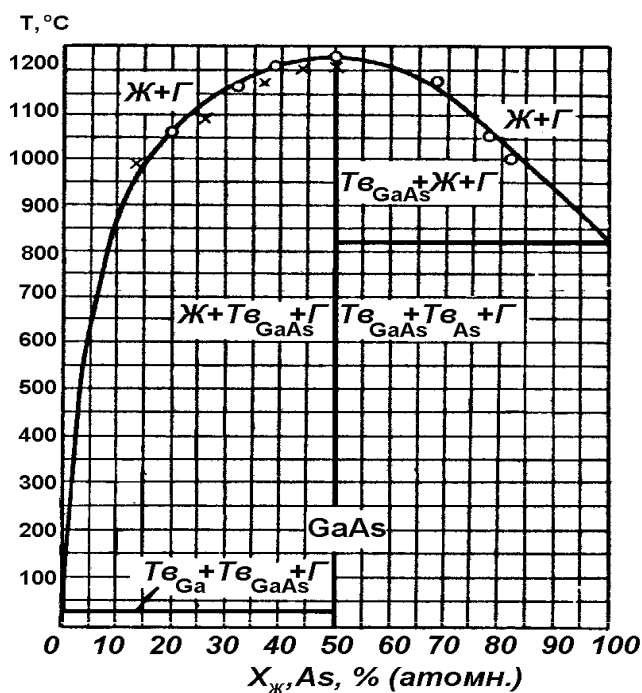


Рис.20 Диаграмма плавкости ( $X - T$ ) арсенида галлия

донорными и акцепторными уровнями. Природа глубоких уровней точно не установлена; предполагается, что они создаются кислородом и (или) медью.

Диаграмма плавкости ( $T - X$ ) арсенида галлия представлена на рис.20. Более подробная кривая ликвидуса, характеризующая растворимость мышьяка в жидком галлии в зависимости от температуры, представлена на рис.22. При нагреве кристаллы арсенида галлия разлагаются на жидкий галлий и газообразный мышьяк (молекулы  $As_4$ ). Очень медленный процесс диссоциации начинается примерно с  $600^\circ C$ . Образовавшаяся на поверхности кристалла пленка жидкого галлия находясь в контакте с твердым кристаллом GaAs и паровой фазой, стремится образовать раствор с мышьяком, состав которого при любой температуре определяется кривой ликвидуса рис.21. Если нагрев кристалла происходит в герметичной, равномерно нагретой ампуле, то между всеми тремя фазами устанавливается равновесие, для достижения которого происходит растворение кристалла в жидком галлии. При проведении всех технологических операций необходимо знать температурную зависимость давления паров мышьяка над жидкими растворами галлий - мышьяк. Экспериментальные определения давления паров мышьяка как над его растворами в галлии, так и над чистым соединением осложняются тем, что паровая фаза состоит не только из молекул  $As_4$ , но и из молекул  $As_2$ .

При термообработке свободные межузельные донорные атомы лития диффундируют к поверхности или дислокациям и там выпадают из раствора; таким образом, в кристалле остаются только акцепторные комплексы  $Li_i'$   $Li_{Ga}''$ .

Обычно для легирования используют следующие примеси: цинк как акцептор и селен как донор. Поскольку концентрация электронов в легированных монокристаллах превышает  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , концентрация легирующих примесей довольно высока:  $10^{17}$ - $10^{19} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Во многих случаях при выращивании монокристаллов GaAs методами Бриджмена, бестигельной зонной плавкой и из паровой фазы получали полуизолирующие кристаллы, в которых концентрация носителей составляет менее  $10^9 \text{ см}^{-3}$ . Свойства полуизолирующих кристаллов определяются присутствием примесей, образующих глубоко лежащие уровни, которые захватывают электроны и дырки, создаваемые мелкими

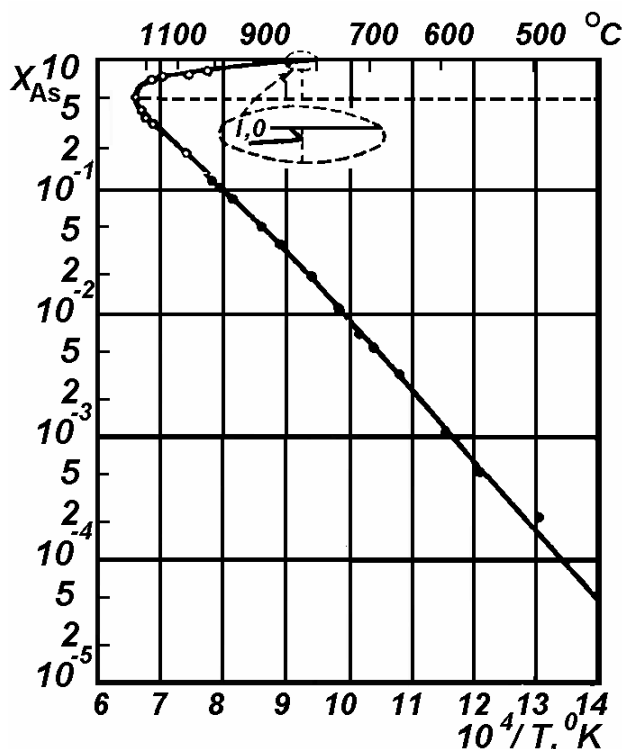


Рис.21. Кривая растворимости мышьяка в жидком галлии

## 9.1 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Давление паров мышьяка над расплавом стехиометрического состава, равное 0,976 *at*, относительно высокая температура плавления GaAs и взаимодействие галлия с кварцем или графитом являются теми факторами, которые значительно усложняют технологию получения монокристаллов высокого качества.

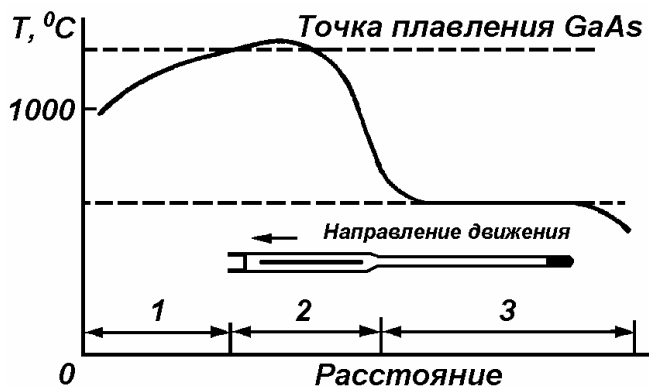


Рис.22. Распределение температур в двухзонной печи, используемой для выращивания GaAs по методу Бриджмена

Для получения монокристаллов GaAs осуществляют выращивание монокристаллов из расплавов стехиометрического состава методами Бриджмена, Чохральского и бестигельной зонной плавки, выращивание монокристаллов из растворов-расплавов, содержащих избыток галлия, процессы переноса в паровой фазе.

Стандартное значение энтропии  $S_{298}^0 = 15,3 \text{ кал/(моль·град)}$ .

При температуре плавления арсенида галлия общее давление паров мышьяка  $P_{\text{общ}}=0,976 \text{ ат}$ ,  $P_{\text{As4}}=0,902 \text{ ат}$ ,  $P_{\text{As2}}=0,074 \text{ ат}$ . Давление паров галлия при этом менее  $10^{-4} \text{ ат}$

Температура диссоциации арсенида галлия определяется тонкой пересечением кривой давления паров галлия с кривой давлений  $\text{As}_2$ . С учетом точности измерений малых давлений температура начала диссоциации арсенида галлия и соответствующее значение давления паров ( $P_{\text{Ga}} = P_{\text{As2}}$ ) равны:

$$T_p = 660 \pm 100^\circ\text{C};$$

$$P_{\text{Ga}} = P_{\text{As2}} = 5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-10} \text{ ат}.$$

Как и во всех других случаях, выращивание кристаллов из расплавов стехиометрического состава (или близкого к нему) обладает тем преимуществом, что процесс достаточно производителен и имеется возможность очистки синтезированного материала зонной плавкой. Методы выращивания из растворов и из паровой фазы имеют

весьма малую производительность, а чистота получаемого материала определяется чистотой исходных материалов. Однако в этих последних методах степень загрязнения материала ниже, чем при выращивании из расплавов, а однородность материала может быть значительно выше.

Выращивание кристаллов GaAs методом Бриджмена позволяет получать крупноблочные, а иногда и монокристаллические слитки *n*-типа электропроводности с концентрацией электронов  $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и холловской подвижностью до  $7000 \text{ м}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ . Процесс проводится в двухзонной печи, обеспечивающей рас-

пределение температур, представленное на рис.22. Галлий загружается в кварцевую лодочку, которая помещается в кварцевую ампулу с отростком такой длины, чтобы конец отростка всегда находился при температуре, при которой давление паров чистого мышьяка равно его давлению над расплавом, находящимся при температуре кристаллизации; в этот отросток помещается мышьяк (в избытке). Соответствующим образом обработанная, откачанная на вакуум и заваренная ампула помещается в печь. Используют печи различных конструкций, отличающиеся главным образом распределением температур вдоль лодочки с расплавом GaAs. Возможны следующие варианты:

а) неподвижная трубчатая печь сопротивления с двумя намотками, создающими указанный на рис.22 температурный профиль, внутри которой перемещается ампула, прикрепленная к штоку тянущего механизма;

б) система из двух concentрически расположенных печей сопротивления: длинная внутренняя печь, обеспечивающая по всей длине постоянную температуру, необходимую для поддержания в ампуле заданного давления паров мышьяка, и внешняя печь, перемещающаяся вдоль внутренней печи и создающая внутри нее температуру, несколько превышающую температуру плавления GaAs. Синтез соединения осуществляется за время движения этой внешней печи до положения, в котором лодочка с расплавом GaAs не окажется целиком при температуре плавления GaAs, а направленная кристаллизация - при ее обратном ходе;

в) перемещение градиента температур вдоль лодочки с расплавом производится путем последовательного изменения мощности, подаваемой к большому числу независимо питаемых нагревательных элементов.

Технологический процесс состоит во всех случаях из синтеза, который происходит при повышении температуры расплава галлия и заключается в растворении паров мышьяка в расплаве галлия, и из последующего этапа направленной кристаллизации. Равномерность процесса кристаллизации определяется с одной стороны равномерностью скорости перемещения градиента температур вдоль лодочки, а с другой стороны - строгим постоянством условий равновесия между расплавом и паровой фазой. Любое изменение температуры расплава или температуры «холодной» точки, определяющее давление паров мышьяка в ампуле, изменяет состав расплава, что немедленно вызывает изменение условий у фронта кристаллизации соединения. Поскольку колебания температуры, а следовательно, и колебания состава расплава, практически неизбежны, процесс кристаллизации следует проводить с возможно меньшей скоростью и обеспечивать в течение всего процесса кристаллизации постоянство всех температурных режимов.

Ввиду неизбежности изменений состава расплава, выращивание кристаллов осуществляется по существу из растворов-расплавов. Поэтому возможно целесообразно снизить температуру кристаллизации и выращивать кристалл из расплавов, богатых галлием. Однако для получения однородных кристаллов этим методом необходимы строго постоянная температура и очень малые скорости выращивания (0,1 - 0,2 мм/ч).

Выращивание кристаллов из паровой фазы можно осуществлять по методике, описанной далее для выращивания эпитаксиальных пленок. Однако при этом скорость роста кристалла составляет 3—5 мм в сутки, и эта методика еще никем не применялась для выращивания крупных кристаллов.

Для очистки кристаллов, выращенных из расплавов применяют метод зонной плавки в лодочке или бестигельной зонной плавки. Однако столь ощутимых результатов, как это наблюдается для кремния или германия, такие методы очистки арсенида галлия не дают.

## 9.2 ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Выращивание монокристаллических эпитаксиальных пленок арсенида галлия, обладающих хорошими электрофизическими свойствами, производят в настоящее время почти исключительно путем реакции переноса в протоке. Перенос осуществляется галогенами при температурах 650 - 950° С. Следует отметить, что в пленках, полученных методом химических транспортных реакций, концентрация носителей на порядок ниже, чем в кристаллах, полученных из расплавов, а подвижность при комнатной температуре достигает  $9000 \text{ см}^2/(\text{в-сек})$  (против 5000—6000, наблюдаемых в кристаллах); однородность пленок также превосходит однородность кристаллов. Это, по-видимому, связано с малой и равномерной скоростью роста пленок, а также с уменьшением загрязнения исходных материалов благодаря более низким температурам проведения процессов.

