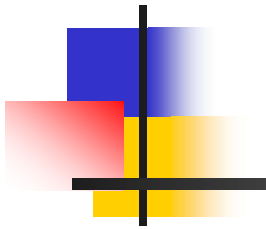
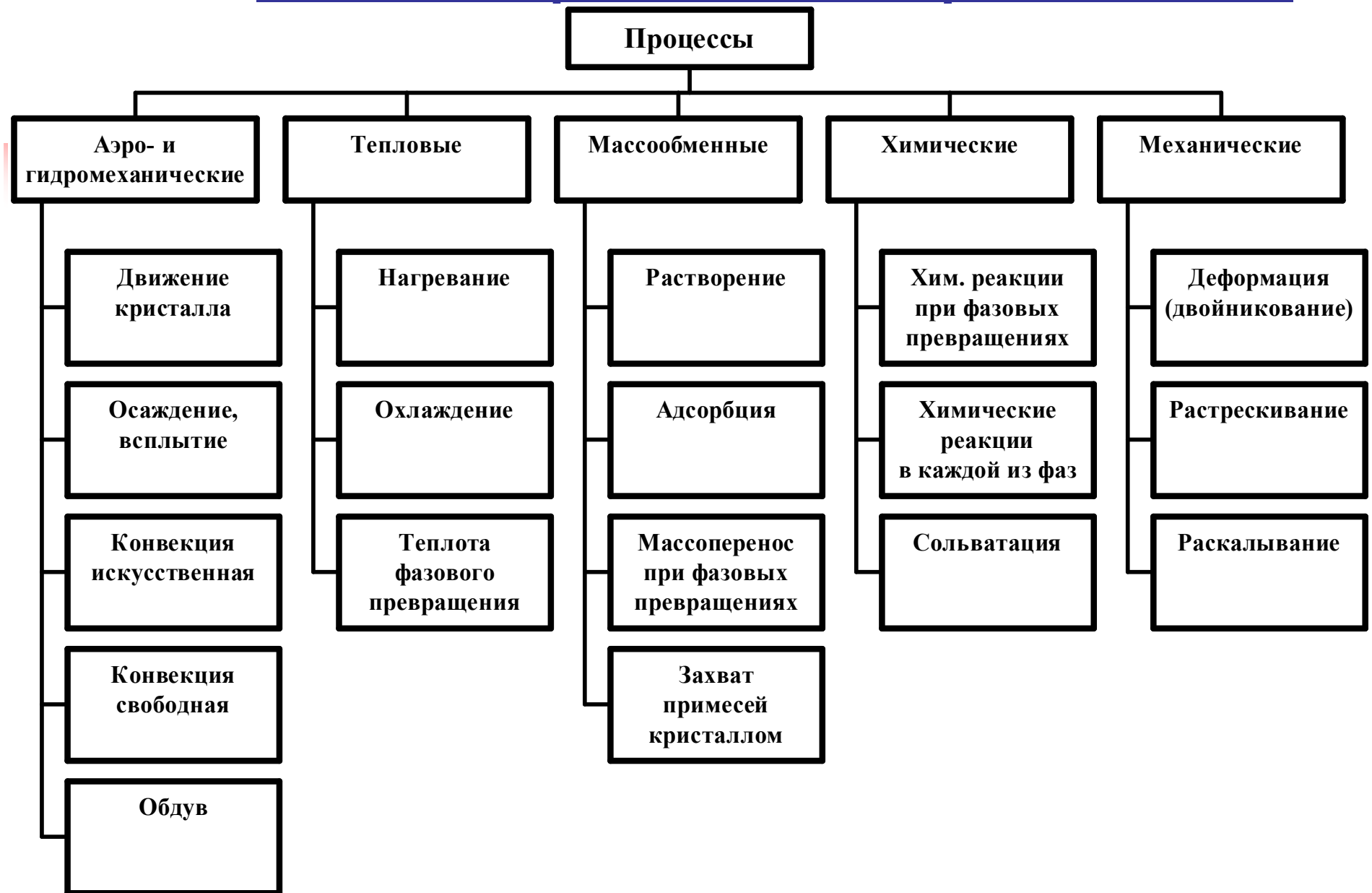


Способы получения монокристаллов



1. Классификация процессов



1.1. Аэро- и гидромеханические процессы

- **Движение** (вращение, колебание) **кристалла** (иногда и тигля с расплавом) используется для оптимизации тепловых и массовых потоков, поддержания формы кристалла, равномерного распределения примесей и основных компонентов.
- **Осаждение и всплывание** применяются для переноса вещества, а также **могут** возникнуть в результате процессов ликвации.
- **Искусственная конвекция** в жидкой и газовой фазах применяется для оптимизации процессов тепло- и массопереноса.
- **Свободная гравитационная и термокапиллярная конвекция** присутствует практически всегда, однако может приводить к неоптимальным вариантам тепло- и массопереноса. Она может быть ослаблена соответствующим выбором конфигурации температурного поля.
- **Обдув** применяется для создания инертной атмосферы (например, обдув благородным газом) и усиления теплообмена.

1.2. Тепловые процессы

- **Нагревание** используется для усиления диффузионных (массообменных процессов) и достижения определенных температур (например, температур фазовых превращений, рабочих температур и т.п.).
- **Охлаждение** применяется для создания движущих сил стабильных и метастабильных фазовых превращений, достижения комнатной или рабочей температур.
- **Теплоты фазовых превращений**, которые могут как поглощаться, так и выделяться, необходимо учитывать при разработке технологических процессов, при проектировании оборудования, в расчетах теплового баланса и теплообмена. Механизмы фазовых превращений (перекристаллизация, кристаллизация, плавление, сублимация, конденсация, кипение) также различаются.

1.3. Массообменные процессы

- **Процессы растворения** в двух- и многокомпонентных системах могут происходить во всех фазах. Растворы применяются для оптимизации процессов массопереноса (доставка компонента, снижение вязкости), рабочих температур (снижение температур кристаллизации, в том числе и для осуществления фазового превращения в низкотемпературную фазу), химического состава (легирование).
- **Адсорбционные процессы** имеют место на границах раздела фаз, в том числе и на фазовой границе растущего кристалла. Они играют существенную роль в процессах легирования, когда такие процессы идут с участием поверхности. Часто адсорбционные процессы связаны с загрязнением фазовых границ ненужными примесями.
- **Массоперенос при фазовом превращении** заключается в перераспределении вещества между фазами. Он используется для получения кристалла с заданным химическим составом, а также в процессах очистки.
- **Захват примесей кристаллом** — вредное явление, которое происходит в результате неравновесного концентрационного переохлаждения на фазовой границе. Захват растущим кристаллом примеси может происходить и в результате захвата твердых нерастворимых частиц.

1.4. Химические процессы

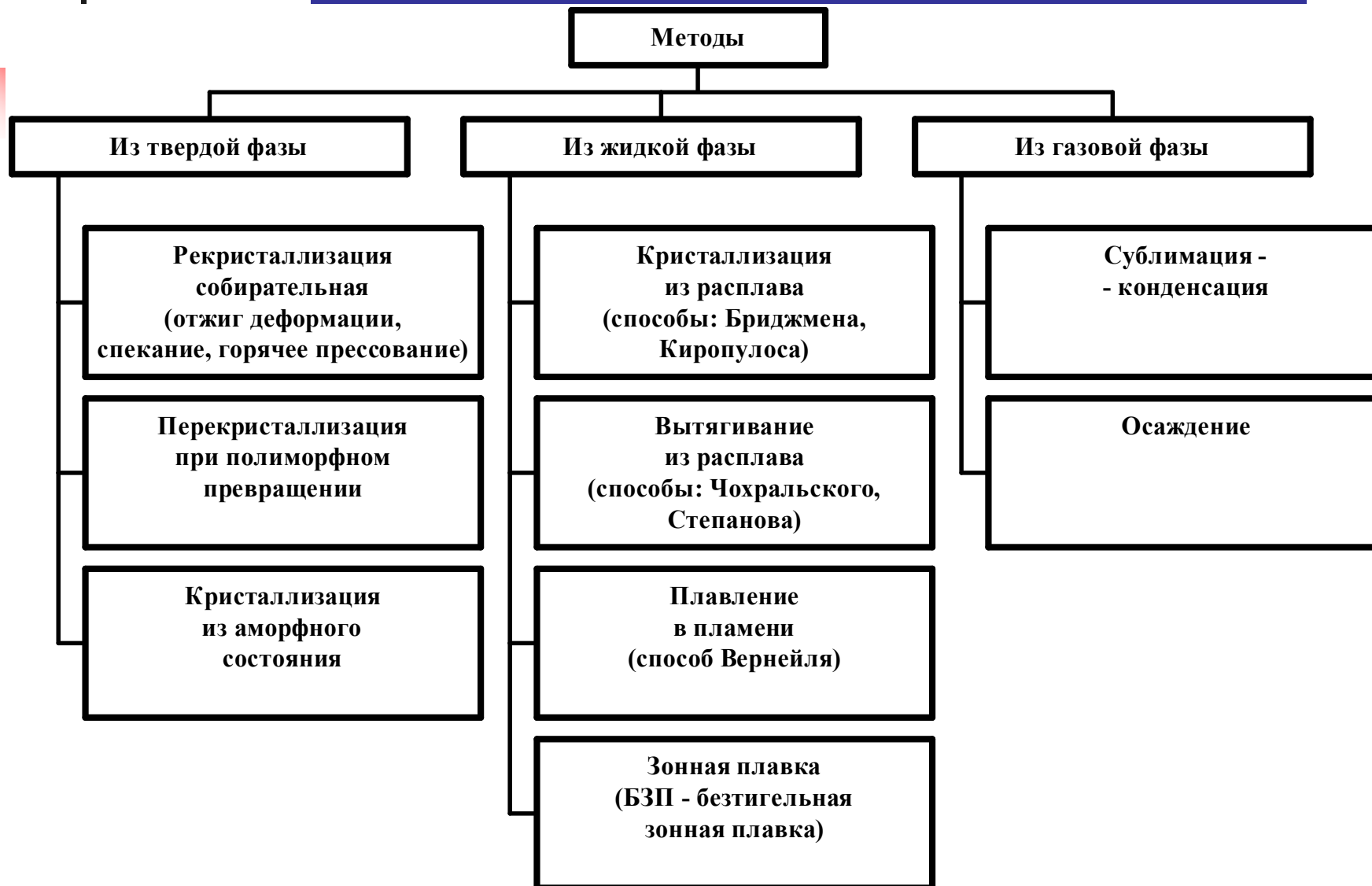
- В результате фазового превращения возможно **образование нового вещества или даже компонента**. Образование нового вещества также может стимулировать образование новой фазы.
- **Химические реакции в каждой из фаз характеризуются полнотой реакции**, которая определяет количество каждого вещества и зависит от параметров состояния системы. Поэтому рабочие температуры процесса выбираются с учетом химических реакций, протекающих в системе.
- При использовании полярных растворителей возникает **процесс сольватации**, который способен существенно повлиять на массоперенос и кинетику химических реакций и фазовых превращений.