Многочисленные исследования посвящены процессам переноса предварительно синтезированного арсенида галлия иодом как в замкнутых ампулах, так и в проточных системах. Однако за последние годы установлено, что наилучшие результаты достигают при использовании в качестве реагента HCl, а в качестве

газа носителя - водорода. Выбор HCl в качестве переносчика обусловлен тем, что он не конденсируется на холодных частях установки, как это имеет место для иода, его подачу в реакционную камеру можно точно дозировать и его можно очистить от следов влаги. Следует отметить, что промышленный HCl совершенно не приемлем, и наилучших результатов можно достичь, используя HCl, синтезированный из чистого Cl<sub>2</sub> (получаемого, например, при диссоциации CuCl<sub>2</sub>) и чистого водорода. Применяемый водород следует очищать диффузией через палладий.

В качестве исходных материалов, подлежащих переносу, можно использовать следующие системы : а) кристаллы арсенида галлия; б) GaCl<sub>3</sub>+Ga+As; в) Ga+AsCl<sub>3</sub>.

Выбор исходных материалов определяется в первую очередь достижимой степенью чистоты тех или иных элементов или соединений. С этой точки зрения арсенид галлия, синтезированный методом сплавления компонентов и направленной кристаллизацией, не является вполне удовлетворительным.

Получение чистого галлия и чистого GaCl<sub>3</sub> освоено промышленностью. Кроме того, эти компоненты могут быть дополнительно очищены непосредственно перед проведением процесса. Загрязнение галлия при его взаимодействии с кварцевым контейнером будет тем меньше, чем ниже температура проведения процесса.

Получение чистого мышьяка все еще представляет определенные трудности, а его легкая окисляемость при контакте с воздухом приводит к дополнительным осложнениям. AsCl<sub>3</sub> может быть эффективно очищен как ректификацией, так и последовательно проводимой направленной кристаллизацией. При использовании AsCl<sub>3</sub> отпадает необходимость применения HCl.

Процесс проводится с помощью установки, изображенной на рис.24. Исходный галлий 6 и подложки 7 помещаются в кварцевую трубу, которая расположена в двузонной печи сопротивления. В кварцевый реактор подается смесь водорода и паров AsCl<sub>3</sub>. Для дозировки соотношения AsCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> поток водорода разделяется на две нити; по одной дозированное количество водорода подается непосредственно в реактор, а по другой сначала проходит через питатель, содержащий AsCl<sub>3</sub>, насыщается парами AsCl<sub>3</sub>, а затем смешивается с основным потоком водорода. Паро-газовая смесь, попадая в реактор, нагретый до температуры T<sub>1</sub>, подвергается реакции



При температуре T<sub>1</sub>=750 - 1000° С мышьяк выделяется в виде паров, которые практически целиком поглощаются жидким галлием до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор мышьяка в галлии.

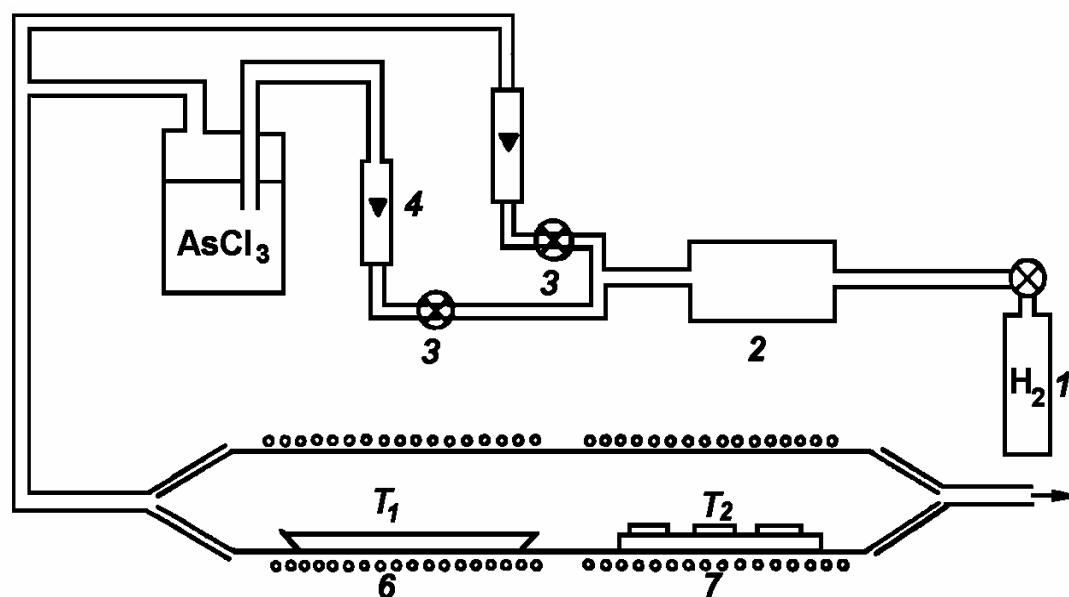
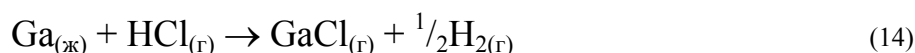


Рис.23. Схема установки для изготовления эпитаксиальных пленок GaAs:  
1 - баллон с водородом; 2 - блок тонкой очистки водорода; 3 - игольчатые натекатели;  
4 - ротаметры; 5 - барботер с AsCl<sub>3</sub>; 6 - расплав галлия; 7 - подложки

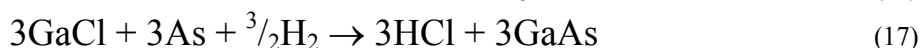
Выделяющийся при этом HCl реагирует с галлием в присутствии избытка водорода по реакции



Газообразный GaCl переносится в более холодную часть камеры ( $T_2 = T_1 - 25 \div 50^\circ$ ) и частично диссоциирует:



После того как образовался насыщенный раствор мышьяка в галлии, свободный мышьяк переносится вместе с GaCl и во второй зоне происходит одна из двух возможных реакций:



В результате реакций стенки реакционной камеры и расположенные в камере подложки покрываются пленкой GaAs. Структурное совершенство пленок и их электрофизические свойства зависят от многих параметров: структурного совершенства состояния поверхности и химической чистоты подложки, чистоты реагентов и чистоты установки, скорости роста и постоянства условий роста (постоянство скорости потока, постоянство температуры).

Наиболее эффективным методом очистки поверхности подложки является газовое травление непосредственно в реакционной камере до начала процесса нанесения пленки. Для этого в начале эксперимента температура зоны осаждения должна превышать температуру первой зоны. Через аппарат пропускают парогазовую смесь в течение нескольких минут; после чего температуру зоны понижают до ее нормального значения и проводят процесс.

## 10. СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$

К группе алмазоподобных полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  относятся следующие соединения: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe, HgTe. Межатомные связи осуществляются  $sp^3$  электронами, т. е. принимается, что связи носят преимущественно-ковалентный характер. Хотя разности электроотрицательностей атомов компонентов и доля ионной компоненты связи имеют большие значения. Первые четыре соединения кристаллизуются преимущественно в решетке типа вюрцита, а остальные в решетке типа фалерита.

Как и в случае соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  при изменении среднего атомного веса соединения наблюдаются закономерные изменения запрещенной зоны, температуры плавления и ряда других параметров (табл.3). Увеличение ионной составляющей связи (по сравнению с соединениями  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ) проявляется в более низких значениях подвижностей. Из-за более низкого уровня технологии изготовления соединения  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  пока еще нет данных, которые позволили бы охарактеризовать их структурно-чувствительные свойства. Структурно-чувствительные свойства чистых и легированных соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  в значительной мере определяются природой и концентрацией точечных дефектов, обуславливающих отклонение от стехиометрии.

Измерения проводимости чистых соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  показывают, что окислы, сульфиды и селениды цинка, кадмия и ртути, при любых условиях изготовления обладают только электронной электропроводностью. Среди теллуридов теллурид цинка всегда обладает дырочной электропроводностью, а теллуриды кадмия и ртути могут быть получены как  $n$ -, так и  $p$ -типа, в зависимости от условий изготовления.

Рассмотрим причины, обуславливающие преимущественное проявление того или иного типа электропроводности. Величина проводимости всех чистых соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  может быть значительно изменена (на несколько порядков) путем термообработки монокристаллов в парах компонентов. Это свидетельствует о том, что все соединения  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  являются нестехиометрическими, с довольно широкой областью существования тетраэдрической фазы.

Таблица 3

Соединение $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$	Ширина запрещенной зоны, эВ	Подвижность электро- нов, $\text{см}^2/(\text{в}\cdot\text{сек})$	Подвижность дырок, $\text{см}^2/(\text{в}\cdot\text{сек})$
--	---------------------------------	--------------------------------	--	---

ZnS $\alpha$	2100	3,67 (300 ° K)	—	—
ZnS $\beta$	~1923	3,54	—	—
ZnSe	1788	2,80	260	15
ZnTe	1512	2,3	—	100
CdS $\alpha$	2023	2,42 (300 ° K)	300	—
CdSe	1531	1,85	500	—
CdTe	1371	1,65	1500	97
HgSe	1071	0,24	20000	—
HgTe	943	~0	22000 (300 ° K) 480000 (4 ° K)	—

Электропроводность чистых и легированных соединений определяется тремя факторами:

- 1) появлением в решетке кристалла донорных или акцепторных центров;
- 2) ионизацией созданных центров;
- 3) подвижностью носителей заряда.

Учет этих факторов необходим, чтобы найти объяснение неизменности типа электропроводности в одних случаях и управляемости типом и величиной проводимости в других.

Совершенно очевидно, что если в материал не удастся ввести акцепторные центры, а донорные центры легко образуются, то материал будет *n*-типа. Возможен также случай, когда материал содержит акцепторные центры, но их энергия ионизации столь велика, что акцепторные свойства не проявляются.

Жестким требованиям к точности управления технологическим процессом противостоят физико-химические свойства элементов-компонентов и самих соединений. Все элементы, из которых образуются соединения  $A^{II}B^{VI}$ , характеризуются низкими температурами плавления и высоким давлением насыщенных паров. Давления паров компонентов над расплавами соединений составляют от двух до нескольких десятков атмосфер; температура плавления большинства соединений превышает 1200° С.

Синтез и выращивание монокристаллов из расплавов практически осуществимы только для соединений CdTe и HgTe. Для всех других соединений высокие давления диссоциации расплавов и высокие температуры плавления не позволяют использовать этот метод в контролируемых условиях, так как процессы кристаллизации должны вестись в запаянных контейнерах, способных выдерживать высокую температуру и высокие давления. В настоящее время известно только кварцевое стекло, которое начинает размягчаться уже при 1200° С.

Возможности выращивания кристаллов из растворов-расплавов также ограничены для большинства систем, потому что растворимость наиболее летучего компонента в расплаве второго компонента при температурах, приемлемых для проведения процесса, слишком малы. Из сравнения диаграмм состояния следует, что метод выращивания кристаллов из растворов-расплавов может быть применен только для CdTe, ZnTe и ZnSe (температура процесса  $\leq 1100^\circ \text{C}$ ).

При проведении процессов синтеза соединений  $A^{II}B^{VI}$  путем сплавления компонентов следует учитывать очень большие значения их теплоты образования. При быстром нагреве смеси расплавленных компонентов выделяется столь большое количество тепла, что происходит резкое повышение температуры еще не полностью прореагировавшего расплава, которое вызывает резкое повышение давления паров свободных компонентов и может привести к разрыву ампулы. Поэтому процессы синтеза сплавленным надо вести при очень медленном повышении температуры.

Для синтеза сульфидов может быть использована химическая технология их, осаждения из водных растворов, которая была разработана для получения порошков люминофоров.

Наиболее рациональным методом синтеза соединений  $A^{II}B^{VI}$  является, по-видимому, метод синтеза из паров компонентов, так как процесс может проводиться при низких температурах, при которых состав образующихся кристаллов непосредственно задается составом паровой фазы, давление которой равно, атмосферному. Чистота материала определяется в этом случае чистотой исходных компонентов. Температуры испарения компонентов при проведении процессов синтеза невелики (300 - 800° С), а потому нет проблемы изготовления особых контейнеров.

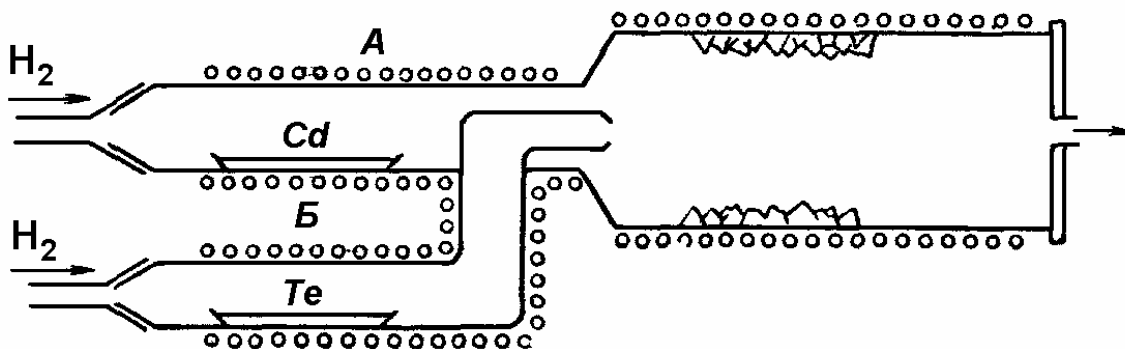


Рис.24. Схема установки для синтеза соединений  $A^{II}B^{VI}$  из паровой фазы

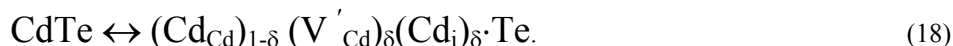
При синтезе сульфидов и селенидов можно использовать вместо элементарных серы и селена их летучие гидриды  $H_2S$  и  $H_2Se$ , которые при температуре синтеза ( $900 - 1100^\circ C$ ) диссоциируют на элементы.