1.5. Механические процессы

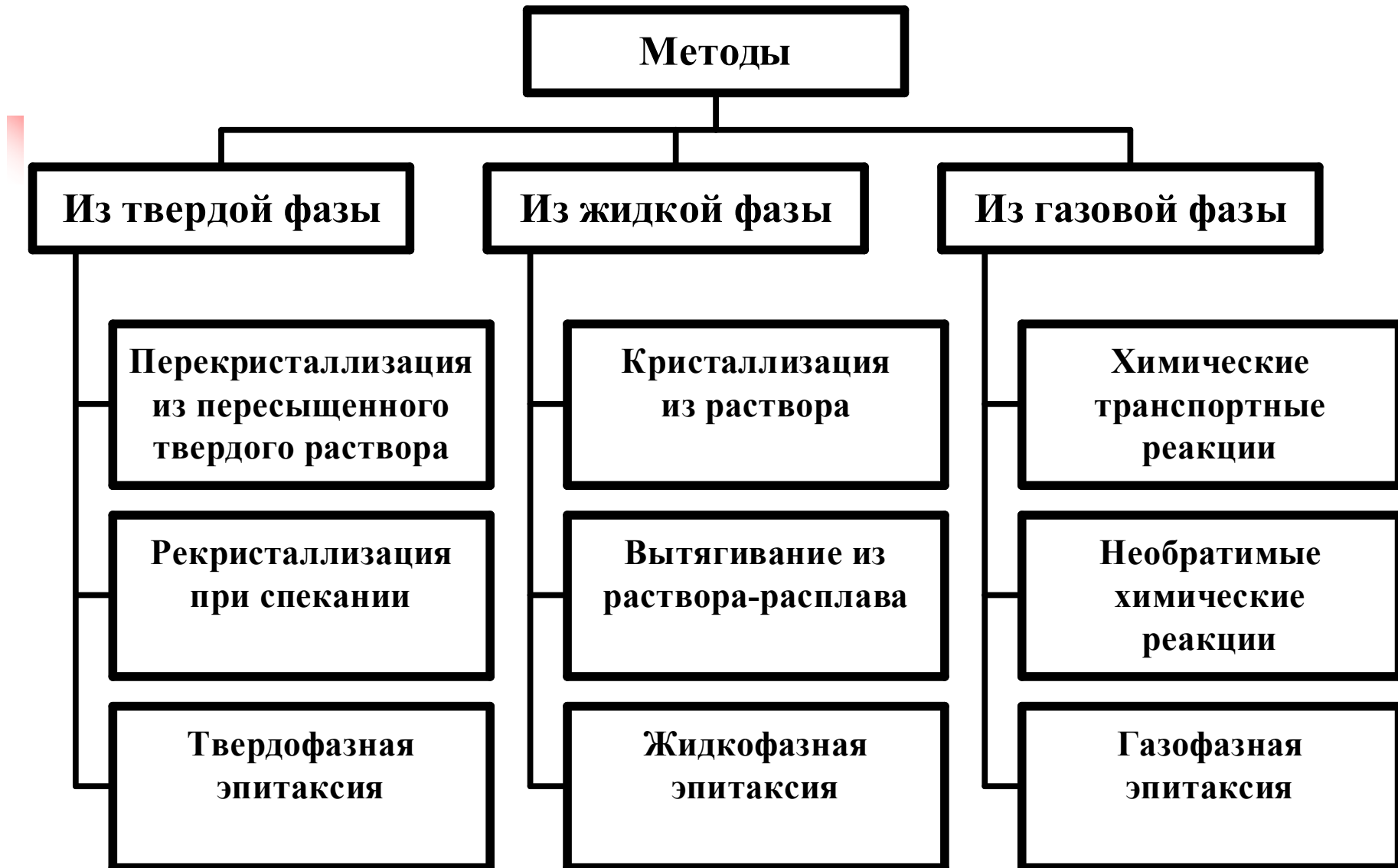
- **Термомеханические напряжения**, возникающие в результате неравномерности охлаждения и твердофазных превращений, могут привести к высокому содержанию кристаллических дефектов (в том числе к **образованию двойников**), **пластической деформации, растрескиванию и раскалыванию** кристалла.
- В том числе и поэтому оптимизация теплообмена является важнейшей задачей при разработке технологического процесса и оборудования для его осуществления.
- Силовое воздействие на растущий кристалл, приводящее к его деформации или разрушению, может быть осуществлено и в результате давления, колебаний и биений механических частей оборудования, возникающих по целому ряду причин.

2. Классификация методов

2.1. Однокомпонентные системы



2.2. Многокомпонентные системы



2.3. Получение из твердой фазы

- **Преимущества** твердофазных методов.
 - Процесс происходит при температурах существенно ниже температуры плавления. В этом случае можно избежать фазовых превращений 2-го рода и разложения фаз и химических соединений.
 - Форма кристалла определяется заранее и не изменяется в процессе выращивания.
 - Низкие температуры, а следовательно, и низкие значения коэффициентов диффузии позволяют сохранять заданное распределение примеси даже в тонких слоях.
- **Недостатки** твердофазных методов:
 - высокая плотность центров кристаллизации (зародышей);
 - проблемы управления зародышеобразованием;
 - трудности с выращиванием крупных монокристаллов.

2.3.1. Движущие силы

- **Движущей силой** роста монокристалла из поликристаллического образца **в процессах рекристаллизации** является избыток свободной энергии, вызванный:
 - деформацией;
 - повышенной поверхностью межзеренных границ;
 - разориентацией зерен.
- **В процессах перекристаллизации** движущей силой служит разница энергий фаз, возникающая при переходе через температуру фазового превращения.
- Процесс **кристаллизации из аморфного состояния** обеспечивается повышенной энергией аморфной (метастабильной или неравновесной) фазы. Кристаллизация возникает с ростом температуры выше некоторого предела, когда становится возможным протекание диффузионных процессов.

2.3.2. Твердофазная эпитаксия

- **Эпитаксия** – процесс ориентированного нарастания, когда образующаяся новая фаза закономерно продолжает кристаллическую решетку фазы-подложки. В результате между фазами образуется **переходный эпитаксиальный слой**, который способствует когерентному срастанию двух решеток.
- **Автоэпитаксия** – нарастание ориентированного кристаллического слоя, гомотипного по структуре с подложкой (обычно несколько отличается химический состав – **легированный слой**).
- **Гетероэпитаксия** – нарастание ориентированного кристаллического слоя на подложку, отличающуюся по химическому составу. В этом случае образуется переходный эпитаксиальный слой.
- **Хемоэпитаксия** – ориентированное нарастание кристаллического слоя на подложку с образованием новой фазы – **хемоэпитаксиального слоя** – при химическом взаимодействии (**реакционная диффузия**).

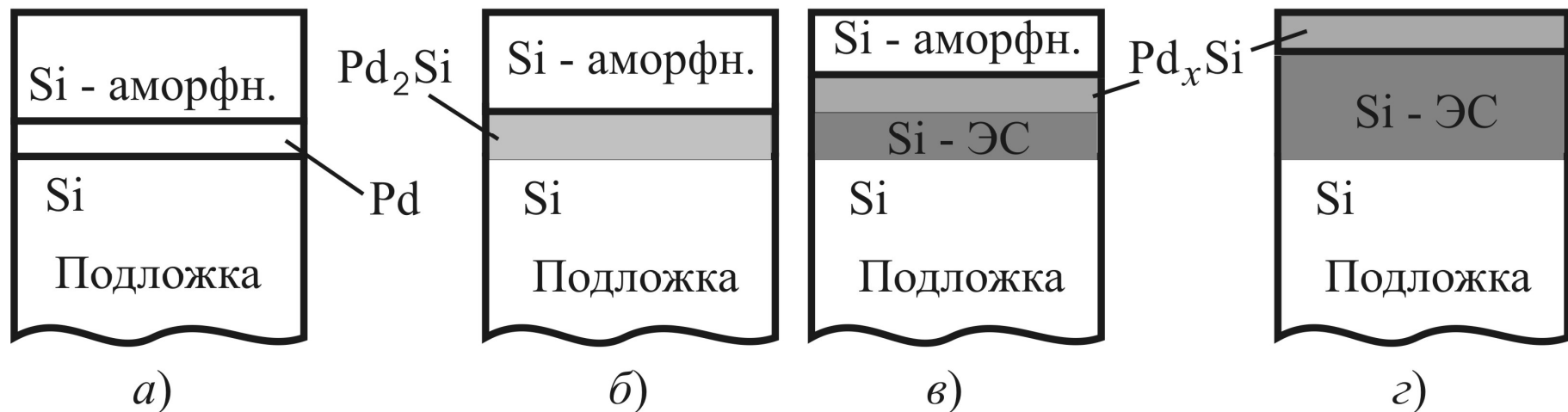
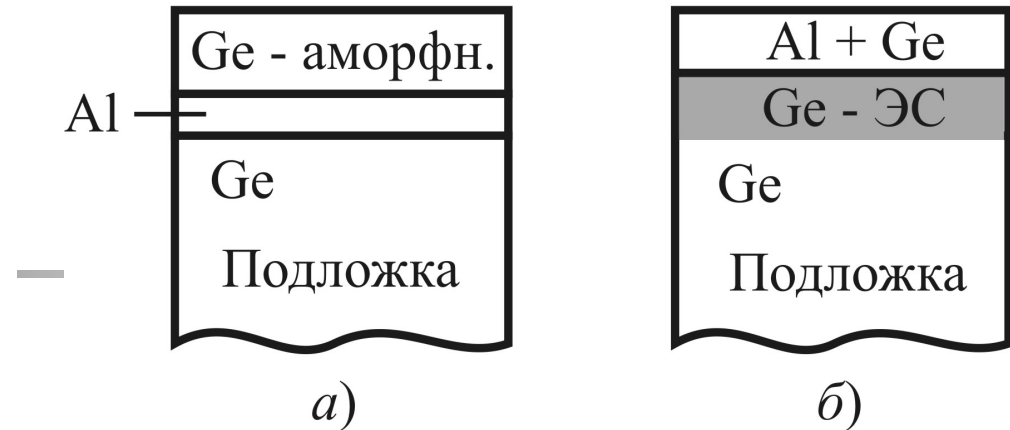
2.3.2.1. Примеры твердофазной эпитаксии

Твердофазная эпитаксия для системы эвтектического типа:

a – исходная структура;

б – после отжига при 350 °С;

ЭС – эпитаксиальный слой



Твердофазная эпитаксия для системы, образующей химические соединения:

a – исходная структура;

б – 280 °С, 20 мин;

в – 505° С, 25 мин;

г – 600 °С.