Процессы синтеза из паров компонентов проводятся в проточных кварцевых реакторах. На рис.24 представлена схема реактора, который был использован для синтеза теллуридов кадмия и цинка. Исходные компоненты загружаются в кварцевые лодочки, которые помещаются в кварцевые трубы *A* и *B*; эти трубы приварены к длинной кварцевой трубе большого диаметра. На трубы *A* и *B* надеваются печи сопротивления, нагревая которые можно создавать над расплавом компонентов требуемый поток их паров. В качестве газа носителя используется чистый водород (очищенный диффузией через палладий). Для обеспечения хорошего смешения паров ввод в реакционную камеру выполнен в виде сопла. Реакционная камера нагревается на  $2/3$  своей длины печью сопротивления до температуры, не превышающей ту, при которой давление паров над соединением становится равным давлению паров компонентов, вводимых в камеру. Непрореагировавшие пары конденсируются на холодных частях реакционной камеры. Скорость протока водорода обычно невелика (несколько литров в час) и для синтеза 100 г кристаллов процесс длится несколько десятков часов. Соединения получаются в виде небольших кристаллов (0,5 - 4 мм) и тонкого мелкокристаллического слоя, покрывающего стены реакционной камеры. При синтезе сульфидов в камеру подается газ  $H_2S$ .

### 10.1 СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

С технологической точки зрения теллурид кадмия является наиболее благоприятным соединением  $A^{II}B^{VI}$ . Относительно низкая температура плавления ( $1100^\circ C$ ) и невысокие давления паров при температуре плавления ( $P_{Cd}=0,9 \text{ ат}$ ,  $P_{Te_2}=0,4 \text{ ат}$ ) позволяют проводить процессы синтеза и кристаллизации из расплавов в запаянных кварцевых контейнерах. Очистка исходных материалов (кадмия и теллура) эффективно осуществляется методами, ректификации, и зонной плавки. Процесс синтеза может проводиться непосредственным сплавлением компонентов при постепенном повышении температуры до температуры плавления соединения. Последующая направленная кристаллизация под контролируемым давлением паров кадмия позволяет выращивать чистые и легированные кристаллы.

Исследование физических свойств чистых и легированных кристаллов  $CdTe$ , выращенных и обработанных под различными давлениями паров кадмия позволило установить, что возможность плавления типом и величиной проводимости за счет отклонений от стехиометрии обусловлена возникновением дефектов Френкеля на подрешетке кадмия. Возникновение ионизированных дефектов Френкеля описывается уравнением



Поскольку область существования  $CdTe$  не превышает  $10^{-3}$  ат%, то  $\delta \ll 1$  и произведение концентрации вакансий и атомов в междоузлиях имеет постоянное значение при данной температуре:

$$[V'_{Cd}][Cd_i] = K_F \quad (19)$$

Эта условие одинаково справедливо для кристаллов стехиометрического состава  $[V_{Cd}]=[Cd_i]$  и для кристаллов с отклонениями от стехиометрии  $[V_{Cd}]>[Cd_i]$ . Вакансии кадмия и атомы кадмия в междоузлиях могут ионизироваться один раз или дважды и создавать в запрещенной зоне соответствующие уровни с характерными для них энергиями ионизации. В пределах области существования соединения относительные концентрации дефектов могут быть изменены путем термообработки кристаллов под давлением паров кадмия.

Значение структурно-чувствительных свойств чистого теллурида кадмия зависят от условия его приготовления: материал может быть как  $n$ -, так и  $p$ -типа с различными удельными сопротивлениями от  $10^{-1}$   $n$ -типа до  $1 \text{ ом} \cdot \text{см}$   $p$ -типа концентрации носителей генерируемых дефектами, составляют  $(10^{15} - 10^{17}) \text{ см}^3$ , и во всех случаях материал является компенсированным  $[V'_{Cd}][Cd_i]=K_{\Phi}=f(T)$ .

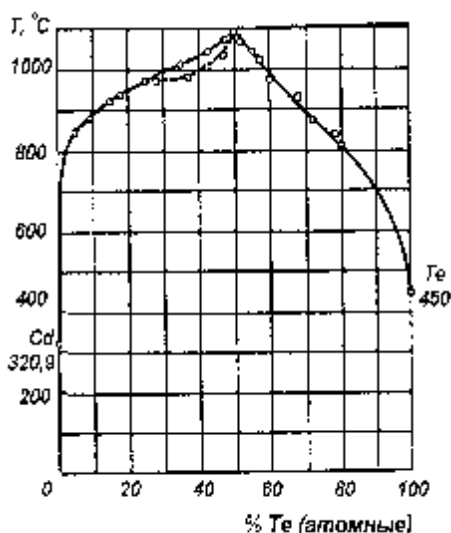


Рис. 25. Диаграмма  $T - X$  теллурида

## 10.2 ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА И ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

Получить заданные свойства в чистом теллуриде кадмия можно либо проведением процесса кристаллизации при определенных значениях давления паров кадмия, либо путем термообработки кристаллов, выращенных в некоторых произвольных, но постоянных условиях - при некоторой температуре  $T$  и в атмосфере паров кадмия под определенным давлением. Изменение свойств материала в результате термообработки обеспечивается путем диффузии атомов кадмия из паровой фазы в кристалл или из кристалла в паровую фазу (в зависимости от состава кристалла и от величины давления паров кадмия), а

поэтому для получения однородных кристаллов необходимо проводить чрезвычайно длительные термообработки. Однако пока нет точных данных о температурной зависимости предельных концентраций дефектов, нельзя утверждать, что кристаллы, полученные при высоких давлениях паров кадмия или теллура, не окажутся пересыщенными при понижении температуры с соответствующим ухудшением параметров.

Для проведения технологических операций нужно иметь подробную диаграмму состояния  $P-T-X$ . Имеются двумерные диаграммы  $T-X$  и  $P-T$ , которые представлены на рис.25. Равновесное давление паров над расплавом в конгруэнтной точке плавления ( $T_{пл} = 1098^\circ\text{C}$ ) составляет:  $P_{Cd} = 0,9 \text{ ат}$ ,  $P_{Te} = 0,4 \text{ ат}$ . При указанных давлениях паров компонентов состав кристалла, соответствующий конгруэнтной точке плавления, по-видимому, не совпадает со стехиометрическим. Как видно из диаграммы  $P-T$  состава твердого теллурида кадмия, его температура плавления понижается как при увеличении, так и при понижении давления паров кадмия. Однако в области давлений паров кадмия, которые необходимы для управления типом и величиной проводимости чистого  $\text{CdTe}$ , эти изменения температуры плавления составляют всего несколько градусов. На этой же диаграмме пунктирными линиями обозначены давления паров чистого кадмия и чистого теллура (давления паров теллура пересчитаны по уравнению  $P_{Cd} P_{Te}^{1/2} = \text{const}$  в соответствующие значения  $P_{Cd}$ ).

Наиболее рациональным методом синтеза  $\text{CdTe}$  является синтез из паров компонентов, там же дано описание соответствующей установки. Однако этот метод имеет малую производительность, а чистота кристаллов определяется чистотой исходных компонентов. Поэтому обычно применяют методы синтеза, кристаллизации и зонной очистки расплавов  $\text{CdTe}$ .

При разработке технологии следует учитывать следующие особенности:

1. Реакция образования теллурида кадмия из расплавленных компонентов сопровождается выделением столь большого количества тепла, что при большой скорости реакции происходит сильный разогрев материала и соответственно повышается давление паров непрореагировавших компонентов до таких значений, что может произойти разрыв кварцевой ампулы, в которой производится процесс.

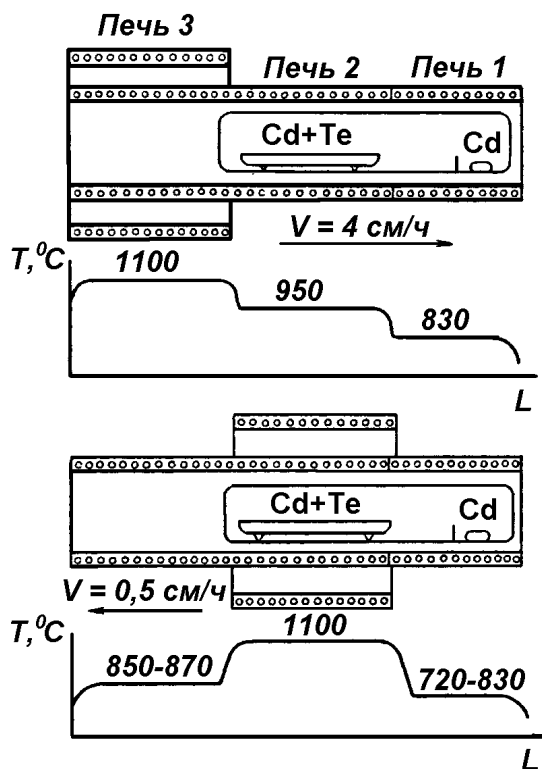


Рис.26. Схема установки для синтеза при направленной кристаллизации теллурида кадмия

чистого кадмия весом в несколько граммов. После откачки и запайки ампулу устанавливают в нагревательном устройстве установки. Схема установки представлена на рис.26. Нагревательное устройство состоит из трех печей: печи 1, регулируя температуру которой создают в объеме ампулы заданное давление паров кадмия; печи 2, обеспечивающей нагрев лодочки с компонентами до температур порядка 900—950° С (фоновая печь); печи 3, которая посредством механизма надвигается на печь 2 и вызывает, таким образом, повышение температуры в ампуле. После загрузки ампулы температура печей 2 и 3 доводится до номинальных значений, указанных на рис.26 температура печи 1 устанавливается в соответствии с требуемым давлением паров кадмия в ампуле. По достижении заданных температур включается механизм перемещения печи 3, причем скорость надвигания печи составляет от 3 до 5 см/ч. При надвигании печи 3 на печь 2 температура расплава постепенно доводится до температуры плавления CdTe. Возникающие благодаря резкому температурному градиенту конвекционные потоки интенсивно перемещают расплав и способствуют постепенному синтезу. Во время этого процесса может происходить испарение компонентов из наиболее горячей зоны расплава-раствора. Интенсивность испарения зависит от заданного давления паров чистого кадмия и будет тем меньше, чем больше будет превышение давления паров чистого кадмия над суммарным равновесным давлением компонентов над расплавом. Это имеет место, когда температура печи 1 выше 800° С. Состав расплава определяется составом паровой фазы и устанавливается в соответствии с температурой печи 1.

Таким образом, данное устройство автоматически исправляет ошибки, допущенные при взвешивании, а точность контроля состава расплава определяется точностью поддержания температуры печи 1.

После того как печь 3 достигнет свое конечное положение, вся лодочка находится при равномерной температуре, несколько превышающей температуру плавления CdTe. Можно считать, что с этого момента имеется однородный расплав, а поэтому можно начинать направленную кристаллизацию. Для этого печь 3 передвигается в обратном направлении.

Для получения слитков, свойства которых определяются давлением паров чистого кадмия, необходимо, чтобы в каждый момент времени на границе раздела кристалл - расплав устанавливалось равновесие с паровой фазой. Действительно, в большинстве случаев состав расплава не соответствует стехиометрии и при кристаллизации происходит отгеснение избыточного компонента. Для того чтобы равновесие расплав - пар успевало устанавливаться, необходимо, чтобы скорость кристаллизации и высота расплава

2. Во время повышения температуры имеют дело с раствором-расплавом, состав которого из меняется во времени и сопровождается изменением состава паровой фазы.

3. Общий состав соединения задается точно-стью взвешивания навесок компонентов, что в случае изотермической замкнутой системы неконтролируемо предопределяет величину проводимости выращенных кристаллов.

4. При направленной кристаллизации расплава синтезированного CdTe степень отклонения состава кристалла от стехиометрии и ее постоянство по длине кристалла определяются скоростью установления равновесия между кристаллом, расплавом и паровой фазой.