2.4. Получение из жидкой фазы

- **Достоинства** методов получения монокристаллов из жидкой фазы:
 - легкость введения или образования монокристаллической затравки;
 - хорошие возможности управления процессами зародышеобразования и роста;
 - успешное сочетание в ряде методов процессов роста и очистки;
 - возможность получать как монокристаллические слои, так и большие монокристаллические слитки.
- **Основные недостатки** расплавных методов:
 - высокие температуры, а следовательно, и энергозатраты;
 - высокая химическая активность расплавов и паров, заставляющая предъявлять жесткие требования к газовой атмосфере, материалам тигля и других частей оборудования;
 - выращивание лишь конгруэнтно плавящихся соединений или чистых химических веществ, к тому же в высокотемпературной твердой фазе.
- **Растворные методы** позволяют снизить температуру процесса и выращивать инконгруэнтно плавящиеся соединения и низкотемпературные фазы при соответствующем выборе растворителя. Однако в растворных методах управление процессом более сложное и скорости роста ниже.

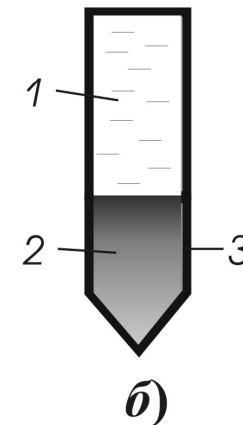
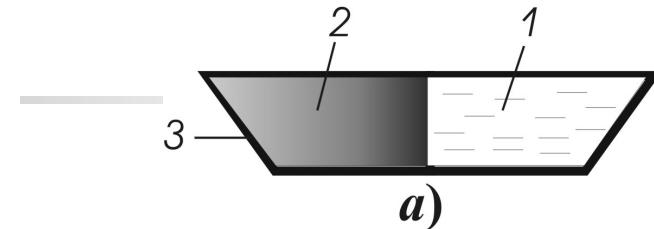
2.5. Получение из газовой фазы

- Выращивание кристаллов из газовой фазы, как и выращивание из жидких растворов, можно производить при сравнительно низких температурах, что важно при получении монокристаллов тугоплавких, инконгруэнтно плавящихся или испытывающих полиморфные превращения соединений. К достоинству газофазных методов также относится возможность использования газообразных компонентов или соединений для их доставки к месту роста кристалла.
- Газофазные методы получения монокристаллов в основном применяются для получения тонких монокристаллических слоев. Это обычно связано с малыми скоростями монокристаллического роста и трудностями управления процессом.