Для получения чистых кристаллов CdTe с определенными свойствами процесс синтеза совмещают с процессом направленной кристаллизации в лодочке, а синтезированный материал, содержащийся в той же лодочке и запаянный в той же ампуле, подвергают затем горизонтальной зонной плавке.

Эквивалентные навески очищенных исходных материалов загружаются в лодочку из стеклогرافита, которая помещается в один конец кварцевой ампулы. В другой конец ампулы закладывается навеска

были малы. Следовательно, целесообразно проводить процесс в лодочке, а не в вертикально расположенном тигле. Для получения слитков, однородных по длине, скорость кристаллизации не должна превышать 5 мм/ч. Получаемые слитки, как правило, состоят из нескольких крупных монокристаллических блоков.

Дальнейшую очистку синтезированного материала осуществляют методом горизонтальной зонной плавки под давлением паров кадмия. В настоящее время отсутствуют данные о зависимости коэффициентов распределения примесей от отклонений состава расплава от стехиометрии, т. е. от величины давления паров кадмия над расплавом. По-видимому, целесообразно проводить процесс при давлении паров кадмия, близком к равновесному (0,9 ат).

Для получения легированных кристаллов к исходной смеси компонентов добавляются навески легирующих примесей: In, Ga, P, As. Введение примеси сопровождается возникновением противоположного заряженного дефекта, и концентрация носителей должна зависеть от отклонений от стехиометрии.

## 11. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1. *Твердые растворы.* Признаком образования твердого раствора является сохранение типа решетки компонента - растворителя, но с иными размерами элементарной ячейки.

Компоненты могут образовывать растворы неограниченной и ограниченной растворимости с разной степенью этого ограничения и разной температурной зависимостью предела насыщения раствора (предела растворимости).

На основе растворителя - химического элемента - возможны два типа твердых растворов.

А. *Растворы замещения:* атомы растворенного элемента занимают позиции атомов растворителя в узлах решетки» замещают их.

Б. *Растворы внедрения:* атомы растворенного элемента занимают межузельные позиции (междоузлия) в решетке растворителя, внедряясь между атомами последнего. В этом случае растворимые атомы должны быть, как правило, меньше атомов растворителя, в том числе, как правило, меньше размеров междоузлия. В полупроводниках часто встречаются случаи, когда растворенный элемент занимает частично позиции замещения и частично позиции внедрения т. е. имеет место *суперпозиция* двух типов твердых растворов.

Неограниченная растворимость возможна только в случае растворов замещения. Как правило, в случае твердых растворов замещения атомы растворенного вещества участвуют в образовании того типа связей, который реализован в веществе-растворителе, а в случае твердых растворов внедрения атомы растворенного вещества образуют новый тип связей.

Если твердый раствор образуется на основе соединения, то наряду с указанными двумя возможными типами твердых растворов возможно образование третьего типа твердого раствора - раствора вычитания.

В. *Растворы вычитания.* Один из элементов, образующих соединение, присутствует в количестве, превышающем формульное соотношение: (как бы растворен в соединении стехиометрического состава), но при этом занимает в решетке соединения присущие ему позиции, а соответствующая часть позиций другого элемента остается незаанной (вакантной).

Например, в системе Ni-Sb имеется соединение NiSb. При составе сплава 49 % (ат.) Ni и 51 % (ат.) Sb решетка соединения NiSb сохраняется, но позиции, соответствующие недостающему количеству никеля, окажутся вакантными - как бы вычтенными. Таким образом, при избытке сурьмы на основе антимо-нида никеля образуется твердый раствор вычитания. В случае избытка никеля избыточные атомы занимают позиции атомов сурьмы, и на основе антимо-нида никеля в этом случае образуется раствор замещения.

Растворы вычитания часто образуются на основе полупроводниковых соединений, фаз внедрения и др.

Рассмотренные типы твердых растворов иллюстрируют схемы, приведенные на рис.27.

Наконец, следует отметить, что растворы всех типов могут быть упорядоченными и неупорядоченными (см. ниже).

2. *Механические смеси* образуются из двух (или более) фаз. Фазами, образующими смесь, могут быть элементы или соединения, однако, как правило, ими являются твердые растворы. Образование смесей происходит или вследствие выделения второй фазы из пересыщенных твердых растворов, или вследствие эвтектических либо эвтектоидных превращений .

Следует учитывать, что фаза, состоящая из нескольких химических элементов, бывает, как правило, неоднородна по химическому составу в объемах, как сопоставимых с размерами элементарной ячейки, так и в значительно больших. Так, в кристалле германия или кремния, легированном примесью в концентрации  $10^{19}$  атом/см<sup>3</sup>, один атом примеси находится только в одной из нескольких тысяч элементарных ячеек. Под *размером элементарной ячейки* при этом подразумевают усредненный размер, который определяется экспериментально методами рентгеноструктурного анализа.

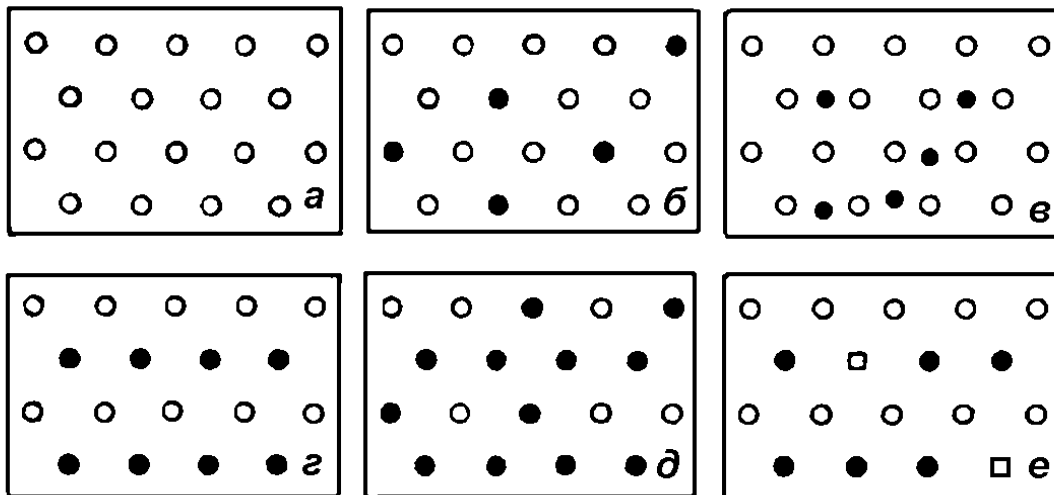


Рис.27 Типы растворов:

*a, z* - растворитель; *б, д* - раствор замещения; *в* - раствор внедрения;  
*a - в* - растворитель - химический элемент; *z - e* - растворитель - соединение

Твердая кристаллическая фаза может быть получена в виде монокристалла или поликристалла, представляющего совокупность зерен (или кристаллитов). Различно ориентированные в пространстве кристаллиты поликристалла отделены один от другого поверхностями раздела - границами зерен - толщиной в несколько межатомных расстояний. Границы зерен не являются межфазными границами.

*Компонентами* системы называют химические элементы или соединения, из которых может быть построена фаза. Таким образом, в качестве компонентов системы могут выступать индивидуальные вещества (химические элементы и соединения), а не только химические элементы. Под *числом компонентов* системы понимают минимальное число индивидуальных веществ, из которых может быть построена любая из фаз системы. Поэтому в общем случае число компонентов системы может быть меньше числа химических элементов, входящих в состав фазы. Например, соединения InAs и InP могут образовывать между собой непрерывный ряд твердых растворов. Химических элементов здесь три, но компонентов системы только два - оба соединения, так как при любом составе сплава суммарная атомная доля (As+P) должна быть равна атомной доле индия.

В  $A^{III}B^V$  существуют узкие области гомогенности твердых растворов. Первые экспериментальные исследования области гомогенности на основе арсенида галлия в системе Ga-As были выполнены Страуманисом и Кимом. Ими было показано, что в системе Ga-As образуется область твердых растворов протяженностью от 49,935 до 50,015 % (ат.) Ga. Дальнейшие исследования показали сильную температурную зависимость протяженности этой области, так же как и областей твердых растворов на основе других соединений типа  $A^{III}B^V$ .

В пределах области гомогенности период решетки арсенида галлия (точнее, твердых растворов на его основе) при 35 °C и ~ 100 кПа изменяется от 0,565298 нм (избыток галлия) до  $0,565325 \pm 0,000003$  нм (избыток мышьяка). При этом изменяются электрические свойства арсенида галлия, например в неотожженных после выращивания кристаллах *n*-типа концентрация электронов при 300 К изменяется от  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> (избыток мышьяка) до  $2,9 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> (избыток галлия). Отжиг кристаллов арсенида галлия в парах мышьяка приводит к увеличению концентрации электронов и их подвижности. Экспериментально определенная плотность арсенида галлия стехиометрического состава равна  $5,318 \pm 0,0003$  г/см<sup>3</sup>, при избытке мышьяка она уменьшается до  $5,3157 \pm 0,0003$  г/см<sup>3</sup>. По-видимому, на основе арсенида галлия образуются преимущест-

венно твердые растворы вычитания. Возможны области суперпозиции нескольких типов твердых растворов на основе арсенида галлия, особенно при значительном избытке галлия или мышьяка (например, суперпозиция твердых растворов вычитания и внедрения); так, в кристаллах с избытком галлия основными дефектами являются вакансии мышьяка, а в кристаллах с избытком мышьяка - межузельные атомы мышьяка. Эти дефекты, видимо, являются донорами.

Применительно к арсениду галлия была термодинамически оценена протяженность области твердых растворов на его основе (область гомогенности). Были приведены термодинамические расчеты равновесной концентрации при заданных температурах различных типов точечных дефектов. Оценивалась равновесная концентрация вакансий галлия [ $V_{Ga}$ ], дивакансий галлия [ $V_{Ga2}$ ] и вакансий мышьяка [ $V_{As}$ ]. Выбранные для оценок типы точечных дефектов согласовались с результатами экспериментальных работ. По разности концентрации вакансий мышьяка и галлия находили отклонения состава твердой фазы от стехиометрического для разных температур, т.е. получали сведения о протяженности области твердых растворов. Термодинамические расчеты проводили на основе закона действующих масс.

Во многом подобным образом построены области гомогенности (области твердых растворов) на основе всех соединений типа  $A^{III}B^V$ . При этом области твердых растворов характеризуются сложными кривыми солидуса и растворимости. На рис. 28 показано примерное строение кривых солидуса и растворимости для ряда соединений типа  $A^{III}B^V$ . Видно, что протяженность областей твердых растворов сложным образом зависит от температуры, стремясь к нулю при  $T \rightarrow 0$  К. Это приводит к тому, что ненасыщенные и насыщенные твердые растворы при высоких температурах становятся пересыщенными при более низких; последнее приводит их к распаду, а следовательно, и к изменению их физических свойств. Основными компонентами твердых растворов на основе соединений  $A^{III}B^V$  являются в общем случае атомы  $A^{III}$  и  $B^V$ , находящиеся на своих местах в узлах решетки ( $A_A^{III}$  и  $B_B^V$ ), атомы  $A^{III}$  и  $B^V$ , находящиеся в междоузлиях ( $A_i^{III}$  и  $B_j^V$ ); вакансии по атомам  $A^{III}$  и  $B^V$  ( $V_A^{III}$ ), а также небольшие группировки (ассоциаты, кластеры), образованные перечисленными атомными частицами. Возможно, что часть атомов в растворах соединений с малой долей ионной составляющей связи может размещаться в узлах не своей подрешетки ( $A_A^{III}$  и  $B_B^V$ ). Распад твердых растворов на основе соединений  $A^{III}B^V$  приводит к выделению (в зависимости от температуры) жидких или твердых растворов (на основе  $A^{III}$  или на основе  $B^V$ ) и к изменению концентрации перечисленных компонентов в твердом растворе на основе  $A^{III}B^V$ .

Определение протяженности области гомогенности на основе  $A^{III}B^V$  в системах  $A^{III}-B^V$ , а также типов твердых растворов требует использования прецизионных экспериментальных методов, в частности, высокоточного определения плотности ( $d$ ) и периода решетки ( $a$ ). Их совместное определение позволяет в первом приближении оценить, как построен твердый раствор. Например, по экспериментально определенному периоду решетки ( $a$ ) определяли так называемую рентгеновскую плотность:

$d_p, \text{ г/см}^3$ :

$$d_p = \frac{(4A_{A^{III}} + 4A_{B^V})^{1,65 \cdot 10^{-24}}}{a^3 \cdot 10^{-24}} \quad (20)$$

где  $A_{A^{III}}$  и  $A_{B^V}$  - атомные массы элементов  $A^{III}$  и  $B^V$  соответственно.

Полученную величину  $d_p$  сопоставляют с экспериментально определенной плотностью  $d$ , например методом гидростатического взвешивания:  $\Delta d = d_p - d$ .