3. Нормальная направленная кристаллизация

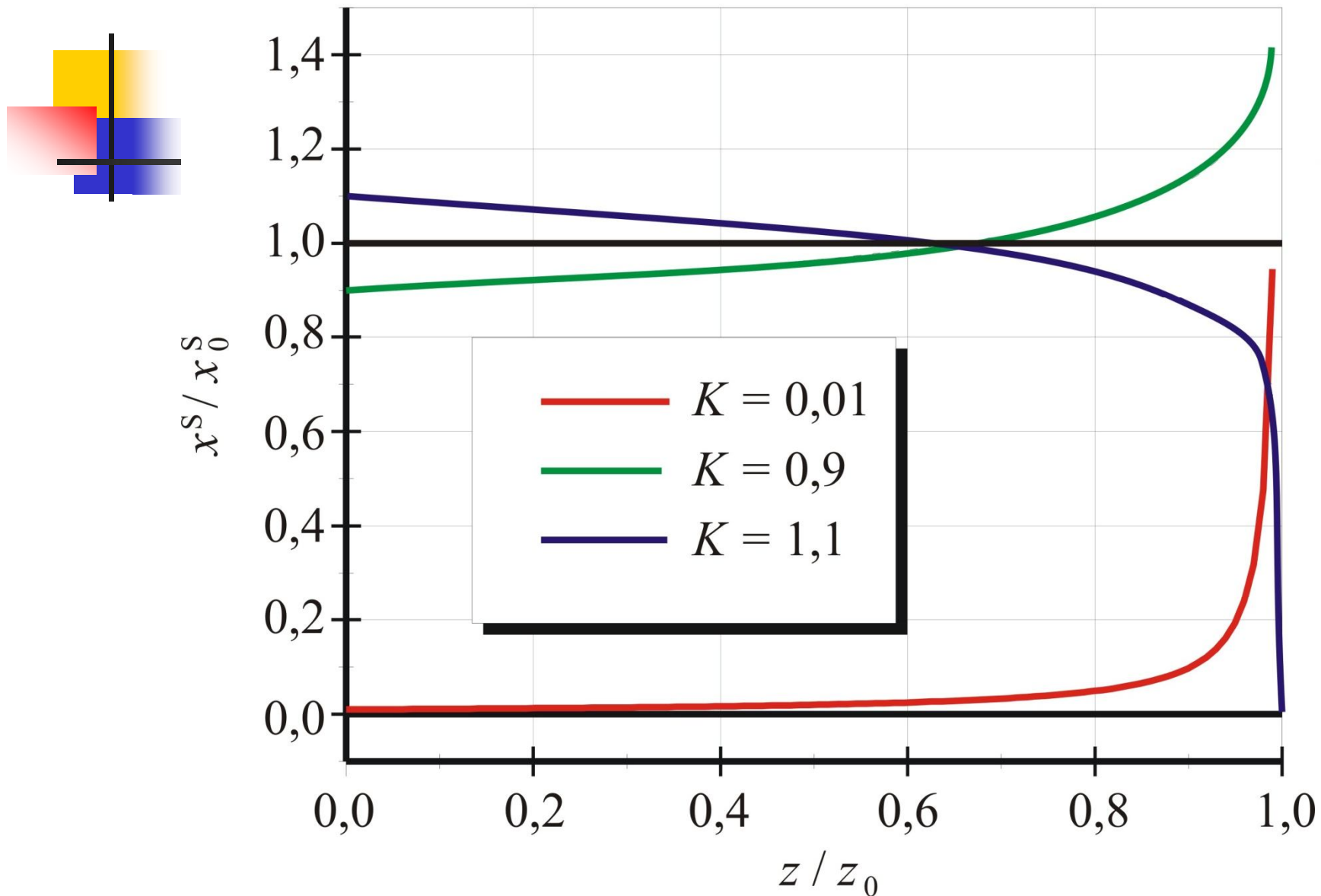


- **Основное преимущество** – обеспечение направленного монокристаллического роста с очисткой кристалла от примеси.
- **Коэффициент распределения** примеси $K = x^S / x^L$, где x^S и x^L – молярные доли примеси в твердой и жидкой фазах соответственно.
- **Очистка** будет иметь место в том случае, если $K < 1$. При $K > 1$ примесь, наоборот, накапливается в твердой фазе.
- **Основным недостатком** метода являются высокие термические напряжения в выращенном монокристалле, обусловленные значительным градиентом температуры.

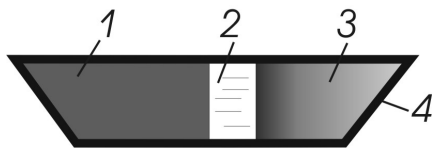


a – горизонтальный, *б* – вертикальный (способ Бриджмена) варианты: 1 – расплав; 2 – остывающий кристалл с нелинейным распределением примеси по длине; 3 – тигель.

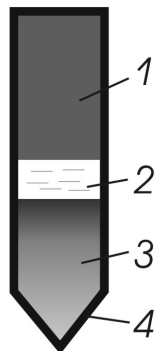
3.1. Распределение примеси



4. Зонная плавка



а)



б)

Схема метода зонной плавки:

а — горизонтальный,
б — вертикальный
варианты: 1 — кристалл до
прохода расплавленной
зоны;
2 — расплавленная зона;
3 — остывающий кристалл с
нелинейным
распределением примеси по
длине; 4 — тигель

- В качестве **нагревателя** обычно используется высокочастотный индуктор, хотя в некоторых случаях применяется электронно-лучевой или лазерный нагрев.
- В бестигельном варианте **не происходит загрязнения** расплава материалом тигля и находящимися в нем примесями за счет растворения. В этом случае также не возникают дефекты, связанные с **разницей коэффициентов термического расширения материала тигля и кристалла**. Методом БЗП, например, выращивают самые совершенные монокристаллы кремния.

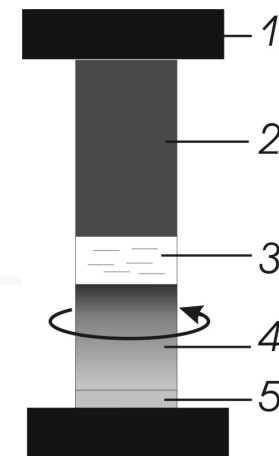
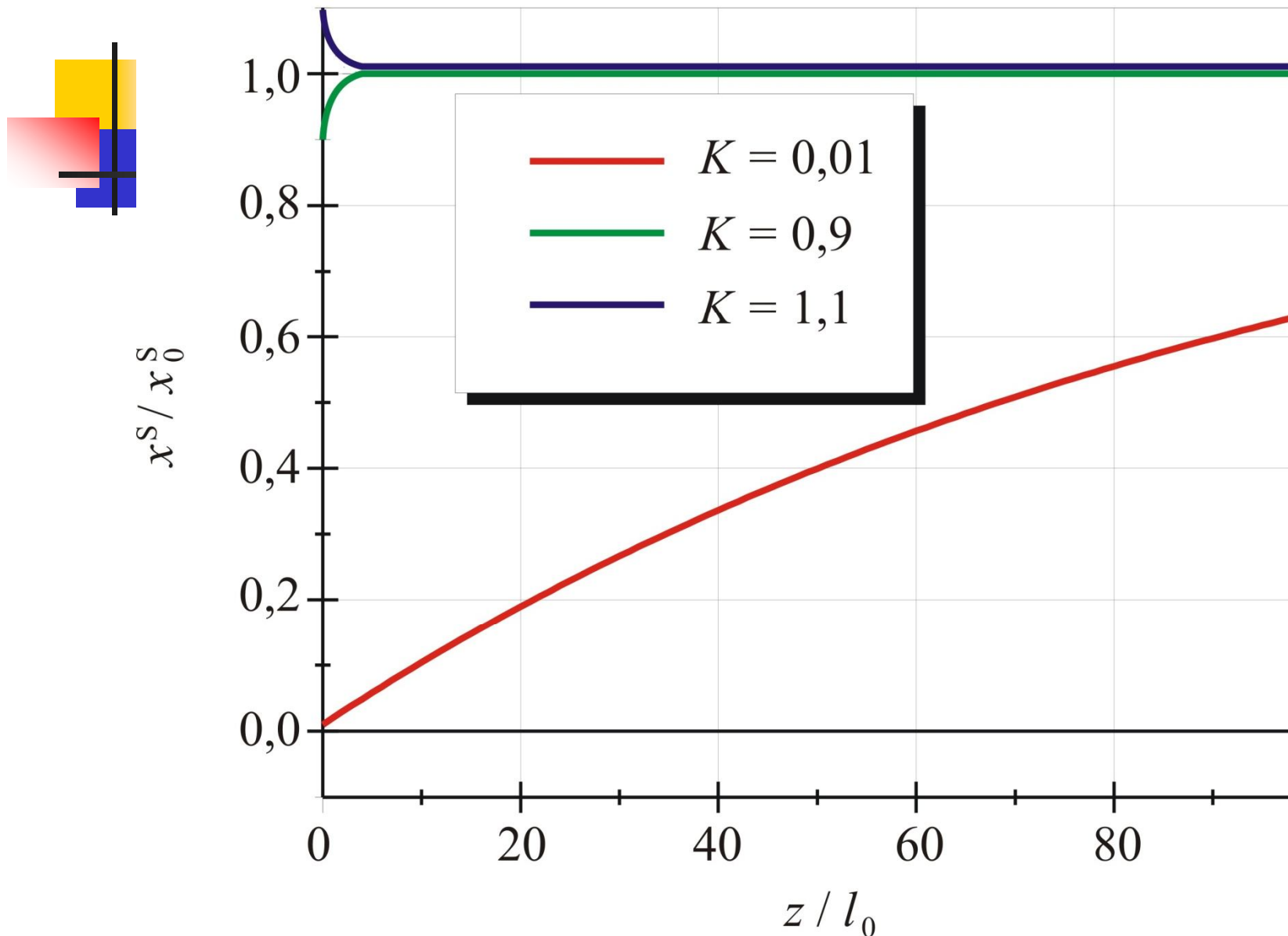
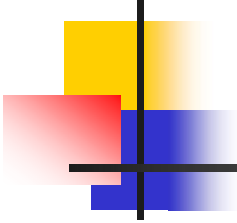


Схема метода бестигельной зонной плавки (БЗП):

1 — держатели монокристалла и поликристаллической заготовки; 2 — поликристалл до прохода расплавленной зоны; 3 — расплавленная зона; 4 — остывающий монокристалл с нелинейным распределением примеси по длине; 5 — затравка.

4.1. Распределение примеси



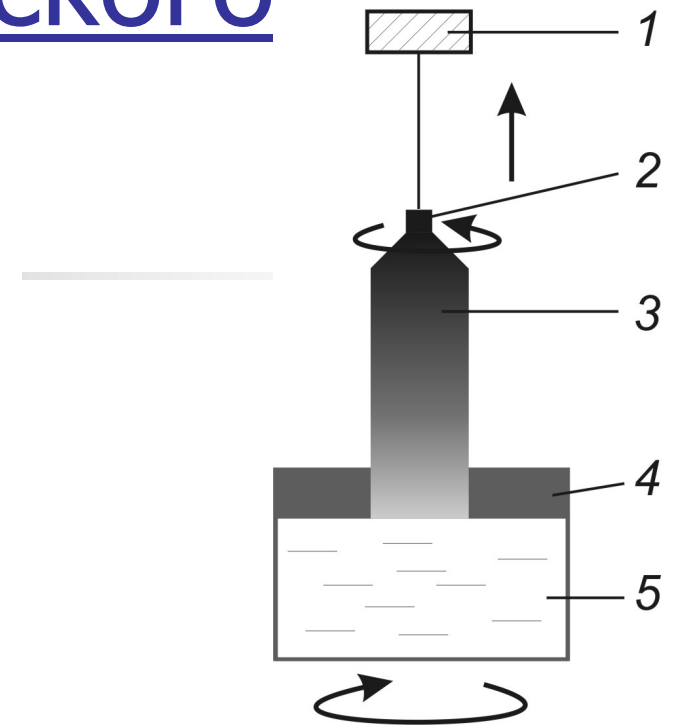


4.2. Преимущества и недостатки

- К недостаткам метода зонной плавки, как и в случае метода нормальной направленной кристаллизации, следует отнести большие термические напряжения, возникающие из-за значительных температурных градиентов, а также сложности управления процессом в бестигельном варианте при росте монокристаллов с очень большим диаметром.
- Преимущество зонной плавки перед нормальной направленной кристаллизацией — возможность легко осуществлять несколько проходов расплавленной зоны по длине кристалла, и тем самым повышать степень очистки. Возможность реализации бестигельного варианта, повышающего чистоту выращиваемого кристалла.