В тех случаях, когда  $\Delta d = 0$ , фаза отвечает примерно стехиометрическому составу соединения типа  $A^{III}B^V$ ; когда  $\Delta d > 0$ , фаза отвечает преимущественно твердому раствору вычитания, а когда  $\Delta d < 0$ , фаза отвечает преимущественно твердому раствору внедрения. Эти оценки позволяют получить только приблизительное представление о строении твердого раствора на основе соединения  $A^{III}B^V$ .

Расчет на основе закона действующих масс предполагает, что ансамбль компонентов и дефектов соединения при каждой температуре в условиях равновесия является строго определенным. В реальных твердых растворах всегда есть флуктуации состава, присутствуют фоновые примеси, взаимодействующие с основными компонентами, существует многообразие различных структурных дефектов, поэтому все расчеты областей гомогенности следует рассматривать как приближенные. Как правило, такие расчеты должны сопровождаться экспериментальными исследованиями еще целого ряда физических свойств твердого раствора.

У ряда соединений  $A^{III}B^V$  максимальная температура плавления не отвечает стехиометрическому составу. Это необходимо учитывать при получении кристаллов и пленок соединений  $A^{III}B^V$  заданного состава..

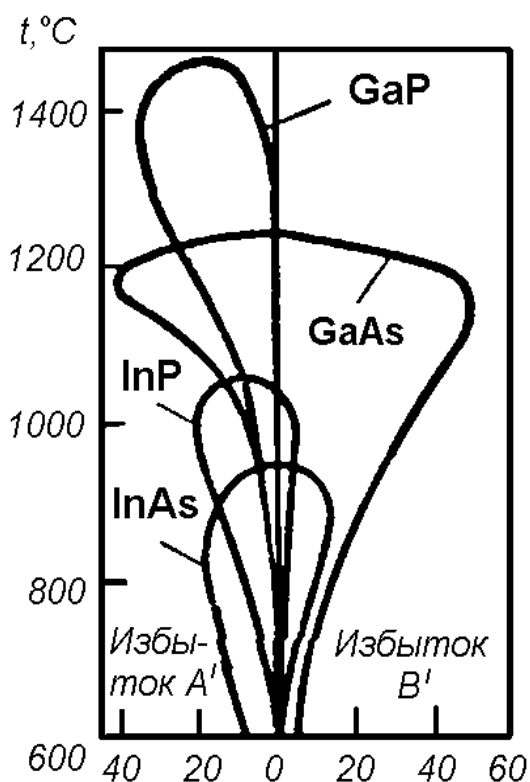


Рис. 28. Области твердых растворов (области гомогенности) на основе соединений типа  $A^{III}B^V$ . Приведены расчетные кривые солидуса и растворимости для некоторых соединений типа  $A^{III}B^V$

Рассматриваемые фазы обладают полупроводниковыми свойствами только в определенном интервале температур и давлений. При некоторых давлениях происходит их полиморфное превращение в фазы с металлическими свойствами. При изменении давления, так же как при изменении температуры, изменяются зонная структура и свойства двойных алмазоподобных соединений. В табл.4 приведены коэффициенты, характеризующие изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от давления (в интервале давлений от  $10^5$  до  $10^9$  Па) при постоянной температуре  $(\partial E_g / \partial P)_T$  и в зависимости от температуры при постоянном (атмосферном) давлении  $(\partial E_g / \partial T)_P$  для подкласса антимонидов соединений типа  $A^{III}B^V$ . В общем случае

$$E_g = E_{gT=0;P=1} + \left( \frac{\partial E_g}{\partial P} \right)_T \Delta P + \left( \frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_P \Delta T \quad (21)$$

Из данных табл. 4 следует, что при увеличении давления в рассматриваемом интервале ширина запрещенной зоны соединений GaSb и InSb растет.

Таблица 4. Влияние давления и температуры на величину  $\Delta E$  ряда соединений типа  $A^{III}B^V$

Соединение	$Z_{CP}$	$(\partial E_g / \partial P)_T$ , эВ/(кг·см <sup>-2</sup> )	$(\partial E_g / \partial T)_P$ , эВ/К
AlSb	32	$-1,6 \cdot 10^{-6}$	$-3,5 \cdot 10^{-4}$
GaSb	41	$12 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
InSb	50	$15 \cdot 10^{-6}$	$-3 \cdot 10^{-4}$

Однако после того, как давление превысит некоторую величину, ширина запрещенной зоны этих соединений начинает уменьшаться. Отрицательный коэффициент  $(\partial E_g / \partial P)_T$  у AlSb связан, видимо, с тем, что величина  $E_g$  у AlSb определяется энергетическим зазором между иными экстремальными точками, чем у остальных соединений рассматриваемого подкласса.

Таблица 5. Взаимодействие арсенида галлия с соединениями типа  $A^{III}B^V$  в квазибинарных системах GaAs -  $A^{III}B^V$

Система	$\Delta a = a_{GaAs} - a_{A^{III}B^V}$ , нм	$\Delta a / a_{GaAs}$ , %	$\Delta e^*$ , е	Характер Взаимодействия
GaAs-AlAs	0,0009	0,2	0,01	Непрерывный ряд твердых растворов
GaAs-GaP	0,0202	3,6	0,01	То же
GaAs-InP	0,0216	3,3	0,03	» »
GaAs-GaSb	0,0343	6,1	0,03	» »
GaAs-InAs	0,0405	7,2	0,03	» »
GaAs-InSb	0,0825	14,6	0	Твердые растворы на основе обеих фаз,

				слагающих систему. Протяженность областей твердых растворов ~ 15 % (мол.) с обеих сторон системы
--	--	--	--	--

Расплавы большинства соединений  $A^{III}B^V$  обладают металлическими свойствами, и при плавлении у них увеличивается координационное число, возрастает удельная электропроводность и плотность, т. е. происходит такое же изменение свойств, как у германия и кремния.

В твердых растворах замещения на основе соединений типа  $A^{III}B^V$ , как и в чистых соединениях, осуществляются смешанные ковалентно-ионно-металлические  $sp^3$ -гибридные связи. Твердые растворы замещения на основе соединений, подчиняются правилу четырех электронов на атом.

Таким образом, правило, сформулированное В. А. Горюновой для соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита, вюрцита, халькопирита можно распространить на твердые растворы замещения алмазоподобных соединений. Эти твердые растворы можно по аналогии с соединениями назвать алмазоподобными растворами.

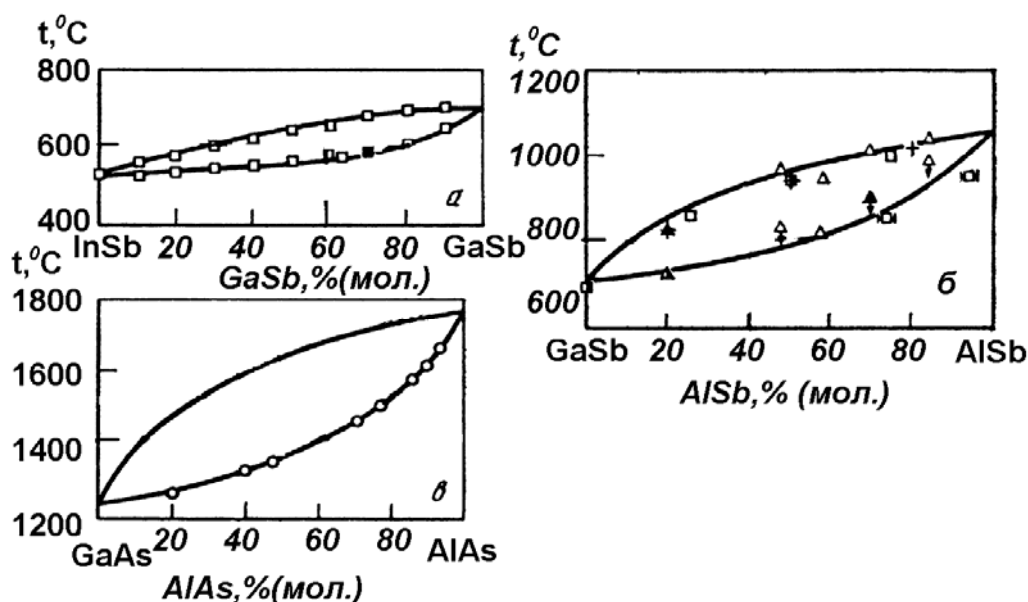


Рис.29. Фазовые диаграммы некоторых квазидвойных систем :  
а - InSb - GaSb; б - GaSb - AlSb; в - GaAs - AlAs

Арсенид галлия, антимонид индия, фосфид галлия, арсенид индия, фосфид индия, антимонид галлия, а также твердые растворы системы GaAs-AlAs находят все более широкое применение в приборах, в том числе в фотоэлектрических и фотолюминесцентных (фотодиоды, лазеры, светодиоды). Монокристаллы арсенида галлия используются для создания интегральных схем. Изменение в широких пределах ширины запрещенной зоны в соединениях  $A^{III}B^V$  и твердых растворах на их основе позволяет создавать фотоприемники излучения в значительном интервале длин волн.

Реализация прямых оптических переходов во многих из рассматриваемых материалов обуславливает использование их для создания источников когерентного излучения (лазеров); первый полупроводниковый лазер был создан на основе арсенида галлия. Развитие получили работы по созданию приборов на основе гетероструктур соединений типа  $A^{III}B^V$ , впервые предложенные Ж.И. Алферовым.

## 12. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОДГОТОВКИ ПОДЛОЖЕК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН

### *Цели технохимических процессов подготовки подложек*

Основными целями технохимических процессов подготовки подложек ИМС являются: получение чистой поверхности полупроводниковой пластины; удаление с поверхности полупроводниковой пластины механически нарушенного слоя; снятие с полупроводниковой пластины слоя исходного материала определенной толщины; локальное удаление исходного материала с определенных участков поверхности подложки; создание определенных электрофизических свойств обрабатываемой поверхности подложки; выявление структурных дефектов кристаллической решетки исходной подложки; получение мезаструктур, осаждение гальванических покрытий.

*Получение чистой поверхности полупроводниковых подложек* связано с требованием недопустимости каких-либо загрязнений при проведении процессов диффузии, эпитаксиального наращивания и др. Поэтому основной целью технохимических процессов является удаление с поверхности исходных подложек различного рода загрязнений. Получение чистой поверхности подложек связано с большими трудностями и, как правило, достигается проведением комплекса различных технохимических процессов: промывка в воде, ультразвуковая промывка в растворителях, химическое или газовое травление и т. д.

*Удаление с поверхности подложки механически нарушенного слоя*, образовавшегося в результате шлифовки и полировки с использованием абразивных или алмазных микропорошков, необходимо для получения атомарно совершенной структуры поверхностного слоя, который, в свою очередь, позволяет создать в подложке активные структуры ИМС с высокими электрофизическими параметрами. Удаление механически нарушенного слоя с поверхности подложек можно осуществлять химическим и газовым травлением, а также ионно-плазменной и плазмохимической обработкой.

*Снятие с подложек слоя определенной толщины* проводят для получения нужных толщин подложек, поступающих на последующие технологические операции. Требуемая толщина подложек определяется конкретным типом ИМС. Наиболее часто для этой цели используют химическое травление полупроводниковых материалов в различных травителях.

*Локальное удаление полупроводникового материала с определенных участков поверхности исходной подложки* проводят для создания рельефа, который дает возможность решать сложные технологические вопросы конструирования и изготовления полупроводниковых приборов и ИМС. Локальное удаление исходного материала подложки обычно осуществляют электрохимической обработкой в электролите либо химическим травлением через защитную маску.

Технохимические процессы дают возможность регулировать и изменять *электрофизические свойства* поверхности обрабатываемой полупроводниковой подложки. К этим свойствам в первую очередь следует отнести изменение поверхностной проводимости и скорости поверхностной рекомбинации. Наиболее эффективными в этом случае являются процессы химического травления в различных травителях, ионно-плазменной и плазмохимической обработки.

Большой практический интерес технохимические процессы имеют при исследовании *структурных дефектов кристаллической решетки полупроводниковых подложек* на различных этапах их обработки. К таким дефектам следует отнести дислокации, дефекты упаковки, двойникование и др. Выявление дефектов наиболее часто проводят с использованием селективного химического травления.

*Получение мезаструктур* является широко распространенным технологическим приемом при изготовлении большого класса полупроводниковых приборов и ИМС. Форма и геометрические размеры мезаструктуры определяются рисунком защитного рельефа, а глубина травления—типом химического травильного состава и технологическим режимом травления.

*Осаждение гальванических покрытий* из металлов позволяет создавать на поверхности полупроводниковой подложки токопроводящие дорожки, омические контакты и пассивные элементы ИМС.