5. Метод Чохральского

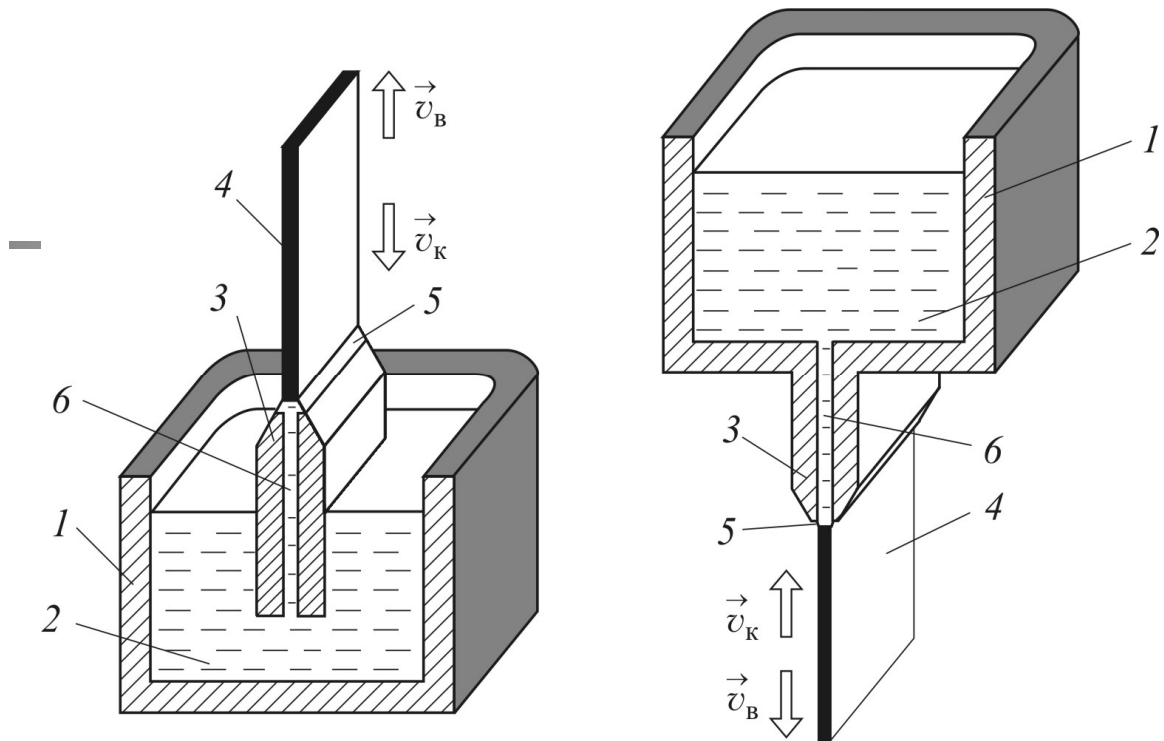
- При реализации этого метода можно **удалять примеси**, у которых коэффициент распределения $K = 1$, так как при медленном росте бездефектного монокристалла атомам примеси трудно внедряться в кристаллическую решетку основного элемента.
- Методом Чохральского выращиваются **самые крупные** из совершенных монокристаллов полупроводников и диэлектриков.
- **Недостатком** метода является наличие тигля как источника поступления дополнительной примеси.



1 – механизм вращения и вытягивания; 2 – затравка; 3 – растущий остывающий монокристалл; 4 – тигель; 5 – расплав; стрелки показывают направления вращения кристалла и тигля и направление вытягивания

6. Метод Степанова

- Формообразование достигается за счет создания ограничиваемого мениском (5) устойчивого «жидко-го столбика» (6) в необходимой конфигурации между расплавом и растущим кристаллом.
- В процессе формирования мениска участвуют две основные силы: гравитационная и поверхностного натяжения.



а – вытягивание вверх; *б* – вытягивание вниз в направлении силы тяжести (обратный способ Степанова); 1 – тигель; 2 – расплав; 3 – формообразователь; 4 – ленточный кристалл; 5 – мениск; 6 – столб расплава; $\vec{v}_B$ – вектор скорости вытягивания; $\vec{v}_K$ – вектор скорости кристаллизации.

6.1. Преимущества и недостатки

- **Существенное влияние на форму мениска** оказывают: давление, под которым расплав подается в формообразователь (в частности, глубина погружения формообразователя); форма пьедестала; положение и форма фронта кристаллизации; форма затравки (по отношению к форме отверстия в формообразователе); равновесный угол кристаллизации Ψ_0 . Поэтому отверстие в **формообразователе не вполне однозначно определяет форму выращиваемого кристалла.**
- **Основное преимущество: выращивание кристаллов сложной формы.** Способ Степанова широко используется для получения кремниевых изделий (лент, многогранных труб, реакторов – круглых труб), различной формы изделий из сапфира, алюминиевых, титановых и других сплавов.
- **Основной недостаток** способа Степанова – **невозможность очистки тонкостенного кристалла от вредных примесей**, так как в тонких капиллярах коэффициент распределения $K \rightarrow 1$.