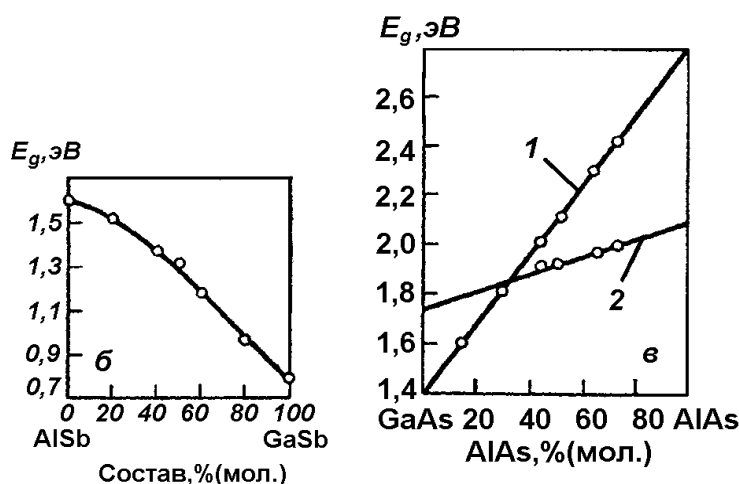
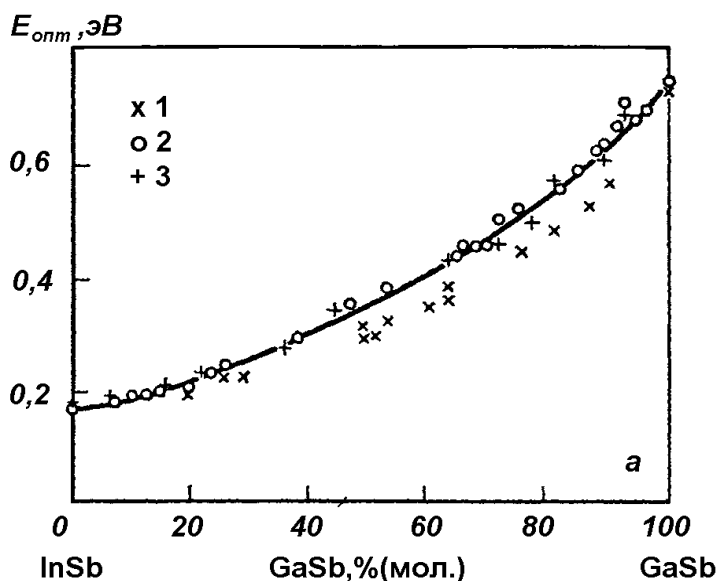


Рис.30. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора в некоторых квазидвойных системах: а - InSb-GaSb (300 K); б-AlSb-GaSb (300 K); в-GaAs-AlAs; 1- прямой переход, Г; 2-непрямой переход, X

Таким образом, технoхимические процессы дают возможность подготовить полупроводниковую подложку с определенной чистой поверхностью и определенным ее рельефом для дальнейших технологических операций: осаждения эпитаксиальных пленок и защитных диэлектрических пленок, диффузионных процессов, процессов ионного легирования и др.

Выбор того или иного технoхимического процесса обработки полупроводниковых подложек зависит от требований конкретного технологического процесса изготовления определенного типа полупроводниковых приборов или ИМС.

## 12.1. ВИДЫ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖЕК

Наличие на поверхности полупроводниковой подложки различного рода загрязнений приводит к резкому снижению процента выхода годных изделий на последующих технологических операциях.

Загрязнение подложек обычно происходит при механической обработке полупроводниковых слитков и пластин (резке, шлифовке и полировке), а также

за счет адсорбции различных веществ из технологических сред.

Все виды загрязнений можно

классифицировать по двум признакам: их физико-химическим свойства и характеру их взаимодействия с основными полупроводниковыми материалами, на которых они находятся.

По физико-химическим свойствам загрязнения могут быть органические, неорганические, солевые, ионные, механические и др.

По характеру взаимодействия с материалом подложки загрязнения делят на физически и химически адсорбированные.

К физически адсорбированным загрязнениям относятся все виды механических частиц (пыль, волокна, абразив, металлические включения и пр.), а также все виды органических материалов, связанные с поверхностью подложки силами физической адсорбции. Механические частицы достаточно легко удаляются различными технологическими промывками в водных проточных и ультразвуковых ваннах. Для удаления органических загрязнений требуется более сложный процесс отмычки подложек.

Среди всех видов загрязнений особое внимание следует уделять органическим загрязнениям, так как они при нагревании разлагаются и выделяют газообразные вещества (кислород, оксид и диоксид углерода, пары воды и др.), которые в значительной степени ухудшают последующие технологические процессы (диффузии, эпитаксии, осаждения защитных диэлектрических пленок и др.).

Органические загрязнения, в свою очередь, могут быть полярными и неполярными. К полярным орга-

ническим загрязнениям относятся главным образом олеиновая и стеариновая кислоты, канифоль, синтетические вещества и смолы. К неполярным органическим загрязнениям относятся минеральные масла, вазелин, нефтяные парафины и воск.

К химически адсорбированным загрязнениям в первую очередь следует отнести различные виды оксидных и сульфидных пленок на поверхности полупроводниковых подложек, а также катионы и анионы химических веществ. Наиболее трудноудаляемыми химическими загрязнениями являются электроосажденные в порах подложки металлы и трудно растворимые оксиды. Такие виды загрязнений удалить с помощью даже самого сложного процесса промывки подложки не представляется возможным. Их удаляют проведением комплекса химических реакций с использованием определенных типов и составов травильных растворов.

Таким образом, для полной очистки подложки от загрязнений необходимо выбрать технологический процесс, который включал бы в себя ряд последовательных операций, каждая из которых позволяла бы удалять с поверхности один или несколько видов загрязнений. При этом необходимо руководствоваться общими закономерностями: механические загрязнения удаляют промывкой в водных ваннах с использованием ультразвука или гидродинамической обработкой; органические загрязнения—обработкой в кипящих растворителях; химические загрязнения—путем химического травления в щелочных или кислотных травителях; соляные и ионные загрязнения—ионным обменом или промывкой в особо чистой высокоомной деионизованной воде и т. д.

При выборе окончательного технологического процесса очистки полупроводниковых подложек следует помнить об экономических аспектах этого процесса и строить его таким образом, чтобы при минимальных затратах получить наиболее чистую поверхность. В этом случае надо всегда исходить из требований по чистоте поверхности подложки, диктуемых той технологической операцией, на которую поступают эти подложки. Так, требования по чистоте к подложкам, поступающим с механической на химическую обработку, резко отличаются от требований по чистоте к подложкам, поступающим с химической обработки на эпитаксиальное наращивание, и т. д.

Все многообразие процессов удаления загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек можно свести к двум основным процессам: удаление физических и химических загрязнений.

## 12.2. ОТМЫВКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖЕК

Одной из ответственных операций в общем цикле подготовки полупроводниковых подложек для изготовления полупроводниковых приборов и ИМС является операция отмывки. Эта операция состоит из двух этапов: обезжиривание подложек в органических растворителях и промывка в особо чистой воде.

Обезжиривание подложек проводят для удаления органических физических загрязнений. Для удаления неполярных органических загрязнений используют такие растворители, как толуол, четыреххлористый углерод, фреоны, а для удаления полярных органических загрязнений используют ацетон, спирты и трихлорэтилен. В промышленном производстве для процесса отмывки подложки часто используют различные смеси растворителей, которые позволяют проводить отмывку полярных и неполярных органических загрязнений в одном технологическом цикле обезжиривания. К таким смесям относятся: фреон—хлористый метилен, фреон—изопропиловый спирт, фреон—ацетон и др.

Процесс обезжиривания в органических растворителях в сильной степени зависит от режима его проведения (температуры, длительности и скорости смены отработанного растворителя). Так, с повышением температуры процесса скорость растворения органических загрязнений возрастает. На качество обезжиривания оказывает влияние время проведения процесса, которое необходимо для полного растворения определенного вида загрязнения в растворителе. По мере прохождения процесса обезжиривания подложки сам растворитель постепенно загрязняется за счет перехода в него продуктов растворяемого вещества, что приводит к снижению эффективности процесса растворения и в конечном счете к некачественному обезжириванию подложек. Поэтому своевременное и быстрое удаление загрязненного растворителя очень важно для качественного обезжиривания.

Для интенсификации процесса обезжиривания и улучшения качества отмывки широко используют ультразвуковые ванны.

При проведении процессов обезжиривания необходимо соблюдать правила техники безопасности, так как используемые растворители являются ядовитыми веществами и отрицательно действуют на организм и здоровье человека. Все работы по обезжириванию необходимо проводить в помещениях, оборудо-

ванных приточно-вытяжной вентиляцией с использованием специальных скафандров или герметичных установок.

Технологический процесс обезжиривания включает в себя загрузку полупроводниковых подложек во фторопластовые кассеты, которые последовательно опускаются в несколько ванн (от двух до четырех) с растворителем или смесью растворителей. В первой ванне происходит удаление наиболее грубых жировых загрязнений, во второй ванне снимаются оставшиеся не растворенными при первой обработке участки жировых покрытий, а в последующих ваннах происходит окончательная более тщательная отмывка подложек.

Наиболее перспективным способом обезжиривания является способ, в котором в качестве реагентов используются не жидкие растворители, а пары кипящих растворителей. Суть способа заключается в том, что пары растворителя более активно взаимодействуют с загрязнениями на поверхности полупроводниковой подложки и более эффективно их растворяют. Кроме того, в процессе обезжиривания в больших пределах и с большой скоростью можно проводить смену отработанного пара на новую свежую порцию пара. Важным преимуществом этого способа является то, что весь процесс проводится в герметичной камере и может быть полностью автоматизирован.

В процессе обезжиривания происходит взаимодействие растворителя с различными видами загрязнений и в результате десорбции молекулы этих загрязнений переходят с поверхности полупроводниковой подложки в приповерхностный слой растворителя (жидкости или пара), а молекулы растворителя оседают на поверхности подложки. Происходит как бы замещение адсорбированных молекул загрязнений молекулами растворителя. Процесс замещения зависит от многих физических факторов, например от энергии связи молекулы загрязняющего вещества с поверхностью полупроводниковой подложки или с растворителем.

Таким образом, в процессе обезжиривания на поверхности полупроводниковой подложки создаются слои растворителя, которые необходимо удалить. Поэтому вторым этапом в процессе отмывки подложек после их обезжиривания является процесс промывки их в особо чистой воде.

Процесс промывки в особо чистой воде служит для удаления с поверхности подложек остатков растворителя и частиц продуктов растворения. В зависимости от требований последующих технологических процессов промывку полупроводниковых подложек проводят в деионизованной воде, удельное сопротивление которой выбирают равным 1—20 МОм·см. Промывку подложек проводят в ультразвуковых ваннах с подогревом и без подогрева воды.

Для повышения эффективности процесса промывки подложек наряду с ультразвуковыми ваннами часто используют гидромеханические приспособления в виде кистей и щеток, а также гидродинамические устройства с интенсивной подачей струи проточной воды.

О качестве промывки подложек судят по значению удельного сопротивления воды на входе и выходе промывочной камеры. Сопротивление воды на выходе тем выше, чем меньше в ней загрязнений. Обычно промывку ведут до тех пор, пока сопротивление воды на выходе не сравняется с сопротивлением воды на входе промывочной камеры.

### **12.3. ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖЕК**

Процесс химической обработки полупроводниковых подложек состоит в растворении их поверхностного слоя под действием кислотных или щелочных травителей. Данный процесс является гетерогенным, так как взаимодействие полупроводникового материала с травителем осуществляется на границе раздела двух различных сред: твердой (подложка) и жидкой (травитель). Другая особенность химического взаимодействия подложки с травителем состоит в том, что процесс травления подложки не является равновесным — объем удаляемого полупроводникового материала меньше, чем травителя. Избыток травителя и фиксация его температуры позволяют производить процесс химической обработки с постоянной скоростью и таким образом точно рассчитать толщину удаляемого слоя полупроводникового материала.

Однако следует учитывать тот факт, что скорость травления слоя, нарушенного при механической обработке, и исходного ненарушенного материала не одинакова. Скорость травления механически нарушенного слоя значительно выше. Это объясняется наличием в механически нарушенном слое большого количества структурных нарушений, которые увеличивают эффективную площадь взаимодействия полупроводникового материала с травителем, что приводит к возрастанию скорости травления.

Существует две теории саморастворения полупроводниковых материалов: химическая и электрохимическая. Согласно химической теории, растворение полупроводникового материала происходит в две стадии: сначала он окисляется, а затем образовавшийся оксид переходит в раствор (растворяется). Согласно

электрохимической теории, взаимодействие между полупроводниковым материалом и травителем не ограничивается чисто химическими процессами окисления и растворения оксида, а состоит из анодного и катодного процессов, сопровождающихся протеканием локальных токов между отдельными участками полупроводниковой пластины. При погружении полупроводниковой подложки в травитель на поверхности раздела подложка—травитель образуется двойной электрический слой и между электролитом и подложкой возникает разность потенциалов, которая и приводит к электрохимическому процессу растворения полупроводника.

**Травление германия.** Для химической обработки германия используют различные по составу травители. Основными составными частями травителей для германия являются азотная и плавиковая кислоты, а также перекись водорода. Азотная кислота является сильным окислителем германия, а плавиковая хорошо растворяет диоксид германия. При использовании в качестве травителя перекиси водорода химическая обработка германия проводится при температуре 70—80°C. К основным частям травителя иногда вводят добавки, которые играют роль ускорителей химической реакции (бром) или замедлителей (уксусная кислота).

Основным параметром химической обработки является скорость травления германия. Для различных составов травителей и различных кристаллографических направлений скорости травления существенно различаются. Различия в скорости растворения германия объясняются неодинаковой энергией, необходимой для высвобождения атома из кристаллической решетки.

Наиболее употребительный травитель для германия имеет такой состав:

5 об. ч.  $\text{HNO}_3$  + 3 об. ч.  $\text{HF}$  + 3 об. ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,06 об. ч.  $\text{Bi}_2$ .

Вместо брома для ускорения реакции можно использовать  $\text{NaJ}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и другие добавки.

**Травление кремния.** Химическая инертность кремния объясняется наличием на исходной пластине оксидной пленки, которая растворима только в водных растворах щелочей и плавиковой кислоты. Поэтому для химической обработки кремния используют два вида травителей; кислотный и щелочный. В качестве кислотных травителей применяют различные смеси азотной и плавиковой кислот. Максимальная скорость травления кремния достигается при соотношении  $\text{HNO}_3:\text{HF}=1:4,5$  в молярных долях. Растворение кремния в этом составе травителя происходит по следующей реакции:  $3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} = 3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

За счет разницы в концентрации травителя у выступов и впадин, которые имеют место на поверхности кремния, происходит более быстрое растворение выступов. Это приводит к сглаживанию поверхности полупроводниковой подложки.

В качестве щелочных травителей используют водные (10—20%) растворы  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$ . Травление кремния в щелочных составах проводят при температуре 90—100 °C. Обработка в щелочных травителях не дает желаемой зеркальной поверхности кремния, поэтому данный вид травителя в качестве полирующего не нашел широкого практического применения в промышленности. Однако щелочный травитель часто используют для так называемого анизотропного травления, т. е. в тех случаях, когда требуется вытравить на поверхности подложки лунку определенной формы. Особый интерес представляют лунки V-образной формы, широко используемые для изоляции отдельных областей ИМС.

Для анизотропного вытравливания V-образных лунок на поверхности кремния можно использовать травитель, состоящий из гидразина, пропилового спирта и воды. В качестве окислителя в этом травителе выступает гидразин, окисляющий кремний до гидратированного диоксида кремния, пропиловый спирт является комплексообразующим агентом, способствующим образованию комплексного иона.

Характерной особенностью данного травителя является то, что он не реагирует с пленкой диоксида кремния и пленкой алюминия, которые могут быть использованы в качестве защитных масок при вытравливании лунок.

Селективным травителем для кремния является смесь  $\text{N}_2\text{H}_4$  с водой. Этот травитель обеспечивает высокую скорость травления кремния (около 0,05 мкм/с при температуре 120°C) в направлении перпендикулярном плоскости подложки и совпадающем с кристаллографической плоскостью (100).

В технологии изготовления ИМС в настоящее время используют анизотропное травление кремневых подложек, ориентированных по плоскостям (100) и (110), так как другие ориентации не позволяют получать нужных углублений.

Скорости травления основных кристаллографических плоскостей в кремнии находятся в следующих соотношениях:  $(1\ 10) > (100) > (111)$ —для кислотных травителей и  $(100) > (110) > (111)$ —для щелочных травителей.

**Травление карбида кремния.** Карбид кремния чрезвычайно устойчив к химическому воздействию при температурах до нескольких сотен градусов Цельсия. Ни один из рассмотренных травителей - не явля-

ется достаточно действенным, чтобы обработать поверхность подложки из карбида кремния. Для травления такого материала, как карбид кремния, необходимо, чтобы в соединение с реагентом вступали оба компонента материала, в данном случае кремний и углерод.

Наиболее подходящими травителями для карбида кремния являются составы на основе расплавленных солей и щелочей. В качестве примера приведем несколько травильных составов для карбида кремния: расплавленная NaOH (KOH) при температуре 900°C, расплавленная соль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температуре 1000°C; смесь расплавленных солей Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, взятых в соотношении 3: 1, при температуре 1000 С.

**Травление арсенида галлия.** Арсенид галлия травят как в щелочных, так и в кислотных травителях. Щелочной травитель, состоящий из 5%-ного водного раствора NaOH и 30%-ной перекиси водорода, взятых в соотношении 5: 1, используют для химической обработки подложек при температуре 40—60°C. Кислотный травитель, состоящий из смеси азотной и соляной кислот и воды, взятых в соотношении 1 : 2 : 2, используют главным образом для травления подложек из арсенида галлия, ориентированных по плоскости (111) при температуре 25—30°C.

Полирующим травителем для подложек из арсенида галлия является состав на основе азотной и плавиковой кислот и воды, взятых в соотношении 3 : 1 : 2.

Представляет интерес анизотропное травление арсенида галлия при подготовке подложек для локальной эпитаксии, а также для вытравливания углублений в исходных подложках для изоляции отдельных областей полупроводниковых структур. Для анизотропного травления арсенида галлия используют смесь из воды, перекиси водорода и серной кислоты, взятых в соотношении 1:8:1 или 8:1:1. Условием получения хороших лунок травления является низкое содержание серной кислоты в составе травильной смеси.

При оптимальных условиях химической обработки на поверхности подложек из арсенида галлия могут быть получены углубления с достаточно плоским дном и определенным углом наклона боковой поверхности лунки.

#### 12.4. ХИМИКО-ДИНАМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖЕК

Если проводить процесс химической обработки таким образом, что исходная полупроводниковая подложка будет находиться в статическом (неподвижном) положении, то процесс растворения полупроводникового материала будет проходить неравномерно по всей поверхности подложки. Неравномерность травливания полупроводникового материала объясняется следующими факторами. Во-первых, в статическом положении подложки концентрация травильного раствора различна для различных участков поверхности. Во-вторых, за счет неровностей (выступы и впадины) поверхности подложки в разных ее частях выделяется неодинаковое количество теплоты, что приводит к локальному перегреву отдельных участков подложки и резкому увеличению скорости растворения полупроводникового материала. В-третьих, периферийные области подложки (ее краевые части), к которым быстрее поступает свежий травитель, находятся не в одинаковых термодинамических условиях и в результате этого подвергаются более интенсивному травлению.

Указанные факторы приводят к тому, что в результате химической обработки подложки, находящейся в статическом положении, резко ухудшается ее плоскопараллельность и возникают завалы на ее краевых участках.

Для устранения этих нежелательных эффектов в полупроводниковой технологии применяют так называемую химико-динамическую обработку полупроводниковых подложек. Принцип химико-динамической обработки заключается в активном перемешивании травителя непосредственно у поверхности подложки и постоянном вращении подложки в объеме травителя.

Известно, что скорость травливания полупроводникового материала в первую очередь зависит от скорости удаления продуктов реакции от поверхности подложки и скорости доставки новых порций травильного раствора к границе раздела подложка—травитель. Перемешивание травителя безусловно способствует быстрейшему выравниванию состава травителя по всему объему травильной камеры и, как следствие, приводит к равномерности процесса химической обработки полупроводниковой подложки.

Химико-динамический процесс обработки подложек позволяет получать поверхность с высокой однородностью по плоскопараллельности, требует меньших затрат времени и реактивов и, что самое важное, легко поддается автоматизации. В настоящее время в полупроводниковой технологии применяют установки химико-динамической обработки, позволяющие добиваться гладкой зеркальной поверхности полупроводниковых подложек, соответствующей 14-му классу чистоты обработки.

Установка химико-динамического травления полупроводниковых подложек включает в себя в качестве основного узла фторопласте-вый барабан-стакан, в который помещены кассеты с подложками. Барабан-стакан наклонен к плоскости нормали под углом 20—40° и соединен через редуктор с валом двигателя. При включении двигателя барабан-стакан начинает вращаться с заданной скоростью, а помещенные внутрь барабана-стакана кассеты с подложками перекатываются по его внутренней поверхности.

Установка снабжена автоматическим устройством для загрузки и выгрузки кассет с подложками, а также для плавной регулировки скорости перемещения подложек в процессе травления. Ванны для травления, а также емкости с запасом кислот полностью изолированы от оператора, что гарантирует безопасность проведения химико-динамического процесса обработки подложек.

Способ химико-динамического травления полупроводниковых подложек широко используется при создании мезаструктур, которые находят применение при изготовлении диодов и транзисторов, а также в различных типах ИМС.

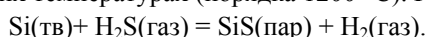
## 12.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖЕК

Электрохимическая обработка полупроводниковых подложек включает в себя два процесса: электролитическое анодное растворение и анодно-механическое травление полупроводниковых материалов.

*Процесс электролитического анодного растворения* осуществляют, подавая на обрабатываемый полупроводниковый материал (подложку) положительный потенциал. Если через подложку и металлический электрод, погруженные в электролит, пропускать электрический ток, то начинается процесс электролиза, при котором химические превращения происходят на электродах, т. е. там, где ионный механизм электропроводности в растворе изменяется на электронный в полупроводнике и металле.

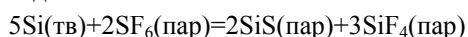
Весь процесс является окислительно-восстановительной реакцией, причем анод служит окислителем, так как он принимает электроны, а катод—восстановителем, так как он отдает их.

**Обработка в смеси ( $H_2S+H_2$ ).** Взаимодействие кремния с сероводородом происходит при высоких рабочих температурах (порядка 1200° С). Реакция имеет вид



Для обработки кремния используют 0,5%-ный сероводород в потоке водорода. Качество обработки поверхности кремния в сероводороде несколько лучше, чем при обработке в ( $HCl+H_2$ ) и ( $H_2O+H_2$ ). Основным недостатком сероводорода является его токсичность. Эпитаксиальные слои, выращенные на кремниевых обработанных в парогазовой смеси ( $H_2S+H_2$ ), содержат меньшее количество дефектов упаковки и посторонних включений.

**Обработка в смеси ( $SF_6+H_2$ ).** В отличие от сероводорода гексафторид серы является веществом нетоксичным. Использование гексафторида серы для парогазовой обработки кремния дает возможность снизить рабочую температуру процесса до 1000° С. Реакция взаимодействия кремния с гексафторидом серы имеет вид



Процесс обработки в смеси ( $SF_6+H_2$ ) используют для локального травления кремния. Он позволяет получать углубления (лунки) с плоским дном и перпендикулярными боковыми гранями.

Для всех рассмотренных процессов обработки кремния (кроме обработки в парах воды) наличие примесей в рабочих смесях приводит к образованию нежелательных посторонних включений на поверхности обрабатываемой подложки.

При попадании в рабочую камеру кислорода на поверхности кремния могут образовываться включения  $SiO$  или  $SiO_2$ , а при попадании в камеру азота наблюдаются отдельные включения из нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ) размером в несколько ангстрем.

Глубина стравленных слоев кремния при парогазовой обработке обычно не превышает 10—15 мкм.

## 12.6. ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ПОДЛОЖЕК

*Ионно-плазменная* обработка подложек является одним из специфических процессов в полупроводниковой микроэлектронике, который не требует использования жидких травителей. Сущность процесса состоит во взаимодействии ускоренного потока ионов инертного газа с поверхностью обрабатываемой подложки.

Для осуществления этого процесса исходную полупроводниковую подложку помещают в рабочую

камеру, где создается предельное давление инертного газа. С помощью расположенных внутри камеры (недалеке от подложки) электродов добиваются стабильного тлеющего разряда. Пространство тлеющего разряда заполнено квазинейтральной электронно-ионной плазмой. На обрабатываемую полупроводниковую подложку относительно плазмы подается достаточно большое отрицательное напряжение (2—3 кВ). В результате положительно заряженные ионы плазмы бомбардируют поверхность подложки и слой за слоем выбивают атомы с поверхности, т. е. обрабатывают (тратят) ее.

Ионно-плазменная обработка, как и химическая, может быть общей и локальной. Преимуществом локальной ионно-плазменной обработки является отсутствие “подтравливание” под маску: стенки вытравленного рельефа практически перпендикулярны поверхности обрабатываемой подложки, а площади углублений (лунок) равны площади окон в защитной маске. Кроме того, процесс ионно-плазменной обработки является универсальным, т. е. с его помощью можно обрабатывать подложки из любого полупроводникового материала.

Рассмотрим теоретические представления о механизме ионно-плазменного удаления материала с поверхности полупроводниковой подложки. Наиболее приемлемой следует считать теорию, исходящую из возможности возникновения радиационных дефектов в обрабатываемой полупроводниковой подложке при бомбардировке ее поверхности заряженными ионами инертных газов.

При соударении заряженного иона с атомом полупроводниковой подложки происходит передача момента количества движения бомбардирующего иона атомам подложки. Другими словами, ускоренный до определенной энергии положительно заряженный ион инертного газа из ионной плазмы ударяется о поверхность подложки. При этом заряженный ион, сталкиваясь с атомами решетки, передает им свою энергию. Так как начальная энергия иона велика, то первый атом, столкнувшийся с ионом (если энергия иона больше энергии связи атома в решетке), покидает свое место и в свою очередь соударяется с другим атомом кристаллической решетки, который после соударения тоже может покинуть свое место. Таким образом может создаться ситуация, когда серия последовательных столкновений ион— атом и атом— атом приведет к тому, что последний из соударившихся атомов окажется расположенным на поверхности подложки. Если энергия, переданная приповерхностному атому, больше его работы выхода, то он покидает поверхность подложки и переходит в объем рабочей камеры.

Техника проведения процессов ионно-плазменной обработки связана с методом образования ионной плазмы инертного газа. Существует три основных метода образования плазмы. По первому методу источником плазмы служит самостоятельный тлеющий разряд, возникающий при определенном давлении инертного газа в рабочей камере при приложении напряжения между анодом и катодом. По второму методу плазма возбуждается за счет дугового разряда, стимулированного током термоэлектронной эмиссии. Третий метод создания плазмы основан на использовании систем с высокочастотным (ВЧ) возбуждением.

Для поддержания плазмы тлеющего разряда используют эффекты автоэлектронной и ионно-электронной эмиссии за счет высокого межэлектродного поля и бомбардировки поверхности катода положительными ионами плазмы. Основным преимуществом этого метода является его простота и возможность создания равномерной плотности плазмы в большом объеме прикатодного пространства.

Для поддержания плазмы дугового разряда используют специальный источник электронов в виде накаливаемого термоэмиссионного катода. Эмиттируемые этим катодом электроны ускоряются по направлению к аноду и ионизируют по пути молекулы инертного газа. Плотность такой плазмы может быть намного большей, чем плотность плазмы тлеющего разряда. Для увеличения плотности плазмы дугового разряда используют магнитные линзы, которые стягивают ее в шнур за счет фокусировки электронов вдоль направления силовых линий магнитного поля. Поле пространственного заряда сфокусированных электронов притягивает положительно заряженные ионы плазмы, и ее плотность резко возрастает.

Системы с высокочастотным (ВЧ) возбуждением плазмы применяются для ионно-плазменной обработки подложек из диэлектрических материалов. При обработке диэлектрической подложки возникает затруднение, связанное с накоплением на ней положительного заряда, препятствующего дальнейшему процессу удаления материала. Это затруднение преодолевается тем, что на обрабатываемую подложку наряду с постоянным отрицательным напряжением подается переменное напряжение высокой частоты (около 15 МГц) с амплитудой, несколько превышающей постоянное напряжение. Тогда при отрицательном полупериоде результирующее напряжение на обрабатываемой подложке отрицательно и происходит процесс удаления материала подложки. При этом на поверхности подложки создается положительный заряд за счет положительно заряженных ионов плазмы. Кроме того, положительные ионы из плазмы ускоряются по направлению к подложке и бомбардируют ее. Некоторая часть ионов рекомбинирует с электронами и остается на

поверхности диэлектрической подложки, увеличивая тем самым ее положительный потенциал.

При положительном полупериоде высокочастотного напряжения на подложке суммирующее напряжение будет положительным и подложка будет притягивать электроны из плазмы. В этом случае процесс удаления материала с подложки прекращается, но зато происходит компенсация накопленного положительного заряда.

На рис.31 приведена схема установки ионно-плазменной обработки подложек. В рабочей камере 1 размещены три основных электрода: термоэмиссионный катод 2, анод 3 и обрабатываемая подложка 4. Между катодом и анодом создается плазма 5 инертного газа за счет дугового разряда.

Процесс ионно-плазменной обработки состоит в следующем. Из рабочей камеры откачивают воздух и заполняют ее инертным газом. Наиболее часто для этих целей используют аргон. Предварительно обработанную подложку закрепляют внутри камеры на электроде 4. Давление инертного газа в камере устанавливают в диапазоне 1,3—0,13 Па. Между анодом и катодом прикладывают напряжение, не превышающее нескольких десятков вольт. Процесс обработки подложки начинается с момента подачи на нее высокого отрицательного напряжения (порядка 1—3 кВ), достаточного для интенсивной бомбардировки ее положительными ионами инертного газа плазмы. Выбиваемые атомы подложки переходят в объем рабочей камеры и осаждаются на ее стенках или на специальных защитных экранах.

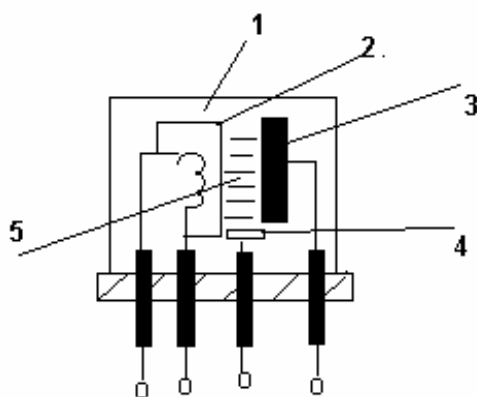


Рис. 31. Схема установки для ионно-плазменной обработки полупроводниковых пластин

## 12.7. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОДЛОЖЕК

*Плазмохимическая обработка* используется в процессах удаления поверхностного слоя материала подложки, находящейся в твердой фазе, при взаимодействии этой подложки с плазмой активных газов или смесей газов. В этом случае протекает процесс реактивного травления материала подложки.

Процесс плазмохимической обработки подложек отличается от ионно-плазменного процесса тем, что удаление вещества с поверхности подложки происходит не только в результате бомбардировки ее положительно заряженными ионами плазмы, но и вследствие химического взаимодействия подложки с активными реагентами плазмы. Таким образом, при плазмо-химической обработке подложек большое значение имеет высокая химическая реакционная способность плазмы.

Способ плазмохимической обработки подложек обладает рядом преимуществ. Во-первых, он легко управляем и позволяет проводить регулировку режима на всех стадиях его проведения. Во-вторых, он имеет незначительную инерционность. В-третьих, это процесс «сухой», не требующий жидких травителей. В-четвертых, плазмохимический способ обладает высокой разрешающей способностью и точностью обработки поверхности подложки.

При плазмохимической обработке можно совместить в одной камере несколько различных технологических операций: очистку поверхности, травление и осаждение новых слоев. Это позволяет резко снизить возможность загрязнения подложек, а также исключить такие трудоемкие технологические операции, как промывка и сушка подложек.

Для обработки кремниевых подложек в качестве реактивных плазмообразующих составов используются смеси кислорода с фторосодержащими и хлоросодержащими газами.

Изотропное травление кремния проводят в газовой смеси  $\text{CF}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ . В низкотемпературной плазме происходит разложение  $\text{CF}_4$  с выделением иона фтора. Молекулы кислорода, заполняющие рабочую камеру, ионизируются и легко взаимодействуют с поверхностью кремния до ее окисления. Ионы фтора взаимодействуют со слоем окисла с образованием легколетучего соединения  $\text{SiF}_4$ , которое быстро удаляется с поверхности подложки. Так происходит плазмохимическое травление кремния. Наличие азота в данной смеси способствует ионизации кислорода в условиях низкотемпературной плазмы.

Анизотропное травление кремния проводят в различных газовых смесях, которые позволяют выбрать нужный коэффициент анизотропии. Если в качестве коэффициента анизотропии  $K$  взять отношение скорости травления кремния по плоскости (100) к скорости травления кремния по плоскости (111), то использование газовой смеси с реактивным составом  $\text{CCl}_4 + \text{O}_2$  дает  $K=30$ , с составом  $(\text{C}_2\text{F}_6 + \text{O}_2) — K=1,1$ , с составом  $(\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4 + \text{O}_2) K=0,8$ .

Для плазмохимической обработки подложек из алюминия используют составы  $\text{CCl}_4 + \text{Ar}$ ,  $\text{CCl}_4 + \text{He}$ ,  $\text{CBr}_4 + \text{Ar}$ ,  $\text{HCl} + \text{Ar}$ ,  $\text{HBr} + \text{Ar}$ ,  $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$  и др. Концентрацию хлор- и бромосодержащих составляющих реактивных смесей выбирают равной 15—20%. Подложки с хромовыми покрытиями обрабатывают в смесях

$\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{O}_2$ ,  $\text{CCl}_4 + \text{O}_2$ ,  $\text{BrCl}_3 + \text{O}_2$ ,  $\text{PCl}_5 + \text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ ,  $\text{CCl}_4 + \text{Ar}$  и др. Для обработки покрытий из золота в качестве реактивного газа используют  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

Наиболее широкое распространение метод плазмохимической обработки находит в технологическом процессе фотолитографии для удаления фоторезиста с поверхности подложек.

В качестве активного газа для удаления фоторезистов используют смесь кислорода, азота и водорода. Активными частицами, вступающими в химическую реакцию с фоторезистом, являются атомарный кислород и озон, возникающие благодаря диссоциации молекул кислорода в плазме газового разряда. Добавление небольшого количества азота и водорода (около 1%) приводит к увеличению скорости удаления фоторезистивной пленки с поверхности подложки.

Для осуществления плазмохимического метода обработки подложек обычно используют высокочастотную (ВЧ) газоразрядную плазму низкого давления. Газовый разряд в реакционной камере возбуждается либо индуктором, либо электродами, которые находятся вне реакционной камеры. Это обеспечивает чистоту химических процессов плазменной обработки материалов подложки, так как в этом случае не происходит взаимодействие плазмы с материалами электродов.

## ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Горелик, М. Я. Дашевский "Материаловедение полупроводников и диэлектриков", М., "Металлургия", 1988
2. В. Н. Черняев "Физикохимические процессы в технологии РЭА", М., "Высшая школа", 1987
3. А. И. Курносов, В. В. Юдин "Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем", М., "Высшая школа", 1986
4. Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков "Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов", М., "Высшая школа", 1983

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
1. Технологические методы выращивания монокристаллов полупроводников из расплавов	3
1.1. Тигельные методы	3
1.2. Бестигельные методы	7
2. Распределение примеси при росте кристаллов из расплавов монокристаллов, легированных примесями	8
2.1. Кристаллизация расплава полупроводника, содержащего легирующую примесь	9
2.2. Распределение примесей в кристаллах, полученных методами направленной кристаллизации	10
2.3. Распределение примесей в кристаллах при зонной плавке	10
2.4. Методы получения однородно легированных слитков	12
3. Выращивание кристаллов из растворов	13
4. Выращивание монокристаллов из паровой фазы	16
4.1. Метод конденсации паров компонентов	16
4.2. Метод диссоциации или восстановления газообразных соединений	18
4.3. Метод реакций переноса	18
4.4. Метод переноса в потоке	19
5. Методы очистки материалов	19
5.1. Очистка материалов вакуумной обработкой	21
5.2. Очистка материалов методами направленной кристаллизации	22
5.3. Очистка материалов методами зонной плавки	23
6. Получение и свойства кремния полупроводникового качества	24
6.1. Химические свойства кремния и его соединений	24
6.2. Технология получения кремния-сырца полупроводникового качества	27
6.3. Металлургическая очистка и выращивание монокристаллов кремния	29
7. Получение и свойства германия полупроводникового качества	30
7.1. Химические свойства германия и его соединений	30
7.2. Технология получения германия полупроводникового качества	32
8. Свойства и методы получения антимонида индия	33
9. Свойства арсенида галлия	33
9.1. Методы получения монокристаллов арсенида галлия	35
9.2. Эпитаксиальные пленки арсенида галлия	36
10. Свойства и методы получения соединений $A^{IV}B^{VI}$	38
10.1. Свойства теллурида кадмия	40
10.2. Технология синтеза монокристаллов теллурида кадмия	41
11. Твердые растворы полупроводников	43
12. Технохимические процессы подготовки полупроводниковых пластин	48
12.1. Виды загрязнений полупроводниковых подложек	49
12.2. Отмывка полупроводниковых подложек	50
12.3. Химическая обработка полупроводниковых подложек	51
12.4. Химико-динамическая обработка полупроводниковых подложек	53
12.5. Электрохимическая обработка полупроводниковых подложек	54
12.6. Ионно-плазменная обработка подложек	54
12.7. Плазма - химическая обработка подложек	56